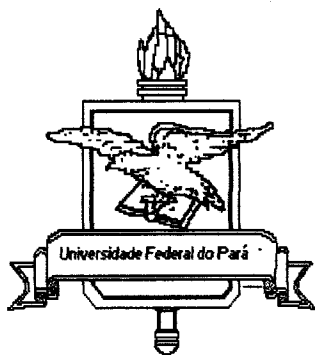




Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**A ZONA ZEOLÍTICA DA FORMAÇÃO CORDA, BACIA DO
PARNAÍBA.**

TESE APRESENTADA POR

**NÉLIO DAS GRAÇAS DE ANDRADE DA MATA
REZENDE**

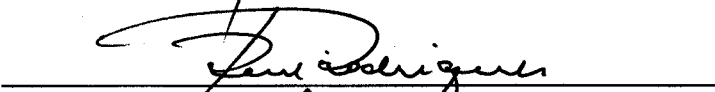
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **14 / 02 / 2002**

Comitê de Tese:


MARCONDES LIMA DA COSTA (Orientador)


RAIMUNDO NETUNO NOBRE VILLAS


RENÉ RODRIGUES

Belém

Ao amigo
Professor **Rômulo Simões Angélica**,
num preito de justiça e gratidão,
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Mais uma vez sou grato à VIDA, com suas leis de perfeição. A cada instante, aprendo uma lição fascinante. A cada passo, sedimento a certeza de que não somos semideuses.

Eu não desenvolveria este trabalho sozinho. Os agradecimentos são incontáveis.

Além de outros, que permanecerão anônimos, menciono:

Meu Pai[†], lá na base.

Minha Mãe, ao lado dele e, depois, acolhendo-me em sua casa, com minha filha, enquanto eu obtinha os créditos para este mestrado;

Na CPRM: a Diretoria, por ter-me liberado para dedicação integral à elaboração da monografia. O ex-diretor Antônio Juarez Milmann Martins e o Mário Farina, pela confiança e incentivo. O Xafi da Silva Jorge João, o José Armindo Pinto, superintendentes regionais, e o Orlando Araújo, pelo apoio e incentivo. O Paulo Marinho, o Tomaz e a Tânia, pelas lições de informática. O Paulo Ricci e o Xafi, pelas lições de petrografia e a Dra. Denise Lobato, o Mário e o Reginaldo, pela ajuda na preparação de amostras.

No CG/UFGA: a Direção do Centro e o Coordenador do Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Professor Paulo Gorayeb, por dar-me a oportunidade de desenvolver o estudo e pela ajuda material. Os professores Werner e Caputo, pelos ensinamentos nas disciplinas Geologia das Argilas e Estratigrafia Moderna, respectivamente. O Professor Netuno, pelas importantes sugestões emitidas como avaliador do Seminário 1 e como membro do Comitê de Tese. A Professora Ana Góes, pelo constante incentivo e pelas discussões sobre a Geologia da Bacia do Parnaíba. A Walmeire e o Professor Scheller, pelas análises de DRX, ATD, ATG e EIV. O Natalino e o Antônio, pelas análises químicas. O Lopes, Sr. Eduardo, Israel e Shirley, pela preparação de amostras para análises diversas.

Ainda no CG, menciono, de forma especial, o Professor Marcondes Lima da Costa, Orientador da Tese e instrutor da disciplina Mineralogia Conceitual.

No Centro Tecnológico da UFGA, o professor Roberto Neves, por orientar os ensaios de adsorção, e a Química Liane M.M. Dias, pela participação nos mesmos.

No Museu Paraense Emílio Goeldi, o Dr. Hilton T. Costi, pela dedicação durante as análises no MEV/SED, e a Dra. Dilse Rossetti, pela iniciativa de democratizar o uso daquele equipamento.

O CNPq, pelo apoio financeiro.

As bibliotecárias Maria Léa Rebouças de Paula e Tânia Freire (CPRM), Maria Dolores Montes de Almeida (Petrobrás), Ana Margarida Rodrigues Vianna (CVRD/SECTAM) e Lúcia de Fátima Imbiriba de Sousa (CG/UFGA), e suas respectivas equipes, por disponibilizarem as fontes de consulta fundamentais ao trabalho.

A Cristina Hamelmann (CETEM/IME), por iniciar-me no universo do tratamento de minérios.

O Renato Sena de Carvalho, mais que um amigo, um educador.

O Dr. Renê Rodrigues. Além de membro do Comitê de Tese, foi meu Professor na Graduação. Estendo esta gratidão a todos os mestres que ajudaram minha formação profissional.

Meus amigos e parceiros de pós-graduação Carmem Sílvia, Oscar Choque e Érico. Há múltiplas razões: estudos compartilhados, solidariedade, relaxamento de tensões...

D. Ângela, minha irmã Flávia e Joseane, por cuidarem da Beatriz enquanto eu trabalhava.

Meus irmãos Céres, Sandra, Altevir e Sheila, pelo incentivo.

Meus filhos Bruno, Rafael, Rebeca, Diego, Gabriel e Beatriz, responsáveis por uma parcela da minha visão maravilhosa desta vida.

“ Rarely in our technological society does the discovery of a new class of inorganic material result in such a wide interest and kaleidoscopic development of applications as happened with the zeolite molecular sieves ”

D. W. BRECK (1974)

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
EPÍGRAFE.....	iv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ix
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
1.1 GENERALIDADES.....	5
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA.....	6
1.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
1.4.1 Pesquisa bibliográfica.....	7
1.4.2 Atividades de campo.....	7
1.4.3 Análises.....	7
1.4.3.1 Difração de raios-X.....	10
1.4.3.2 Análises térmicas (ATD/TG)	11
1.4.3.3 Espectroscopia de infravermelho.....	11
1.4.3.4 MEV/EDS.....	12
1.4.3.5 Análises químicas.....	12
1.4.3.6 Razões isotópicas em carbonatos ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$)	3
1.4.3.7 Ensaios tecnológicos (adsorção)	13
2 ZEOLITAS - Uma revisão de literatura selecionada.....	15
2.1 GENERALIDADES.....	15
2.2 SÉRIES E ESPÉCIES.....	16
2.3 CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	16
2.4 PROPRIEDADES E USOS	19
2.5 GEOLOGIA DAS ZEOLITAS.....	22
2.5.1 Zeolitas como fácies metamórficas	22
2.5.2 Classificação de Coombs e colaboradores.....	23
2.5.3 Classificação de Iijima e Utada	24

2.5.4	Classificação de Boles e Coombs	24
2.5.5	Classificação de Mikhaylov e colaboradores	26
2.5.6	Classificação de Kossowskaya	27
2.5.7	Classificação de Hay	27
2.5.8	Classificação de Sheppard	27
2.5.9	Classificação de Gottardi	30
2.5.10	Classificação de Dyer	31
2.6	ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS SOBRE A FORMAÇÃO DE ZEOLITAS.....	32
2.6.1	Estudos de Coombs e colaboradores.....	32
2.6.2	Estudos de Koisumi e Roy	34
2.6.3	Estudos de Thompson	35
2.6.4	Estudos de Liou	36
2.6.5	Estudos de Juan e Lo	38
2.6.6	Estudos de Zeng e Liou	39
2.6.7	Estudos de Cho e colaboradores.....	40
2.6.8	Estudos de Wirsching e Höller	41
2.6.9	Estudos de Gottardi	42
2.6.10	Estudos de Ghobarkar e Schäfer	42
2.6.11	Síntese das considerações físico-químicas.....	43
2.7	CARACTERÍSTICAS DA ESTILBITA E DA LAUMONTITA	43
2.7.1	Estilbita.....	44
2.7.2	Laumontita.....	47
2.8	ZEOLITAS EM ROCHAS SEDIMENTARES NO BRASIL.....	51
2.8.1	Zeolitas na Formação Corda, Bacia do Parnaíba.....	52
2.8.2	Analcima na Formação Adamantina.....	52
2.8.3	Heulandita na Formação Botucatu.....	54
2.8.4	Phillipsita na Formação Uberaba.....	55
2.8.5	Zeolitas na Formação Macau.....	55
2.8.6	Outras áreas potenciais no Brasil.....	55
3	GEOLOGIA REGIONAL.....	57
3.1	GENERALIDADES.....	57
3.2	SÍNTESE DA EVOLUÇÃO NO PALEOZÓICO.....	57
3.3	EVOLUÇÃO NO MESOZÓICO.....	62

3.3.1	Formação Sambaíba.....	63
3.3.2	Grupo Mearim.....	63
3.3.3	Magmatismo basáltico.....	65
3.3.3.1	Mineralogia e composição química.....	66
3.3.3.2	Subdivisão e idade.....	67
3.3.4	Formação Corda.....	74
3.3.5	Formações Codó e Grajaú.....	76
3.3.6	Formação Itapecuru.....	76
4	ZEOLITAS NA FORMAÇÃO CORDA.....	77
4.1	TRABALHOS ANTERIORES.....	77
4.1.1	Histórico.....	77
4.1.2	Investigações de cunho geológico.....	77
4.1.3	Ensaio de beneficiamento.....	79
4.1.3.1	Estudos no <i>British Geological Survey</i>	79
4.1.3.2	Estudos na CIMITEC S/A (Cuba).....	80
4.1.3.3	Estudos no CETEM..(RJ/Brasil).....	81
4.2	GEOLOGIA LOCAL.....	82
4.3	A ZONA ZEOLÍTICA.....	82
4.3.1	Características gerais	82
4.3.2	Fração detrítica.....	85
4.3.3	Fases autigênicas.....	86
4.3.3.1	<i>Coating</i> ferruginoso.....	86
4.3.3.2	Esmectitas.....	88
4.3.3.3	Zeolitas.....	93
4.3.3.4	Calcita.....	102
4.4	RAZÕES ISOTÓPICAS EM CARBONATOS ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$)	105
4.4.1	Generalidades.....	105
4.4.2	Características gerais do fracionamento de isótopos leves.....	106
4.4.3	Resultados.....	109
4.4.4	Discussão	110
4.4.4.1	O perfil do oxigênio.....	113
4.4.4.2	O perfil do carbono.....	114
4.5	EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA.....	114

4.5.1	Conceitos, classificação e fatores que influenciam na diagênese.....	114
4.5.2	Aspectos da diagênese de arenitos.....	116
4.5.3	Condições de T-P na autigênese na Formação Corda.....	118
4.5.4	Autigênese na Formação Corda.....	119
4.5.4.1	<i>Coating</i> ferruginoso.....	119
4.5.4.2	Esmectitas.....	121
4.5.4.3	Zeolitas.....	123
4.5.4.4	Calcita.....	126
4.6	ENSAIOS TECNOLÓGICOS.....	127
4.6.1	Generalidades.....	127
4.6.2	Resultados e discussão.....	128
5	CONCLUSÕES.....	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1	Situação e localização da área de trabalho.....	6
Figura 2	Afloramentos no Perfil A.....	8
Figura 3	Afloramentos no Perfil B.....	8
Figura 4	Diagramas esquemáticos de amostragem	9
Figura 5	Unidades estruturais das zeolitas.....	18
Figura 6	Diagrama P-T das fácies metamórficas.....	23
Figura 7	Distribuição mineral em Taringatura.....	25
Figura 8	Zoneamento mineral em sistemas hidrológicos abertos.....	29
Figura 9	Representação esquemática de sistemas hidrológicos fechados.....	29
Figura 10	Diagrama de fases composição química de zeolitas.....	33
Figura 11	Diagrama Temperatura x Composição química.....	34
Figura 12	Diagrama de equilíbrio P-T (Thompson, 1970).....	35
Figura 13	Diagrama de equilíbrio Composição química.....	36
Figura 14	Diagrama de equilíbrio P-T (Liou, 1971a).....	37
Figura 15	Diagrama de equilíbrio P-T (Liou, 1971b).....	38
Figura 16	Diagrama de equilíbrio P-T (Zeng & Liou, 1982).....	39
Figura 17	Relações quimiográficas em zeolitas cálcicas.....	39
Figura 18	Diagrama de equilíbrio P-T (Cho et al., 1987).....	40
Figura 19	Síntese de zeolitas em laboratório (Wirsching & Höller, 1989).....	41
Figura 20	Arcabouço estrutural da estilbita.....	45
Figura 21	Arcabouço estrutural da laumontita.....	48
Figura 22	Principais ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil.....	51
Figura 23	Coluna geológica simplificada em Macedônia.....	52
Figura 24	Condicionamento da ocorrência de heulandita na Bacia do Paraná.....	54
Figura 25	Síntese geológica da Bacia do Parnaíba.....	58
Figura 26	Coluna estratigráfica da Bacia do Parnaíba.....	59
Figura 27	Esboço geotectônico das seqüências sedimentares da Bacia do Parnaíba..	60
Figura 28	Bacias sedimentares do Meio-Norte.....	61

Figura 29	Ordenamento do Mesozóico segundo Rezende (1998).....	62
Figura 30	Fotos de arenito eólico da Formação Sambaíba.....	64
Figura 31	Foto da Formação Sambaíba afetada por basaltos.....	64
Figura 32	Foto da Formação Corda recobrimdo basaltos.....	64
Figura 33	Foto de apófise de diabásio em arenito do sistema Pastos Bons.....	64
Figura 34	Foto de basalto amigdaloidal com zeolitas.....	66
Figura 35	Foto de basalto intemperizado, fitado.....	66
Figura 36	Histograma de datações radiométricas de basaltos e diabásios.....	70
Figura 37	Distribuição de registros geocronológicos de basaltos e diabásios.....	71
Figura 38	Perfil composto de parte do Poço 1-IZ-2-MA	73
Figura 39	Foto de estrato sedimentar intercalado a derrames basálticos.....	74
Figura 40	Diagrama esquemático do Mesozóico - porção NW da Bacia do Parnaíba	75
Figura 41	Mapa geológico da área de ocorrência da Zona Zeolítica.....	83
Figura 42	Foto de fácies fluvial da Zona Zeolítica.....	84
Figura 43	Foto de marca ondulada em arenito da Zona Zeolítica.....	84
Figura 44	Foto de fácies eólica da Zona Zeolítica.....	84
Figura 45	Foto de afloramento de pelitos da Formação Corda.....	84
Figura 46	Fotomicrografia: aspecto textural do empacotamento.....	85
Figura 47	Fotomicrografia: fragmentos de basalto em arenitos da Zona Zeolítica	87
Figura 48	Fotomicrografia: feldspato potássico em arenito da Zona Zeolítica.....	87
Figura 49	Foto: aspecto textural de arenito fluvial da Zona Zeolítica.....	87
Figura 50	Idem visão mesoscópica.....	87
Figura 51	Foto: aspecto textural de arenito eólico da Zona Zeolítica	87
Figura 52	Micrografia (MEV/SED): superfície de grãos detríticos, com envoltório..	89
Figura 53	Fotomicrografia: aspectos morfológicos do envoltório avermelhado.....	89
Figura 54	Micrografia (MEV/SED): textura em colméia das esmectitas.....	89
Figura 55	Difratograma de raios-X representativo das argilas da Zona Zeolítica.....	90
Figura 56	Difratograma de raios-X: detalhe de intervalo.....	90
Figura 57	Espectro de EIV de esmectitas da Zona Zeolítica.....	92
Figura 58	Visão mesoscópica de arenito com zeolita.....	94
Figura 59	Micrografia (MEV/SED): hábito lamelar da estilbita.....	94

Figura 60	Micrografia (MEV/SED): hábito prismático, fibrorradial, da laumontita..	94
Figura 61	Micrografia (MEV/SED): hábito prismático, fibrorradial, da laumontita..	94
Figura 62	Fotomicrografia: hábito prismático, fibrorradial, da laumontita.....	95
Figura 63	Micrografia (MEV): morfologia dos cristais desagregados de zeolitas...	95
Figura 64	Foto: morfologia dos cristais desagregados de zeolitas.....	95
Figura 65	Distribuição mineralógica no Perfil A (DRX).....	96
Figura 66	Distribuição mineralógica no Perfil B (DRX).....	97
Figura 67	Análises térmicas em estilbita.....	100
Figura 68	Análises térmicas em laumontita.....	100
Figura 69	EIV em amostras enriquecidas em zeolitas.....	101
Figura 70	Foto: bolsões de concentração de cimento calcítico na Zona Zeolítica.....	104
Figura 71	Fotomicrografia: cimento calcítico em arenito da Zona Zeolítica.....	104
Figura 72	EIV de cimento calcítico da Zona Zeolítica.....	104
Figura 73	Efeito da orografia e das chuvas no fracionamento isotópico.....	108
Figura 74	Reservatórios naturais de oxigênio.....	111
Figura 75	Reservatórios naturais de carbono.....	111
Figura 76	Relação $\delta^{18}\text{O} / \delta^{13}\text{C}$ em ambientes naturais.....	112
Figura 77	Esquema de crescimento de cristais secundários.....	117
Figura 78	Micrografias (MEV/SED): aspecto textural em arenitos da Zona Zeolítica	124
Figura 79	Adsorção de cobre em concentrados zeolíticos.....	129
Figura 80	Adsorção de cobre em aluminas e zeolitas.....	129

TABELAS

Tabela 1	Espécies de zeolitas reconhecidas pela IMA até 1997.....	17
Tabela 2	Exemplos de arranjos estruturais em zeolitas.....	19
Tabela 3	Algumas aplicações de zeolitas naturais.....	21
Tabela 4	Distribuição de zeolitas em função da profundidade.....	24
Tabela 5	Estilbita em rochas sedimentares.....	46
Tabela 6	Laumontita em rochas sedimentares.....	49
Tabela 7	Áreas favoráveis a conter acumulações de zeolitas no Brasil.....	56
Tabela 8	Composição litogeoquímica de basaltos da Bacia do Parnaíba.....	67
Tabela 9	Dados geocronológicos de diabásios e basaltos da Bacia do Parnaíba.....	68
Tabela 10	Síntese dos resultados de beneficiamento do minério zeolítico.....	80
Tabela 11	Composição química de esmectitas da Zona Zeolítica.....	91
Tabela 12	Frequências de estiramento de IV em montmorillonitas.....	92
Tabela 13	Composição química e fórmulas de estilbita.....	99
Tabela 14	Composição química e fórmulas de laumontitas.....	99
Tabela 15	Frequências de estiramento de IV em estilbitas e laumontitas.....	102
Tabela 16	Frequências de estiramento de IV em carbonatos.....	103
Tabela 17	Composição isotópica (O e C) em cimento da Zona Zeolítica.....	109
Tabela 18	Dados de equilíbrio de adsorção de Cu^{+2}	128

RESUMO

Desde que as ocorrências de zeolitas na Bacia do Parnaíba foram reveladas, em meados da década passada, diversos trabalhos foram divulgados abordando os principais traços do condicionamento geológico, bem como a possibilidade de beneficiamento do minério. Essas investigações forneceram uma visão geral da composição mineralógica do jazimento e identificaram a presença das zeolitas estilbita e laumontita ocorrendo como cimento em arenitos fluviais e eólicos da Formação Corda, associadas com calcita e esmectitas. Forneceram, também, alguns dados sobre o quimismo da rocha total e de uma das espécies de zeolita (a estilbita). Não continham informações sobre a paragênese e as hipóteses levantadas sobre aspectos genéticos eram desconhecidas. Especulava-se a possibilidade de uma influência hidrotermal e a provável existência de um zoneamento mineralógico bem definido, que poderia favorecer eventuais investidas exploratórias.

Esta dissertação teve como principal objetivo estudar, de forma sistemática, duas seções representativas da Zona Zeolítica da Formação Corda, para definir a paragênese e o padrão espacial da distribuição mineralógica, bem como elucidar a questão do modelamento genético para a acumulação das zeolitas. Adicionalmente, procurou-se abrir perspectivas para possíveis campos de aplicação desse material.

A metodologia de trabalho envolveu uma intensiva pesquisa bibliográfica sobre os condicionamentos geológicos de jazimentos de zeolitas em rochas sedimentares e sobre os parâmetros físico-químicos que regulam a estabilidade da estilbita e da laumontita. Esse embasamento teórico foi um subsídio importante na interpretação dos dados obtidos por meio de diversos recursos analíticos, conseguindo-se montar um quadro que fornece um panorama genérico do ambiente diagenético da Formação Corda, e sua evolução, com ênfase nas condições de pressão, temperatura e quimismo da zona zeolítica, e na distribuição espacial das duas zeolitas, além das relações de paragênese. O estudo das composições isotópicas de carbono e de oxigênio foi uma ferramenta auxiliar importante nessa interpretação.

O enfoque sobre a Geologia Regional admite a necessidade de uma revisão no ordenamento estratigráfico do Mesozóico da bacia, com possibilidade de dissociar a Formação Corda em dois segmentos distintos, e enfatiza a importância do papel

desempenhado pelas rochas vulcânicas básicas nesse ordenamento, e do seu vínculo, espacial e genético, com as zeolitas.

O contexto geológico local reflete um amplo sistema sedimentar predominantemente eólico e fluvial, desenvolvido sobre derrames basálticos. Mineralogicamente, pode-se destacar dois universos distintos: a) um detrítico, contendo grãos de composição diversificada, em que predominam o quartzo e, subordinadamente, fragmentos de basalto, além de feldspatos, quartzito, chert e calcário, dentre outros; b) uma fase autigênica, com a paragênese envolvendo um *coating* ferruginoso, as esmectitas (predominantemente montmorillonitas), e zeolitas (estilbita e laumontita) e calcita. Não se pode definir a ordem de cristalização das zeolitas entre si, nem dessas com a calcita, pois há evidências de que esses minerais sejam cogenéticos e formados a partir de flutuações no equilíbrio químico do fluido intersticial, tanto nas fácies fluviais quanto nas eólicas.

A textura do arenito, caracterizada por um empacotamento predominantemente flutuante e/ou pontual, a composição isotópica do oxigênio e do carbono no cimento calcítico e a ausência de albitização nos plagioclásios detríticos, além do grau de preservação das esmectitas e da ausência de cimento silicoso, forneceram subsídios para se caracterizar uma diagênese dominada por condições de temperatura e pressão compatíveis com as de superfície, com o processo de zeolitização envolvendo um regime hidrológico aberto, desenvolvido em ambiente árido a semi-árido.

Os ensaios de adsorção para cobre mostram que fases enriquecidas em laumontita têm um desempenho relativamente elevado, compatível com algumas aluminas ativadas, o que recomenda a realização de investigações mais completas das propriedades industriais do minério zeolítico da Formação Corda.

ABSTRACT

Since the discovery of the zeolite occurrences in the Parnaíba Basin at the middle of last decade, several papers have been published concerning to the main features of their geological conditionings as well as about the ore beneficiation. Such investigations provided an outlook on the mineralogical composition, indicating the presence of stilbite and laumontite, besides calcite and smectites, as a cement phase of fluvial and aeolian sandstones of the Corda Formation. Such papers provided also some data about the whole-rock and the stilbite chemistry, but held no informations about paragenetic relationships. Idealized genetic models for the zeolite accumulation were somewhat contradictory. A possible link with hydrothermal processes and the existence of a mineralogical zoning pattern were some of the stated hypothesis.

This thesis focused on the study of two representative sections of the Zeolitic Zone of the Corda Formation, in order to define its paragenesis as well as its mineralogical distribution pattern and the genetic model of the zeolite accumulation, besides searching possible industrial applications for that material.

This work included an intensive review on the literature related to zeolite geological settings and to laboratory experiments about stilbite and laumontite stabilities. Such knowledge was an important clue to interpret the data collected through several analytic tools.

To what the regional geological setting is concerned, a revision of the mesozoic stratigraphic arrangement is suggested.

Local geological setting comprises an aeolian and fluvial sedimentary system developed on basaltic lava flows which were important source rocks of the detrital components of the zeolite bearing sandstones, as well as of the solutions for zeolite formation. Paragenetic evolution of the authigenic phases include an iron oxide-hydroxide coating on detrital grains, smectites (mainly montmorillonite), and zeolites and calcite. It was not possible to define the relative sequence of zeolites/calcite formation since there are some evidences they are all co-genetic. Their their precipitation is probably related to fluctuations in the chemical composition of interstitial solution, both in aeolian and fluvial facies.

The sandstone texture with floating/punctual packing, the isotopic composition of oxygen and carbon ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$) in the calcitic cement, and the absence of albitization of detrital plagioclase, besides the well preserved character of smectites with honeycomb-like texture, are suggestive of a diagenetic environment dominated by temperatures and pressures close to surface conditions. The zeolite formation is related to an open hydrologic system influenced by an arid to semiarid depositional landscape.

Adsorption assays for copper show that mechanically concentrated phases enriched in laumontite have a behavior close to that of activated alumina.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - GENERALIDADES

A grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido responsável pelo crescimento contínuo do interesse sobre as zeolitas naturais, particularmente as encontradas em rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares, genericamente tratadas na literatura específica como *zeolitas sedimentares*.

As zeolitas mais comumente explotadas no mundo são clinoptilolita, mordenita, heulandita e phillipsita. Embora no Brasil ainda não haja depósitos conhecidos desses bens minerais, algumas ocorrências interessantes de outras espécies de zeolitas (estilbita, laumontita, analcima), além de heulandita e phillipsita, permitem a inferência de áreas favoráveis. A mais importante dessas ocorrências, e a única que, até o momento, acena com potencial econômico, localiza-se na Formação Corda, na Bacia do Parnaíba. Desde que sua descoberta foi divulgada em 1995, alguns estudos foram desenvolvidos, tanto para um entendimento dos condicionamentos geológicos genéricos da mineralização, como para investigar processos de beneficiamento desse minério. Esses estudos caracterizaram a existência de duas espécies de zeolitas: a estilbita e a laumontita, que ocorrem como uma fase intersticial de arenitos eólicos e fluviais, com espessuras superiores a 8m, em uma área da ordem de 300 a 400 km².

Os trabalhos até aqui realizados, entretanto, apresentam alguns dados conflitantes, quanto ao aspecto genético dessas ocorrências e quanto à distribuição relativa das duas zeolitas identificadas, admitindo-se haver um possível zoneamento entre a fácies com estilbita e a fácies com laumontita, num quadro complicado por intercalações de fácies com cimento calcítico, além da presença de esmectitas, cuja origem permanecia obscura.

Um entendimento mais preciso sobre a gênese do jazimento e sobre a distribuição espacial relativa das espécies de zeolitas presentes é fundamental para definir guias prospectivos em eventuais programas de exploração.

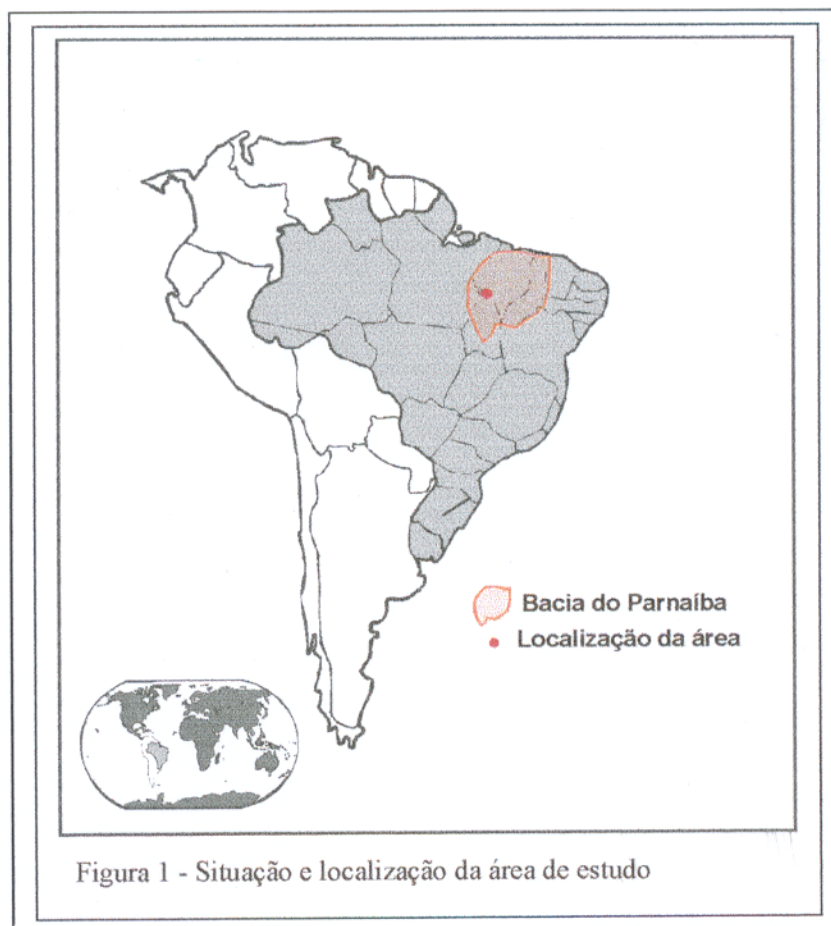
1.2 - OBJETIVOS

Esta dissertação teve como principal objetivo definir a paragênese e o padrão espacial da distribuição dos minerais autigênicos na Zona Zeolítica da Formação Corda, buscando-se, também, elucidar a questão do modelamento genético para a acumulação das zeolitas.

Adicionalmente, procurou-se abrir perspectivas para possíveis campos de aplicação desse material.

1.3 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área de estudo situa-se na divisa dos estados do Maranhão e Tocantins (Figura 1).



Trata-se de região de fácil acesso. A zona de distribuição das zeolitas está cortada pela rodovias BR-010 (Belém-Brasília) e por rodovias estaduais e estradas secundárias, que favorecem um franco deslocamento quer para veículos utilitários, quer para carros de passeio. O rio Tocantins oferece uma excelente opção de trabalho, para o estudo completo da seção de interesse. Outro elemento de acesso importante é a ferrovia Norte-Sul, que se conecta, em Açaílândia, à ferrovia de Carajás. Essas ferrovias oferecem o principal meio de escoamento de produtos agrícolas da região e poderão ser utilizadas em caso de aproveitamento do minério zeolítico.

1.4 - MATERIAIS E MÉTODOS

1.4.1 - Pesquisa bibliográfica

Foi realizada ampla compilação bibliográfica sobre zeolitas, visando à, entre outros objetivos, a caracterização genérica desse grupo de minerais; a identificação de analogias com ocorrências de estilbita e laumontita em outras partes do mundo; análise de modelos geológicos que possam explicar as concentrações na Formação Corda; obtenção de informações sobre técnicas alternativas de caracterização mineralógica; dados econômicos e de aplicação industrial; e análise de experimentos físico-químicos envolvendo estudos de sintetização e estabilidade das zeolitas identificadas. Investigaram-se, ainda, dados sobre ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil. Todos esses dados estão reunidos no Capítulo 2.

Outro aspecto pesquisado na literatura foi relativo à Geologia Regional, abordada no Capítulo 3.

Uma certa atenção foi concentrada nos trabalhos já realizados sobre as ocorrências na Formação Corda. As informações reunidas foram incorporadas ao Capítulo 4, que trata especificamente da mineralização estudada neste trabalho.

1.4.2 - Atividades de campo

Constaram, basicamente, da amostragem detalhada de dois perfis representativos da seção mineralizada, com espessura da ordem de 12m e dezenas de metros de extensão cada um, visualizados nas Figuras 2 e 3, e esquematizados na Figura 4.

1.4.3 - Análises

Uma série de recursos analíticos foi empregada na consecução deste trabalho, incluindo difração de raios-X, análises térmicas, espectroscopia de absorção de infravermelho (EIV), microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva acoplado (MEV/SED), análises químicas por diferentes técnicas e ensaios tecnológicos preliminares, além de investigações envolvendo razões isotópicas em carbonatos ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$).



Figura 2 - Visão panorâmica das porções superior (A) e basal (B) dos afloramentos no Perfil A

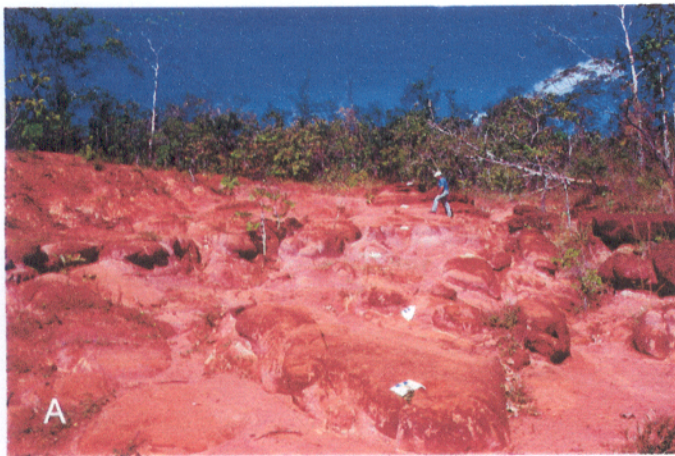


Figura 3 - Visão panorâmica das porções superior (A) e basal (B) dos afloramentos no Perfil B

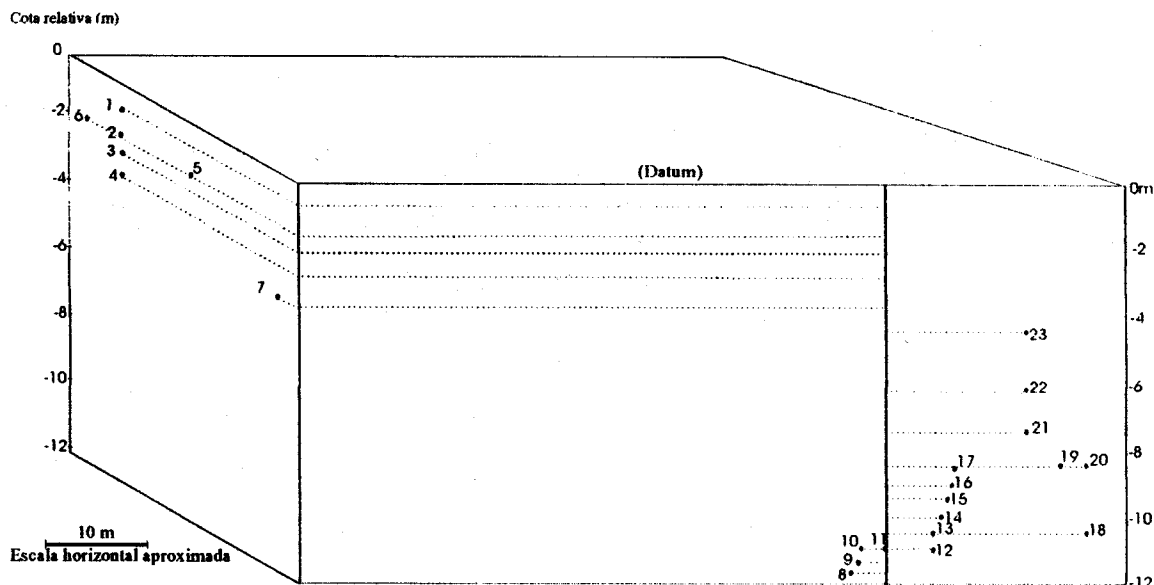


Figura 4-A - Diagrama esquemático da amostragem no Perfil A e respectiva projeção para um plano vertical. O afloramento apresenta descontinuidade de exposição, pelo que as amostras de 1 a 7 estão em corte de estrada na Rodovia Belém-Brasília e as demais em barranco às margens do Rio Campo Alegre.

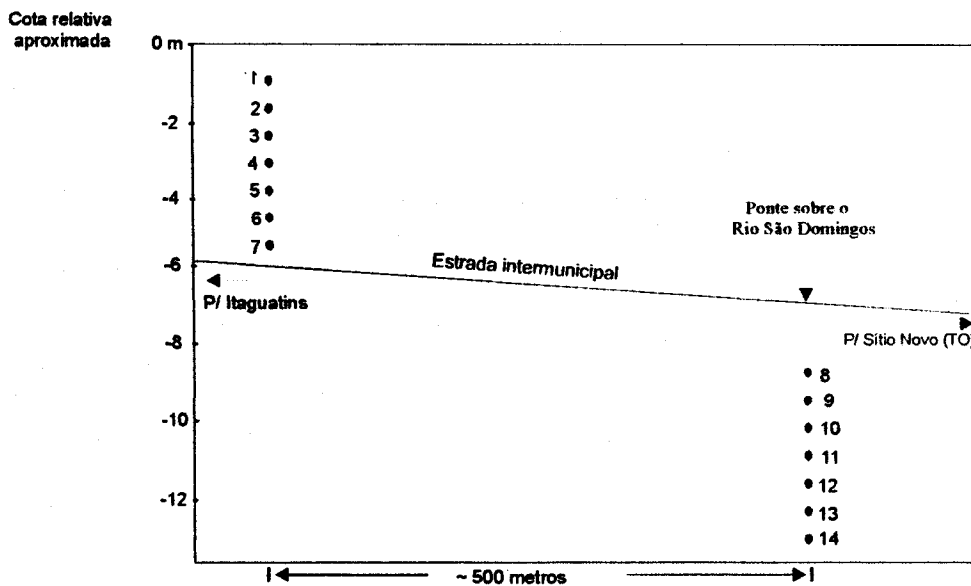


Figura 4-B - Diagrama esquemático da amostragem no Perfil B. As amostras de 1 a 7 estão em corte de estrada. As demais, em barranco às margens do Rio São Domingos.

1.4.3.1 - Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é um dos recursos analíticos mais amplamente utilizados na caracterização mineralógica de argilominerais e zeolitas, uma vez que as pequenas dimensões dos argilominerais e as propriedades óticas relativamente semelhantes das diversas espécies de zeolitas, dificultam o reconhecimento desses minerais por meio de outras técnicas convencionais, como a microscopia ótica. Essa técnica foi uma ferramenta fundamental na caracterização mineralógica do material amostrado, iparticularmente na confirmação do caráter dioctaédrico das esmectitas presentes. Os princípios básicos da DRX podem ser encontrados em Formoso (1984).

Dois procedimentos básicos foram adotados:

- a) lâminas orientadas – utilizadas para identificação de argilominerais, na fração $<2\mu\text{m}$, compreendendo, sequencialmente, leituras do agregado natural, da amostra impregnada com etileno-glicol, e das amostras aquecidas a 550°C ;
- b) método do pó – foi utilizado principalmente para identificação das fases zeolíticas. As amostras passaram por um processo expedito de pré-concentração, via desagregação e peneiramento a seco, analisando-se a fração $<150\#$. Esses cuidados preliminares reduziam substancialmente a interferência das fases detríticas (quartzo e fragmentos de rocha);

Adicionalmente, foram analisadas por esse método seis amostras da fração argila ($<2\mu\text{m}$), para observação das reflexões 060, visando à distinção entre argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos.

O equipamento utilizado, pertencente ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, foi um difratômetro Philips, com controlador PW 3710, goniômetro PW3020, tubo de Cu ($\text{CuK}\alpha_1$ - $1,5405 \text{ \AA}$), com condições de operação de 45 kV de tensão, corrente de 40mA, varredura contínua, amostragem (em 2θ) de $0,02^{\circ}$, e intervalo de 0 a 30° .

A identificação mineralógica (qualitativa) das amostras analisadas pelo método do pó foi efetuada com auxílio do sistema APD, também da Philips, comparando-se os resultados com fichas do banco de dados do International Center on Diffraction Data (ICDD).

1.4.3.2 - Análises térmicas

Foram realizadas análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG).

As curvas de ATD revelam mudanças que ocorrem num material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. As mudanças de energia podem resultar de quatro causas principais: transição de fase, decomposições no estado sólido, reações com um gás ativo como o oxigênio (reações geralmente de superfície) e transições de 2ª ordem (Gomes, 1986). Essa técnica analítica é um recurso complementar importante em caracterizações mineralógicas, uma vez que os perfis das curvas de ATD são funções da estrutura cristalina e da composição química do material. Ressalta-se, adicionalmente, o cuidado que se deve ter na comparação de curvas obtidas em laboratórios diferentes e/ou com equipamentos diferentes, face a variações que se registram em função das características do equipamento, do regime térmico, da atmosfera reinante no forno, da granulometria do material, do pré-tratamento, da presença de impurezas no mineral, dentre outras.

A ATG revela modificações de peso decorrentes da perda de massa durante o aquecimento dum material.

Além da caracterização mineralógica, no caso específico do estudo do minério zeolítico, as análises de ATD e ATG revelam informações importantes a serem utilizadas em eventuais processos de ativação, para aproveitamento econômico do mesmo. Em vista disso, foram analisadas apenas fases isoladas, de amostras selecionadas a partir da composição mineralógica definida pela DRX.

O equipamento utilizado foi um termoanalisador Stanton Redcroft, montado no Laboratório do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, que permite realização simultânea de ATD e ATG. As corridas alcançaram temperaturas máximas de 1100°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, e com as amostras acondicionadas em cadinhos de liga Pt/Rh.

1.4.3.3 - Espectroscopia de absorção de infravermelho

Radiações eletromagnéticas de diferentes níveis de energia provocam efeitos diferentes quando aplicadas sobre associações atômicas ou moleculares. A energia da faixa ultravioleta e da radiação visível, por exemplo, provoca alterações nos níveis de energia dos

elétrons nas orbitais mais externas dos átomos, que aparecem como bandas de absorção no espectro resultante, refletido nas diferentes cores.

No caso de radiações na faixa do infravermelho, o espectro de absorção de um mineral é intrínseco do mesmo e pode fornecer uma visualização de sua fórmula estrutural (Lyon, 1967), uma vez que a configuração de cada espectro resulta da resposta vibracional da estrutura atômica ou molecular que, por sua vez, reflete as distâncias interatômicas, os ângulos e as forças de ligação e as massas relativas dos átomos constituintes do mineral.

O equipamento utilizado, pertencente ao Centro de Geociências da UFPA, foi um espectrômetro *Perkin-Elmer*, modelo 1760 X FT – IR, acoplado a um microcomputador, com registros na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram trituradas e reduzidas à fração <300 μ e misturadas com KBr (agregante inerte) para preparação das pastilhas.

1.4.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV/SED)

Essas análises foram realizadas em duas instituições. No Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, da Martin-Luther Universität, Alemanha, utilizou-se um MEV modelo STEREOSCAN 440 da Leica-Cambridge, acoplado a um SED modelo eXLII, da Link Analytical ZAF4/FLS. No Museu Paraense Emílio Goeldi, em Belém do Pará, o equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura LEO 1450 VP, da Leo Electron Microscopy Ltd, com sistema analítico SED IXRF 500DP, desenvolvido pela IXRF –4 Systems Inc.

1.4.3.5 - Análises químicas

A dificuldade de se obter fases minerais isoladas, puras, fez com que as composições químicas fossem determinadas por técnicas analíticas variadas, conforme especificado a seguir:

- a) fluorescência de raios-X: para elementos maiores, na forma de óxidos, em três amostras de basaltos. Realizadas nos laboratórios da Activation Laboratories Ltd. (Canadá);

- b) análises químicas via úmida: determinação de FeO em frações $<2\mu\text{m}$, obtidas por decantação, compostas principalmente por argilominerais, com subordinada presença de zeolitas;
- c) análises semiquantitativas por MEV/SED, conforme descrito anteriormente. Foram empregadas para estudo em zeolitas, esmectitas e em películas de revestimento dos grãos detríticos;
- d) microsonda eletrônica: empregada para químicas análises das zeolitas e esmectitas. Foram realizadas na Universidade de São Paulo, em microsonda Jeol, modelo 5XA 8600, com cinco espectrômetros acoplados, utilizando o *software* Voyager, e com feixes de 20,1 nA e 5 μm .
- e) absorção atômica foi utilizada na determinação do cobre absorvido pelo concentrado zeolítico, nos ensaios tecnológicos. Foram realizadas no Laboratório do Centro de Geociências / UFPA.

1.4.3.7 - Razões isotópicas em carbonatos ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$)

Visando à obtenção de informações complementares sobre as condições do ambiente diagenético da mineralização zeolítica foram determinadas as composições isotópicas do oxigênio e do carbono em 6 (seis) amostras contendo calcita, que ocorre também sob a forma de cimento, associada às zeolitas.

O centro analítico foi o Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE), da Universidade Federal de Pernambuco, onde as amostras foram tratadas com H_3PO_4 (100%), em acordo com os procedimentos de McCrea (apud Santos et al., 1996)¹. O CO_2 desprendido era purificado criogenicamente e analisado para isótopos de oxigênio e carbono em um espectrômetro de massa VG Isotech – SIRA II.

1.4.3.8 - Ensaios tecnológicos de adsorção

Objetivando-se uma visão sobre possíveis usos do minério zeolítico, foram desenvolvidos, no Centro Tecnológico da UFPA, ensaios preliminares sobre a capacidade de adsorção iônica. Esse tratamento concentrou-se na análise de adsorção para cobre,

¹ McCREA, J.M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18:849-857.

conforme metodologia adaptada aos procedimentos descritos por Pena et al. (2001) e Neves et al. (2000a b).

Duas amostras foram pré-enriquecidas em zeolitas por meio de desagregação e peneiramento na fração <150# e secas em estufa, por cerca de duas horas, à temperatura de 100°C. Para os testes específicos utilizou-se 1g do material adsorvente (pesado em balança analítica), sobre 100ml de solução contendo sulfato de cobre, diluído em diversas concentrações (20, 40, 100, 200 e 400ppm de Cu), com tempo de contato de 20 minutos. O sistema foi mantido sob agitação controlada por agitadores magnéticos, à temperatura ambiente ($\cong 26^{\circ}\text{C}$). Passado o tempo de contato, procedeu-se à filtração do material, diluindo-se, posteriormente, os filtrados, a uma concentração apropriada para as análises por absorção atômica, que foram realizadas no Laboratório do Centro de Geociências da UFPA.

2 – ZEOLITAS: uma revisão de literatura selecionada

2.1 - GENERALIDADES

Zeolita é um termo de origem grega (*zein* = ferver + *lithos* = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidos (Mumpton, 1981a, Gottardi & Galli, 1985).

Historicamente, as zeolitas vinham sendo consideradas tectossilicatos apresentando uma estrutura tridimensional onde os arranjos dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{4-}$ formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, cambiáveis. (Mumpton, 1981a; Flanigen, 1981; Gottardi & Galli, 1985). Essa concepção implicava em que a fórmula estrutural obedecesse à razão molar Al_2O_3 : $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$, e que $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$. Posteriormente, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeolitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos, que não Si e Al, ocupando posições tetraédricas. Dyer (1995) já se referia a uma conceituação ampliada na definição *sensu stricto* de zeolitas, para acomodar compostos cuja organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica.

Atualmente, a definição de zeolita, defendida pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (Coombs et al., 1997), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeolita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos produtos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C , sendo quase sempre reversível. O arcabouço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

2.2 - SÉRIES E ESPÉCIES DE ZEOLITAS

Segundo Coombs et al. (1997):

- a) Uma ou mais zeolitas que tenham um arranjo definido de tetraedros e uma composição que as distinga de outras zeolitas com aquele mesmo arranjo, constituem *espécies* separadas.
- b) Zeolitas tendo o mesmo arcabouço topológico constituem *séries* quando duas ou mais espécies apresentam uma substancial variação de composição apenas em termos do conteúdo de cátions extra-arcabouço. Esses cátions podem ocupar diferentes posições no âmbito do arranjo estrutural.

A Tabela 1 apresenta uma listagem das zeolitas reconhecidas pela *International Mineralogical Association - IMA*, conforme Coombs et al. (1997). Essa listagem é constantemente atualizada, com a incorporação de novas espécies descobertas.

2.3 - CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A descrição e classificação mais tradicionais das estruturas zeolíticas eram definidas em termos de suas unidades fundamentais de construção (unidades primárias e unidades secundárias) e limitavam-se às estruturas constituídas por tetraedros com Si^{+4} e Al^{+3} , como exemplificado na Figura 5.

Os sistemas de canais das zeolitas são formados pelas diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados. Quanto mais largos os canais, na sua parte mais estreita, maiores os cátions que podem ser admitidos na estrutura. Deer et al. (1995) relacionam alguns exemplos (Tabela 2).

Atualmente as zeolitas são classificadas segundo um código (três letras maiúsculas) para a estrutura-tipo, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (IZA, 2000), exemplos: laumontita = LAU, estilbita = STI, phillipsita = PHI.

Quanto à composição química, conforme registrado anteriormente, as zeolitas eram consideradas alumino-silicatos hidratados, de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. Apesar da conceituação de zeolitas ter-se ampliado, admitindo outros cátions que não apenas Si e Al, esses ainda prevalecem, conforme se observa na listagem das zeolitas reconhecidas pela IMA. Comportam-se, nesse caso, como tectossilicatos, da mesma forma que o quartzo e os feldspatos, consistindo de um arcabouço tridimensional de tetraedros de SiO_4^{4+} , em que todos

Tabela 1 - Espécies de zeolitas reconhecidas pela IMA até 1997, e respectivas fórmulas.

Espécies	Fórmula simplificada	Espécies	Fórmula simplificada
Amicita	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$	Hsianghualita	$Li_2Ca_3[Be_3Si_3O_{12}]F_2$
Amonioleucita	$(NH_4)[AlSi_2O_6]$	Kalborsita	$K_6[Al_4Si_6O_{20}]B(OH)_4Cl$
Analcima	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Laumontita	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$
Barrerita	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	Leucita	$K[AlSi_2O_6]$
Bellbergita	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}] \cdot 30H_2O$	Levynita – Ca	$(Ca_2,Na,K)_2[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot 17H_2O^{(1)}$
Bikitaita	$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$	Levynita - Na	
Boggsita	$Ca_8Na_3[Al_{19}Si_{77}O_{192}] \cdot 70H_2O$	Lovdarita	$K_4Na_{12}[Be_8Si_{28}O_{72}] \cdot 18H_2O$
Brewsterita – Sr	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 10H_2O^{(1)}$	Maricopaita	$(Pb_2Ca)_2[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}] \cdot n(H_2O,OH)$
Brewsterita – Ba		Mazzita	$(Mg_{2.5}K_2Ca_{1.5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Chabazita – Ca	$(Ca_{0.5},Na,K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O^{(1)}$	Merlinoita	$K_5Ca_2[Al_5Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Chabazita – Na		Mesolita	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}] \cdot 4H_2O$
Chabazita – K		Montesommaita	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Chiavennita	$Ca,Mn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2] \cdot 2H_2O$	Mordenita	$(Na_2,Ca,K)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$
Clinoptilolita – K	$(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O^{(1)}$	Mutinaíta	$Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{85}O_{192}] \cdot 60H_2O$
Clinoptilolita – Na		Natrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$
Clinoptilolita – Ca		Offretita	$CaKMg[Al_5Si_{13}O_{36}] \cdot 16H_2O$
Cowlesita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$	Pahasapaíta	$(Ca_{3.5}Li_{3.6}K_{1.2}Na_{0.2}X_{213.5})Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}] \cdot 38H_2O$
Dachiardita – Ca	$(Ca_{0.5},Na,K)_{4.5}[Al_{4.5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O^{(1)}$	Partheíta	$Ca_2[Al_4Si_4O_{15}(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Dachiardita – Na		Paulingita-K	$(KCa_{0.5}NaBa_{0.5})_{10}[Al_{10}Si_{32}O_{84}] \cdot 27-44H_2O$
Edingtonita	$Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$	Paulingita-Ca	
Epistilbita	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	Perliaita	$K_9Na(Ca,Sr)[Al_{12}Si_{24}O_{72}] \cdot 15H_2O$
Erionita – Na	$K_2(Na,Ca_{0.5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O^{(1)}$	Phillipsita – Na	$(K,Na,Ca_{0.5},Ba_{0.5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$
Erionita – K		Phillipsita – K	
Erionita – Ca		Phillipsita – Ca	
Escolécita	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$	Pollucita	$(Cs,Na)[AlSi_2O_6] \cdot nH_2O$, onde $(Cs+n)=1$
Estilbita – Ca	$(Ca_{0.5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 28H_2O^{(1)}$	Roggianita	$Ca_2[Be(OH)_2Al_2Si_4O_{13}] \cdot <2,5H_2O$
Estilbita – Na		Stellerita	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$
Faujasita – Na	$(Na,Ca_{0.5},Mg_{0.5},K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O^{(1)}$	Terranovaíta	$NaCa[Al_3Si_{17}O_{40}] \cdot >7H_2O$
Faujasita – Ca		Thomsonita	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$
Faujasita – Mg		Tschernichita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot \sim 8H_2O$
Ferrierita – Mg	$(K,Na,Mg_{0.5},Ca_{0.5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 8H_2O^{(1)}$	Tschörtnerita	$Ca_4(K_2,Ca,Sr,Ba)_3Cu_3(OH)_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot nH_2O$
Ferrierita – K		Wairakita	$Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 2H_2O$
Ferrierita – Na		Weinebeneíta	$Ca[Be_3(PO_4)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$
Garronita	$Na,Ca_{2.5}[Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 14H_2O$	Willhendersonita	$K_xCa_{(1.5-0.5x)}[Al_3Si_3O_{12}] \cdot 5H_2O$; onde $0 < x < 1$
Gaultita	$Na_2[Zn_2Si_7O_{18}] \cdot 5H_2O$	Yugawaralita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 4H_2O$
Gismondina	$Ca[Al_2Si_2O_8] \cdot 4,5H_2O$		
Gmelinita – Ca	$(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 22H_2O^{(1)}$		
Gmelinita – K			
Gobbinsita	$Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Gonnardita	$(Na,Ca)_{6-8}[(Al,Si)_{20}O_{40}] \cdot 12H_2O$		
Goosecrookita	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$		
Gottardita	$Na_3Mg_3Ca_5[Al_{19}Si_{117}O_{272}] \cdot 93H_2O$		
Harmotoma	$(Ba_{0.5},Ca_{0.5},K,Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 12H_2O$		
Heulandita – Ca	$(Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot \sim 24H_2O^{(1)}$	Minerais com <i>status</i> duvidoso de zeolita	
Heulandita – Sr		Paranatrolita	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$
Heulandita – K		Tetranatrolita	$(Na,Ca)_{16}[Al_{19}Si_{21}O_{80}] \cdot 16H_2O$
		Tvedalita	$(Ca,Mn)_4Be_3Si_6O_{17}(OH)_4 \cdot 3H_2O$

Obs.: (1) De acordo com a nomenclatura oficial, o símbolo do cátion predominante é indicado quando as espécies integram uma *série*. Nesses casos a fórmula representa a composição genérica da *série*.

(2) A fórmula simplificada (ou generalizada) deve ser considerada como *representativa*, não como *ideal*.

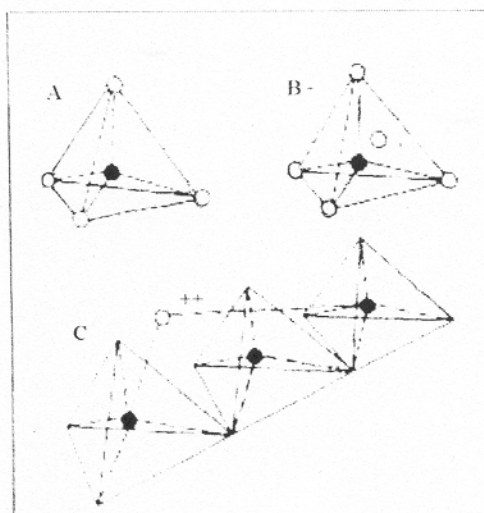


Figura 5-A - Unidades estruturais básicas das zeólitas. A- Tetraedro com um átomo de Si (círculo cheio) no centro e átomos de O nos vértices. B- Tetraedro com um átomo de Al substituindo um de Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C- Um átomo divalente é requerido para balancear as cargas, quando dois Al substituem dois Si. Fonte: Luz (1995)

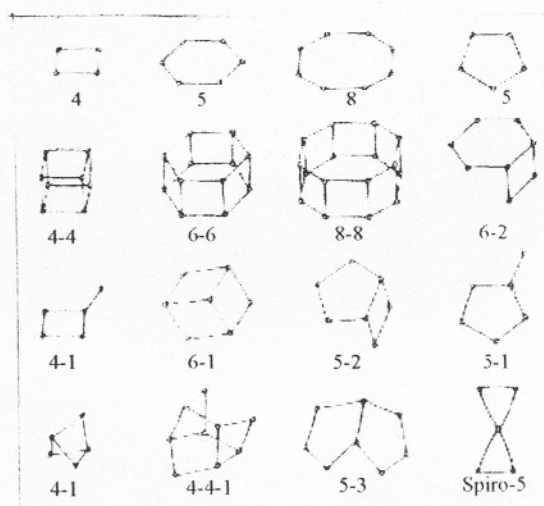


Figura 5-B - Unidades de construção secundária. Os vértices representam tetraedros de $(Al,Si)O_4$.

os íons oxigênio, dos vértices de cada tetraedros, são compartilhados com tetraedros adjacentes. Analogamente aos feldspatos, nas zeolitas parte do Si^{4+} está substituída por Al^{3+} , gerando uma deficiência de carga positiva, balanceada pela incorporação de cátions (cambiáveis) monovalentes ou divalentes, em algum lugar da estrutura, de forma que a relação alumina : bases = 1.

Tabela 2 - Exemplos de arranjos, com indicação dos diâmetros aproximados de algumas zeolitas.

Minerais	Nº de tetraedros nos anéis	Menor dimensão dos canais (Å)
Analcima	4, 6 e 8	~ 2,8
Phillipsita	4 e 8	~ 4,8 x 2,8
Harmotoma	4 e 8	~ 4,4 x 4,2
Levynita	4, 6 e 8	~ 3,2
Erionita	4, 6 e 8	~ 4,2 x 3,6
Chabazita	4, 6 e 8	~ 4,1 x 3,7
Heulandita	4, 5, 6, 8 e 10	~ 7,9 x 3,5
Ferrierita	4, 5, 6, 8 e 10	~ 5,4 x 4,2
Gmelinita	4, 6, 8 e 12	~ 6,4
Mordenita	4, 5, 6, 8 e 12	~ 7 x 6,7
Faujasita	4, 6 e 12	~ 9

Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituem-se livremente, um pelo outro, numa mesma espécie de zeolita e que a única restrição diz respeito ao balanço de carga. Assim, numa determinada espécie, 2Na^+ pode substituir 1Ca^{2+} , ou 2NH_4^+ substituir 1Sr^{2+} . É possível, por uma simples lavagem, produzir alterações no conteúdo catiônico, diferindo apenas a natureza do cátion nas posições de troca. A composição de amostras naturais, conseqüentemente, reflete, em grande parte, a composição da última solução a que estiveram expostas (Mumpton, 1981a).

2.4 - PROPRIEDADES E USOS DAS ZEOLITAS

A composição química e a estrutura cristalina das zeolitas dotam-nas de propriedades específicas que favorecem um vasto campo de aplicação tecnológica (Breck, 1974, 1983; Mumpton, 1981a b; Passaglia & Galli, 1991; Deer et al., 1993; Holmes, 1994; Hanson, 1995; De Gennaro & Langella, 1996; Ibrahim & Inglethorpe, 1996; Pansini, 1996; Colella, 1996; Cochemé et al., 1996; Stamatakis et al., 1996; Hall, 1996), o que tem induzido à proliferação de espécies sintetizadas, de forma que, embora constituam uma das maiores famílias de

minerais, com mais de 80 espécies naturais reconhecidas, mais de uma centena de tipos diferentes já foram produzidos em laboratório.

Harben & Bates (1990) delineiam as seguintes propriedades características das zeolitas, já referidas por Breck (1974):

- 1- Alto grau de hidratação;
- 2- Baixa densidade e grande volume de vazios, quando desidratada;
- 3- A estabilidade de estrutura cristalina de muitas zeolitas, quando desidratadas;
- 4- Elevada capacidade de troca catiônica;
- 5- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- 6- Condutividade elétrica;
- 7- Adsorção de gases e vapores;
- 8- Propriedades catalíticas.

Algumas dessas propriedades são utilizadas de forma extensiva pela indústria, em especial a adsorção e a possibilidade de funcionarem como peneiras moleculares (materiais que devido a sua estrutura interna, podem, seletivamente, adsorver moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos); a capacidade de troca catiônica; a desidratação/reidratação, a estabilidade térmica e as propriedades catalíticas (Harben & Bates, 1990).

A vantagem das zeolitas sintéticas é apresentarem uniformidade no tamanho e forma dos canais, e composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, às zeolitas sintéticas são reservadas aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes.

As zeolitas naturais, por outro lado, são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura*, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos. Jazimentos explorados comercialmente nos USA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coréia, em geral, têm conteúdo zeolítico <60% podendo alcançar >90% (Dyer, 1995). Apesar de mais de 300.000 t de tufos zeolíticos serem explotadas anualmente nos Estados Unidos, Japão, Itália, Bulgária, Hungria, Alemanha, Coréia e México, Mumpton (1981a) considera que o uso comercial de zeolitas naturais ainda está na sua infância. Na Hungria, clinoptilolita e mordenita são usadas como catalisadores, enquanto no Japão, 14 empresas produzem

principalmente essas duas zeolitas para fins diversos (Eyde, 1989). Hall (1996) revela que o maior desenvolvimento de consumo concentra-se na Ásia, onde a China tem-se tornado o maior produtor e o maior consumidor, com uma produção na ordem de um milhão de toneladas/ano.

A Tabela 3 mostra alguns exemplos de aplicação efetiva de zeolitas naturais em Cuba, um grande produtor mundial desse bem mineral.

Tabela 3 – Algumas aplicações de zeolitas naturais (experiência cubana)

01. Suplemento dietético na alimentação animal	14. Purificação de águas residuais
02. Tratamento de enfermidades diarreicas	15. Filtros para piscinas e esgotos
03. Camas para animais domésticos	16. Refrigeração
04. Conservação de grãos e cereais	17. Agricultura e piscicultura
05. Aplicação de fungicidas e pesticidas	18. Talco industrial
06. Melhoramento de solos	19. Indústria açucareira
07. Recobrimento de uréia	20. Produtos farmacêuticos e medicinais
08. Descompactação de solos	21. Produção de álcool
09. Em mistura com fertilizantes	22. Substrato de campos esportivos
10. Tratamento de solos salinos	23. Material de construção
11. Cultivos hidropônicos e em canteiros	24. Fabricação de cimentos especiais
12. Substrato para sementeiras	25. Purificação de gás
13. Filtros para bebidas e licores	26. Tratamento de resíduos radioativos

Baseado em García (1996)

A desidratação (ou ativação) das zeolitas é um fenômeno endotérmico, enquanto a reidratação é um fenômeno exotérmico. Essa propriedade permite que sejam aplicadas em processos de refrigeração. Tufos zeolíticos da região desértica de Mohave, no sul da Califórnia, por exemplo, são naturalmente bastante desidratados e, ao contato com a língua, causam uma leve sensação de aquecimento (Mumpton, 1981a).

Enfim, as principais zeolitas explotadas no mundo são clinoptilolita, chabazita, mordenita e phillipsita. Especialmente no campo da proteção ambiental, já existem diversas usinas de produção de zeolitas em escala industrial para remover amônia de águas poluídas por lixo urbano, ou cério/estrôncio radiativos de águas de usinas nucleares, bem como se vislumbra a possibilidade de remoção de metais pesados de águas contaminadas (Pansini, 1996). As zeolitas podem ser uma ferramenta útil para remover mercúrio da água (Lazoff et al., 1999)

Quanto às zeolitas da bacia do Parnaíba, foram iniciados estudos no CETEM visando à aplicação desse minério na agricultura, no controle de poluição do meio ambiente e como matéria-prima para obtenção de zeolitas sintéticas (Hamelmann et al., 1998).

2.5 - GEOLOGIA DAS ZEOLITAS

As zeolitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos genéticos.

A literatura é fértil de referências sobre zeolitas preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas máficas, especialmente lavas basálticas. É desse universo que provêm os mais belos exemplares de cristais zeolíticos, em geral expostos em museus ou disputados por colecionadores.

Entretanto, face ao grande potencial de aproveitamento econômico, são os jazimentos associados a rochas sedimentares que vêm despertando maior interesse sob uma ótica de prospecção. Nesse universo sedimentar predominam cinco espécies de zeolitas: analcima, clinoptilolita, heulandita, laumontita e phillipsita, seguidas de chabazita, erionita, mordenita, natrolita (com gonnardita) e wairakita (Hay, 1981).

Mercê das dificuldades no estabelecimento de uma classificação rígida para caracterizar as diversas rochas sedimentares zeolíticas, vários trabalhos têm contribuído para a compreensão dos mecanismos que controlam esses jazimentos, iniciando-se com a tentativa de imputar às zeolitas a assinatura de fácies mineral e fácies metamórfica. As abordagens feitas a seguir têm caráter de generalidade e mostram a diversidade de condicionamentos e a complexidade de se tentar uma sistematização.

2.5.1 - Zeolitas como fácies metamórfica

As primeiras discussões sobre a possibilidade da caracterização de uma fácies zeolítica para representar as variadas assembléias de zeolitas e minerais associados, formados por processos deutéricos e hidrotermais, a baixas pressões e relativamente baixas temperaturas, devem-se a Eskola (apud Coombs et al., 1959)¹, que formulou um esquema de fácies metamórficas. Um esquema, baseado no de Eskola, e aproximadamente calibrado à luz de trabalho experimental mais recente, é apresentada na Figura 6.

A ocorrência de zeolitas em escala regional, associada a rochas de baixo grau metamórfico foi reconhecida por Coombs (apud Coombs et al., 1959)² em Taringatura

¹ ESKOLA, P. 1939. *Die Entstehung der Gestein*. In: BARTH, T.F.W.; CORRENS, C.W.; ESKOLA, P. Springer, Berlin.

² COOMBS, D.S. 1954. The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. *Trans. Roy. Soc. N. Z.* 82: 65-109.

(*Taringatura Hills, New Zealand Geosyncline*), na Nova Zelândia. Com base nessas observações, Fyfe et al. (apud Coombs et al., 1959)³ propuseram formalizar-se a definição de uma fácies metamórfica zeolítica para caracterizar assembléias de minerais (laumontita-albita-quartzo) desenvolvidos em escala regional a partir de rochas preexistentes.

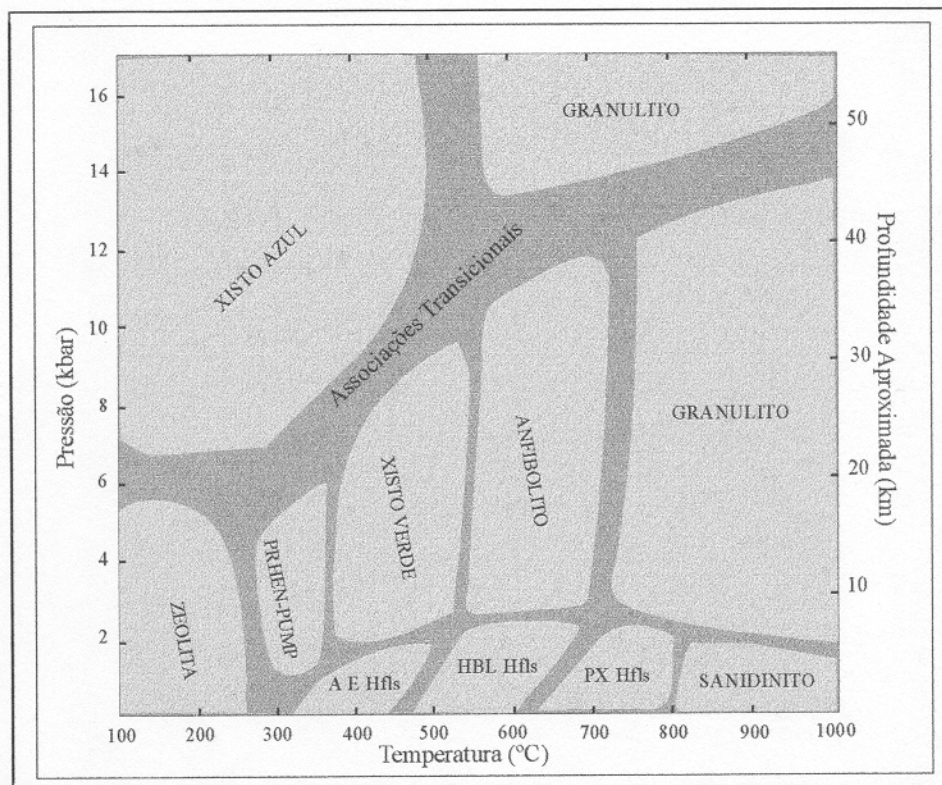


Figura 6 - Diagrama P-T mostrando os campos das várias fácies metamórficas. Abreviações: HfIs- hornfels; AE albita/epidoto; HBL- hornblenda; PX-piroxênio; PREH/-PUMP - prehnita/pumpelita. Baseado em Yardley (1989).

2.5.2 - Classificação de Coombs e colaboradores

Posteriormente, Coombs et al. (1959), reavaliando essas colocações e fundamentados em registros de campo e de laboratório, sugeriram que o conceito de fácies zeolítica fosse estendido para zonas de diagênese e de baixo metamorfismo, preenchendo a lacuna entre os limites da diagênese e do metamorfismo convencional. Consideraram, ainda, dentro dessa fácies, um escalonamento comportando estágios de baixo grau (heulandita + analcima + quartzo) e de alto grau (laumontita + albita + quartzo).

³ FYFE, W.S.; TURNER, F.J.; VERHOOGEN, J. 1958. *Metamorphic Reactions and Metamorphic Facies*.

2.5.3 - Classificação de Iijima e Utada

Iijima & Utada (1966), baseados em observações dos condicionamentos de ocorrências de zeolitas no Japão e em levantamento bibliográfico específico, delinearam uma distribuição zonal em rochas sedimentares submetidas a soterramento, que se mostrou de uma certa forma consistente em estudos posteriores (Iijima & Utada, 1971, 1972, apud Hay, 1981)⁴⁵, resumida na Tabela 4.

Tabela 4 - Distribuição de zeolitas em função da profundidade

Profundidade	Zeolitas	Associação litológica	Origem
0,2 - 1 km	analcima, chabazita natrolita, phillipsita	depósitos salinos	singenética / diagenética
1 - 3 km	clinoptilolita, mordenita, erion	tufos vulcânicos	diagenética
2 - 5 km	analcima, heulandita	tufos vulcânicos	diagenética
3 - 11 km	laumontita	tufos vulcânicos	diagenética

Baseado em Hay (1981)

Esse autores observaram que zeolitas, de origem singenética ou diagenética, quando formadas próximo à superfície, são fortemente vinculadas ao ambiente sedimentar específico, com a temperatura do topo da seqüência de rochas zeolíticas na faixa de 41– 49 °C. No caso de soterramento, por outro lado, cessa a influência do ambiente sedimentar, aumentando a influência da temperatura e pressão com aumento da profundidade, com temperaturas alcançando 120 – 124 °C na base da zona de analcima.

2.5.4 - Classificação de Boles e Coombs

Boles & Coombs (1977), estudando uma seção mais completa (10.400 m) que Coombs et al. (1959), adjacente ao distrito de Taringatura, corroboraram a visão de considerar a fácies zeolita como uma fácies mineral ligando a transição entre diagênese e metamorfismo, incluindo assembléias minerais produzidas por processos passíveis de serem considerados como diagenéticos, metamórficos e hidrotermais. Observaram, entretanto, que havia um recobrimento na distribuição mineralógica da seção, ou seja, que laumontita, heulandita e albita ocorriam em toda a seção estudada, e que analcima só ocorria até 7km abaixo da atual superfície (Figura 7). Embora laumontita possa formar-se a temperaturas da ordem de 200°C,

Geol. Soc. Amer. Memoir Nº 73.

⁴ IIJIMA, A. & UTADA, M. 1971. Present-day zeolitic diagenesis of the Neogene Geosynclinal deposits in the Niigata oil field, Japan. In: *Chemistry Series 101*. Molecular Sieves Zeolites-I. Am. Chem. Soc.. 342-349.

⁵ IIJIMA, A. & UTADA, M. 1972. A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japan. *Jap. J. geol. Geog.* 42: 61-84.

e até mesmo a 300°C, por isso mesmo consideradas de origem metamórfica, esses pesquisadores admitem que esse mineral pode também formar-se a temperaturas de apenas 50° a 100 °C. Consideraram, ainda, que o amplo recobrimento, em termos de minerais autigênicos, implicava a existência de outros fatores de controle (além de pressão e temperatura relacionadas ao soterramento), entre os quais o gradiente de pressão dos fluidos e sua composição, especialmente em sistemas hidrológicos abertos, onde esses fluidos são móveis. Outras variáveis envolveriam a composição da rocha encaixante, incluindo vidro vulcânico e outros minerais instáveis que poderiam favorecer soluções ricas em sílica; a cinética das reações; a permeabilidade; a P_{CO_2} e a relação $P_{fluido} \times P_{total}$.

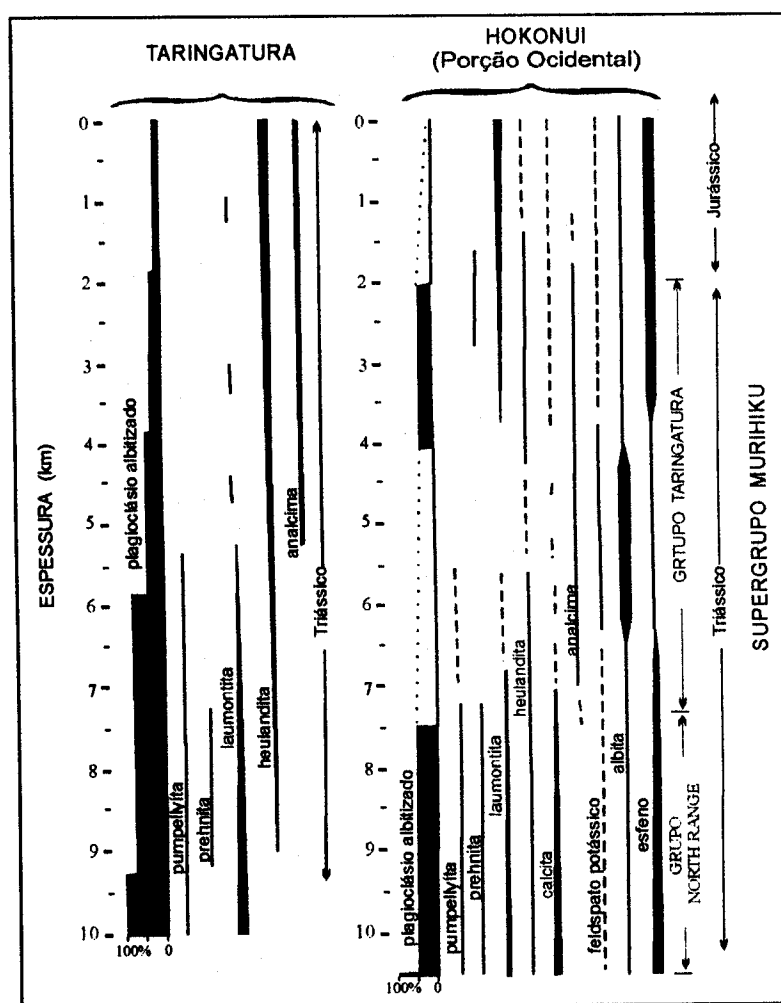


Figura 7 - Distribuição mineral comparativa entre Taringatura Hills (Coombs et al, 1959) e Hokonui Hills. A laumontita tem marcante presença tanto na base como no topo da sequência em Hokonui. Linhas tracejadas denotam ocorrência esporádica. Fontes: Boles & Coombs (1977); Boles (1981).

No que diz respeito à laumontita, foi observado que a ocorrência de cimento laumontítico da zona superior estava associada a arenito em que os clastos de plagioclásio estavam inalterados, ao contrário do cimento da seção basal, onde os feldspatos estavam completamente albitizados. Esse padrão da zona superior parece ser relativamente comum em outras partes do mundo em sedimentos que não foram metamorfisados nem submetidos a soterramento profundo, como exemplificado nos arenitos arcossianos, eocênicos, da área de Spanish Peaks, no Colorado – USA (Vine, apud Boles & Coombs, 1977)⁶ e no Annick Group, Terciário da bacia de Te Anau, na Nova Zelândia (Landis, apud Boles & Coombs, 1977)⁷.

2.5.5 - Classificação de Mikhaylov e colaboradores

Mikhaylov et al. (apud Gottardi & Obradovic, 1978)⁸ separam as ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares em quatro grupos:

1. *Concentrações diagenética-sedimentares*, normalmente formando zeolitas com alto conteúdo de sílica, como clinoptilolita e mordenita. Ocorrem em diferentes rochas sedimentares de idades cretácea e paleocênica. Clinoptilolita forma-se em ambiente marinho normal, geralmente enriquecido com sílica biogênica;
2. *Concentrações sedimentares tufáceas*, ou tufos zeolitizados, formados pela alteração de cinzas vulcânicas em bacias marinhas ou lacustres, com alto conteúdo de sílica. As zeolitas mais comuns são clinoptilolita, phillipsita, mordenita, erionita e chabazita;
3. *Concentrações epigenéticas* com laumontita, thomsonita, escolecita, entre outras, que ocorrem em arenitos soterrados a grandes profundidades. A laumontita forma o cimento ou substitui o plagioclásio;
4. *Concentrações em crostas de intemperismo*, em geral na porção inferior de zonas alteradas de rochas ígneas alcalinas; podem também ocorrer em pequenas quantidades em horizontes de bauxita.

⁶ VINE, J.D. 1969. Authigenic laumontite in arkosic rocks of Eocene age in the Spanish Peaks area, Las Anima County, Colorado. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 650-D*, p.D80-D83.

⁷ LANDIS, C.A. 1974. Stratigraphy, lithology, structure, and metamorphism of Permian, Triassic and Tertiary rocks between the Mararoa River and Mount Snowdown, Western Southland, New Zealand. *Royal Soc. New Zealand Jour.* 4: 229-251.

⁸ MIKHAYLOV, A.S.; KRINARI, A.I.; MASLOV, S.E. 1971. Zeolitic rocks of South Turkmeniia. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 199: 696-700

2.5.6 - Classificação de Kossowskaya

Kossowskaya (apud Gottardi & Obradovic, 1978)⁹, igualmente, classifica quatro possibilidades genéticas de zeolitas:

1. *Sedimentogênese*;
2. *Diagênese*;
3. *Epigênese—metamorfismo regional*;
4. *Transformações superimpostas*, associadas a campos de alta atividade termal.

Considera que a origem diagenética implica a existência de material piroclástico associado, uma vez que a formação de zeolitas é difícil sem a disponibilidade de aluminossilicatos reativos, abundantes naquelas rochas.

2.6.7 - Classificação de Hay

Hay (1981) classifica as ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares segundo as características dos ambientes geológicos (ou sistemas hidrológicos), incluindo: 1) *Lagos salgados alcalinos*; 2) *Solos salinos alcalinos*; 3) *Sedimentos pelágicos*; 4) *Sistemas hidrológicos abertos* e 5) *Zonas de alteração hidrotermal*; 6) *Depósitos de origem diagenética* (Burial Diagenetic / Burial-Metamorphic). Esse autor descreve ainda as zeolitas em rochas ígneas.

2.5.8 - Classificação de Sheppard

Sheppard (1983) admite a dificuldade de uma classificação dos diversos ambientes zeolíticos e oferece a seguinte proposta, baseada nos condicionamentos geológicos: (1) *hidrotermal*; (2) *metamorfismo por soterramento*, (3) *intemperismo*; (4) *sistema hidrológico aberto* e (5) *sistema hidrológico fechado*.

O tipo *hidrotermal* inclui as zeolitas associadas com depósitos metálicos e, especialmente, aquelas relacionadas a fontes termais, como no Yellowstone National Park. Os depósitos zeolíticos de zonas geotermiais comumente mostram zoneamento, em face à variação de temperatura. Em Wairakei e Onikobe, por exemplo, esse zoneamento é caracterizado por mordenita, laumontita e wairakita. Nas Montanhas Tanzawa, Seki et al.

⁹ KOSSOWSKAYA, A.G. 1973. Genetic association of sedimentary zeolites in the Soviet Union. *Adv. Chem. Ser.* 121: 200-208

(apud Boles, 1981)¹⁰ mostram uma distribuição zonada, mais ou menos concêntrica, em torno de um corpo intrusivo, evidenciando que o efeito térmico do metamorfismo de contato pode causar zeolitização (inclusive com laumontita e estilbita) a considerável distância do corpo intrusivo. Laumontita, nas zonas mais próximas da intrusão; estilbita, nas zonas mais externas da auréola intrusiva.

As rochas com zeolitas geradas por soterramento (*burial metamorphism*) igualmente mostram-se zonadas. A sucessão mineral revela um crescente grau de desidratação com a profundidade, sendo a temperatura e as variáveis químicas igualmente fatores importantes a considerar, conforme definido por Bole & Coombs (1977).

As zeolitas de *origem intempérica* constituem jazimentos de menor expressão volumétrica. Supõe-se que muitos depósitos desse tipo tenham passado despercebidos.

Os outros dois tipos de depósitos considerados na classificação de Sheppard são os mais importantes sob o ponto de vista prospectivo.

Nos depósitos associados aos *sistemas hidrológicos abertos*, conforme definido por Hay (1981) e Hay & Sheppard (1981), os minerais zeolíticos são gerados pela transformação de grandes massas de sedimentos tufáceos que se modificam pela hidrólise ou dissolução de material vítreo, sob ação de águas subterrâneas. São mais abundantes em sedimentos continentais, podendo ocorrer, entretanto, em ambientes marinhos rasos, próximos à fonte vulcânica do material piroclástico. Sendo consequência do fluxo hidrológico de águas meteóricas, as zonas de alteração zeolítica comumente transgridem as fronteiras estratigráficas, exibindo um zoneamento, mais ou menos vertical, de silicatos autigênicos, incluindo zeolitas e/ou argilominerais, como exemplificado na Figura 8.

Nos *sistemas hidrológicos fechados* (Figura 9), os minerais zeolíticos geralmente resultam da reação de vidro vulcânico com águas conatas aprisionadas durante a sedimentação em lagos alcalinos, salinos, ambientes deposicionais considerados excelentes para o desenvolvimento de zeolitas, especialmente analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita e phillipsita, conforme sintetizado por Surdam (1981).

¹⁰ SEKI, Y.; OKI, Y.; MATSUDA, T.; MIKAMI, K.; OKUMURA, K. 1969. Metamorphism in the Tansawa Mountains, central Japan.. *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* 61: 1-75.

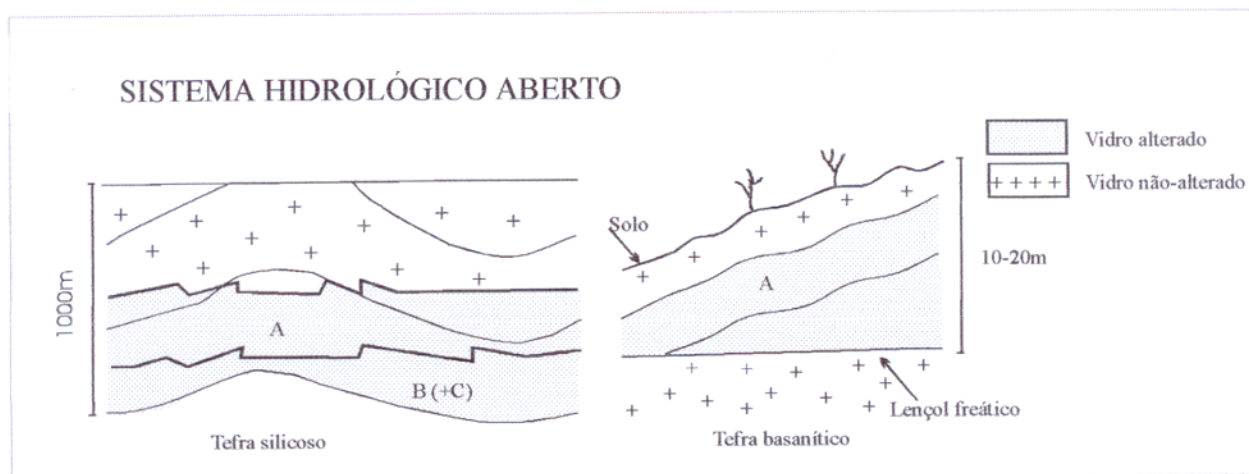


Figura 8 - Diagramas com exemplos de padrões de distribuição de zeólitas autigênicas e feldspato, em tufos de sistemas hidrológicos abertos. A Zona A é caracterizada por zeólitas (não-analcímicas) ricas em álcali; a Zona B, por analcima ou heulandita; e a Zona C por feldspato potássico. Observa-se o zoneamento vertical dos minerais autigênico, como provável efeito da mudança progressiva da composição da água meteórica, devido à reação com o material sólido percolado. Fonte: Hay (1981)

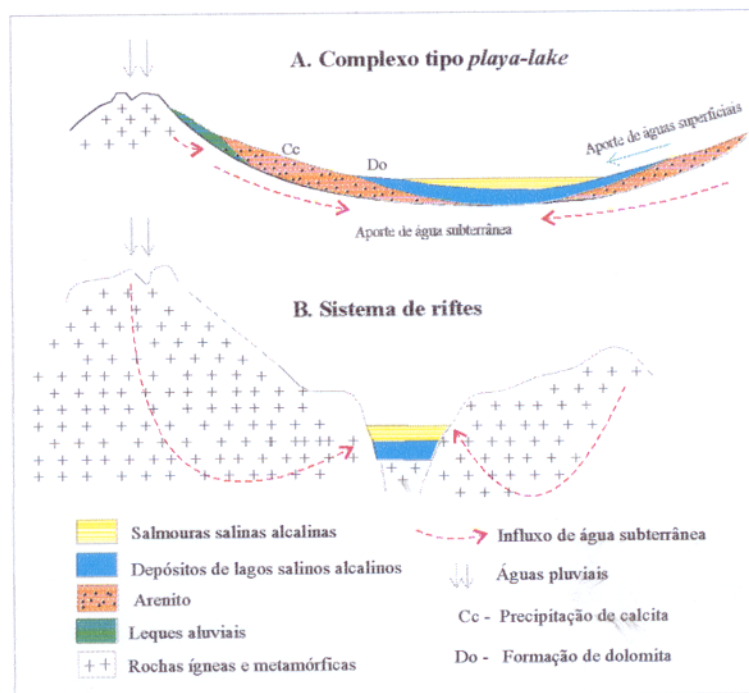


Figura 9 - Representações esquemáticas de sistemas hidrológicos fechados. Fonte: Surdam (1981)

2.5.9 - Classificação de Gottardi

Esse pesquisador, da Universidade de Modena (Itália), propôs uma classificação, abordando diversas possibilidades genéticas para as zeolitas naturais, distinguindo quatro mecanismos básico:

Diagênese (e metamorfismo de baixíssimo grau) – envolve os processo desenvolvidos a baixas temperatura ($<200^{\circ}\text{C}$). Distingue duas condições específicas:

- a) *diagênese acima do lençol freático*, engloba as ocorrências em solos, em sistemas hidrologicamente abertos, em sistemas hidrologicamente fechados e em geoautoclaves.
 - A *diagênese em solos* processa-se em regiões áridas a semi-áridas, onde a concentração de bicarbonato de sódio pode elevar-se, pela evaporação, e desencadear reações com argilominerais, para formar zeolitas, principalmente a analcima.
 - A *diagênese em sistemas hidrologicamente abertos* basicamente considera os conceitos de Hay (1981), Hay & Sheppard (1981) e Sheppard (1983). Decorre da infiltração lenta de água meteórica através de espessas camadas de tufos vulcânicos. Em geral, apenas uma ou duas zeolitas são formadas nesses sistemas hidrológicos.
 - A *diagênese em sistemas hidrologicamente fechados* processa-se em bacias fechadas, sem rios efluentes, em cujo centro forma-se um lago salino-alcálico, sendo típicas de áreas de deserto. Configura-se, em termos gerais, aos conceitos descritos por Surdam (1981), reportando-se ao zoneamento concêntrico de minerais autigênicos, envolvendo, da borda para o centro: rocha fresca ou parcialmente alterada (vidro vulcânico), argilominerais, analcima, feldspato alcalino, e, até mesmo, evaporitos, na parte central do lago.
 - A formação de zeolitas em *geoautoclaves* não pode ser considerada como diagenética, no *sensu strictu*, devido às elevadas temperaturas envolvidas nesse processo, da ordem de 200°C . Refere-se à zeolitização de depósitos de ignimbritos ou de *ash-flows*, em que a temperatura interna é maior que a dos tufos vulcânicos comuns.

- b) *diagênese abaixo do lençol freático*, englobando as ocorrências em sedimentos marinhos e a diagênese por soterramento, esta genericamente compartilhando os conceitos já descritos na classificações de Boles & Coombs (1977).

Gênese hidrotermal – englobando:

- a) *campos geotermiais*, tipificados pelos sedimentos zeolitizados do Yellowstone National Park;
- b) *depósitos de minérios hidrotermais*, como os depósitos de sulfetos em Andreasberg, Alemanha Ocidental, com cristais grandes e bem formados de harmotoma (phillipsita de bário) e estilbita;
- c) *formação hidrotermal tardia em pegmatitos*, bem caracterizada nos pegmatitos granodioríticos de Elba, que contêm as zeolitas mordenita, dachiardita, estilbita, epistilbita, heulandita e chabazita;
- d) *veios e geodos hidrotermais em rochas feldspáticas*, resultantes da reação da água com minerais de rochas como granitos, granodioritos, gnaisses, anfibolitos e rochas similares, não-vulcânicas, contendo feldspato granular. Um exemplo desse tipo de concentração é a ocorrência de chabazita e estilbita em veios do Granito Adamello (Itália).

Zeolitas em geodos e cavidades de basaltos. Analogamente às rochas não-vulcânicas, decorrem de um processo hidrotermal. Águas termais dissolvem componentes da massa vítrea, nas partes mais quentes do derrame basáltico, conduzindo à formação de zeolitas em zonas de menor temperatura. Destaca que a água pode ser considerada hidrotermal mesmo se $T < 100^{\circ}\text{C}$.

Gênese magmática. Este é um caso mais raro, mas admite-se que analcima possa cristalizar-se a partir de uma fusão de silicatos, numa estreita faixa de temperatura e pressão, como no complexo vulcânico de Colima (México), onde essa gênese foi confirmada por meio de estudos isotópicos de oxigênio.

2.5.10 - Classificação de Dyer

Dyer (1995) reafirma conceitos de Hay (1981), delineando, de forma reorganizada, os diversos mecanismos de zeolitização, que designou de “*routes*”, dentre os quais: o *mecanismo diagenético*: em solos, em sistemas hidrologicamente abertos, em sistemas hidrologicamente

fechados, em sedimentos marinhos, e em diagênese por soterramento; o *mecanismo hidrotermal*, e a *zeolitização em basalto*, entre outros mecanismos.

2.6 – ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS SOBRE A FORMAÇÃO DE ZEOLITAS

As pesquisas para produção de zeolitas sintéticas têm ajudado não apenas a oferta de material de grande aplicação industrial. Têm oferecido, também, muitas informações para o entendimento dos possíveis mecanismos de formação dos minerais correspondentes, em ambientes naturais.

A literatura sobre a síntese de zeolitas é muito extensa. Dentre os estudos sobre síntese e estabilidade de zeolitas, envolvendo laumontita e/ou estilbita, incluem-se os de Coombs et al. (1959), Koisumi & Roy (1960), Harada & Tomita (1967), Thompson (1970, 1971), Liou (1971a,b), Juan & Lo (1973), Zeng & Liou (1982), Cho et al. (1987), Wirsching & Höller (1989), Gottardi (1989) e Ghorbakar & Schafer (1998).

2.7.1 – Estudos de Coombs e colaboradores

Além da abordagem sobre as zeolitas como fácies mineral de ligação entre diagênese e metamorfismo, o trabalho de Coombs et al. (1959) contém importantes considerações sobre a estabilidade e síntese de zeolitas, incluindo uma avaliação sobre a importância relativa do conteúdo de sílica e de água, além de uma análise sobre variações de pH, correlacionando dados de campo com dados experimentais. Esses autores exemplificam agrupamentos de zeolitas segundo a saturação em sílica (Figura 10).

Com base em dados de entropia, Coombs et al. (1959) consideram que a ordem de estabilidade seria controlada pelo conteúdo de água e que, ante um mesmo conteúdo de água, as espécies mais estáveis, a uma dada temperatura, seriam aquelas com mais sílica. Esses autores concluem que apesar do conteúdo em sílica das zeolitas refletir a atividade da sílica no ambiente, esse efeito não sobrepuja o efeito da água. Quanto menor o conteúdo de água, [calculado em relação a $(Ca, Na_2)O \cdot Al_2O_3$], maior a estabilidade.

Da importância do papel da sílica decorre a do pH, um dos fatores que controla sua solubilidade. Coombs et al. (1959), em experimentos com sílica amorfa, observaram que uma diminuição no pH requeria elevação de temperatura para a formação de zeolitas (mordenita, num sistema albita-sílica-água). Esse efeito pode ser atribuído à influência da

concentração de hidrogênio sobre a atividade da sílica, uma vez que um aumento na alcalinidade acelera a formação de quartzo a partir de sílica amorfa.

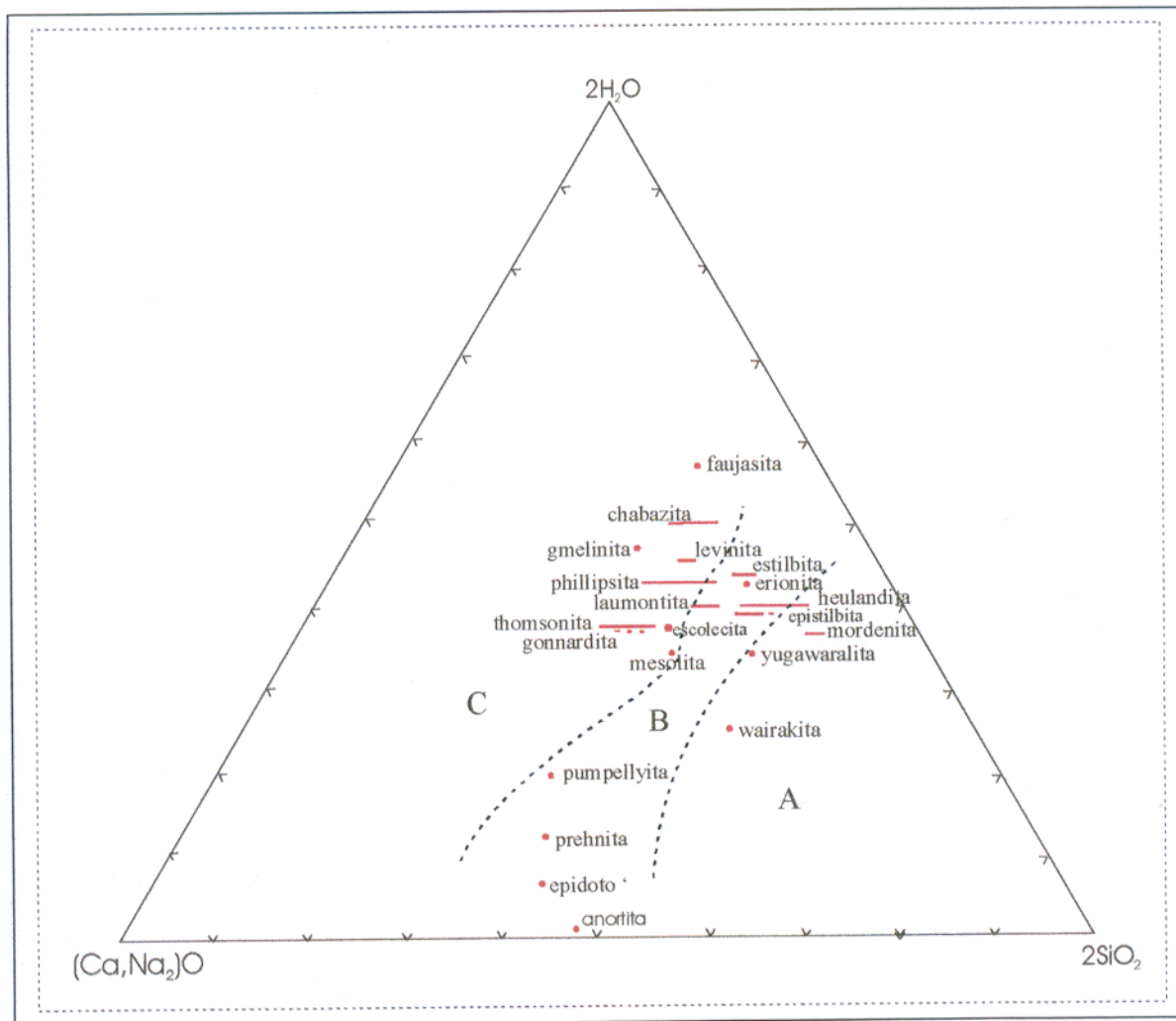
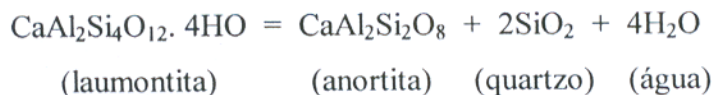


Figura 10 - Composição (proporções molares) de zeolitas ricas em Ca e de alguns outros silicatos. Para zeolitas e anortita, $(CaNa_2)O$ é numericamente igual a Al_2O_3 . A- campo de fases favorecidas com supersaturação de sílica; B- campo de fases que podem comumente coexistir com quartzo; C- campo de fases favorecidas por ambiente deficiente em sílica. Fonte: Coombs et al. (1959)

Estudando mecanismos de síntese em sistemas de composição plagioclásio-sílica-água, e com vidro de diversas composições, Coombs et al. (1959) verificaram que, sob mesmos níveis de pressão, conforme varia a relação Na:Ca, modificam-se as condições de equilíbrio, como mostrado na Figura 11.

2.7.3 – Estudos de Thompson

Thompson (1970) investigou a reação:



numa faixa de temperatura de 240° a 360°C, e com $P_{\text{H}_2\text{O}}$ variando de 1 a 6 kb. Essas investigações forneceram dados importantes sobre as condições de equilíbrio químico das reações que se processam na fácies zeolita, permitindo a comparação com dados de trabalhos anteriores desenvolvidos sob diferentes simulações de gradientes geotérmicos (10°C/km a 50°C/km), conforme Figura 12.

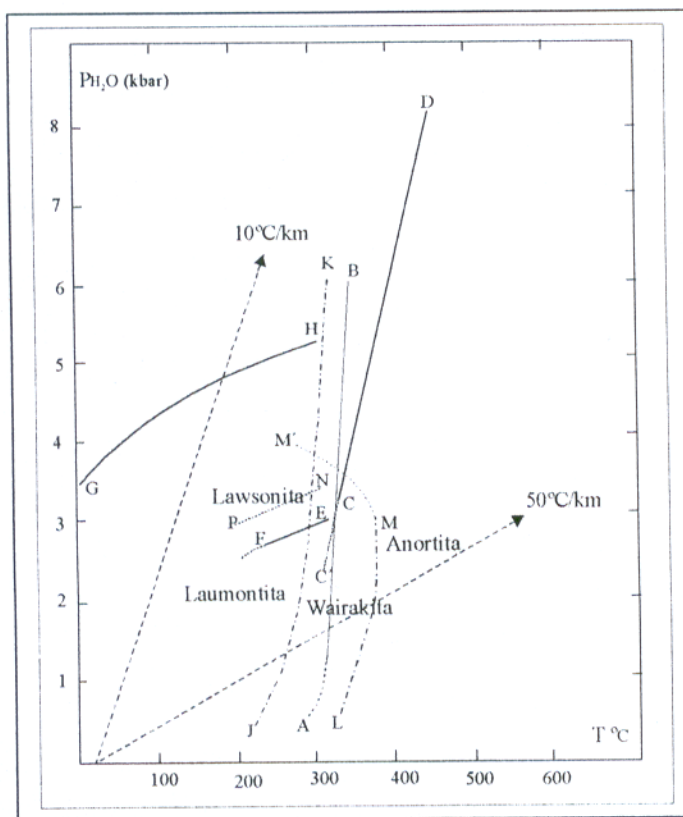


Figura 12 - Diagrama de equilíbrio P-T. Mostra gradientes geotérmicos superimpostos e os campos das assembléias minerais

- A-B laumontita = anortita + 2 quartzo + 4 H₂O (1)
- D-C lawsonita = anortita + 2 H₂O (2)
- E-F laumontita = lawsonita + 2 quartzo + 2 H₂O (1)
- G-H laumontita = lawsonita + 2 quartzo + 2 H₂O (3)
- J-K laumontita = wairakita + 2 H₂O (1)
- L-M wairakita = anortita + 2 quartzo + 2 H₂O (4)
- N-P laumontita = lawsonita + 2 quartzo + 2 H₂O (3)

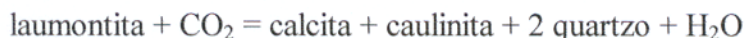
Fontes dos ensaios segundo Thompson (1970)

- (1) Thompson (1970)
- (2) CROWFORD, W.A. & FYFE, W.S. 1965. Lawsonite equilibria. *Am. Jour. Sci.* **263**:262.
- (3) LIOU, J.G. 1969. P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite [abs]. *Am Geophys. Union Trans.* **50**: 352.
- (4) LIOU, J.G. 1968. Zeolite stability in system CaO.Al₂O₃.2SiO₂-SiO₂-H₂O-CO₂ [abs]. *Geol. Soc. America Abs. Mexico City Mtg.* p.175

Thompson (1971) faz importantes observações sobre a associação zeolitas + calcita em rochas vulcânicas e em material de origem sedimentar, sob condições de baixo grau de metamorfismo (a) e hidrotermais (b), cujos princípios gerais podem ser expandidos para outros sistemas geológicos:

(a) materiais de derivação vulcânica ou sedimentar, com pouco conteúdo de carbonato, são passíveis de gerar uma assembléia mineral com zeolita-carbonato, se a pressão de CO_2 no fluido associado for baixa.

(b) em um sistema hidrotermal, uma fase fluida contendo H_2O , CO_2 e outros componentes formadores de zeolitas e calcita, admite-se que tanto calcita, como zeolita podem precipitar. Entretanto, para que ambas as fases possam precipitar a partir de um mesmo fluido é essencial que o carbonato precipite primeiro (condições univariantes de equilíbrio). Isso baixaria a pressão de CO_2 para valores de equilíbrio em que zeolitas pudessem formar-se. Se as zeolitas precipitassem primeiro seria de esperar que fossem, em seguida, convertidas a carbonatos + uma fase aluminosa, exemplificada por reação do tipo:



A propósito, Faure (1998) exemplifica a influência das razões álcalis: H^+ e da atividade da sílica em sistema envolvendo zeolitas, calcita e argilominerais, em temperaturas da ordem de 25°C . (Figura 13)

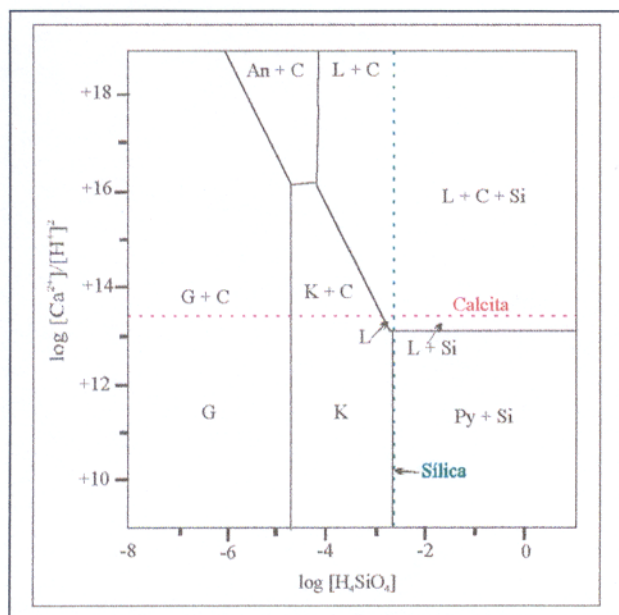


Figura 13 - Estabilidades relativas de alguns minerais na presença de água acidificada, a 25°C e a 1 atm de pressão. An - anortita; C - calcita; L - laumontita; Py - pirofilita; K - caulinita; Si - sílica amorfa; G - gibbsita. Observar os estreitos limites das condições de formação de fase pura de laumontita e laumontita + calcita, em termos dos limites de solubilidade da calcita e da sílica amorfa. As razões entre íons $\text{Ca}^{2+}:\text{H}^+$ exemplificam também a importância das razões álcalis: H^+ no processo de geração de argilominerais e zeolitas.

Baseado em: Faure (1998)

2.6.4 – Estudos de Liou

Liou (1971a) sintetiza laumontita pela primeira vez, em diversas condições de $P - T$, a partir da reação de equilíbrio: laumontita = wairakita + $2 \text{ H}_2\text{O}$. Ressalta-se, porém, que essa síntese foi obtida pela decomposição de wairakita, na presença de laumontita natural e H_2O (ou solução 0,25N de NaCl , como acelerador de reação). Não houve nucleação de laumontita.

Os resultados dessas experiências estão ilustrados na Figura 14 e mostram a influência da composição do fluido na delimitação dos parâmetros P-T de equilíbrio. Eles também estão em acordo com as conclusões de Liou (1971b) que estudou a reação estilbita = laumontita + 3 quartzo + 3 H₂O, vindo a reconhecer que a estilbita é a primeira zeolita de cálcio formada durante a diagênese progressiva (embora a heulandita seja mais comum). Liou (1971b) determinou a temperatura mínima para a formação de laumontita em torno de 150°C, sob condições de $P_{\text{fluido}} = P_{\text{total}} = 1000$ bárias (Figura 15). Adiantou, também, que no ambiente natural (fontes termais, por exemplo) a P_{fluido} é cerca de $1/3$ da P_{total} o que, juntamente com contaminantes como CO₂, NaCl e S, presentes em significativas quantidades na fase fluida, tendem a deslocar esses limites para temperaturas ainda menores, como confirmado posteriormente por Zeng & Liou (1982).

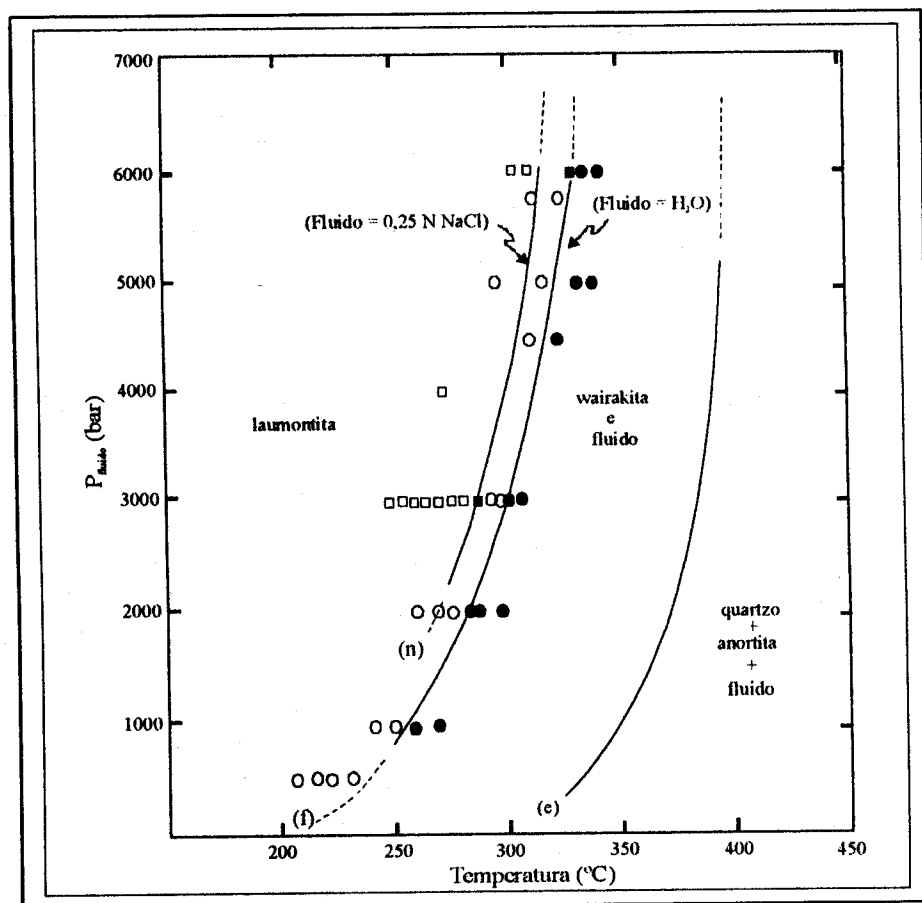


Figura 14 - Diagrama $P_{\text{fluido}} - T$ para a reação de equilíbrio laumontita = wairakita + fluido, na presença de uma solução aquosa de composição inicial 0,25N NaCl (n) e de H₂O pura (f). Quadrados cheios: crescimento de wairakita a partir de laumontita, em solução 0,25N NaCl; quadrados abertos: crescimento de laumontita às expensas de wairakita, em solução 0,25N NaCl. Círculos cheios: decomposição de laumontita para wairakita, em H₂O pura; círculos abertos: formação de laumontita, a partir de wairakita, em H₂O pura. Constata-se a influência da composição do fluido intersticial na definição de P e T. A curva de desidratação da wairakita (e) é também mostrada, para comparação. Fonte: Liou (1971a)

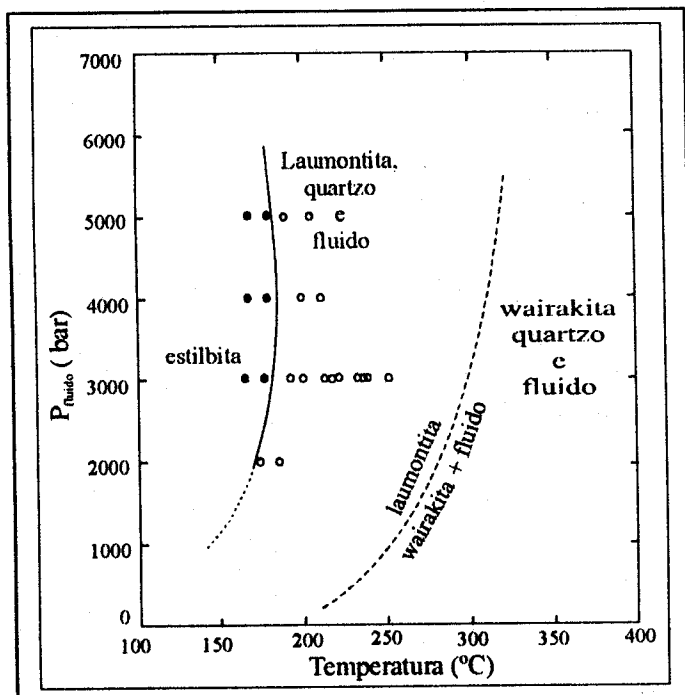


Figura 15 - Diagrama $P_{\text{fluido}} - T$ para a reação de equilíbrio estilbita = laumontita + 3 quartzos + H_2O . Círculos abertos: crescimento de laumontita e quartzos, a partir da estilbita; círculos cheios: crescimento de estilbita, a partir de laumontita, quartzos e fluido. Baseado em: Liou (1971b)

Confirma-se, também, princípio já consagrado nos estudos de petroquímica, de que as variações composicionais influem criticamente no equilíbrio dos minerais (Coombs et al., 1958; Ernst, 1971).

2.6.5 – Estudos de Juan e Lo

Harada & Tomita (1967) observaram a fácil conversão de estilbita em “wairakita” via tratamento hidrotermal de estilbita cálcica, a temperaturas de 200° a 400°C e P_{H_2O} de apenas 15 a 100 atm. Esses resultados foram questionados por Seki (apud Juan & Lo, 1973)¹¹ que demonstrou que parte do material sintetizado não era wairakita, mas analcima cálcica (atualmente admite-se que a wairakita forma uma solução sólida com a analcima, com os cátions Na, na analcima e Ca, na wairakita).

Juan & Lo (1973) investigaram esse problema e concluíram que a decomposição da estilbita em condições hidrotermais possibilitaria a formação de laumontita e de analcima-Ca, sendo esta metaestável. Admitem que a formação de estilbita a temperaturas baixas, da ordem de 64° - 73°C, como observado nas fontes termais de Boulder e Hunters, em Montana – USA (Coombs et al., 1959), pode ser atribuída à baixa pressão parcial da água como consequência da presença abundante de outros componentes fluidos.

¹¹ SEKI (1968) A fonte consultada não tem a referência deste trabalho.

2.7.6 – Estudos de Zeng e Liou

Zeng & Liou (1982) confirmaram a influência da relação $P_{\text{fluido}} / P_{\text{total}}$ demonstrando que o ponto invariante, no equilíbrio yugawaralita / laumontita / wairakita, desloca-se para menores temperaturas e menores pressões, conforme decresce aquela relação (Figura 16).

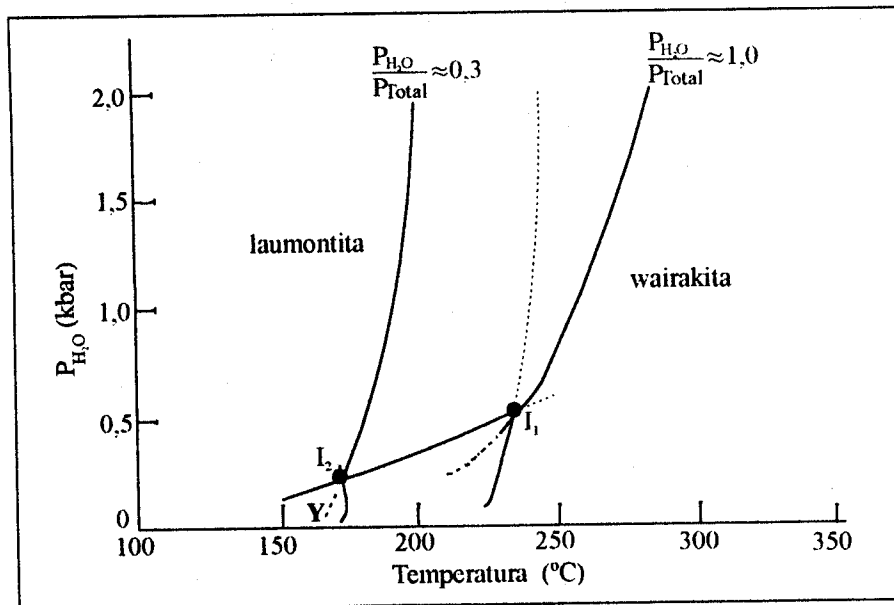


Figura 16 - Diagrama $P_{\text{fluido}} - T$ mostrando a relação de estabilidade entre yugawaralita (Y), laumontita e wairakita, na presença de excesso de quartzo e fluido com $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{total}} = 1,0$ e $0,3$. Reduzindo a razão $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{total}}$, há deslocamento do ponto de invariância (I_1) para menores faixas de pressão e de temperatura (I_2). Fonte: Zeng & Liou (1982)

Esses autores apresentam também as relações quimiográficas envolvendo laumontita, yugawaralita, wairakita, estilbita, e outras zeolitas cálcicas, além de quartzo (Figura 17), em que se observa a proximidade dos campos da laumontita e estilbita.

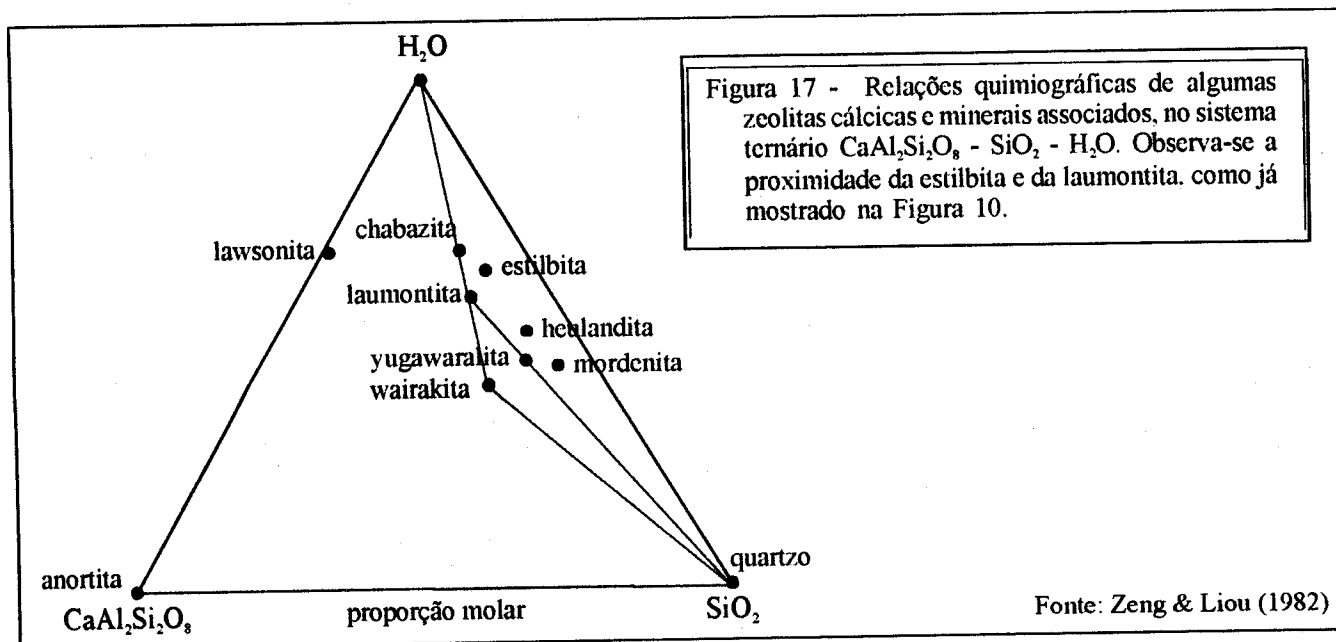


Figura 17 - Relações quimiográficas de algumas zeolitas cálcicas e minerais associados, no sistema ternário $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Observa-se a proximidade da estilbita e da laumontita, como já mostrado na Figura 10.

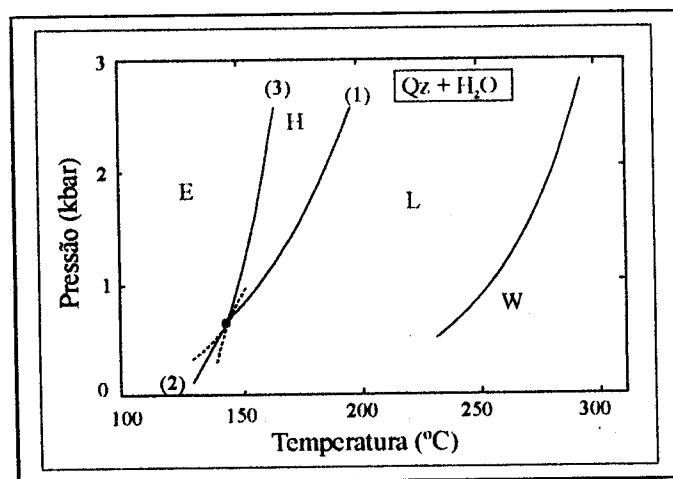
Fonte: Zeng & Liou (1982)

2.7.7 – Estudos de Cho e colaboradores

Cho et al. (1987), estudando as relações de estabilidade entre zeolitas cálcicas no sistema $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ (Figura 18), observaram que os campos da heulandita, laumontita e estilbita, juntamente com quartzo e H_2O , definem um ponto invariante do qual as seguintes reações irradiam-se:

- a) heulandita = laumontita + 3 quartzo + $2\text{H}_2\text{O}$
- b) estilbita = laumontita + 3 quartzo + $3\text{H}_2\text{O}$
- c) estilbita = heulandita + H_2O
- d) 3 heulandita = 2 estilbita + laumontita + 3 quartzo

Figura 18 - Possíveis relações de fase entre 3 reações de desidratação (1) a (3), governando as estabilidades de estilbita (E), heulandita (H) e laumontita (L), na presença de excesso de quartzo e H_2O . Note-se que a heulandita é estável apenas em pressões acima de 600 bar e temperaturas entre os campos da estilbita e da laumontita. A curva univariante para a reação laumontita = wairakita + $2\text{H}_2\text{O}$ (Liou, 1971a) é mostrada como referência. Wairakita (W). Fonte: Cho et al. (1987).



Constataram que a heulandita, situada entre os campos de estabilidade da estilbita e da laumontita, somente pode ocorrer a pressões e temperaturas maiores que as do ponto invariante (≈ 600 bar e 140°C), para $P_{\text{fluido}} = P_{\text{total}}$.

2.7.8 – Estudos de Wirsching e Höller (1989)

Esses pesquisadores desenvolveram estudos experimentais sobre as condições de formação de zeolitas. Os objetivos principais foram verificar: (1) como, e a que ponto, a formação de zeolitas seria controlada pelo tipo de material, pelo quimismo das soluções, pela temperatura, pelo tempo de reação e pela dinâmica hidrológica (sistemas fechados versus sistemas abertos); e (2), qual a influência do efeito de cada um desses fatores sobre os demais. Como matéria-prima, usaram vidro basáltico, vidro riolítico, nefelina e oligoclásio, complementadas por misturas de soluções químicas com NaOH , KOH , NaCl , CaCl_2 e H_2SO_4 ,

em variadas proporções e concentrações. As reações processaram-se em recipientes fechados, a temperaturas de 50°, 75°, 100°, 150°, 200° e 250°C, e períodos variando de 8 a 200 dias. Adotaram estratégias para simular um sistema hidrológico aberto, dentre as quais a periódica renovação das soluções.

Nesses experimentos foram sintetizadas diferentes zeolitas a partir de um mesmo tipo de material primário, bem como obteve-se uma mesma espécie de zeolita a partir de diferentes matérias-primas (Figura 19). Por exemplo: geraram chabazita, phillipsita e analcima, a partir de vidro basáltico, e chabazita, phillipsita, clinoptilolita, mordenita e analcima, além de feldspato alcalino e quartzo, a partir de vidro riolítico.

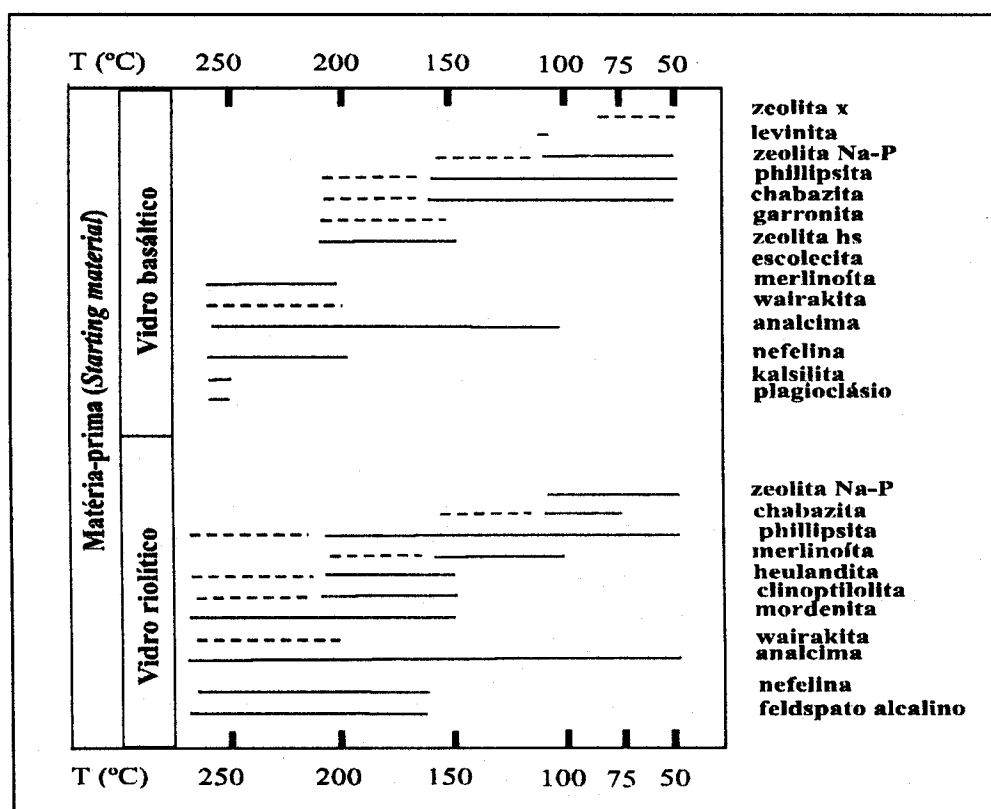


Figura 19 - Faixas de temperaturas de síntese em laboratório:
 — Faixa de T típica do mineral em questão
 Faixa de T produzindo o mineral sob condições especiais
 Fonte: Wirsching & Höller (1989)

Entre as principais conclusões obtidas nessa investigação, aqueles autores registram que:

- a) o pH da solução exerce forte controle sobre a razão Si/Al da zeolita formada;

- b) em um sistema aberto, a razão Si/Al é afetada sobremaneira pela remoção, ou adição, de Si (através das soluções percolantes);
- c) a transferência de massa, no sistema hidrológico aberto, é uma função do gradiente químico, da velocidade de percolação e do tempo de reação;
- d) o conteúdo de água zeolítica parece ser afetado tanto pela temperatura como pelo tempo de reação;
- e) em um sistema fechado, o material inicial, o pH, a temperatura e o tempo de reação são fatores de igual significância;
- f) em sistemas abertos, pH e temperatura têm tanta importância quanto nos sistemas fechados, enquanto o quimismo e o tempo de reação têm efeitos maiores. Nesses sistemas a influência do material inicial pode ser inteiramente eliminada, devido ao transporte de massa.

2.6.9 – Estudos de Gottardi

Gottardi (1989) faz uma abordagem bem compreensiva e dirigida à temática de síntese. Inclui em sua análise três tipos de ingredientes: produtos químicos, minerais silicatados e vidros naturais. Na síntese com produtos químicos os ingredientes típicos são SiO_2 (como sílica-gel ou silicato solúvel) + Al_2O_3 (como aluminato solúvel ou hidróxido de alumínio gel) + uma base forte + H_2O , com tratamento hidrotermal (80 a 350°C). A base forte pode ser inorgânica (metais alcalinos ou alcalino-terrosos), ou inorgânica (ex.: hidrato de tetrametilamônia). As zeolitas são sintetizadas sempre em meio alcalino (pH de 14 a 8,5). Podem ser formadas em pH mais baixos, porém demandando um tempo muito maior de processamento. O mecanismo de nucleação e crescimento de zeolitas é complexo. Além da razão Si/Al, esse pesquisador ressalta a importância dos fatores pH e temperatura, com o aumento do pH tendo o mesmo efeito que o aumento de temperatura.

2.7.10 – Estudos de Ghobarkar & Schäf

Finalmente, convém reportar a síntese de laumontita por Ghobarkar & Schäf (1998), numa ampla faixa de temperatura (de apenas 30° a 450°C), por meio do tratamento hidrotermal de vidros artificiais de composição $1\text{CaO} - 1\text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2$, à pressão de H_2O de 1kbar. Esses pesquisadores observaram uma mudança sistemática na forma dos cristais, em função da

temperatura, constatando que cristais prismáticos e longos, de laumontita, são formados a baixas temperaturas (30°C, 1kbar de pressão de H₂O, durante 6 semanas) e condições altamente saturadas.

2.7.11 – Síntese das considerações físico-químicas

Concluindo este item, pode-se afirmar que os estudos experimentais em laboratórios, visando à reprodução de condições naturais de formação de zeolitas têm fornecido importantes informações sobre os processos genéticos desses minerais. Entre as variáveis envolvidas nesses processos inclui-se: características físicas e químicas do material fonte (*source material*), composição química, concentração e pH das soluções, gradiente químico, temperatura e gradiente geotérmico, pressão litostática e pressão dos fluidos, e a dinâmica hidrológica do ambiente de geração. Acrescente-se a esses fatores, referências envolvendo variações de entropia e da energia livre de Gibbs (Ernst, 1971; Coombs et al., 1958; Thompson, 1971; Liou, 1971a; Juan & Lo, 1973). Entretanto, a complexidade das composições químicas das zeolitas, e suas sensibilidades a variações ambientais, dificultam determinar a energia livre padrão de formação (Faure, 1998).

Indiscutivelmente, a multiplicidade de variáveis envolvidas na formação e/ou transformação de zeolitas no ambiente natural, e a diversidade de combinações de como essas variáveis interagem, compõem um grande leque de alternativas a serem analisadas na definição dos processos genéticos. Bem apropriada para esse caso é a assertiva de Gottardi (1989) considerando que a síntese das zeolitas obedece a uma espécie de receita de bolo: *mudando-se os ingredientes e a forma de cozer, pode-se alterar o resultado final*. Raramente, entretanto, as observações de campo proporcionam evidências suficientes sobre a exata maneira de como essas variáveis controlam a formação de zeolitas ou sobre a extensão de seus efeitos.

2.8 – CARACTERÍSTICAS DA ESTILBITA E DA LAUMONTITA

Neste trabalho, por questão de objetividade, será apresentada uma síntese das características gerais apenas das zeolitas estilbita e laumontita, incluindo alguns dados históricos, cristalquímicos e de ocorrências, de acordo com as referências indicadas entre colchetes: [1]-Flanigen (1981), [2]-Gottardi & Galli (1985), [3]-Coombs et al. (1997), [4]-IZA

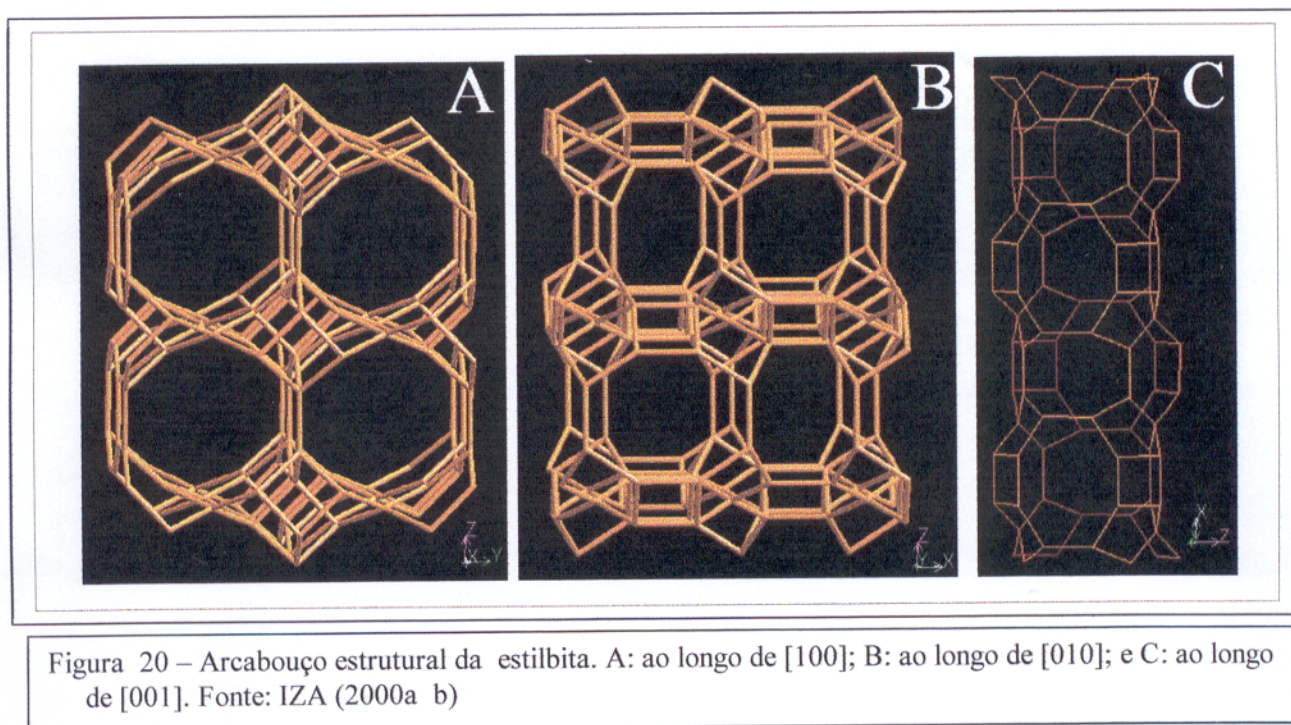
(2000), [5]-Slaughter (1970), [6]- Passaglia & Galli (1971), [7]- Breck (1974) e [8]- Tschernich (1992); [9]- Colella (1996).

2.7.1 - Estilbita

Essa zeolita compreende uma série formada pelas espécies estilbita-Ca e estilbita-Na. Até recentemente era considerada uma *série* comportando as variedades barrerita e stellerita, atualmente consideradas espécies individualizadas. Tschernich (1992), ainda mantém esse entendimento, com razoável argumentação, apesar de reconhecer que a IMA converge para nova concepção. A propósito, Passaglia & Galli (1978) constataam o caráter monoclinico da estilbita, e ortorrômbico da stellerita e da barrerita. Porém, além da simetria ortorrômbica da stellerita, esta distingue-se da estilbita pelo maior conteúdo em Si e baixo conteúdo em Na; a barrerita é o termo ortorrômbico rico em Na.

- Nomes anteriores (ou obsoletos): desmine, foresita.
- Origem do nome: provém da palavra grega $\sigma\tau\iota\lambda\beta\eta$, que significa espelho, em alusão ao seu lustre.
- Fórmula simplificada: $(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]. 28\text{H}_2\text{O}$ [3]
 $\text{Na}_{2,7}, \text{Ca}_{3,4}, \text{Mg}_{0,2}[\text{Al}_{9,9}\text{Si}_{26,1}\text{O}_{72,0}]. 24,5\text{H}_2\text{O}$ [5]
- T_{Si} (valores conhecidos da proporção do espaço tetraédrico ocupado por átomos de Si): 0,71 a 0,78 (3); 0,73 a 0,77 [8]
- Razão Si/Al: 2,70 a 3,50 [8]; 2,47 a 3,85 [7]
- Código da estrutura-tipo: STI [4]
- Simetria de grupo espacial : monoclinica, $C2/m$. Vezzalini et al. (1978) sustentam que a fase desidratada é presumivelmente ortorrômbica (provavelmente *Amma*).
- Parâmetros cristalográficos:
 - $a = 13,64 \text{ \AA}; b = 18,24 \text{ \AA}; c = 11,27 \text{ \AA}; \beta = 128,00^\circ$ [4]
 - $a = 13,69 \text{ \AA}; b = 18,25 \text{ \AA}; c = 11,31 \text{ \AA}; \beta = 128,2^\circ$ [5]
- Unidades de construção secundária: 8 e 10 anéis [5]

- Diagramas esquemáticos da estrutura da estilbita são mostrados na Figura 20



- Propriedades óticas: Biaxial (-), $\alpha = 1,484 - 1,500$; $\beta = 1,492 - 1,507$; $\gamma = 1,494 - 1,513$; birrefringência, $\delta = 0,01$; $2V_\alpha = 30-49^\circ$ [7].
- Outras propriedades físicas: [8]
 Cor: incolor, branca, amarela, marrom, salmão, vermelha, verde, azul e preta
 Densidade: 2,12 a 2,21 g/cm³
 Traço: branco
 Dureza: 3,5 a 4
- Hábitos: placoso, agregado de feixes [7]; agregados radiais [8]
- Ocorrência:

A estilbita é uma zeólita muito comum, mas cuja gênese comporta interpretações diferenciadas. A grande maioria das ocorrências é atribuída a processos hidrotermais, embora haja diversos registros em rochas sedimentares, como nos exemplos listados na Tabela 5.

Estilbita em zonas de metamorfismo de contato ocorre sempre na parte mais externa da auréola de alteração, como exemplificado nas Montanhas Tanzawa, em cujo zoneamento a laumontita ocupa a porção intermediária. Essa mesma seqüência, estilbita-laumontita, em ordem crescente de T, é referida por Gottardi & Galli (1985) em seqüências vulcanoclásticas

Tabela 5 - Estilbita em rochas sedimentares

Localidade	Idade	Litologia	Ambiente	Associação mineralógica	Referências
Aydag, Taz region, Azerbaidzhan	Cretáceo	tufo vulcânicos	marinho	1, 3, 11, 18	D
Tarimgatura, Nova Zelândia	Triássico	veios em arenitos tufaceos	marinho	11	C
Kurdjali District, Bulgária	Oligoceno	veios em conglomerados andesíticos	marinho	3, 11	D
Bor, Sérvia Oriental	Senoniano	piroclásticas (tufo e tuftos)	vulcano-sedimentar	6, 9, 11, 18, 19	D
Tanzawa Mountains, Japão		auréola de metamorfismo de contato. a estilbita predomina na porção mais externa		1, 2, 3, 11, 14, 17, 19	F
Border Conglomerate, Virgínia, USA	Triássico	incrustação em seixos carbonáticos		9	G
Boulder and Hunter, Montana		fontes termais (onde T = 64-73°C)	hot springs		C, H

Associação mineral: 1-analcima; 2-mordenita; 3-heulandita; 4-quartzo; 5-albita; 6-clorita; 7-epidoto; 8-celadonita; 9-calcita; 10-dolomita; 11-laumontita;

12-pirita; 13-pumpellyita; 14-esmectita; 15-feldspato potássico; 16-prehnita; 17 – clinoptilolita; 18-plagioclásio; 19 - outros

Referências: A – Coombs et al. (1959); B – Iijima & Utada (1966); C – Boles & Coombs (1977); D – Gottardi & Obradovic' (1978);

E – Gottardi & Galli (1985); F – Boles (1981); G- Bloomer (1937); H- Liou (1971b)

na Bulgária e em basaltos na Islândia. Esses pesquisadores confessam desconhecer estilbita gerada em condições de superfície, ou próximas a ela.

Por outro lado, Liou (1971), conforme já referido no item 2.6.4, afirma que a estilbita é a primeira zeolita a se formar durante a diagênese progressiva.

Relatos de ocorrências naturais e dados obtidos em laboratório têm constatado a comum associação entre a estilbita e a laumontita.

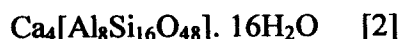
2.7.2 - Laumontita

- Nomes anteriores e/ou obsoletos: lomonita; laumonita, sloanita, caporcianita e schneiderita.

Leonhardita é antiga designação da laumontita parcialmente desidratada. [2,3]

- Origem do nome: homenagem a Gillet de Laumont, que coletou material procedente das minas de chumbo de Huelgoët, Britânia. [2]

- Fórmula simplificada: $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [3,4]



- T_{Si} (valores conhecidos da proporção do espaço tetraédrico ocupado por átomos de Si): 0,49 a 0,51 [3]; 0,636 a 0,695 [8]

- Razão Si/Al: 1,86 a 2,00 [8]; $\approx 2,00$ [2]; 1,75 a 2,28 [7]

- Código da estrutura-tipo: LAU [4]

- Diagramas esquemáticos do arcabouço estrutural são apresentados na Figura 21

- Simetria: monoclinico, $C2/m$ [2,3]

- Parâmetros cristalográficos (de alguns exemplares):

$$a = 14,845 \text{ \AA}; b = 13,167 \text{ \AA}; c = 7,541 \text{ \AA}; \beta = 110^\circ 20' (110,34^\circ) \quad [3]$$

$$a = 15,04 \text{ \AA}; b = 13,17 \text{ \AA}; c = 7,71 \text{ \AA}; \beta = 113^\circ 12' \quad [2]$$

$$a = 14,90 \text{ \AA}; b = 13,17 \text{ \AA}; c = 7,50 \text{ \AA}; \beta = 111^\circ 30' \quad [1]$$

- Outras propriedades físicas: [8]

Cor: incolor a rosada, quando hidratada. Pode ser ainda amarela, se desidratada

Densidade: 2,20 a 2,41 g/cm³

Traço: branco

Dureza: 3 a 4

- Unidades de construção secundária: 4, 6, 8, 10 anéis [4]

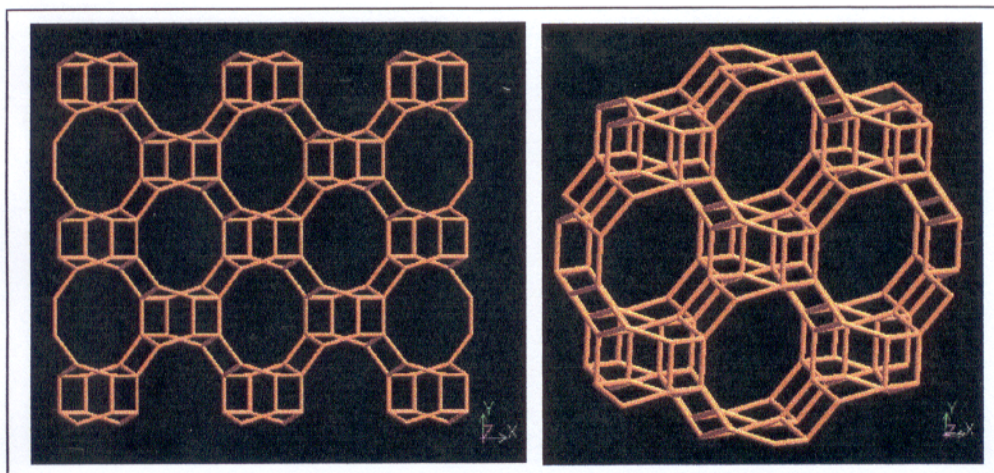


Figura 21 - Arcabouço estrutural esquemático da laumontita. Visadas ao longo de [001].
Fonte: IZA (2000c)

- Propriedades óticas: Biaxial (-), $\alpha = 1,502 - 1,514$; $\beta = 1,512 - 1,522$; $\gamma = 1,514 - 1,525$; birrefringência, $\delta = 0,01$; $2V_{\alpha} = 26-27^{\circ}$ [7]
- Hábitos mais comuns: prismáticos, fibrosos [7]; prismáticos e placosos [2]
- Capacidade de troca catiônica: 4,25 meq/g [9]
- A laumontita tem capacidade de adsorver moléculas de NH_3 se desidratada a 200°C [1]
- Ocorrências

Há registros da ocorrência de laumontita em ambientes de intemperismo, de diagênese, de metamorfismo e hidrotermal, além de sedimentar. Gottardi & Galli (1985) sustentam que, sob o ponto de vista genético, pela diversidade de condicionamentos, a laumontita é impar entre as zeolitas. A Tabela 6 relaciona uma série de exemplos de laumontita em ambiente sedimentar.

Além das referências associadas à estilbita, como abordado anteriormente, convém mencionar a grande amplitude de condições de T-P observadas em Taringatura (ver item 2.5.4). Uma grande corrente de pesquisadores associa a formação diagênética de laumontita a processos de albitização dos plagioclásios, em condições de soterramento profundo (Vavra, 1989; Noh & Boles, 1993; Helmold & van de Kamp, 1985). McCulloh et al. (1981) mencionam temperaturas de formação de apenas 43°C e Tschernich (1992) refere-se a laumontitas como cimento em arenitos formados sob condições de superfície.

Tabela 6 - Laumontita em rochas sedimentares

Localidade	Idade	Litologia	Ambiente	Associação mineral	Referências
Taringatura, Nova Zelândia	Triássico	tufo e grauvas vulcânicas	marinho	1,3,4,5,8,11,13	A, B, C
Kaihikuan, Otago, Nova Zelândia	Triássico	tufo, grauvas e arenitos	marinho	3,4,5,14	A
New Haven, Connecticut, USA	-	arcósios	fluvial	4,5,15	A, B
East Gippsland, Victoria, Austrália	Jurássico	substituição de madeira fóssil			A, B
East Gippsland, Victoria, Austrália	Jurássico	arcósio			A
Formação Semi. Yamagata/Japão	Mioceno	tufo andesítico, conglomerado	parálico	4,5,6,7	B
Yoshioka, Hokkaido, Japão	Mioceno	arenito tufaceo	marinho	4,5,6	B
Tejon Field, Califórnia, USA	Mioceno	arenito feldspático soterrado 3.000m	marinho		G
Anchor Bay, Califórnia, USA	Cretáceo	arenito			B
Sangary district Lena delt, USSR	Cretáceo	arenito	parálico	6,9,12	B, E
Northern Caucasus, USSR	Jurássico	arenito c/ cimento dolo/limonítico		1, 10, 20	B, E
Izee, Oregon, USA	Jurássico	tufo e arenitos tufaceos soterrados	parálico	3,4,5,6,8,9,13,15,16,18	B, F
Aldrich Mountains, Oregon, USA	Juro-Triás	tufo ácido. / bás, arenos soterrados	marinho	3,4,5,6,8,9,13,16	B, F
Tuva, USSR	Devoniano	conglomerados, arenitos	marinhos	1,2,3	B, E
Tamworth-Nundle, Austrália	Devoniano	arenito tufaceo	marinho	4,5,6,7,9	B
Zagansky Range, USSR	Paleoceno	conglomerado	marinho	6	B
Fargo, Georgia, USA	Pré-camb.	tufo riolítico	continental	4,6,7,8	B
Verhovansk Range, USSR		arenito			B
Ikurtsk Basin, USSR		arenito	cont./parál.	6,12	B
Serpont, Ardennes, Bélgica	Devoniano	arenito, siltito (incipiente metamorf.)		4,9, 20	B, D
Hokonui Hills, Nova Zelândia	Juro-Triás.	arenitos, siltos vulcanogénicos	marinho	1,3,4,5,6,8,9,12,13,14,15,16, 20	C, F
Distrito de Catlins, Nova Zelândia	Jurássico	arenitos andesíticos			C
Taveyanne Formation, Suíça	Eoceno	grauvas basálticas; orogen. alpina		3, 13, 16	D, E
Pla de Aveillans, E-Pirienus, França	Quaternário	veios em areias graníticas; clima frio	glacial	14	D, E
Huntly, Aberdeenshire, Great Britain	Quaternário	saprolito de hornblenda-xisto	supergénico	16, 18	D
Montes Apeninos, Itália	Eoceno	alteração de tufo básicos		5, 13	D
Malka River, North Caucasus, USSR	Jurássico	sedimentos vermelhos, não-vulcânicos		1, 10, 17	D
Montenegro, Iugoslávia	Triássico	tufo básicos a intermediários		1, 17	D
Knin and Sinj, Sarajevo, Croácia	Triássico	tufo, tufitos, chert, calcário	vulc/sedim.	1, 4, 8,9,17, 18	D
Tjentiste, Bósnia	Triássico	tufo, tufitos, chert, calcário	vulc/sedim.	4, 8,9,14, 17,18	D
Bor, Sérvia Oriental	Senoniano	piroclásticas andesíticas	vulc/sedim.	6,9,11,18,20	D
Sundsvall, Suécia		argilas vermiculíticas glaciais	intemperismo	19	E
Blairmore Group, Canadá	Cretáceo	cimento em arenitos	continental	3	E
Coastal Ranges, Califórnia	Mioceno	arenitos tufaceos (soterramento)			E
Tanzawa Mountains, Japão		auréola de metamorfismo de contato		1, 2, 3,11,14,17,19, 20	F

Continuação da Tabela 6

Localidade	Idade	Litologia	Ambiente	Associação mineral	Referências
British Columbia, Karmutsen Group	Triássico	tufo soterrados	marinho	5, 14, 19	F
British Columbia, Nanaimo Group	Cretáceo	arenitos (soterrados)	marinho	3, 9, 5, 18, 20	F
British Columbia, Sustut Group	Cret./ Eoceno	arenitos vulcanogên. e não-vulcanog.	continental	3, 4, 5	F
Great Valley, Califórnia, USA		arenitos vulcânicos soterrados		5, 9, 18	F
Briones Sandstone, Califórnia, USA	Terciário	arenito, soterramento (<1km)		11, 18	F
Olympic Peninsula, Washington, USA	Eo / Mioceno	cimento/veios em arenito soterrado		9	H

Associação mineral: 1-analcima; 2-mordenita; 3-heulandita; 4-quartzo; 5-albita; 6-clorita; 7-epidoto; 8-celadonita; 9-calcita; 10-dolomita; 11-estilbita; 12-pirita; 13-pumpellyita; 14-esmectita; 15-feldspato potássico; 16-prehnita; 17-clinoptilolita; 18-plagioclásio; 19-wairakita; 20-outros

Refer: A – Coombs et al. (1959); B – Iijima & Utada (1966); C – Boles & Coombs (1977); D – Gottardi & Obradovic' (1978);

E – Gottardi & Galli (1985); F – Boles (1981); G – Kaley & Hanson (1955); H – Stewart (1974).

2.8 - ZEOLITAS EM ROCHAS SEDIMENTARES NO BRASIL

Rezende & Angélica (1997) desenvolveram essa temática, concentrando a abordagem em mineralizações conhecidas que revelam potencialidade de exploração econômica, bem como naquelas cujos condicionamentos geológicos pudessem servir como guias de prospecção regional. Três ocorrências destacam-se no cenário nacional:

- Zeolitas na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO)
- Analcima na Formação Adamantina - Bacia do Paraná (SP)
- Heulandita na Formação Botucatu - Bacia do Paraná (MS)

Além dessas, menciona-se as ocorrências na Formação Uberaba, também na bacia do Paraná e as ocorrências na Formação Macau, Bacia Potiguar (Figura 22). O estudo dessas mineralizações desperta a atenção para a potencialidade de alguns outros domínios geológicos, a nível de Brasil.

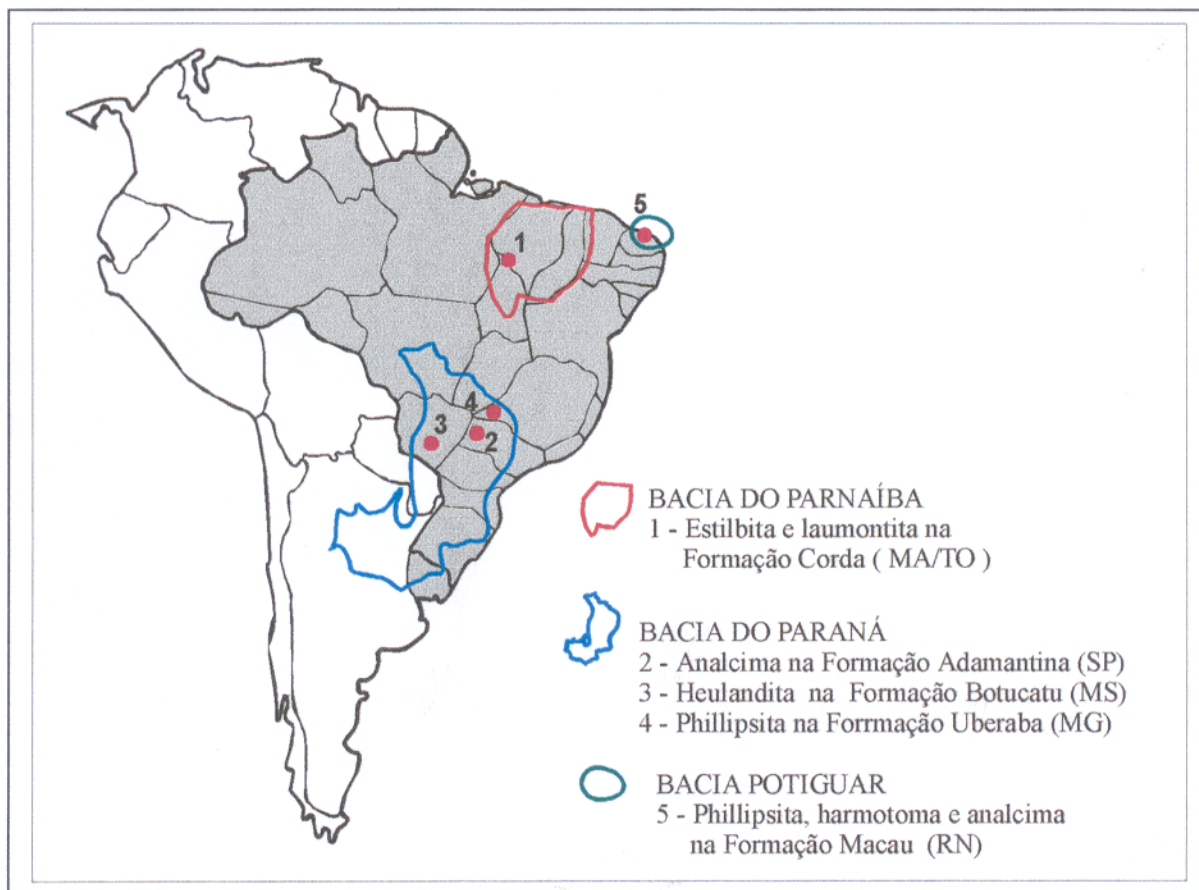


Figura 22 - Principais ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares no Brasil

Inúmeras citações de zeolitas ocorrendo como acessórios em diferentes domínios sedimentares brasileiros escapam à abordagem neste trabalho, da mesma forma que as ocorrências em vesículas de rochas vulcânicas. Os basaltos amigdaloidais da Formação Serra Geral, no Brasil meridional, por exemplo, contêm abundantes zeolitas, descritas por Franco (1952, 1953) e Murata et al. (1987), entre outros. Detalhes sobre as lavas fonolíticas, com analcima, associadas ao grupo Bauru, na bacia do Paraná, podem ser obtidos em Coimbra et al. (1981).

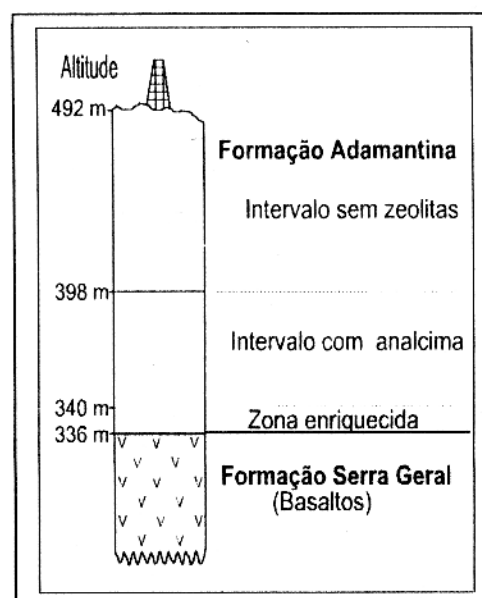
2.8.1 - Zeolitas na Formação Corda

As zeolitas da Formação Corda são o objeto de estudo desta tese.

2.8.2 - Analcima na Formação Adamantina

Os dados gerais sobre essa ocorrência são descritos por Brandt Neto et al. (1987). A analcima foi identificada e caracterizada pela primeira vez na Formação Adamantina do Grupo Bauru, em amostras provenientes de sondagem efetuada junto da lagoa de decantação da Prefeitura Municipal de Macedônia, cidade localizada 20 quilômetros a nordeste de Fernandópolis, na região noroeste do Estado de São Paulo. A sondagem em pauta apresenta em sua boca, cota correspondente a 492 metros. Atravessou 156 metros da Formação Adamantina, e atingiu os basaltos subjacentes, pertencentes à Formação Serra Geral, em cota correspondente a 336 metros (Figura 23).

Figura 23 - Analcima na Formação Adamantina, Bacia do Paraná. Coluna simplificada em Macedônia (SP).



A difração de raios-X permitiu identificar-se o mineral como sendo um silicato hidratado de cálcio e/ou sódio e alumínio, correspondente a wairakita (termos mais cálcicos) ou analcima (termos mais sódicos), porém as posições e intensidades das reflexões, mostradas nos difratogramas, levam a sugerir a predominância de analcima, não se descartando a possibilidade da ocorrência de wairakita, tendo em vista tratar-se de série isomórfica.

A Formação Adamantina é constituída de arenitos, siltitos e argilitos. Os arenitos são finos a muito finos, dotados de teores de argila, apresentando coloração entre creme e tons avermelhados, via de regra com cimentação carbonática. Os siltitos e argilitos apresentam cores semelhantes e cimentação pelo mesmo material.

A microscopia eletrônica de varredura constatou a presença de analcima, localizada no cimento, associada a argilominerais esmectíticos. Constitui-se de cristais idiomórficos com dimensões entre 1 e 5 μm , encontrando-se isolados ou agrupados, dotados de faces, arestas e vértices bem conservados, ocupando espaços intergranulares do arcabouço, associado à matriz argilosa.

Em relação à origem, diversas hipóteses foram levantadas por Brandt Neto et al. (1987):

1. Fonte detrítica a partir de sedimentos de Bacia do Paraná
- 2 - Fonte detrítica a partir da Formação Serra Geral
- 3 - Fonte detrítica a partir de rochas alcalinas
- 4 - Origem a partir de autigênese sem hidrotermalismo
- 5 - Origem a partir de processos hidrotermais

Esses autores concluem por admitir uma certa vinculação magmática, na qual a analcima seria oriunda de soluções hidrotermais, vindo a crescer nos espaços disponíveis entre os grãos do arcabouço.

A ocorrência de analcima de Macedônia, por si só, não desperta interesse econômico, tanto pelo baixo conteúdo zeolítico, como pela profundidade em que se encontra. Observa-se, entretanto, algumas similaridades entre os condicionamentos geológicos dessa ocorrência e as da Formação Corda, na Bacia do Parnaíba, entre as quais sua origem autigênica, como fase intersticial da porção basal de sedimentos recobrimdo lavas basálticas.

A Formação Adamantina é, sem dúvida, um alvo importante em termos de mineralização zeolítica.

2.8.3 - Heulandita na Formação Botucatu

Deve-se a Farjallat & Suguio (1966) a referência sobre zeolitização em arenitos da Formação Botucatu. A exposição estudada por esses autores localiza-se na rodovia que liga as cidades de Sidrolândia e Nioaque (MS), a 24 Km desta última, próximo à serra de Maracaju.

O arenito mineralizado constitui uma das últimas intercalações nos basaltos. Esses arenitos são referidos como intratrapianos, por ter sua deposição ocorrida à intermitência de espasmos vulcânicos que deram origem às lavas basálticas da Formação Serra Geral, dispondo-se intercalados a essas (Figura 24).

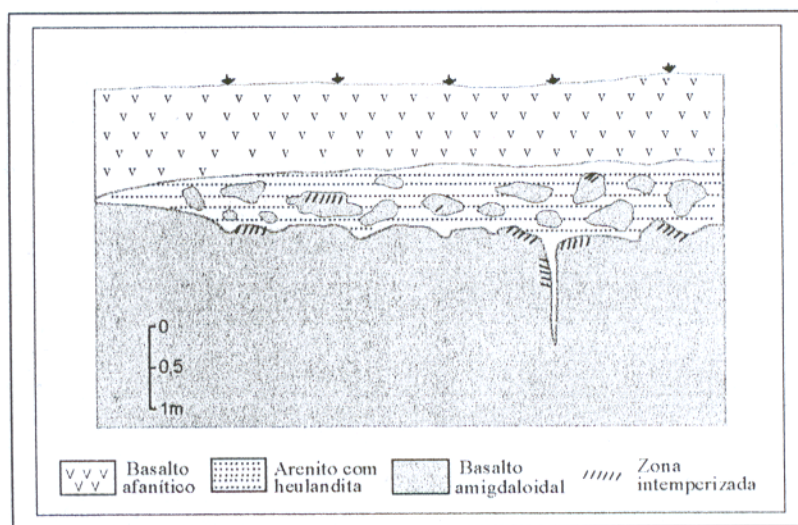


Figura 24 - Condicionamento esquemático da ocorrência de heulandita em arenitos intercalares. Nioaque (MS), Bacia do Paraná. (Lente de 30m x 0,70m). Fonte: Farjallat & Suguio (1966)

As vesículas no basalto amigdaloidal são preenchidas por quartzo, heulandita e estilbita, além de, algumas vezes, também, por arenito. O arenito apresenta um cimento quartzoso secundado por heulandita, que chega a constituir um componente importante na cimentação. As soluções zeolitizantes seriam de origem hidrotermal, penecontemporâneas ao derrame do basalto superior. No seu percurso descendente teriam precipitado a heulandita no arenito, em fase posterior à silicificação.

Essa ocorrência, por si só, não apresenta interesse econômico. Entretanto, revela um mecanismo mineralizante possível de ser reproduzido nos incontáveis corpos de arenitos intercalares existentes nas bacias do Paraná e Parnaíba.

2.8.4 - Phillipsita na Formação Uberaba

Ferreira Júnior (1996) e Ferreira Júnior & Gomes (1999) registram duas formas de ocorrência de zeolitas na Formação Uberaba:

- como produto de alteração de material vulcânico detrítico; e
- na forma de cimento, preenchendo o espaço intergranular da rocha

Consideram que essa fase mineral, possivelmente a phillipsita, é de grande importância na caracterização deposicional e diagenética da Formação Uberaba, pois possibilita afirmar, com relativa margem de segurança, a existência de uma fonte de material vulcânico contemporâneo à deposição da unidade. As zeolitas seriam formadas nos primeiros estágios da eodiagênese, num processo favorecido pela instabilidade termodinâmica do material vulcânico.

Salienta-se a relação de lateralidade estratigráfica entre as formações Uberaba e Adamantina.

2.8.5 - Zeolitas na Formação Macau

Gomes & Fernandes (1995) descrevem phillipsita, harmotoma, wellsita¹² e analcima, tanto preenchendo vesícula como ocupando espaços intersticiais nos hialoclastitos da Formação Macau, na Bacia Potiguar (RN), em subsuperfície. Esses hialoclastitos são rochas constituídas por fragmentos de olivina basaltos vítreos, formados a partir da interação entre lavas de composição básica e a água do mar. A presença de material terrígeno e aloquímico da granulação areia, além de fragmentos bioclásticos de macroforaminíferos planctônicos, sugere que esse processo ocorreu em águas rasas. Seis fases diagenéticas foram identificadas, refletindo a seguinte evolução paragenética: piritização, palagonitização, autigênese de esmectitas, autigênese de zeolitas, autigênese de carbonato e dissolução de carbonato.

2.8.6 - Outras áreas potenciais no Brasil

Rezende & Angélica (1996) referem-se a diversos alvos potencialmente prospectáveis em termos de zeolitas, no Brasil (Tabela 7). Ressaltam que:

¹² Harmotoma forma uma série continua com phillipsita-Ca. Wellsita é um termo atualmente desconsiderado pela *International Mineralogical Association*. Era usado para designar variedades de zeolitas com teores de Ba entre os da phillipsita e os da harmotoma (Coombs et al, 1997).

a. Embora as zeolitas ocorram também em ambiências sedimentares sem qualquer vínculo com episódios vulcânicos/vulcanoclásticos, é nestes que despertam maior interesse;

b. A relativa instabilidade das zeolitas, via de regra, não favorece a subsistência de mineralizações mais antigas que o Neopaleozóico. Isso, porém, não deve descartar, de todo, investigações em áreas um pouco mais antigas, como as bacias de Camaquã, Itajaí e Jaibaras, entre outras.

Tabela 7 - Áreas favoráveis a conter acumulações de zeolitas no Brasil

Unidade	Idade	Localização	Litologias de interesse
Ilha de Trindade	Terciário/ Quaternário	Ilha Oceânica	Lavas e piroclásticas alcalinas
Ilha de Fernando de Noronha	Terciário	Ilha Oceânica	Lavas, tufo e piroclásticas alcalinas
Formação Boa Vista	Terciário	PB	Basaltos, cineritos e bentonitas
Bacia do Paraná: Fm.. Bauru	Cretáceo	MG, PR	Arenitos, tufo (?), argilas (alteritos)
Fm. Serra Geral	Cretáceo	PR, MS, SP, SC, RS, GO, MG	Lavas vítreas; sedimentos intercalares
Fm. Caiuá	Cretáceo	PR, MS, SP	Arenitos róseos, arroxeados a vermelhos, origem eólica e fluvial
Fm. Uberaba	Cretáceo / Terciário	MG	Arenitos tufáceos
Bacia do São Francisco: Fm. Mata da Corda	Cretáceo	MG	Vulcanitos, vulcanoclásticas e rochas sedimentares associadas
Fm. Urucuia	Cretáceo	MG, BA	Arenitos flúvio-eólicos contemporâneos ao vulcanismo Mata da Corda
Bacia do Takutu	Jurássico / Cretáceo	RR	Vulcânicas e sedimentos sobrepostos
Grupo Pernambuco: Fm. Ipojuca	Cretáceo	PE	Vulcânicas e vulcanoclásticas
Fm. Cabo	Terciário	PE	Conglomerados com fragmentos de vulcânicas

3 - GEOLOGIA REGIONAL

3.1 - GENERALIDADES

A Bacia do Parnaíba é um tipo crustal intracratônico (cráton gondwânico) localizado no nordeste do Brasil, e que ocupa uma área da ordem de 600.000 km². Comporta uma coluna sedimentar de mais de 3.500m de espessura, subdivida em seqüências deposicionais separadas por discordâncias regionais e correlacionáveis a eventos orogênicos de caráter global (Figuras 25 e 26).

A Figura 27 é um esboço das características genéricas das seqüências sedimentares que compõem aquela bacia, baseado na proposta de de Soares et al. (1974), com adaptações face aos novos dados publicados posteriormente, a exemplo de Lima & Leite (1978), Caputo (1984), Góes et al. (1994) e Rezende (1998a).

Convém destacar também a proposta defendida por Góes (1995) e Góes & Coimbra (1996), que desmembra esse conjunto sedimentar em segmentos mais específicos, designando-os *Bacia do Parnaíba*, *Bacia das Alpercatas*, *Bacia do Grajaú* e *Bacia do Espigão Mestre*, conforme mostrado na Figura 28.

3.2 - SÍNTESE DA EVOLUÇÃO NO PALEOZÓICO

A história pré e eopaleozóica da Bacia do Parnaíba é caracterizada por uma fase rifte, de transição para sinéclise, representada pelas formações Riachão e Mirador, identificadas apenas em subsuperfície. É provável que domínios sedimentares aflorantes na região do Gurupi (NE do Pará / NW do Maranhão), como a Formação Piriá, sejam equivalentes a essas unidades.

Do Ordoviciano até o Carbonífero Inferior (Mississípiano) registram-se dois grandes ciclos transgressivo-regressivos, representados pelos grupos Serra Grande e Canindé, e separados por uma discordância associada à Orogenia Caledoniana. Nesse intervalo registram-se depósitos continentais, transicionais e uma marcante presença marinha (sedimentação talassocrática), com predominância de clima temperado e episódios glaciais.

Ainda no Carbonífero a bacia foi submetida a um processo erosivo, associado à Orogenia Eo-Herciniana, que provoca uma radical mudança na evolução bacinal. Ao final desse período, no Pensilvaniano, estabeleceu-se um sistema eminentemente continental

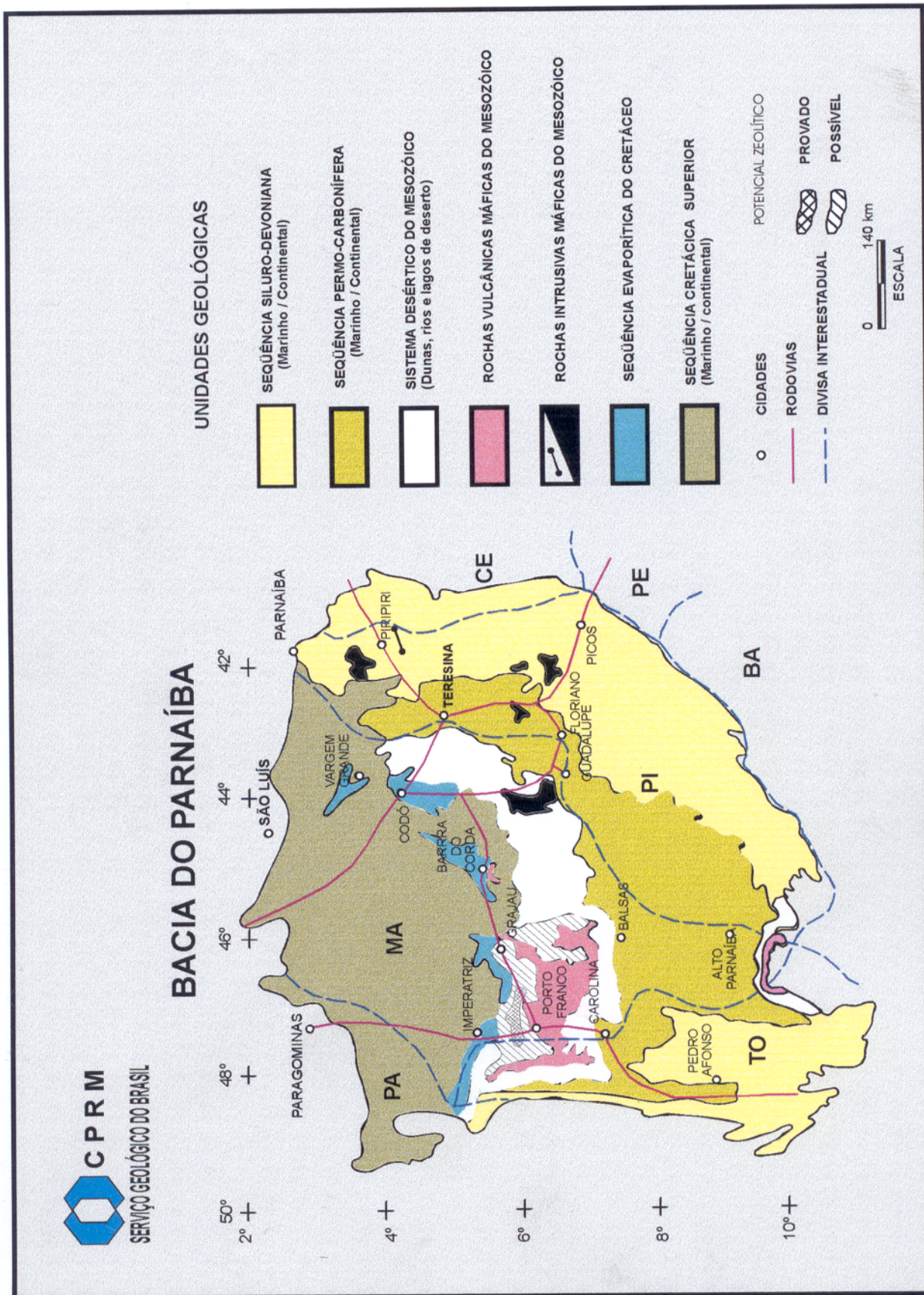


Figura 25 - Síntese geológica da Bacia do Parnaíba, com indicação das áreas potenciais para zeolitas.

Fase tectônica	Idade	Evolução	Registro estratigráfico	Seqüência	Características	
Reestabilização	Cenozóico			Zeta	Depósitos residuais, aluviões	Predomina sedimentação geoclástica
	K	Rifte / Sinéclise	Itapeuru Codó Gruajau Corda	Epsilon	Sucedeu o evento magmático. As formações Corda (proximal), Gruajau e Codó (distal) compõem um sistema deposicional, com influência marinha na Fm. Codó, que apresenta analogias com unidades das bacias costeiras (Fm. Santana, no Araripe).	
Reativação			Fm. Mosquito		Vulcânicas e intrusivas básicas. Não considerada como seqüência.	Predomina sedimentação geoclástica
	Tr - J	Rifte Soerguimento	Pastos Bons Sambaíba	Delta A	Sedimentos flúvio-lacustres, na porção centro/leste, em riftes interiores que precederam a desagregação de Gondwana. Sedimentação eólica no centro-oeste. A fase já está vinculada à ruptura do Gondwana.	
	Cs - Tr	Sinéclise	Motuca Pedra de Fogo Piauí	Delta	Clima de aridez crescente. Sedimentação cada vez mais continental. Limitada ação marinha, com precipitação nos carbonatos e evaporitos.	
Estabilidade	D - Ci	Sinéclise	Poti Longá Cabeças Pimenteiras Itaim Grupo Canindé	Gama	OROGENIA EO-HERCINIANA (*) Pronunciada subsidência, com pulsações. Duas principais fases transgressivas. Sedimentação clástica, com marcante presença fluvial na base, reflexo do soerguimento acentuado ao final do ciclo anterior.	Predomina sedimentação talassocrática
	O - S	Sinéclise	Jaicós Tanguá Ipu Grupo Grande	Beta	OROGENIA CALEDONIANA (*) Início da fase de sinéclise. Pulsações na subsidência, com acentuada transgressão no Venlockiano.	
Transição	C - O	Rifte	Mirador Riachão (?)	Alfa	Deposição fluvial, aluvial e lacustre, em estruturas tardi ou pós-tectônicas como riftes <i>pull apart</i> , antifossas (?), intrafossas (?).	
OROGENIA NEOPROTEROZOICA (colagem brasileira)						

Figura 27 - Esboço diagnóstico das seqüências sedimentares da Bacia do Parnaíba (Rezende, 2000).
Adaptado de Soares et al. (1974)

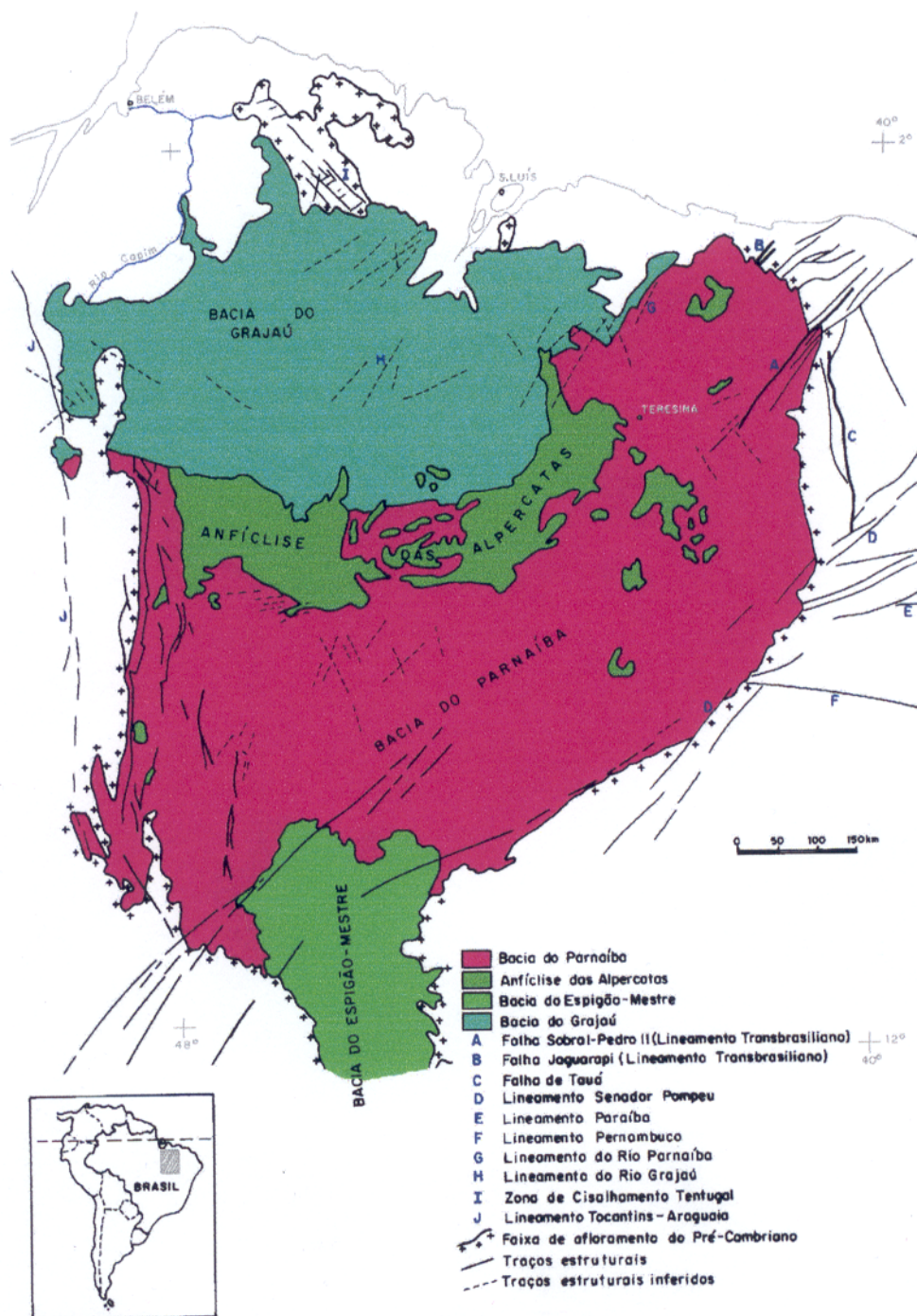


Figura 28- Unidades geotectônicas da Província Sedimentar do Meio-Norte.
(Góes, 1995; Góes & Coimbra, 1996)

(sedimentação geocrática), em condições de aridez progressiva que se estendeu pelo Mesozóico.

3.3 - EVOLUÇÃO NO MESOZÓICO

Uma boa visualização do contexto geológico do Mesozóico é necessária para análise e entendimento da mineralização de zeolitas, pelo que será desenvolvida uma análise um tanto mais detalhada da evolução da bacia nesse intervalo de tempo.

O empilhamento estratigráfico consagrado, como mostrado na Figura 26, considera a seguinte evolução: *depósitos eólicos, da Formação Sambaíba (Triássico) → hiato → vulcanismo basáltico, da Formação Mosquito / sistema flúvio-lacustre-desértico, com pelitos da Formação Pastos Bons e arenitos da Formação Corda (Jurássico) → hiato → vulcanismo basáltico, da Formação Sardinha / Formação Codó / Formação Grajaú e Formação Itapecuru (Cretáceo)*. Porém, segundo Rezende (1997, 1998a), esse relacionamento é fruto de inferências geológicas para acomodar situações não bem compreendidas em estudos anteriores. Baseado em relações de campo, correlações com poços de petróleo e dados geocronológicos de basaltos e diabásios, esse autor propôs um reordenamento da seção mesozóica, considerando apenas um grande evento magmático, pulsante, e dissociando a Formação Corda, que ocorre na porção oeste da bacia, do contexto associado ao Sistema Pastos Bons, na porção centro-leste. Essa concepção está esquematizada na Figura 29. Entre a Formação Sambaíba e o Sistema Pastos Bons pode haver uma relação de lateralidade.

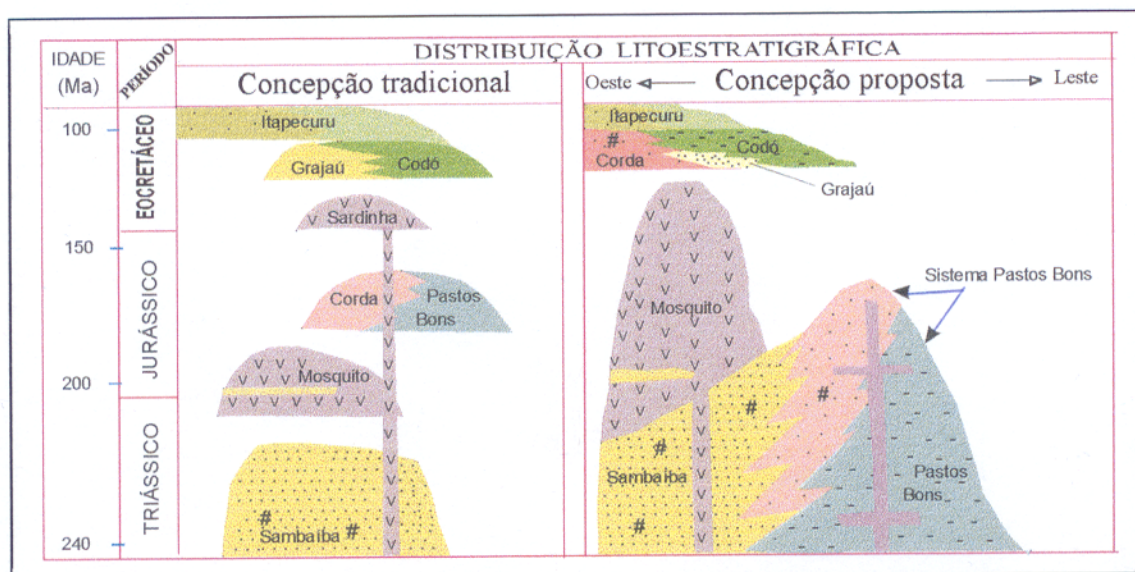


Figura 29 – Reordenamento estratigráfico do Mesozóico na Bacia do Parnaíba proposto por Rezende (1998a).

3.3.1 - Formação Sambaíba

A passagem do Paleozóico para o Mesozóico foi marcada por uma crescente aridez e intensa desertificação, que culminou com a deposição de extensos campos de dunas eólicas na porção centro-oeste da bacia, referidos como Formação Sambaíba (Figura 30), a qual recobre de forma gradativa a Formação Motuca. A Formação Sambaíba é considerada de idade triássica (Aguiar, 1971; Lima & Leite, 1978) com base exclusivamente nas suas relações estratigráficas, especialmente por estar truncada por derrames basálticos (Figura 31).

3.3.2 - Grupo Mearim

Considera-se como tal, o conjunto, referido no ordenamento estratigráfico clássico da bacia (Góes et al, 1994), que é integrado pelas formações Corda e Pastos Bons. Essa concepção, entretanto, comporta um grande equívoco, ao considerar como Formação Corda tanto os depósitos eólicos, fluviais e lacustres, suprabasálticos (Figura 32), expostos na porção oeste da bacia (Barra do Corda; Fortaleza dos Nogueiras; rodovia BR-010, no trecho Porto Franco - Imperatriz), como os depósitos fluviais e eólicos que se associam à Formação Pastos Bons, na parte central e centro-leste da mesma (Colinas, Pastos Bons, Elesbão Veloso, Floriano), onde se dispõem, às vezes, em faixas descontínuas.

A designação Corda deve-se a Lisboa (1914), e refere-se aos arenitos que constituem um grande número de pequenas elevações, avermelhadas, de topos tabulares, que ocorrem na região do alto rio Mearim e de seu distributário, o rio Corda.

Mesner & Wooldridge (apud Aguiar, 1971)¹³ referem-se à Formação Pastos Bons como de idade triássica superior. Datações paleontológicas posteriores convergem para caracterizar a idade jurássica dessa unidade e do segmento atribuído à Formação Corda na região central e centro-leste da bacia (Lima & Leite, 1978). Com efeito, esse segmento está afetado por intrusões de diabásio (Figura 33), o que confirma sua idade pré-cretácica. Entretanto, a carência de registros fossilíferos na porção oeste impossibilitou uma correlação mais direta entre as áreas oeste e centro-leste, fazendo com que essa correlação se assentasse em outro equívoco: considerar a existência de dois eventos vulcânicos, um no

¹³ MESNER, J.C. & WOOLDRIDGE, L.C.P. 1962. *Maranhão basin study revision*. Rel. Petrobrás, Renor-DIREX 50G.



Figura 30 - Arenitos eólicos da Formação Sambaíba. As feições erosivas dotam a paisagem de belo aspecto cênico.



Figura 31 - Arenito Sambaíba afetado por basalto próximo à zona de extravasamento (Rodovia Tocantinópolis - Estreito).



Figura 32 - Arenito da Formação Corda, recobrindo derrame basáltico. Fortaleza dos Nogueiras (MA)

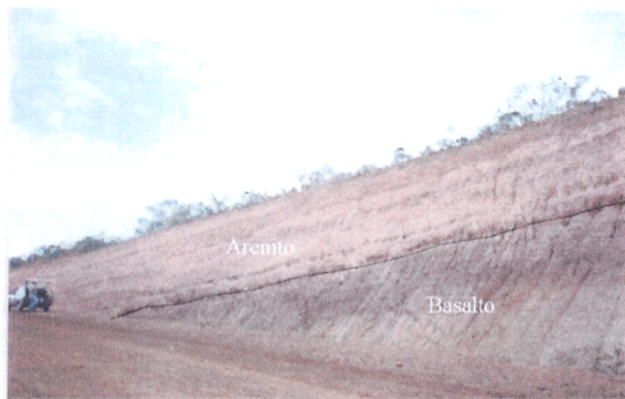
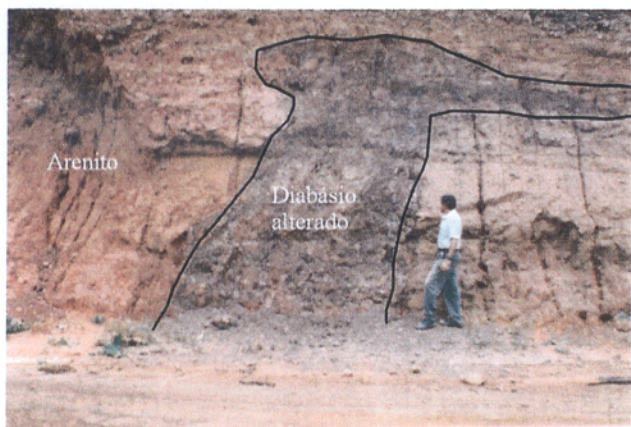


Figura 33 - Apófise de diabásio em arenito do Sistema Pastos Bons, na região central da Bacia do Parnaíba, próximo a Mirador (MA). Essa porção da bacia corresponde à Bacia das Alpercatas, de Góes (1995).



Triássico (Formação Mosquito) e outro no Cretáceo Inferior (Formação Sardinha). Datações geocronológicas em mais de 50 amostras de basaltos e diabásios da bacia revelam que as pulsações ígneas distribuíram-se ao longo de todo o intervalo aproximado entre 215 e 114 Ma., conforme abordado na descrição desse magmatismo, mais adiante.

Com base nesses dados, e sustentado em relações de campo, correlações de poços perfurados na prospecção de petróleo e no conteúdo mineralógico diferenciado, Rezende (1998b) sugeriu o desmembramento da Formação Corda em dois conjuntos, e designou-os, informalmente, de Corda I e Corda II, respectivamente para as porções oeste e centro-leste. Embora, nesse trabalho, Rezende tenha sugerido a manutenção do termo Corda para o segmento da porção oeste, esse autor reconhece que há necessidade de observações complementares para uma definição mais precisa do que deve ser considerado como Formação Corda.

A seqüência fluvial e eólica (referida como Formação Corda) associada à Formação Pastos Bons compõe, com esta, o que Góes (1995) e Góes & Coimbra (1998) caracterizaram como Bacia das Alpercatas.

3.3.3 - Magmatismo basáltico

Do Triássico Superior ao Cretáceo Inferior, a Bacia do Parnaíba foi afetada por um prolongado magmatismo toleítico, fruto de um provável efeito colateral da desagregação do Continente Gondwana (Rezende, 1971). Esse magmatismo está basicamente representado por derrames basálticos, concentrados na porção oeste da bacia, e por diques e soleiras de diabásio, na parte centro-leste.. É reconhecido no empilhamento clássico da bacia principalmente pelas designações Formação Mosquito (fase mais antiga) e Formação Sardinha (Aguiar, 1971; Lima & Leite, 1978; Góes et al., 1993), ou como Formação Orozimbo (Nunes et al., 1973), que agrupa intrusivas e vulcânicas.

Face à vinculação existente entre essas rochas e as zeolitas objeto desta tese, é imperioso um certo grau de detalhamento na abordagem dessa temática, especialmente quanto à composição e idade dos basaltos.

3.3.3.1 - Mineralogia e composição química

Os basaltos são cinza escuros a marrom-avermelhados, raramente esverdeados, quase sempre maciços, afaníticos, com textura variando de subofítica a intersertal. Podem conter amígdalas, às vezes centimétricas, que estão em geral preenchidas por calcedônia, zeolitas, ou calcita (Figura 34). Compõem-se, essencialmente, por ripas de plagioclásio, principalmente labradorita e/ou andesina cálcica, que envolvem de forma parcial os grãos de piroxênio, principalmente a augita, e em parte estão envolvidos por eles. Esses minerais variam de anédricos a subédricos, e quase sempre estão associados com opacos. Como minerais acessórios ocorrem carbonatos, pigeonita, titanita vermelha, dentre outros (Lima & Leite, 1978).

Na porção oriental da bacia essas rochas básicas têm características hipabissais (diques e soleiras), e apresentam uma granulação mais grossa, com augita, plagioclásio, óxidos de Fe-Ti e, às vezes, pigeonita, em grãos de 1 a 3 mm (Fodor et al. 1990).

Próximo a Fortaleza dos Nogueiras, um saprolito derivado dessas rochas vulcânicas exibe interessante aspecto fitado (Figura 35). A propósito, é comum a ocorrência de espessos pacotes de saprolitos derivados dos basaltos, nos quais, apesar da intensa caulinição, a textura da rocha primária ainda está preservada, fazendo sobressair pontuações esbranquiçadas (produtos de alterações das amígdalas zeolíticas), numa massa avermelhada.

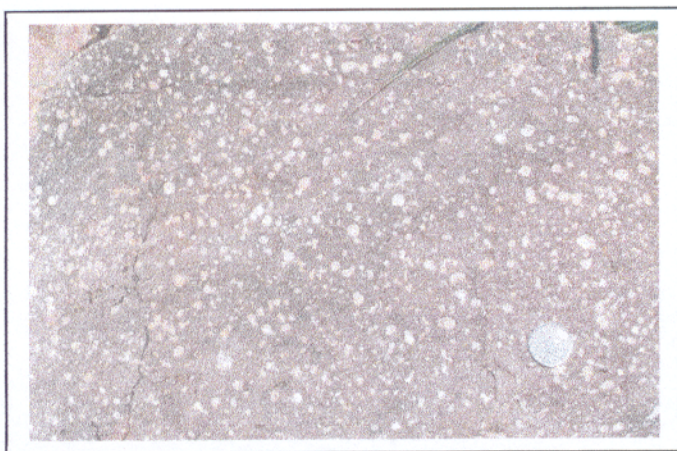


Figura 34 – Basalto com amígdalas preenchidas por calcedônia, calcita e zeolitas. Rodovia Porto Franco-Grajaú.



Figura 35 – Aspecto fitado de basalto intemperizado. Rodovia Balsas – Fortaleza dos Nogueiras (MA).

Quanto ao quimismo, a Tabela 8 resume dados sobre a composição de basaltos da porção oeste da bacia onde se ressalta o conteúdo em sílica, Al, Fe, Mg e Ca, além de Na.

Tabela 8 - Composição litogeoquímica de basaltos da parte oeste da Bacia do Parnaíba

	Identificação das amostras												
	Dados extraídos de Fodor et al. (1990)									Dados desta tese ⁽¹⁾			
	4A	506	19	11	8	29A	502	25	9	Bas 1	Bas 2	Bas 3	
SiO ₂	51,52	51,68	52,49	52,67	52,50	52,20	53,47	52,43	52,68	47,74	47,00	46,46	
TiO ₂	1,14	1,03	1,05	1,07	1,07	1,03	1,11	1,17	1,16	1,02	1,09	1,00	
Al ₂ O ₃	13,90	14,72	14,84	14,97	14,90	14,43	14,89	14,31	15,10	13,86	13,07	13,00	
Fe _{Total}	10,29	9,70	9,36	9,75	9,74	9,44	9,55	9,17	10,04	9,83	10,07	9,46	
MnO	0,17	0,16	0,16	0,17	0,16	0,14	0,16	0,17	0,18	0,14	0,18	0,15	
MgO	8,63	8,08	7,46	7,17	7,07	6,78	6,52	6,01	6,55	6,29	6,47	7,01	
CaO	10,13	11,19	11,12	10,63	9,81	11,60	9,88	9,96	9,76	9,94	8,49	9,91	
Na ₂ O	2,27	1,85	1,76	1,78	2,35	2,10	2,30	2,47	2,18	2,03	2,00	0,93	
K ₂ O	0,83	0,69	0,93	1,07	1,45	1,26	0,99	1,23	1,53	0,84	0,36	0,90	
P ₂ O ₅	0,14	0,13	0,10	0,13	0,12	0,16	0,14	0,17	0,15	0,14	0,17	0,14	
P.Fogo	na	na	na	na	na	na	na	na	na	6,98	10,49	10,06	
Soma	99,02	99,23	99,27	99,41	99,17	99,14	99,01	99,73	99,33	98,81	99,39	99,02	

(1) Amostras de basalto da região de Porto Franco (MA)

3.3.3.2 - Subdivisão e idades

Os estudos geocronológicos das rochas ígnea máficas da bacia do Parnaíba já contam com um acervo de mais de 50 datações (método K/Ar), conforme resumido na Tabela 9. Apesar de algumas limitações, esses estudos têm contribuído para uma melhor compreensão do empilhamento estratigráfico do segmento mesozóico da bacia.

Aguiar (1971), a partir de interpretação das relações estratigráficas dessas rochas, subdividiu o vulcanismo em Formação Mosquito, atribuindo-lhe idade triássica inferior, e Formação Sardinha, considerada do Cretáceo Inferior.

Nunes et al. (1973) contestam a validade da subdivisão, considerando a existência de um único basalto, correspondendo a uma só fase de extensos derrames, e reconhecem a importância da unidade como elemento chave na subdivisão estratigráfica da bacia. Designaram, então, esses basaltos, de Formação Orozimbo, como referência à vila homônima, localizada na BR-230 (rodovia Transamazônica), entre as cidades de São João dos Patos e Pastos Bons (MA).

Importa ressaltar, porém, que os corpos básicos aflorantes na região de Orozimbo, como, de resto nas porções centro-leste, leste e nordeste da bacia, são diabásios, e não basaltos. São caracteristicamente intrusivos. Considerando que esses corpos são, em geral,

Tabela 9 - Dados geocronológicos de diabásios e basaltos da Bacia do Parnaíba

	Localização	Rocha	Material	Idade (Ma)	Sistema/Série ¹	Ref. ²
Poço	2-IZ-1-MA	Basalto	Rocha total	180±3	Jurássico Inferior	3
	2-IZ-1-MA	Basalto		154	Jurássico Médio	3
	2-IZ-1-MA	Basalto	Rocha total	187±9	Jurássico Inferior	3
	1-PD-1-MA	Diabásio	Plagiocásio	183±5	Jurássico Inferior	3
	2-NL-1-PI			133±11	Cretáceo Inferior	1
	2-NL-1-PI			196	Jurássico Inferior	1,3
	2-RB-1-MA			198	Jurássico Inferior	1,3
	1-TB-1-MA			209 / 260	Triás. Sup./ Permiano	1,3
	2-VG-1R-MA			201	Jurássico Inferior	1,3
	1-CL-1-MA	Basalto		187±8	Jurássico Inferior	3
	Riacho Santana - MA	Diabásio	Rocha total	182±9	Jurássico Inferior	3
	Colinas - MA	Diabásio	Plagiocásio	133±10	Cretáceo Inferior	3
	Leste Paraibano - MA	Diabásio	Plagiocásio	127±2	Cretáceo Inferior	3
	Floriano - PI	Diabásio	Rocha total	126±4	Cretáceo Inferior	3
	Floriano - PI	Diabásio	Rocha total	127	Cretáceo Inferior	2
	Floriano - PI			118 / 176	?	1
	54 km de Oeiras para Floriano - PI			174	Jurássico Médio	1
	Esperantina - PI			199	Jurássico Inferior	1
	Lizarda - GO	Basalto		128±9	Cretáceo Inferior	2
	5 km sul de Grajaú	Basalto	Rocha total	125±5	Cretáceo Inferior	2
	Grajaú - MA	Basalto	Rocha total	158±2	Jurássico Médio	2
	Grajaú - MA	Basalto	Rocha total	215±3	Triássico Superior	2
	Grajaú - MA	Basalto	Plagiocásio	134±5	Cretáceo / Jurássico	2
	Grajaú - MA	Arenito cozido	Rocha total	179±9	Jurássico Médio	2
	5 km sul de Porto Franco	Basalto	Rocha total	147±2	Jurássico Superior	2
	0,8 km sul de Porto Franco	Basalto	Rocha total	150±2	Jurássico Superior	2
	13,5 km sul de Porto Franco	Basalto	Rocha total	172±4	Jurássico Médio	2
	1,5 km sul de Porto Franco	Basalto	Rocha total	214±5	Triássico Superior	2
	8 km norte de Porto Franco	Basalto	Rocha total	156±7	Jurássico Médio	2
	Estreito - MA	Basalto	Rocha total	170±12	Jurássico Médio	2
	Estreito - MA	Basalto	Rocha total	159±13	Jurássico Médio	2
	Estreito - MA	Diabásio	Rocha total	164±8	Jurássico Médio	2
	Porto Franco - MA	Basalto	Rocha total	124±10	Cretáceo Inferior	2
	3 km de Angical do Piauí - PI	Diabásio	Plagiocásio	114±2	Cretáceo Inferior	2
	50 km W de Teresina - PI	Diabásio	Plagiocásio	124±5	Cretáceo Inferior	2
	42 km SE de Fortaleza dos Nogueiras - MA	Basalto	Plagiocásio	130±3	Cretáceo Inferior	2
	42 km SE de Fortaleza dos Nogueiras - MA	Basalto	Rocha total	158±11	Jurássico Médio	2
	90 km NE de Araguaína - TO	Basalto	Plagiocásio	148±3	Jurássico Superior	2
	19 km NE de Araguaína - TO	Basalto	Rocha total	172±3	Jurássico Médio	2
	Araguaína - TO	Basalto	Rocha total	194±7	Jurássico Inferior	2
	Elesbão Veloso - PI	Diabásio		115	Cretáceo Inferior	1
	Picos - PI	Diabásio		110 / 168	?	1
	Gaturiano - PI			160	Jurássico Médio	1
	Agricolândia - PI			117	Cretáceo Inferior	1
	Conceição do Canidê - PI			136	Jurássico Superior	1
	Itauciras - PI			189	Jurássico Inferior	1
	Isaías Coelho - PI			134	Cretáceo Inferior	1
	Povoado Ruivo = PI			116	Cretáceo Inferior	1
	Simplicio Mendes - PI			147	Jurássico Superior	1
	Canto do Buriti - PI			175	Jurássico Médio	1
	Grajaú - MA	Basalto	Rocha total	189,3±5,5	Jurássico Inferior	4
	Tocantinópolis - TO	Basalto	Rocha total	164,9±5,6	Jurássico Médio	4
	W de Estreito - TO	Basalto	Rocha total	160,0±5,0	Jurássico Médio	4
	Porto Franco - MA	Basalto	Rocha total	153,8±5,4	Jurássico Médio	4
	Gaturiano - PI	Basalto	Rocha total	144,1±4,7	Jurássico Superior	4
	Floriano - PI	Diabásio	Rocha total	121,8±3,0	Cretáceo Inferior	4
	Picos - PI	Diabásio	Rocha total	115,0±3,7	Cretáceo Inferior	4

¹Geocronometria (milhões de anos) baseada na Carta Estratigráfica Global (IUGS,1989). Permiano: 290-250; Triássico Superior: 230-205; Jurássico Inferior: 205-180; Jurássico Médio: 180-152; Jurássico Superior: 152-135; Cretáceo Inferior: 135-96.

² Fontes de consulta: 1- Nunes et al. (1973); 2 - Lima & Leite (1978); 3 Góes et al. (1993); 4 - Fodor et al. (1990)

Em negrito: amostras analisadas nos USA, conforme referência 1.

mapeáveis até em escalas menores que 1:25.000, a diferenciação entre os dois conjuntos (rochas extrusivas e rochas intrusivas) é uma informação útil sob o ponto de vista estratigráfico. A designação Orozimbo poderia ser usada, assim, apenas para as fases intrusivas.

Lima & Leite (1978) fazem uma detalhada análise dos registros geocronológicos disponíveis, chamando atenção para vários casos de discrepâncias nas idades isotópicas. Registram, por exemplo, discrepâncias, acima do limite analítico do erro, nos resultados de análises em feldspatos e em rocha total de uma mesma amostra, como exemplificado em uma amostra de basalto coletada a 42 km SE de Fortaleza dos Nogueiras – MA (130 ± 3 Ma, em plagioclásio; 158 ± 11 Ma, em rocha total). Da mesma forma, registram discordâncias nos resultados analíticos para amostras de afloramentos muito próximos, bem como ressaltam não haver concordância entre análises realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo (CPGeo-USP) e as executadas nos USA, em amostras de um mesmo afloramento, como pode ser observado na Tabela 9, com discrepâncias de até 52% (110Ma e 168Ma, para uma amostra da região de Picos-PI). Esses autores recomendam cautela na interpretação dos resultados radiométricos K/Ar, principalmente nos casos muito anômalos.

Essas discrepâncias criam, realmente, um obstáculo a uma interpretação mais precisa da evolução do processo magmático na bacia. Apesar disso, subtraindo-se os casos mais discrepantes, pode-se delinear um quadro genérico dessa evolução, a constatação de que o magmatismo foi um processo episódico, manifestando-se por pulsações intermitentes.

Lima & Leite (1978) mantiveram a subdivisão em formações Mosquito (Jurássico a Triássico Superior) e Sardinha (Eocretáceo).

As investigações de Fodor et al. (1990), incluindo datações K-Ar em sete amostras de basaltos e diabásios da bacia, confirmam idades mais antigas na parte oeste ($189,3 \pm 5,5$ a $153,8 \pm 5,4$ Ma), em contrapartida aos registros da parte leste ($144,1 \pm 4,7$ a $115,0 \pm 3,7$ Ma), associando essas manifestações magmáticas, respectivamente, com as aberturas do Oceano Atlântico Norte e Oceano Atlântico Equatorial.

A propósito, Góes et al. (1993) consideram três pulsos magmáticos principais (Figura 36). O mais antigo, entre 215 e 180 Ma, é contemporâneo ao enxame de diques do Amapá, estando possivelmente relacionado com os movimentos de abertura do Oceano Atlântico

Norte. O segundo pulso, aparentemente mais expressivo, e concomitante com a principal fase de magmatismo da Bacia do Amazonas, está relacionado com a abertura do Oceano Atlântico Equatorial. O terceiro e último pulso é contemporâneo com o magmatismo da Bacia do Paraná e, portanto, relacionado com a abertura do Oceano Atlântico Sul.

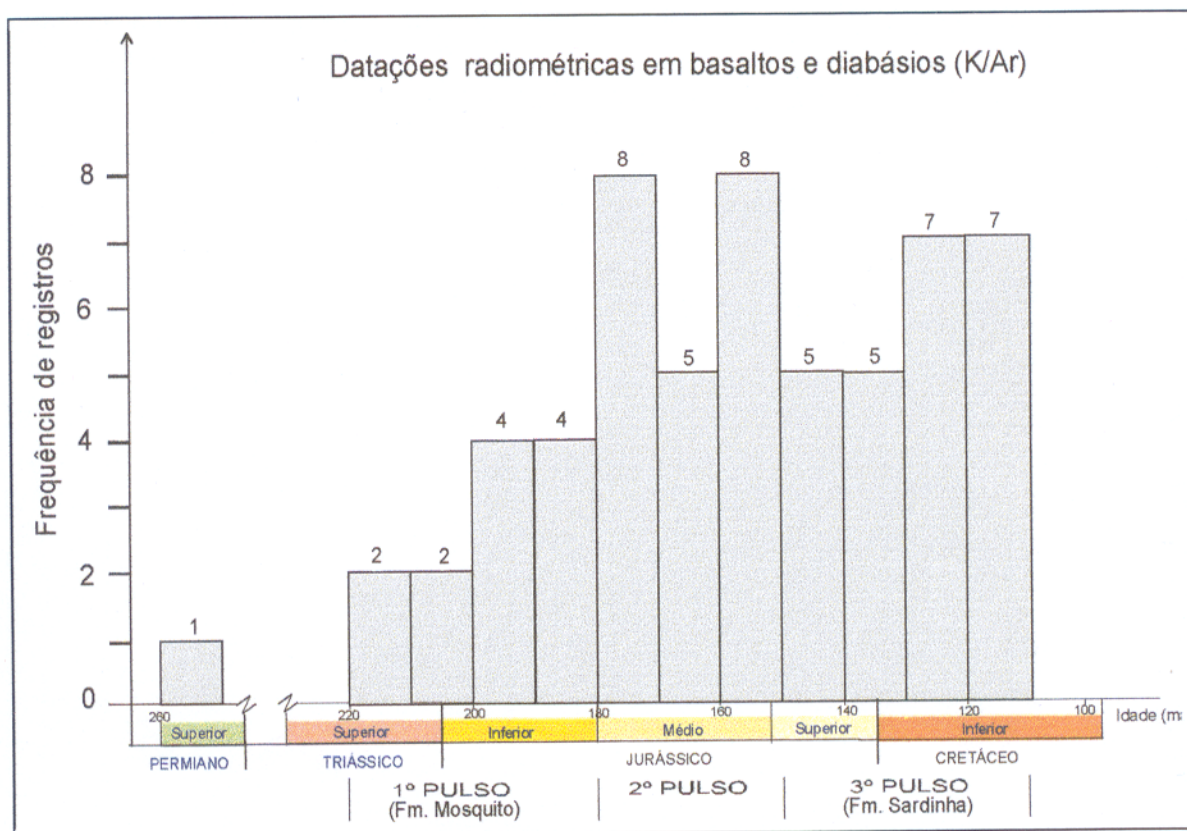


Figura 36 – Distribuição dos pulsos magmáticos na Bacia do Parnaíba, desde o Triássico Superior até o Cretáceo Inferior. O espaçamento entre esses pulsos foi de, no máximo, 10 milhões de anos. Classes com maior frequência não necessariamente representam paroxismo. Pode ser efeito de amostragem. É um equívoco a divisão em dois ou três eventos, adotada por Lima & Leite (1978) e Góes et al. (1993), dentre outros. Figura modificada de Góes et al., (1993), incluindo dados de Fodor et al. (1990)

Constata-se que o magmatismo foi um evento intermitente que pulsou ao longo de pelo menos 100 milhões de anos, a intervalos de até 10 milhões de anos.

Na parte oeste da bacia predominaram processos vulcânicos (basaltos), enquanto nas porções central e leste as manifestações foram de caráter intrusivo (diabásios), conforme visualizado na Figura 37. Percebe-se, também, que há uma incidência maior de idades mais antigas na porção oeste, e idades mais novas na parte centro-leste, o que pode caracterizar

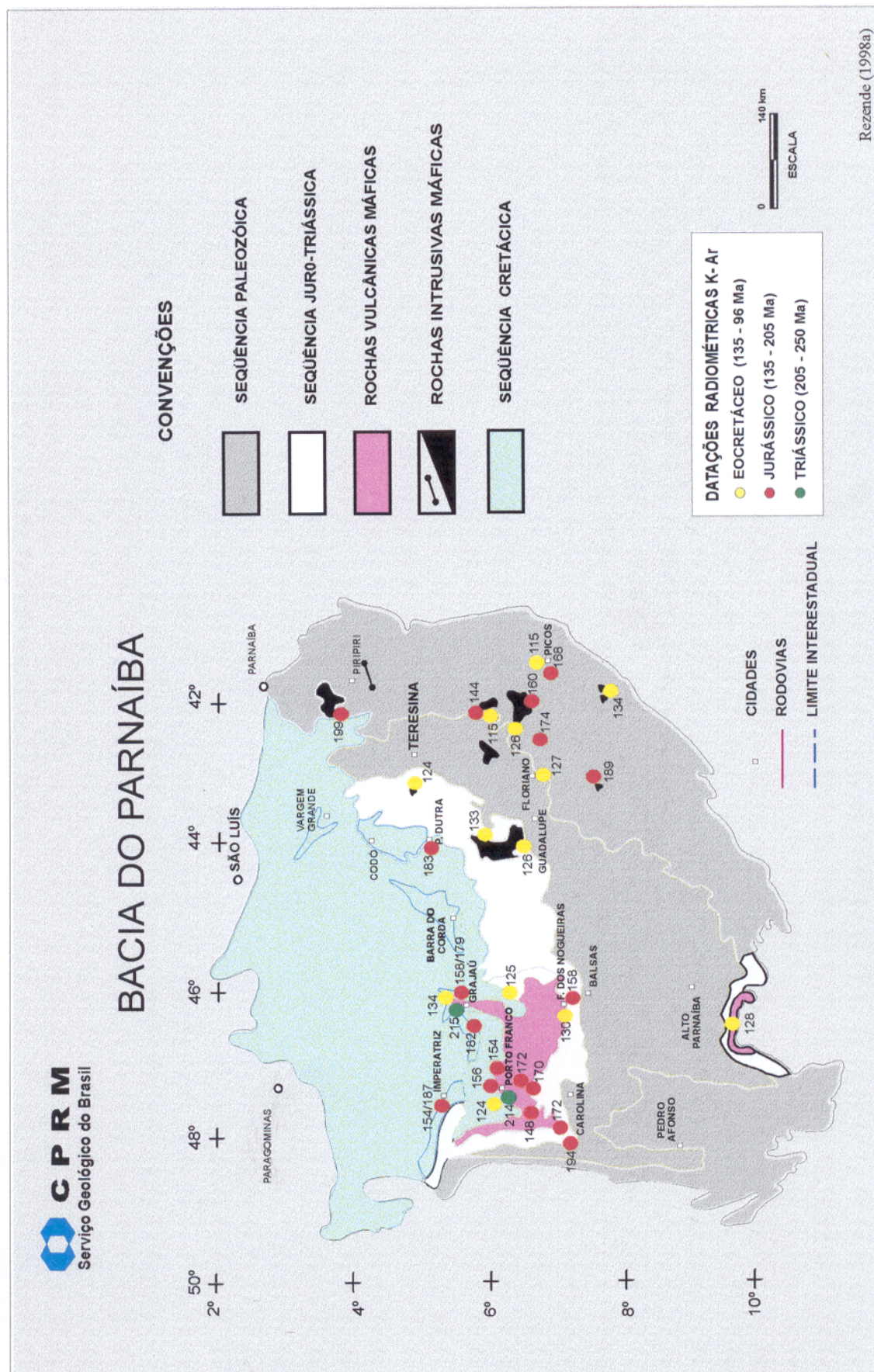


Figura 37 - Distribuição dos registros magnéticos na Bacia do Parnaíba. Os registros mais antigos estão na porção oeste, e onde as rochas têm um caráter eminentemente vulcânico. Mais para o centro-leste, as pulsações são de caráter intrusivo.

um certo diacronismo da manifestação ígnea. Fica patente, porém, que, embora as primeiras manifestações na área oeste datem pelo menos do Triássico Superior (215 Ma. em Grajaú e 214 Ma. em Porto Franco), estendem-se até o Cretáceo Inferior (124 Ma. em Porto Franco, e 130 Ma. em Fortaleza dos Nogueiras), salvo se essas idades mais novas estiverem arroladas como discrepâncias analíticas. Sob esse aspecto, convém atentar-se para as colocações de Rezende (1971), analisando o mecanismo das intrusões de diabásio nas bacias do Amazonas e do *Maranhão* (atualmente Parnaíba). Diz esse autor: - *Uma sucessão de derrames basálticos numa mesma área significa o caráter repetitivo do fenômeno. O primeiro derrame não significa, necessariamente, o início do magmatismo, uma vez que este pode ocorrer sem que haja qualquer manifestação na superfície. Neste caso geraria tão somente os efeitos profundos, ou os efeitos rasos. No entanto, o derradeiro derrame de uma área representa o último episódio do magmatismo toleítico e, necessariamente, o mais alto nível energético do mesmo.* Isso significa que não se deve desprezar a possibilidade de espasmos vulcânicos cretáceos na parte oeste da Bacia do Parnaíba, nem idades jurássicas para o segmento leste.

Como, no seu todo, essa atividade ígnea desenvolveu-se ao longo de aproximadamente 100 milhões de anos, é natural que a intermitência das pulsações vulcânicas fosse ocupada por sedimentação, no caso, predominantemente eólica, à semelhança do que ocorre na Bacia do Paraná, com os denominados *arenitos intercalares* (Northfleet et al., 1969). O Membro Macapá, da Formação Mosquito (Northfleet e Melo, 1967, apud Aguiar, 1971), é um exemplo dessa sedimentação que está também registrada, em menor escala, em furos de sondagem que atravessam o pacote vulcânico (Figura 38). A Figura 39 registra um leito sedimentar intercalado a derrames basáltico, na estrada Grajaú – Fortaleza dos Nogueiras.

Essa dinâmica geológica, interpretada numa escala maior, tem dado origem a inferências duvidosas na definição do empilhamento estratigráfico do Mesozóico da bacia. A maior delas, na opinião deste autor, é subdividir o pacote vulcânico em duas unidades distintas: formações Mosquito e Sardinha.

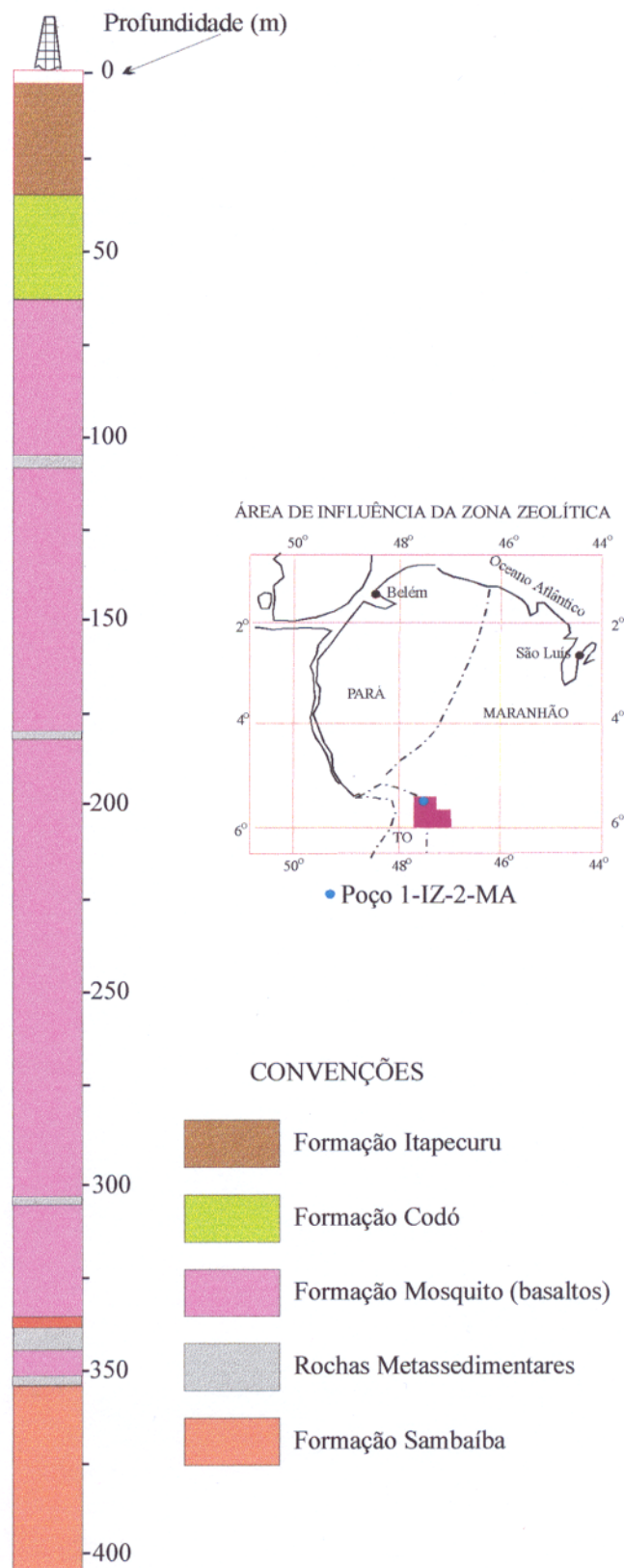


Figura 38 - Seção esquemática baseada no perfil composto parcial do poço 1-IZ-2-MA, perfurado pela Petrobrás em Imperatriz (MA). Atente-se para os registros de rochas metassedimentares intercaladas aos basaltos, refletindo uma continuidade da sedimentação durante as fases de quiescência vulcânica na bacia.

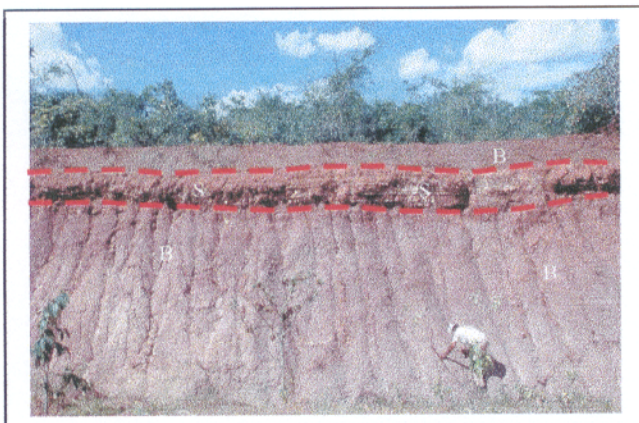


Figura 39 – Estrato sedimentar (S) intercalado a derrames de basalto (B). Rodovia Fortaleza dos Nogueiras – Grajaú (MA)

3.3.4 - Formação Corda

Os arenitos portadores de zeolitas, objeto de estudos desta tese, fazem parte dessa unidade. Após as considerações já emitidas neste capítulo sobre as polêmicas conceituações da Formação Corda, descreve-se a seguir o entendimento admitido neste trabalho.

Considera-se como tal o conjunto de depósitos eólicos, fluviais e lacustres que se desenvolveu na porção oeste da bacia, sobre o último derrame basáltico ocorrido dessa área. As condições desérticas ainda persistiam após o magmatismo e, sobre os basaltos, desenvolveram-se extensos campos de dunas eólicas, mas com uma proliferação de depósitos fluviais e lacustres, caracterizando uma maior disponibilidade de água no sistema sedimentar, em comparação à época de deposição da Formação Sambaíba. A grande quantidade de fragmentos de basaltos nos arenitos da Formação Corda demonstra que essas rochas vulcânicas também serviram de área fonte para essa unidade.

Essa seqüência está bem representada na rodovia BR-010 / Belém-Brasília, entre Porto Franco e Imperatriz – MA. Correlação entre os padrões observados na faixa de afloramento e nos perfis de poços perfurados pela Petrobrás, permitiu a montagem de um quadro sugestivo de que a Formação Corda componha a porção proximal de um amplo sistema sedimentar, integrado, também, pelas formações Codó e Grajaú, conforme esquematizado na Figura 40. A Formação Corda representaria a primeira fase de assoreamento do segmento crustal que iniciava seu embaciamento na parte norte da Bacia do Parnaíba, designado recentemente de Bacia do Grajaú (Góes, 1995; Góes e Coimbra, 1996), ou Bacia de São Luís-Grajaú (Góes e Rossetti, 2001). Arenitos são os litotipos predominantes na Formação Corda. Argilitos e folhelhos ocorrem subordinadamente. Um detalhamento do contexto geológico local consta no item 4.2.

Diagrama esquemático do segmento
Triássico / Jurássico / Eocretáceo
na porção NW da Bacia do Parnaíba

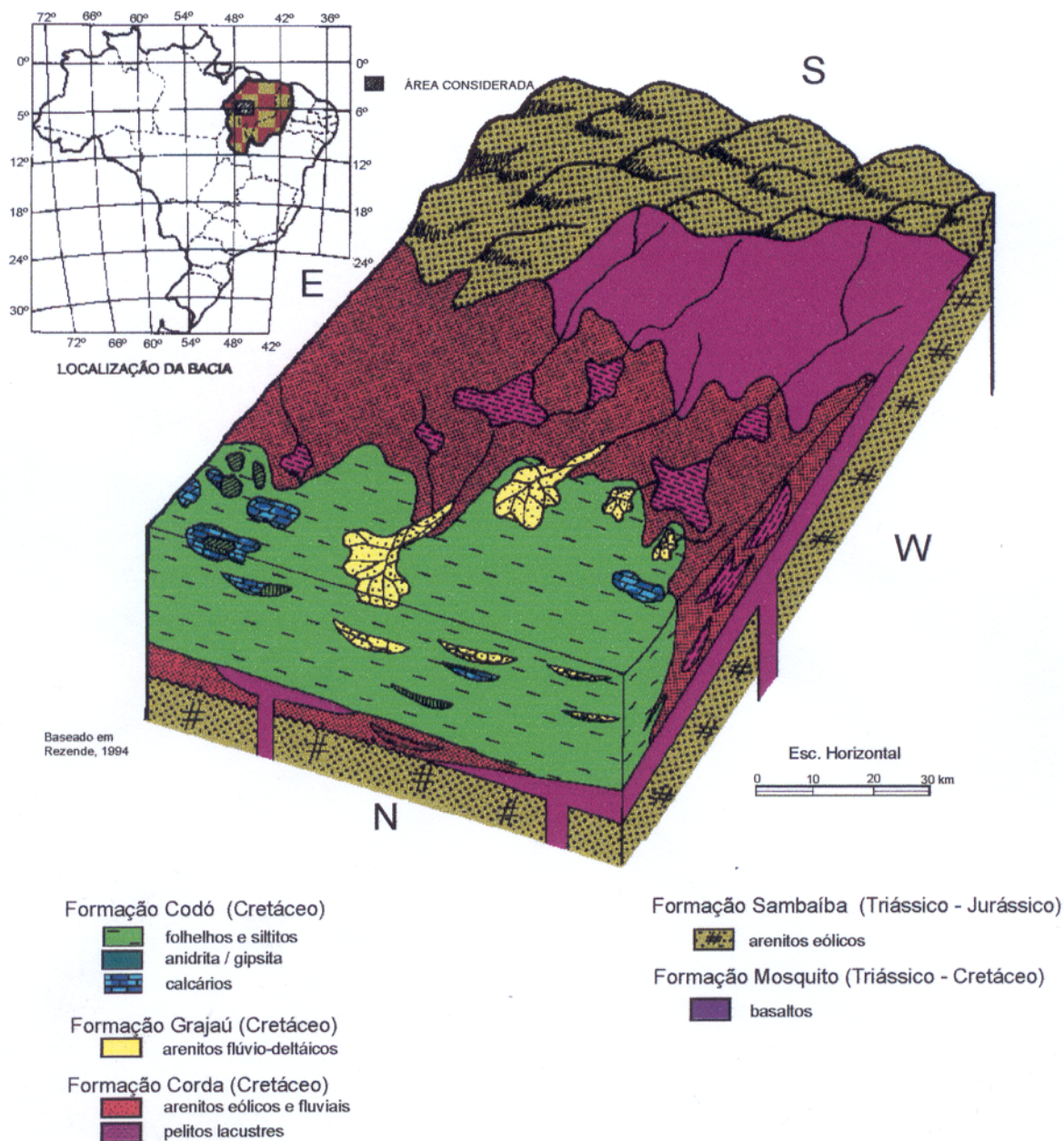


Figura 40 - A Formação Corda é a porção proximal de um sistema deposicional integrado, também, pelas formações Codó e Grajaú.

3.3.5 - Formações Codó e Grajaú

A área localizada na porção norte da Bacia do Parnaíba teve, indiscutivelmente, uma evolução diferenciada durante o Cretáceo, com a formação de um embaciamento geneticamente relacionado à separação entre América do Sul e África.

A Formação Codó representa o retorno da influência marinha na bacia. Compreende predominantemente uma sucessão de folhelhos, com intercalações de calcários, margas, siltitos, arenitos, anidrita/gipsita e níveis de sílex. De uma forma geral, esse conjunto reflete as condições de aridez e o ambiente marinho restrito, dominantes no Eocretáceo da bacia.

A Formação Grajaú consiste de arenitos claros, flúvio-deltáicos, às vezes com retrabalhamento eólico. Ocorre interdigitada com a Formação Codó (Carneiro, apud Lima & Leite, 1978)¹⁴.

3.3.6 - Formação Itapecuru

Designação utilizada para os conjuntos de arenitos, pelitos e conglomerados que recobrem as formações Codó e Grajaú (Aptiano) e estão posicionados abaixo das formações Pirabas e Barreiras (Terciário), sendo tradicionalmente interpretados como de ambientes continentais.

Recentemente, essa sequência foi elevada à categoria de grupo, integrado por uma Unidade Indiferenciada, pela Formação Alcântara e pela Formação Cojupe, ficando caracterizada uma grande influência marinha nesses depósitos (Rossetti, 1997; Lima & Rossetti, 2000; Rossetti, 2001; Anaisse et al., 2001).

¹⁴ CARNEIRO, R.G. 1974. *Mapeamento estrutural da área de Grajaú-Imperatriz*. Belém: Petrobrás, 45p. il [Relatório Técnico 358]

4 - ZEOLITAS NA FORMAÇÃO CORDA

4.1 - TRABALHOS ANTERIORES

4.1.1 - Histórico

As primeiras referências sobre zeolitas em rochas sedimentares na Bacia do Parnaíba remontam ao final da década de 80 e encontram-se em registros inéditos da extinta Petrobrás Mineração SA – PETROMISA.

Segundo Rezende & Angélica (1997), os trabalhos anteriores aos da PETROMISA, envolvendo a Formação Corda na porção oeste da bacia, caracterizavam essa unidade como constituída de arenitos argilosos, marrom-avermelhados e arroxeados, finos a médios, ocasionalmente grossos, *pintalgados ou mosqueados de caulim*. Uma observação mais atenta por técnicos da PETROMISA, com auxílio de lupas de bolso, provocou uma suspeita de que o mosqueamento esbranquiçado dos arenitos não era caulinita. Afastada também a possibilidade de tratar-se de material carbonático, uma amostra foi submetida a estudos petrográficos que acusaram a presença de zeolitas, alertando para importância econômica desse material.

Com o fechamento dessa empresa, em 1990, essa valiosa informação foi arquivada, junto com o restante do seu acervo técnico, nas instalações da PETROBRAS, em Aracaju.

Em 1994, já na condição de Serviço Geológico do Brasil, a CPRM acessou referido acervo, reavivando a informação, que foi utilizada em sua plenitude nos levantamentos iniciais do Projeto Argilas Nobres na Bacia do Parnaíba, redundando, depois de persistentes tentativas, na importante descoberta.

Convém mencionar que Lima & Leite (1978) registram a existência de diques de até 20cm de espessura, constituídos essencialmente de cristais de estilbita, na Formação Corda, região da Fazenda Bom Jesus, a sudoeste de Grajaú, associando essa ocorrência a possíveis intrusões de corpos básicos. Esse contexto é absolutamente distinto do que trata esta dissertação.

4.1.2 - Investigações de cunho geológico

Diversos estudos foram realizados para investigar essas ocorrências, com utilização de técnicas variadas, incluindo estudos petrográficos em lâminas delgadas, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, análises químicas por via úmida, por

fluorescência de raios-x e por microsonda eletrônica e análises térmicas (ATD/TG), além de catodoluminescência.

Angélica et al. (1995), Rezende & Angélica (1995a,b) e Rezende et al. (1996), por exemplo, desenvolveram investigações visando a conhecer o condicionamento geológico genérico da mineralização zeolítica, incluindo aspectos geoquímicos e mineralógicos. A identificação mineralógica, em amostra total, por difração de raios-X, com apoio de sistemas computadorizados, indicavam a presença de estilbita e laumontita, além de esmectita, quartzo e calcita. Nas amostras com estilbita sempre aparecia também a indicação de stellerita e barrerita, uma vez que esses três minerais possuem padrões difratométricos bastante semelhantes entre si. Quanto ao conteúdo químico, ficou demonstrado que análises de rocha total pouco contribuíam para o conhecimento específico das zeolitas, face aos inúmeros contaminantes presentes, como grãos de quartzo, fragmentos de rochas diversas e argilominerais. Sob o ponto de vista genético, esses trabalhos iniciais admitiam, como hipótese preliminar, a vinculação a uma fase diagenética precoce, envolvendo sistemas hidrológicos fechados, em ambiente semi-árido a árido, tendo os basaltos como importante fonte dos sedimentos. Nesse contexto, a lixiviação de lavas recém depositadas teria favorecido a geração da salmoura mineralizante.

Posteriormente, Rezende & Angélica (1996) e Rezende et al. (1998), com base nas características geológicas das ocorrências da Bacia do Parnaíba e nos modelos clássicos de zeolitização, idealizaram outras áreas potenciais no Brasil. Abordaram, ainda, aspectos prospectivos e a importância econômica das zeolitas sedimentares, bem como realçando as analogias entre as principais ocorrências de zeolitas em rochas sedimentares neste país.

Angélica (1997) obtém fases isoladas das zeolitas e realiza análises químicas e mineralógicas por meio de ICP-AES, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com sistema de energia dispersiva e análises termodiferencial e termogravimétrica, confirmando a presença de estilbita-Ca. Realizou ainda estudos de lâminas delgadas sob efeito de catodoluminescência, caracterizando fontes diversificadas para o material detrítico encaixante da fase zeolítica.

Finalmente, Rezende & Angélica (1999) reavaliam a questão genética, invocando a possibilidade de um zoneamento mineralógico em termos de estilbita, laumontita e calcita, e vinculando a acumulação zeolítica, não mais a um sistema hidrológico fechado, mas a um

sistema hidrológico aberto, conforme as concepções referidas por Sheppard (1983) e Gottardi (1989).

4.1.3 - Estudos de beneficiamento

Estudos preliminares de beneficiamento, visando ao aproveitamento econômico do minério zeolítico da Bacia do Parnaíba, foram realizados em três frentes: A) no *British Geological Survey* – BGS (Serviço Geológico Britânico); B) na *Comercializadora Internacional de Minerales Técnicos S/A* – CIMITEC S/A (Cuba), em parceria com a *Unión Geologo Minera* (o Serviço Geológico de Cuba); e C) no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM (Ministério de Ciência e Tecnologia, Brasil).

4.1.3.1 - Estudos no *British Geological Survey* - BGS

Inglethorpe et al. (1996) desenvolveram os estudos de processamento mineral em amostras procedentes de uma seção do principal afloramento detalhado nesta tese. Infelizmente, apenas resultados parciais dessa investigação foram divulgados por aquela instituição, através de um relatório referente à primeira etapa da investigação que constou de: análises mineralógicas e petrográficas, incluindo DRX e análises térmicas (*evolved gas analysis*); desagregação do minério e pré-concentração da fase zeolítica. Apenas uma amostra passou pela bateria completa do processamento. As principais conclusões desse estudo foram:

- a) fases minerais identificadas no cimento: estilbita, laumontita, calcita, argilominerais e, possivelmente, stellerita;
- b) detalhamento analítico na amostra contendo estilbita caracterizou seu teor (% em peso na amostra bruta) em 18,1%. O conteúdo de água nesse mineral é de 18,8%, idêntico ao calculado a partir da fórmula representativa $\text{NaCa}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, definida por Gottardi & Galli (1985);
- c) ensaios de pré-concentração, envolvendo desagregação, peneiramento e seleção em um *air-classifier*, mostraram que a granulometria é fator importante no processo de beneficiamento, alcançando-se teor de até 41,4% (mais que o dobro do material *in natura*), com média de 31,3%;

d) A recuperação (*recovery* = quantidade de zeolita no concentrado, expressa como proporção relativa à amostra bruta) alcançou valores de até 96,9%.

Em síntese, uma combinação de processos de peneiramento e classificação mecânica (*centrifugal air-classifier*) reduziu o peso da amostra pela metade e quase dobrou o conteúdo de zeolita, com mínima perda de minério na cadeia de processamento (Tabela 10).

Tabela 10 - Síntese dos resultados de beneficiamento do minério zeolítico da Bacia do Parnaíba, processado no *British Geological Survey*. Fonte: Ingleshtorpe et al. (1996)

Granulometria do concentrado (mm)	Conteúdo de água zeolítica (%)	Teor (%)	Recuperação (%)	Rendimento (%) (<i>yield</i>)
<0,355 a >0,250	7,0	41,4	22,9	10,0
<0,250 a >0,125	5,9	34,7	41,8	21,9
<0,125 a >0,063	4,2	24,7	20,01	13,8
<0,063	4,2	24,4	12,1	8,4
Recalculado para amostra bruta	-	31,3	96,9	54,1

4.1.3.2 - Estudos na CIMITEC S/A (Cuba)

Um técnico dessa empresa, Engenheiro Orel Pérez Garcia, visitou as áreas de ocorrência do arenito portador de zeolitas e participou do processo de amostragem. Os trabalhos em Cuba concentraram-se na caracterização das amostras em seu estado natural com vistas a poder identificar possíveis aplicações como mineral industrial (Garcia, 1997).

Nas amostras brutas foram realizadas análises químicas; cálculo de capacidade de troca catiônica (CTC) total e para os elementos Ca, Mg, Na e K; cálculo do aumento de temperatura à imersão; análise granulométrica e cálculo de retenção de água, além de estudos mineralógicos. A CTC Total variou de 17,38 a 28,74 meq/100g. O incremento da temperatura à imersão variou de 1,5 a 2,0°C e a retenção de água flutuou entre 0,75 e 1,80%.

As conclusões dos estudos cubanos descaracterizam o potencial de interesse econômico do minério zeolítico da Bacia do Parnaíba. A propósito dessa assertiva, ressalta-se ser Cuba um dos maiores produtores mundiais desse bem mineral, ali usado quase que no seu estado natural. Os minérios daquele país são verdadeiros zeolitos, o que favorece a aplicação direta, minimizando ao máximo os processamentos industriais.

Os cubanos possuem uma cultura bem específica no trato com o uso industrial de zeolitas, o que impõe cautela na análise de suas conclusões.

4.1.3.3 - Estudos no CETEM (RJ/Brasil)

Os testes nesse centro tecnológico envolveram separação em meio denso e desagregação com moagem e peneiramento (Hamelmann et al., 1998).

A separação em meio denso foi utilizada para quantificação das zeolitas, aproveitando a diferença entre as densidades da estilbita ($2,16 \text{ g/cm}^3$) e do principal contaminante, o quartzo ($2,65 \text{ g/cm}^3$), empregando-se uma mistura de bromofórmio e tetraclore etileno ($d=2,4 \text{ g/cm}^3$). Por essa técnica foi encontrado um teor 18% de estilbita na amostra inicial, valor compatível ao registrado por Inglethorpe et al. (1996) em ensaios no *British Geological Survey*. Esse processo de enriquecimento, entretanto, fica inviabilizado de aplicação em escala industrial.

Em outra sistemática de beneficiamento aproveitou-se a diferença de dureza entre os dois materiais: 3,5-4,0 na escala Mohs para a zeolita e 7,0 para o quartzo. Numa moagem seletiva as zeolitas foram preferencialmente cominuídas, ficando o quartzo na fração mais grossa, concentrando zeolitas na fração fina, separando-se essas fases por meio de peneiramento a seco e a úmido.

Com peneiramento a úmido as zeolitas concentram-se na fração <48 a >325 malhas, resultando num concentrado com teor de 27,8% de zeolitas, rendimento em massa de 44,7% e recuperação metalúrgica de 69,7%. Como os constituintes argilosos concentram-se na fração <325 malhas, o concentrado então obtido, com baixo teor de argilas, é indicado para uso em colunas recheadas para processos de troca-iônica, como, por exemplo, tratamento de efluentes por percolação.

Na separação por peneiramento a seco, com corte em 48 malhas, obteve-se um concentrado com 27,2 % de zeolita, rendimento em massa de 44,6% e recuperação metalúrgica de 68,2%. Esse concentrado seria bastante indicado para aplicação na agricultura.

4.2 - GEOLOGIA LOCAL

A Figura 41 mostra, de forma resumida, o panorama geológico da área de influência da Zona Zeolítica. Os jazimentos estão concentrados no domínio da Formação Corda onde, conforme referido no item 3.3.4, predominam arenitos (hospedeiros da mineralização zeolítica), com argilitos e folhelhos ocorrendo subordinadamente.

No mecanismo deposicional estão bem caracterizados:

a) corpos arenosos, castanho avermelhados, com fase intersticial esbranquiçada que lhes confere caráter marcante. Constituem sucessivos leitos centimétricos (Figura 42), sugestivos de uma sedimentação subaquosa, em ambiente de energia relativamente elevada, gerando estratos horizontalizados em padrão paralelo a subparalelo, produtos de sucessivos fluxos turbidíticos, intermitentes, que deixam vestígios de estágios de não-sedimentação (ou pequena erosão), registrados como superfícies de descontinuidade. A ação de corrente é evidenciada por marcas onduladas assimétricas. Um estudo de paleocorrente nessas estruturas sedimentares indicou orientação N60° (Figura 43). Embora seja uma medida isolada, esse padrão de comportamento está compatível com o modelo ambiental idealizado na Figura 40.

b) campos de dunas eólicas, com arenitos melhor selecionados, igualmente castanho avermelhados, e estratificações cruzadas de médio porte (Figura 44). Medidas de direção de paleocorrente indicaram orientação preferencial entre N220° e N280° o que, juntamente com a semelhança composicional com a fácies descrita acima, sugere que esses depósitos sejam produtos de retrabalhamento daqueles;

c) lagos de deserto, representados por argilitos e folhelhos (Figura 45), em geral avermelhados, e caracterizados pela presença subordinada de grãos de quartzo flutuando na massa argilosa, sugestivos da ação eólica naquele contexto sedimentar.

As zeolitas constituem a fase intersticial (cimento) das fácies arenosas.

4.3 - A ZONA ZEOLÍTICA

4.3.1 - Características gerais

A Zona Zeolítica é um segmento da Formação Corda representado por um arenito avermelhado e densamente salpicado por pontuações esbranquiçadas a leitosas. Essa rocha

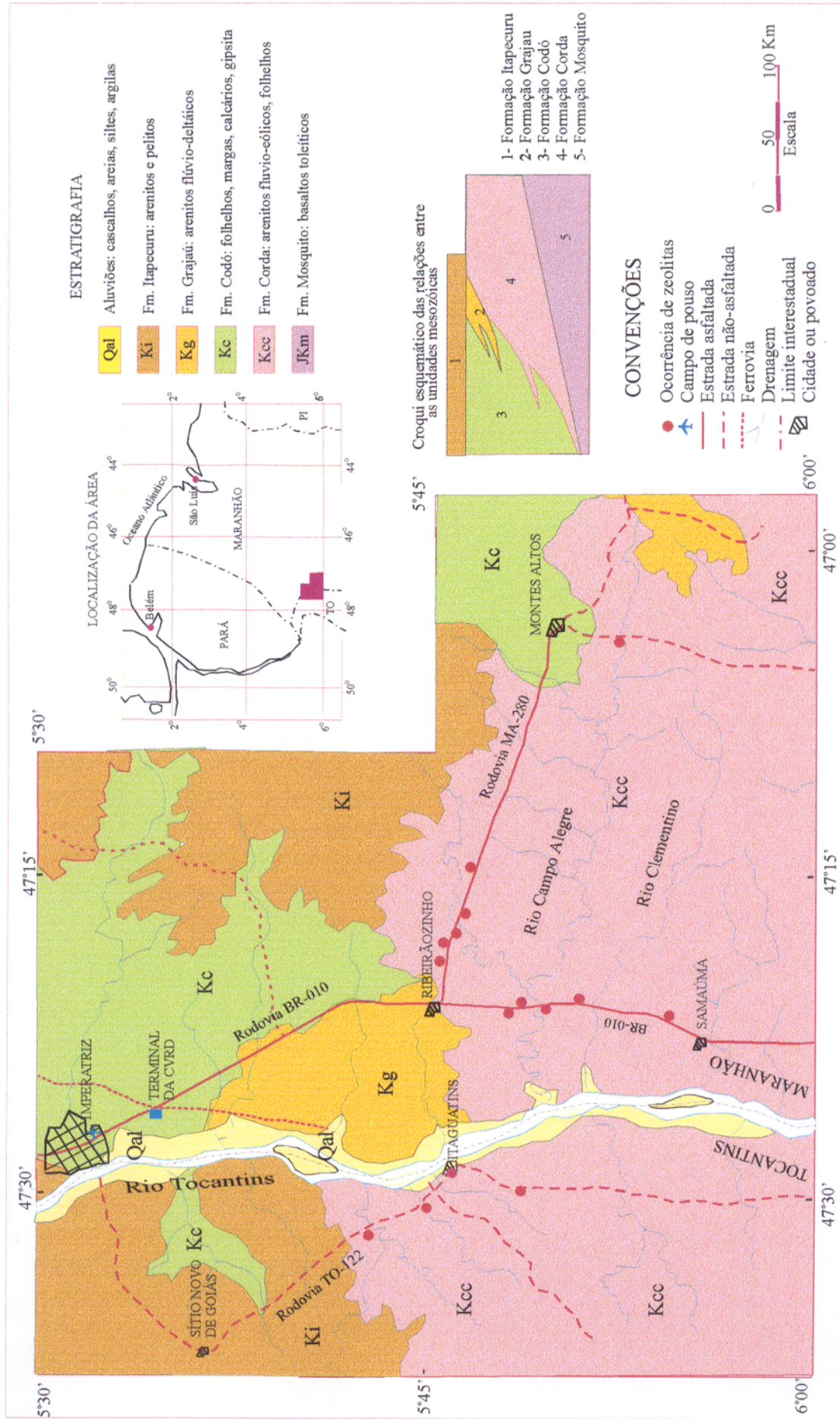


Figura 41 - Mapa geológico sintético da área de influência da Zona Zeolítica da Formação Corda. Base cartográfica e geológica adaptada de DNPM/CPRM (1990)

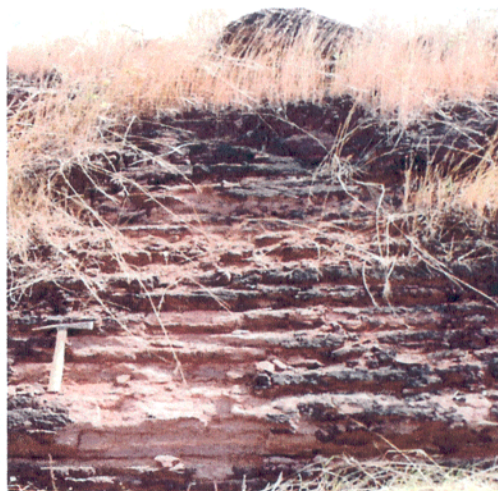


Figura 42 - Fácies fluvial dos arenitos da Zona Zeolítica. A sucessão de estratos horizontalizados sugere um caráter turbidítico. Visão panorâmica (A) e detalhe (B). Rod. BR-010, trecho Porto Franco - Imperatriz (MA).

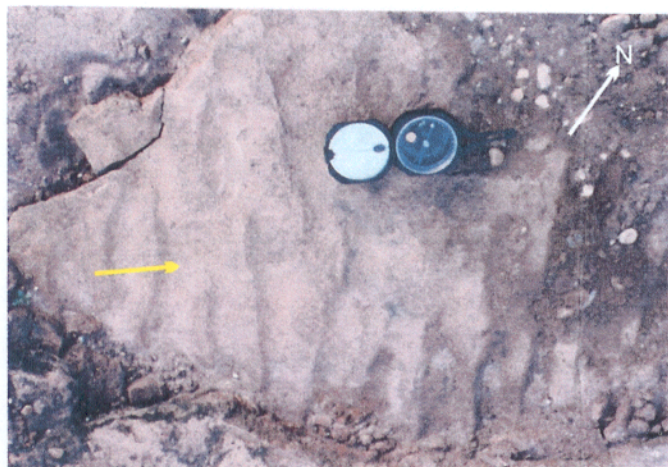


Figura 43 - Marcas onduladas em arenito portador de zeolitas na Formação Corda, indicando (seta amarela) paleocorrente orientada aproximadamente SW-NE.



Figura 44 - Fácies eólica da Zona Zeolítica. As estratificações cruzadas indicam paleocorrentes orientadas preferencialmente entre N220° e N280°.



Figura 45 - Argilas esmectíticas, avermelhadas, localmente carbonáticas, representando depósitos de lagos de deserto (Rodovia BR-010)

apresenta variado grau de resistência à desagregação, sendo mais coesas nas zonas carbonáticas. Laminações podem ser observadas em amostras de mão e espelham variações granulométricas que realçam a concentração preferencial dos componentes esbranquiçados.

A identificação da procedência ambiental, se de fácies eólica ou fluvial, só é possível em escala de afloramento ou, algumas vezes, pela análise textural, uma vez que a composição mineralógica dessas fácies é bem semelhante.

Uma estimativa modal indica que mais de 60% dos constituintes dos arenitos são detríticos, contra cerca de até 40% da fase ortoquímica, que forma o cimento. Mais especificamente (segundo a classificação proposta por McBride, 1963) trata-se de sublitenitos, com algumas amostras no campo transicional para os litenitos propriamente ditos. Grãos de quartzo e cimento são os componentes majoritários, seguidos de fragmentos de rocha e feldspatos. Praticamente não há matriz.

Os grãos detríticos têm granulometria variando de fina a grossa e estão sempre envolvidos por uma película avermelhada, de óxido-hidróxidos de Fe e esmectita, que imprimem a cor característica da rocha.

A fração esbranquiçada corresponde ao cimento, composto de zeolitas e/ou calcita.

O arcabouço textural é caracterizado por um empacotamento de grãos cujos contatos entre si, via de regra, são flutuantes ou pontuais, mais raramente tangenciais (Figura 46).

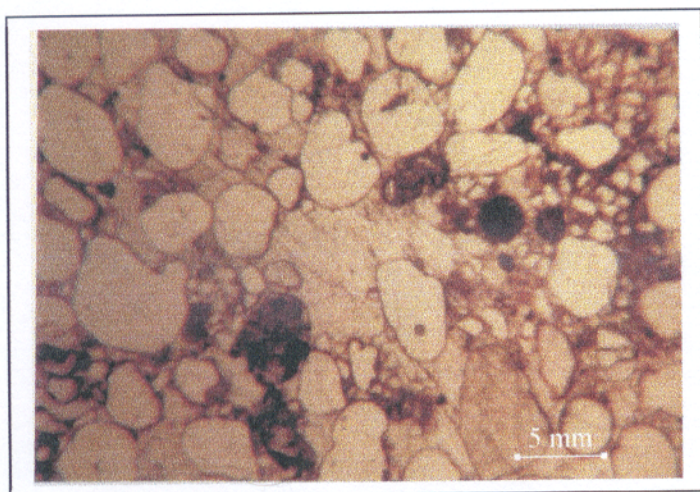


Figura 46 – Aspecto textural destacando o empacotamento predominantemente flutuante / pontual, com grãos detríticos envolvidos por uma fase zeolítica, de baixo relevo. (LN)

4.3.2 - Fração detrítica

Compreende, em geral, mais de 60% da rocha, sendo os grãos de quartzo os constituintes majoritários, seguidos de fragmentos de rocha e feldspatos. Grãos de quartzo

compõem até 90% do material terrígeno e mostram extinção reta, ondulante moderada e, ocasionalmente, ondulante forte.

Os fragmentos líticos compõem entre 5 e 25% da rocha. Entre esses, destacam-se os fragmentos de basaltos, freqüentemente alterados, em que feldspato ripiforme apresenta um arranjo textural intergranular a intersetal (Figura 47). Outros constituintes da fração detrítica são fragmentos de quartzito, *chert*, serpentinito e calcário. Alguns desses, possivelmente, representam produtos de retrabalhamento intrabacinal.

Os feldspatos ocorrem em proporções da ordem de até 5% da fração detrital. Predomina feldspato potássico (Figura 48), com grãos de plagioclásio ocorrendo subordinadamente. Não se observa qualquer evidência de albitização desses plagioclásios.

Turmalina, estaurolita, muscovita, zircão, granada, epidoto e opacos, entre os quais a maghemita, são acessórios relativamente comuns.

O arranjo textural da fração detrítica, de um modo geral, fornece boas indicações sobre o ambiente sedimentar. Apesar da composição relativamente uniforme, texturalmente podem-se distinguir dois conjuntos de arranjos. Um, submaturo, associado às fácies fluviais, caracterizado pela predominância de grãos subangulosos a arredondados, com variado grau de seleção granulométrica e esfericidade, englobando desde fração areia grossa a areia fina (Figuras 49 e 50). O outro conjunto, associado às fácies eólicas, tem maior grau de maturidade textural (Figura 51). Os grãos são arredondados a bem arredondados, com boa esfericidade e seleção, e granulometria média a fina, realçada pelo caráter bimodal às vezes refletido nas laminações características.

4.3.3 - Fases autigênicas

4.3.3.1 – *Coating* ferruginoso

Todos os grãos detríticos são revestidos por uma capa de material avermelhado, responsável pela coloração típica dos arenitos Corda, e bem visíveis em seções delgadas. As descrições, em trabalhos anteriores, generalizadamente, descrevem esse revestimento como formado por óxidos e/ou hidróxidos de ferro. Todavia, esse invólucro avermelhado compreende, de fato, duas fases minerais: uma finíssima cutícula desses oxi-hidróxidos férricos, doravante designada de *coating*, e um recobrimento, mais externo, de esmectita.

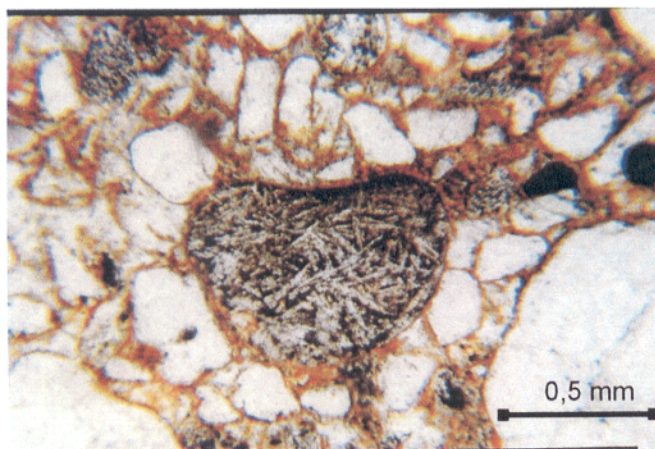


Figura 47 - Fragmentos de basalto na fração detrítica. No grão maior percebe-se a textura interstetal, com ripas de plagioclásio em matriz vítrea.

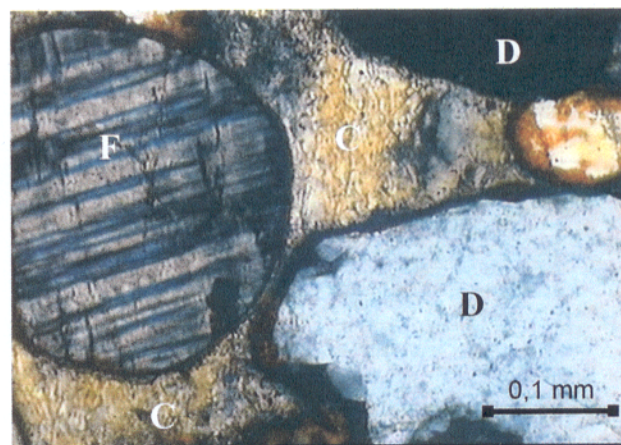


Figura 48 - Fragmento de feldspato (microclina) em arenito da Zona Zeolítica. F- feldspato; C- cimento calcítico; D- outros grãos detríticos.

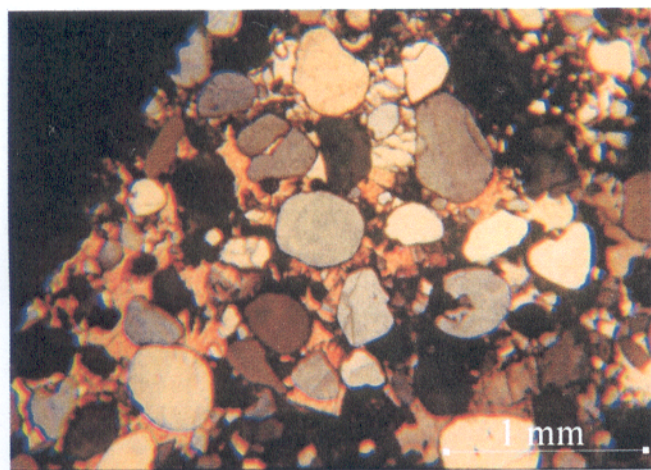


Figura 49 - Exemplo de textura em arenito da fácies fluvial, destacando-se o baixo grau de seleção granulométrica. Os grãos detríticos flutuam em cimento calcífero. NX



Figura 50 - Visão mesoscópica de textura da fácies fluvial, realçando a polimodalidade granulométrica da fase detrítica.



Figura 51 - Grãos desagregados de arenito da fácies eólica, destacando o elevado grau de seleção e arredondamento da fase detrítica (acaramelada). Em branco, fragmentos de cimento zeolítico.

Isso, entretanto, só foi diagnosticado após os estudos de MEV/SED, identificando com precisão a fase do argilomineral (Figura 52).

Na realidade, os grãos detríticos estão apenas *impregnados* por óxidos e/ou hidróxidos de ferro e, parcialmente, também, de alumínio, conforme atestam as análises químicas por SED, que refletem a extrema finura do revestimento, apontando sempre a interferência da composição do substrato detrítico (um grão de quartzo no caso da Figura 52). Esse *coating* compreende uma porção muito pequena da rocha total, não sendo, sequer, detectado pela DRX.

4.3.3.2 - Esmectitas

Estão onipresentes e ocorrem como a fase externa da capa avermelhada que envolve os grãos detríticos. A distribuição das esmectitas extrapola os limites de ocorrência das zeolitas. Angélica et al. (1995) registram um perfil na Formação Corda onde esses argilominerais estão presentes, sem a associação com a fase zeolítica.

A configuração geral do modo de ocorrência pode ser observada em lâminas delgadas (Figura 53), formando meniscos, pontes. A espessura dos invólucros é homogênea, e não se registra feições que possam sugerir serem produtos de infiltração mecânica, como tramas geopetais. Exemplos desse tipo de envoltório esmectítico são observados em arenitos miocênicos, na Califórnia (Noh & Boles, 1993).

A morfologia crenulada, tipo colméia, característica de esmectitas bem desenvolvidas, é ressaltada pela microscopia eletrônica de varredura (Figura 54).

Todas as 29 amostras de argilas analisadas por DRX apresentaram respostas semelhantes (Figura 55), características de esmectitas.

A utilização do método do pó, conforme procedimento sugerido por Moore & Reynolds (1997), indicou o caráter dioctaédrico desses argilominerais (Figura 56), com base no pico de 1,500 Å [reflexão (060)], característico das montmorillonitas.

A Tabela 11 dá uma visão do quimismo das esmectitas. Apesar de a maioria dos dados resultarem de análises semiquantitativas (por SED), há uma convergência de resultados a indicar a predominância de montmorillonitas ricas em ferro (Fe octaédrico: 0,36 a 0,71). Elas têm composição relativamente uniforme, basicamente com Al, Fe e Mg nas folhas octaédricas, e Ca e K nas posições intercamadas. Apenas uma análise (amostra NR-A-11)

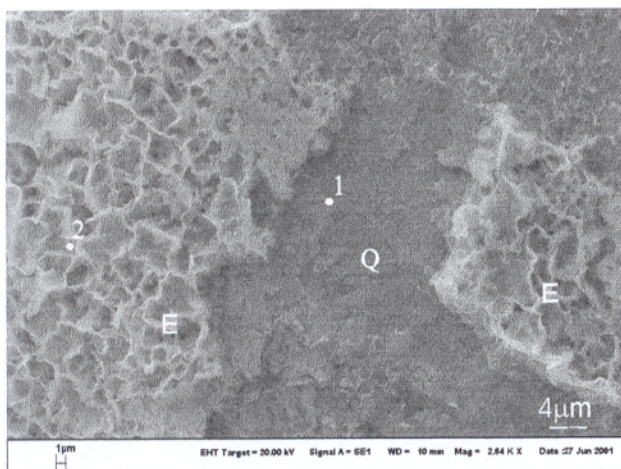


Figura 52 - Imagem de MEV mostrando a relação entre a superfície de uma grão detritico e o envoltório avermelhado. A superfície irregular de um grão de quartzo (Q) está revestida por *coating* ferruginoso e, subsequentemente, por esmectitas (E). Destaca-se a textura em colméia (*honeycomb*) dos argilominerais. A extrema finura da capa ferruginosa está refletida na interferência do substrato silicoso, na análise por SED. (Amostra NR-A-13)

Análises por SED:

1- 79,72 Si; 18,67 Fe; 1,61 Al

2- 65,69 Si; 16,17 Al; 8,70 Fe; 6,65 Mg; 2,80 Ca

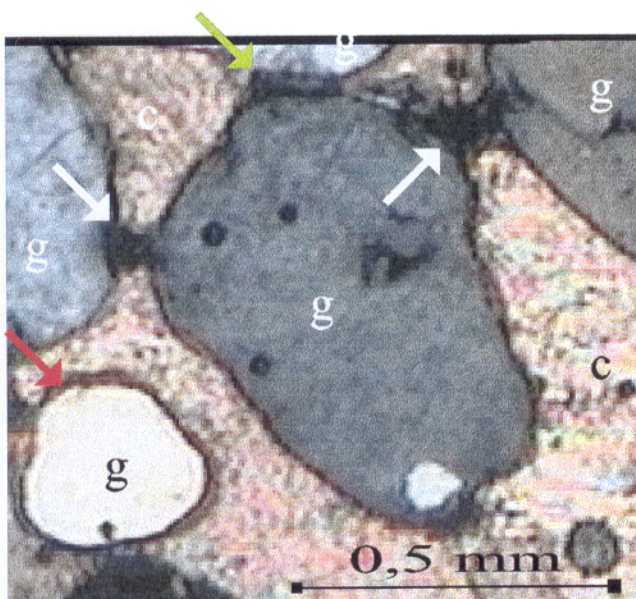


Figura 53 - Fotomicrografia com detalhes da disposição do envoltório esmectítico (seta vermelha), que pode também formar pontes (seta branca) e meniscos (seta verde) entre os grãos detritais (g). Nessa amostra o cimento é calcítico (c).

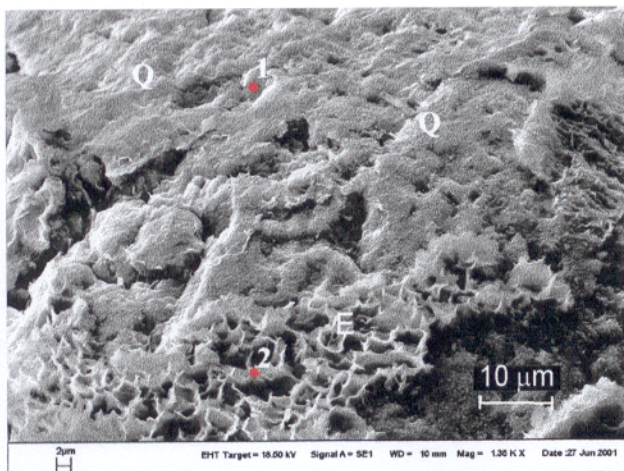


Figura 54 - Outra tomada da superfície irregular de um grão de quartzo, completamente impregnada pela fase férrica, como constatado pelas análises por SED. A textura em colméia, da esmectita que compõe a porção externa do envoltório do grão detritico, está destacada na parte inferior da figura.

Análises por SED:

1- 67,36 Si; 29,89 Fe; 2,75 Al

2- 54,10 Si; 18,62 Al; 16,93 Fe; 5,69 Mg; 2,75 Ca.

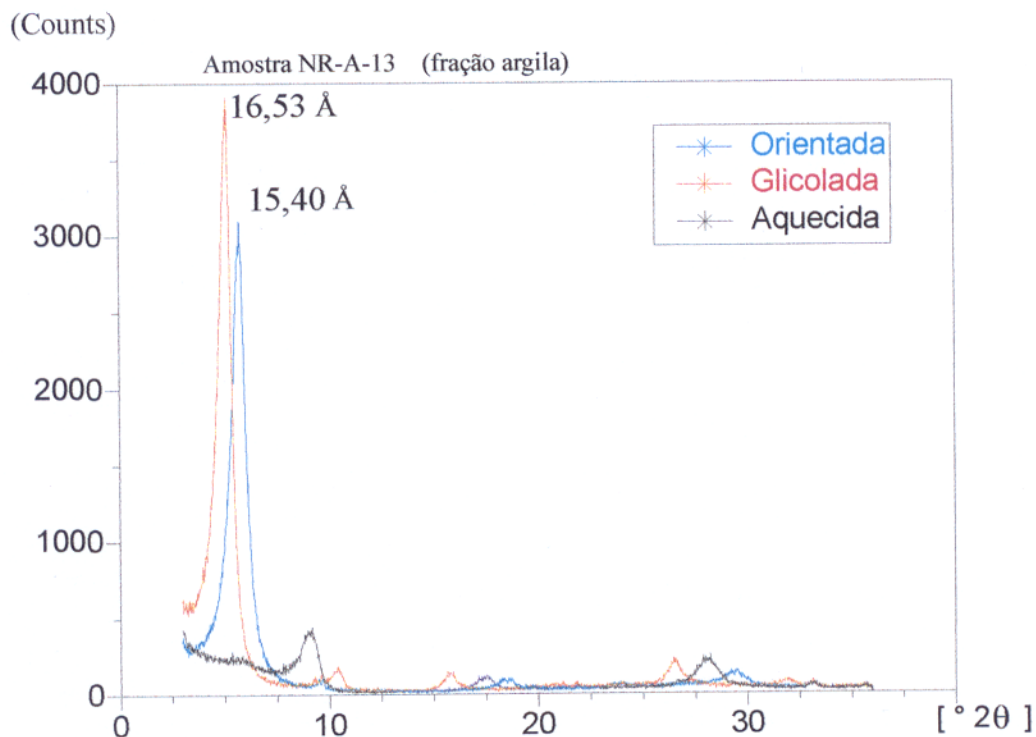


Figura 55 - Exemplo representativo da resposta da fração argila de arenitos da Zona Zeolítica à DRX. São, generalizadamente, esmectitas expansivas, caracterizadas por um pico da ordem de 14,7 a 15,5 Å no agregado natural, e 16,5 a 17,4 Å na amostra glicolada.

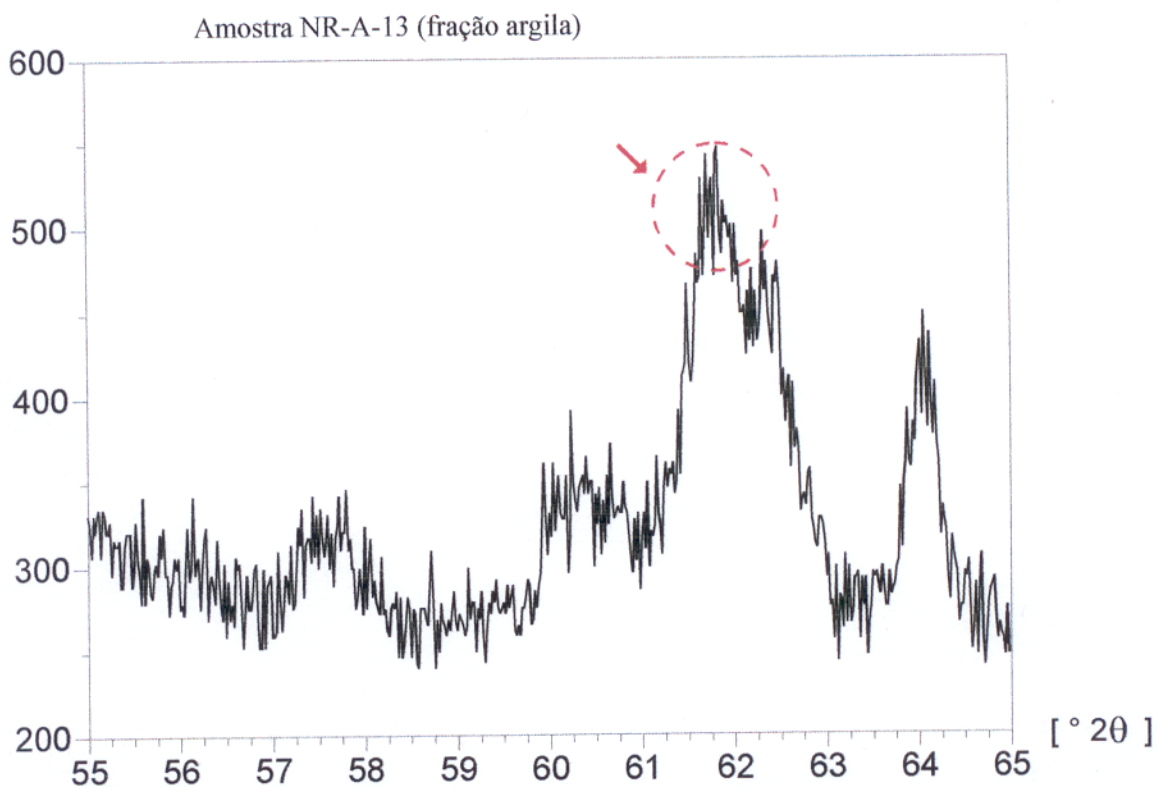


Figura 56 - DRX pelo método do pó permite a caracterização da amostra como uma montmorillonita, com base num pico de 1,500 Å [reflexão (060)]

Tabela 11 - Composição química de esmectitas da Zona Zeolítica.

Microsonda		MEV/SED												Valores de Referência ¹		
		NR-A-10		NR-A-2	NR-A-13		NR-A-14			NR-A-15						
NR-A-11		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	a	b	c		
A	B															
SiO ₂	44,01	39,06	65,48	60,24	63,28	60,69	64,70	62,40	62,95	62,93	60,34	61,50	53,98	39,52	41,88	
Al ₂ O ₃	13,36	10,37	15,37	11,42	13,90	18,44	17,74	18,97	18,74	18,42	15,70	16,88	15,97	18,48	11,90	
TiO ₂	1,06	2,57	-	0,96	-	-	-	-	-	-	2,79	-	0,08	1,88	-	
Fe ₂ O ₃	11,57	22,55	9,68	12,31	9,03	12,70	8,84	10,37	10,35	10,76	10,87	7,65	0,95	12,60	26,20	
MnO	0,16	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,88	-	-	-	
MgO	3,86	5,50	5,54	10,24	11,51	4,94	4,27	4,73	4,21	4,35	6,73	5,82	4,47	3,27	0,10	
CaO	1,67	1,24	3,68	4,24	1,72	2,02	3,25	1,91	2,16	1,95	2,49	1,65	2,30	2,72	0,67	
Na ₂ O	0,06	0,87	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-	-	0,13	0,10	-	
K ₂ O	1,03	2,70	0,40	0,59	0,56	1,21	1,21	1,50	1,59	1,60	1,07	2,61	0,12	0,50	0,52	
Total ²	76,78	85,22	100,15	100	100	100	100	100	100	100,01	99,99	99,99	78,00	79,07	81,27	
Composição da folha tetraédrica																
Si	3,57	3,10	3,97	3,75	3,85	3,71	3,92	3,81	3,84	3,84	3,70	3,83	4,00	3,28	3,37	
Al	0,43	0,90	0,03	0,25	0,15	0,29	0,08	0,19	0,16	0,16	0,30	0,17	0,00	0,72	0,63	
Composição da folha octaédrica																
Al	0,84	0,07	1,06	0,58	0,85	1,06	1,19	1,17	1,20	1,18	0,84	1,06	1,48	1,00	0,51	
Ti	0,08	0,19	-	0,06	-	-	-	-	-	-	0,16	-	-	-	-	
Fe	0,71	1,34	0,44	0,58	0,41	0,60	0,40	0,48	0,47	0,49	0,50	0,36	0,05	0,72	1,58	
Mn	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	-	-	-	
Mg	0,47	0,65	0,50	0,95	1,05	0,46	0,39	0,44	0,38	0,40	0,62	0,54	0,52	0,34	0,27	
Σ	2,11	2,25	2,00	2,17	2,31	2,12	1,98	2,09	2,05	2,07	2,12	2,16	2,05	2,06	2,36	
Composição interlayer																
Ca	0,15	0,11	0,24	0,28	0,11	0,14	0,21	0,11	0,14	0,13	0,16	0,11	0,39	-	-	
Na	0,01	0,13	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	0,02	-	-	
K	0,11	0,27	0,02	0,05	0,04	0,10	0,09	0,07	0,12	0,12	0,08	0,21	-	-	-	

Analistas: Microsonda - Marcondes Lima da Costa; SED - Hilton Tulli Costi

¹ Referências (Weaver, 1989)a: Montmorillonita, em tufo vulcânicos alterados. Santa Rita, New México (USA). Contém ainda 0,19% FeO, 9,12% H₂O⁺, 13,06% H₂O.b: Fe-montmorillonita, tufo basáltico alterado. Contém ainda 12,10% H₂O⁺, 9,04% H₂O.c: Nontromita de zona de alteração em gnaisses. North Caroline (USA). Contém ainda 7,67% H₂O⁺, 10,78% H₂O.² Conteúdo de H₂O (balanço analítico para 100%): a amostra (1) contém 23,22 % de H₂O⁺ + H₂O e a amostra (2), 14,78 % de H₂O⁺ + H₂O.

Nas análises por SED não se considerou o conteúdo de água.

O conteúdo de FeO foi desprezado. Análise de uma fração <2µm, de amostra composta (NR-A-2, NR-A-13 e NR-A-15), constituída de esmectitas com impureza de zeolitas, indicou FeO=0,28%.

apresenta valor mais elevado de Fe, compatível com uma nontronita, tratando-se, porém, de caso isolado. O quimismo também descarta tratar-se de beidelitas, nas quais a carga elétrica origina-se predominantemente na folha tetraédrica (Güven, 1991).

A resposta à absorção de infravermelho das esmectitas da Formação Corda (Figura 57) mostra semelhanças com montmorillonitas de outras procedências (Tabela 12).

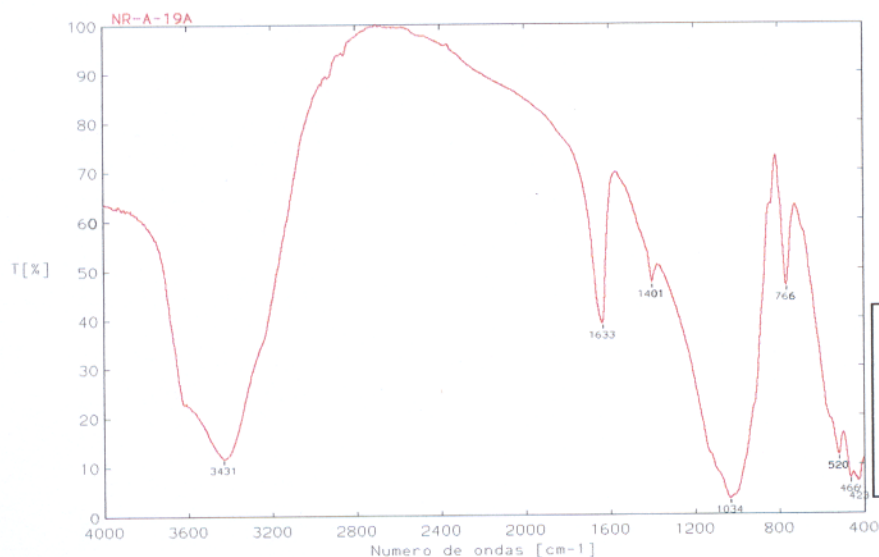


Figura 57 – Espectro de absorção de infravermelho em amostra representativa da fração argila (amostra NR-A-19)

Tabela 12 - Frequências de estiramento (bandas de absorção) de IV em amostras representativas de montmorillonitas, comparadas com amostras da Bacia do Parnaíba. Valores em cm^{-1} .

1	2	BP
3644 – 3620 (f)		3621
3428 – 3390 (f)		3431
1640 – 1635 (m)	1630	1633
1130 – 1090	1120	~1112
1040 – 1015 (mf)	1035	1034
920 – 909 (m)	915	912
885 – 880 (mfr)	880	~880
850 – 835 (fr)	837	836
800 – 795 (fr)	795	~795
630 – 625 (m)	696	~650
540 (m)	521	~540
470 (f)	466	466
430	427	406
278 (mfr)		
194 (mfr)		

Intensidade dos picos: (mf)-muito forte; (f)-forte; (m)-média; (fr)-fraca; (mfr)-muito fraca

Fontes: M1 = Gadsen (1975); M2 = Cornwall, Inglaterra. (Van der Marel & Beutelspacher (1976)

BP= Bacia do Parnaíba (dados obtidos neste trabalho)

4.3.3.3 - Zeolitas

Na Formação Corda, duas espécies estão presentes, estilbita e laumontita, as quais, via de regra, somente são caracterizadas por meio de DRX, MEV e análises químicas de fases isoladas, uma vez que, o diminuto tamanho dos cristais e as similaridades de propriedades óticas e formas, impossibilitam distingui-las com uso de métodos ópticos convencionais. A identificação através do MEV é facilitada pelo hábito característico de cada espécie.

Essas duas zeolitas são os constituintes mais abundantes do cimento, principalmente na fração grossa, aonde chegam a perfazer 20 a 40% da rocha (Figura 58). Petrograficamente, destacam-se como fases cristalinas intergranulares do arenito, compondo uma massa multilamelar de baixo relevo e com diversas orientações óticas.

A estilbita apresenta-se com hábito lamelar, placoso (Figura 59). Na laumontita predomina um caráter prismático, com certa predisposição a formar agregados de aspecto radial (Figuras 60, 61 e 62). A análise química é um recurso diagnóstico auxiliar, em face da razão Si:Al ser bem característica.

Desenvolvendo-se nos espaços intersticiais, essas zeolitas amoldam-se de tal maneira que, ao serem desagregadas, assemelham-se morfologicamente a *shards* vulcânicos (Figuras 63 e 64).

As duas espécies ocorrem isoladas ou conjuntamente num mesmo horizonte, podendo coexistir, também, com calcita, conforme distribuição mostrada nas Figuras 65 e 66. O empilhamento definido nessas figuras é uma projeção, sobre um plano vertical, dos estratos amostrados (Figura 4), uma vez que os afloramentos apresentavam descontinuidades de exposição.

Constata-se que as duas espécies de zeolitas ocorrem, indiscriminadamente, em fácies eólicas e fluviais. No Perfil A (Figura 65), a estilbita ocorre de forma isolada na parte superior da seção amostrada. Nas porções mediana e basal, coexiste com laumontita e, pontualmente, com calcita, podendo estar ausente em certos estratos, onde se registra somente laumontita, laumontita e calcita, ou apenas calcita.

No Perfil B (Figura 66), a parte superior do perfil aflorante (amostras 1 a 7) contém somente estilbita, enquanto no pacote basal tem-se laumontita, com ocasional presença de calcita.

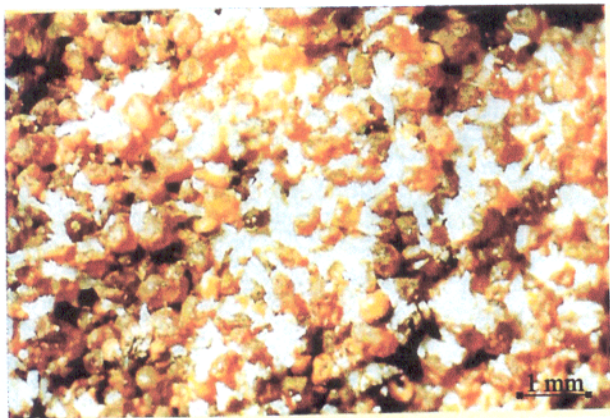


Figura 58 - Zeolitas (cor branca) preenchendo os espaços entre os grãos detríticos (cor avermelhada).

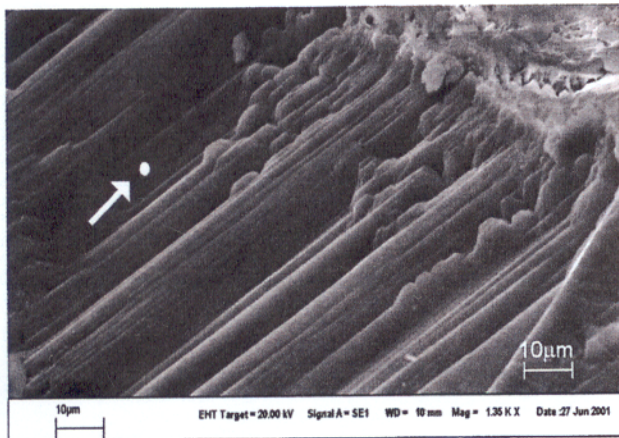


Figura 59 - Cristais de estilbita, ressaltando o hábito predominantemente placoso. (amostra NR-A-13)

Análises por SED (indicado):
60,90 Si; 21,34 Al; 16,73 Ca

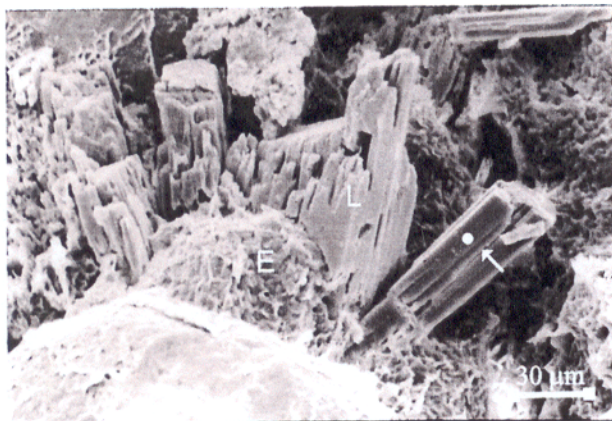


Figura 60 - Micrografia de MEV mostrando cristais prismáticos de laumontita (L) desenvolvendo-se sobre grãos detríticos revestidos por esmectita (E). (Amostra da parte basal do Perfil B)

Análise por SED (indicado):
61,95 Si; 26,43 Al; 11,31 Ca; 0,31 K



Figura 61 - Micrografia (MEV) realçando o caráter prismático de cristais de laumontita e a tendência a formar agregados fibrorradiais (amostra NR-A-16).

Análise por SED (indicado):
60,13 Si; 22,20 Al; 16,67 Ca

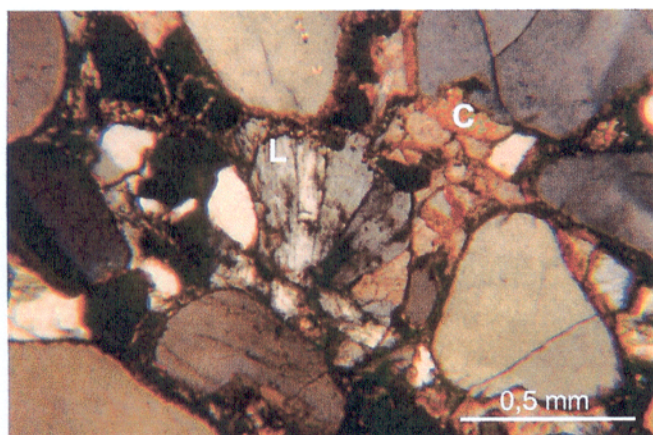


Figura 62 - Agregado fibrorradial de laumontita (L), associada com fase de cimento calcítico (C).

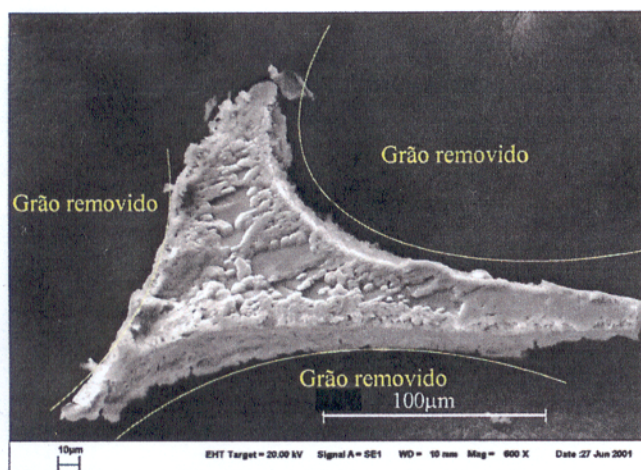


Figura 63 - Fragmento de zeolita (estilbita) desagregado do arenito. Assemelha-se a um *shard* vulcânico.

Análise por SED:

69,82 Si; 17,58 Al; 11,60 Ca; 1,00K



Figura 64 - Morfologia de fragmentos de cristais de zeolitas, desagregados do arenito. São incolores a branco leitosos. Comumente preservam o contorno recurvado do grão detríticos que envolviam. O tom acaramelado é devido a contaminações pelo envoltório desses grãos.

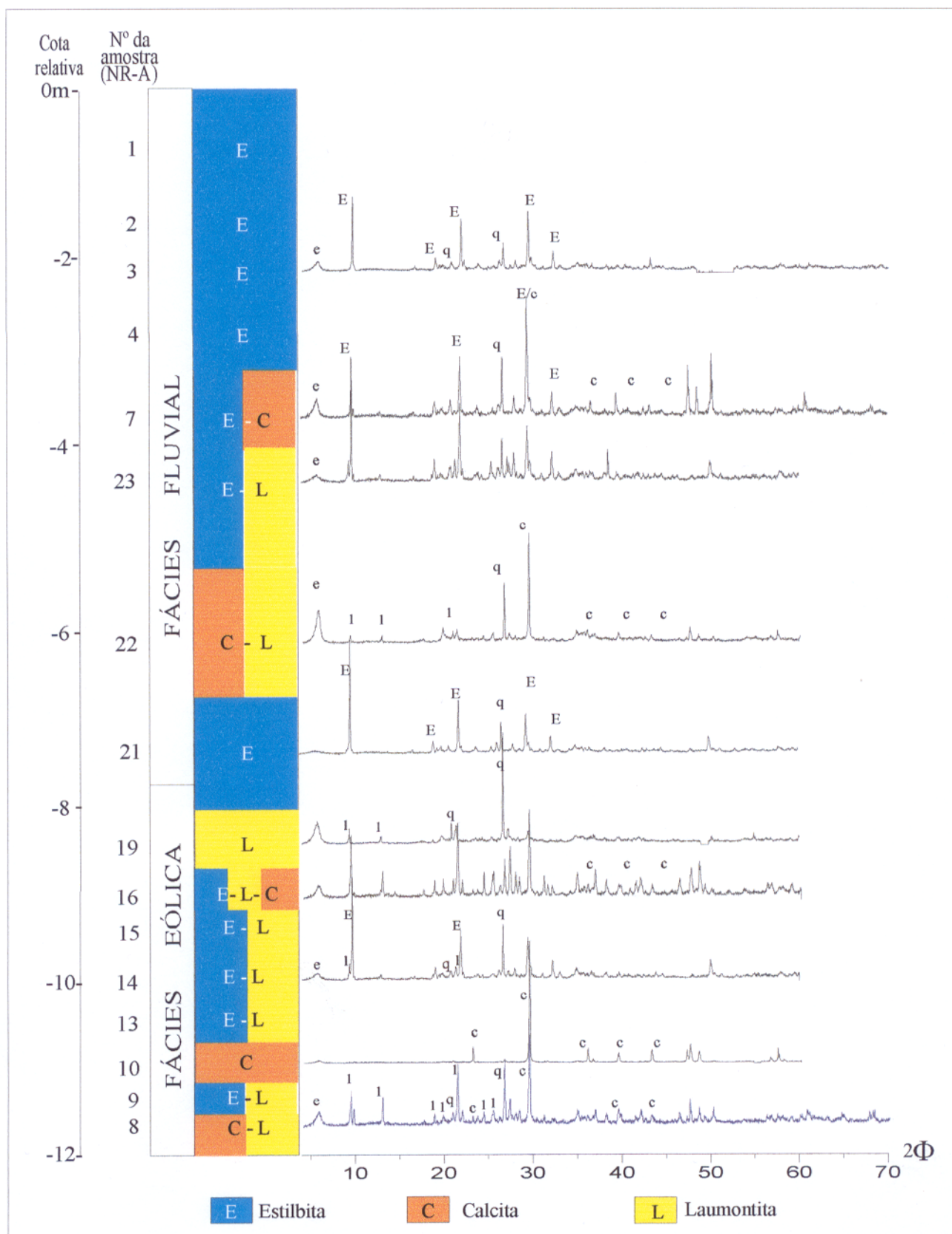


Figura 65 - Distribuição mineralógica no Perfil de Amostragem A, indicada pela DRX. Esmedita (e) está sempre presente. Laumontita (l), estilbita (E) e calcita (c) têm uma distribuição mais irregular e podem ocorrer associadas ou isoladamente. O quartzo (q) foi em grande parte eliminado durante a preparação da amostra.

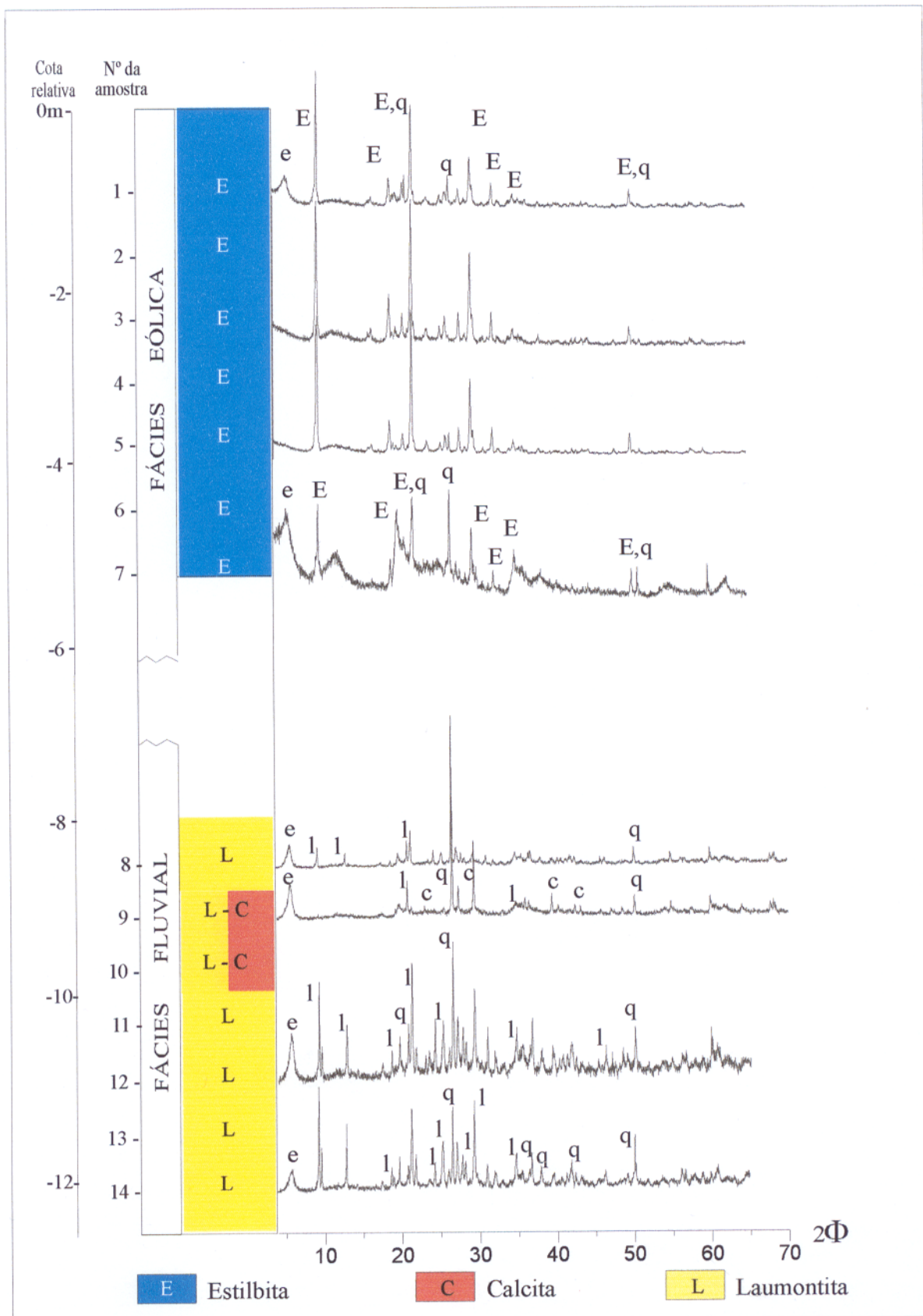


Figura 66 - Distribuição mineralógica no Perfil de Amostragem B. Este perfil contrasta com o Perfil A, quando se relaciona fácies sedimentares com composição zeolítica. Estilbita (E), laumontita (L), quartzo (q), esmectita (e), calcita (c).

Visando a identificar possíveis mudanças laterais expressivas na composição mineralógica das zeolitas, no Perfil A foram coletados três conjuntos de amostras (amostras 2, 5 e 6; 17, 19 e 20; e 10, 11 e 12), espaçadas lateralmente da ordem de 10 a 30m (Figura 4), sem que mudanças fossem registradas. No conjunto das amostras 10, 11 e 12 observou-se variação apenas em termos de calcita. Os dados são sugestivos de que as modificações mineralógicas são mais efetivas na vertical.

Quanto ao quimismo, as Tabela 13 e 14 resumem, respectivamente, a composição da estilbita e da laumontita, comparando-as com outras ocorrências no mundo. Na estilbita a razão $\text{Si:Al} \cong 3,20$ e o conteúdo de Ca, em torno de 4, são similares a exemplares de outras localidades. Contêm, ainda, um pouco de potássio e muito pouco sódio e magnésio, sendo praticamente desprovidas de ferro. Sobressai, entretanto, seu conteúdo relativamente baixo de H_2O , especialmente nas amostras NR-A-11 e NR-A-16. Na laumontita tem-se uma razão $\text{Si:Al} \cong 2,14$, sendo o cálcio o principal cátion, contendo também um pouco potássio e sódio. Essa composição está condizente com exemplares de outras partes do mundo¹⁵.

A caracterização da estabilidade térmica, por meio de análises de ATD e ATG, foi de uma certa forma, prejudicada pela dificuldade de se obter fases isoladas puras, ocorrendo tanto contaminação por esmectita, como pela coexistência das duas espécies em uma mesma amostra. As análises térmicas na amostra NR-A-13 (Figura 67), onde predomina estilbita, revelam três estágios principais de perda d'água: o menor em torno de 75°C, o maior a 175°C e um médio por volta de 250°C, além de uma modificação a 500°C, consoante aos registros de Gottardi & Galli (1985). Há uma perda de massa total da ordem de 17%, dos quais metade ocorre até cerca de 220°C e uma outra significativa parte até 450°C. Na fase enriquecida em laumontita, as transformações processam-se também por estágios (Figura 68): a 100°C há um grande pico relativo à perda de 40% de água; outros 30% perdem-se até por volta de 180°C, com uma terceira transformação brusca próximo a 400°C, referente à perda complementar de $\cong 18\%$ de H_2O .

As respostas dessas zeolitas à absorção por radiações do infravermelho, em amostras com estilbita e laumontita, cujas presenças foram detectadas através de DRX, constam na Tabela 15. A Figura 69 contém os respectivos espectros de absorção. A interpretação,

¹⁵ Nas análises por MEV/SED, por não considerar o conteúdo de H_2O , as relações Si/Al são da ordem de 3,8 a 4,3 na estilbita e 2,5 a 2,9 na laumontita.

Tabela 13 - Composição química (% peso) e fórmulas de estilbitas à base de 72 átomos de oxigênios⁽¹⁾.

	Neste trabalho									Valores de referência ⁽²⁾			
	Amostra NR-A-11			Amostra NR-A-16			Amostra NR-A-13						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	60,47	60,78	59,24	61,95	61,68	61,42	59,10	58,74	59,90	51,97	53,77	58,34	56,85
Al ₂ O ₃	15,73	16,14	16,38	16,14	16,21	16,16	15,53	15,21	15,18	18,34	16,77	15,32	15,58
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,04	-	-	-	0,06	0,03	0,08	0,18	0,08
MgO	0,12	0,11	0,12	0,11	0,15	0,16	0,12	0,14	0,14	0,03	0,03	0,16	0,06
CaO	8,11	8,29	8,05	8,46	8,56	8,50	8,15	7,77	8,11	7,88	7,75	3,31	7,89
Na ₂ O	0,07	0,07	0,17	0,17	0,25	0,24	0,18	0,17	0,16	2,73	1,81	4,78	1,00
K ₂ O	0,98	1,02	1,29	0,66	0,34	0,53	0,52	0,54	0,59	0,22	0,07	0,88	0,03
H ₂ O	14,52	13,59	14,75	12,51	12,77	12,99	16,40	17,43	15,86	18,85	19,75	17,00	18,55
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,05	100,03	99,97	100,04

Si	27,48	27,38	27,13	27,49	27,43	27,41	27,44	27,56	27,62	25,34	26,26	27,47	27,14
Al	8,47	8,57	8,84	8,44	8,50	8,50	8,50	8,41	8,25	10,54	9,66	8,50	8,77
Fe	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,02	0,01	0,03	0,06	0,03
Mg	0,08	0,07	0,08	0,07	0,10	0,10	0,08	0,10	0,10	0,02	0,02	0,11	0,04
Ca	3,97	4,00	3,95	4,02	4,08	4,06	4,05	3,91	4,01	4,12	4,06	1,67	4,04
Na	0,01	0,06	0,14	0,14	0,22	0,20	0,16	0,15	0,14	2,58	1,71	4,34	0,93
K	0,57	0,58	0,75	0,37	0,19	0,30	0,31	0,32	0,34	0,14	0,04	0,53	0,02
H ₂ O	22,11	20,41	22,52	18,51	18,93	19,33	25,39	27,17	24,39	30,65	32,17	26,69	29,53
Erro %	-2,4	-2,4	-2,2	-2,9	-3,0	-3,6	-2,6	-0,7	-4,8	-4,0	-2,3	+1,3	-3,4

⁽¹⁾ Neste trabalho as análises foram por microsonda eletrônica; a diferença para 100,00 (% peso) foi considerada H₂O molecular.

⁽²⁾ Valores de referência (Gottardi & Galli, 1985): 10- Montresta, Sardenha, Itália; 11- Flodigarrry, Escócia; 12 - Capo Pula, Sardenha, Itália; 13- Poona, Índia.

Tabela 14 - Composição química (% peso) e fórmulas de laumontitas (à base de 48 átomos de oxigênios)⁽¹⁾

	Neste trabalho				Valores de referência ⁽²⁾			
	NR-A-11		NR-A-13					
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	51,11	50,88	49,54	52,84	51,41	52,04	50,63	51,86
Al ₂ O ₃	20,36	20,29	20,36	20,73	22,20	21,46	22,07	22,44
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,05	0,12	0,73	0,07
MgO	-	-	-	-	-	-	0,40	0,04
CaO	11,33	10,97	11,66	11,57	12,01	11,41	10,72	10,47
Na ₂ O	0,02	-	-	0,02	0,07	0,20	1,08	0,74
K ₂ O	0,57	0,77	0,12	0,75	0,12	0,66	0,45	0,97
H ₂ O ⁽¹⁾	16,40	17,09	18,32	14,09	14,24	13,80	14,10	13,26
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,11	99,69	100,23	100,06

Si	16,27	16,31	16,11	16,34	15,91	16,12	15,73	15,93
Al	7,64	7,65	7,80	7,55	8,10	7,48	8,08	8,13
Fe	-	-	-	-	0,01	0,03	0,17	0,05
Mg	0,02	-	-	0,01	-	-	0,19	0,02
Ca	3,86	3,72	4,06	3,83	3,98	3,79	3,57	3,45
Na	0,23	0,31	0,05	0,29	0,04	0,12	0,65	0,44
K	0,57	0,77	0,12	0,75	0,05	0,26	0,18	0,38
H ₂ O	14,58	18,27	18,53	14,53	14,70	14,26	14,61	13,59
Erro %	-4,1	-1,3	-4,5	-5,1	+0,7	-1,1	-1,0	+5,5

⁽¹⁾ Neste trabalho, análises por microsonda eletrônica. A diferença para 100,00 (% peso) foi considerada H₂O molecular.

⁽²⁾ Valores de referência segundo Gottardi & Galli (1985): 5 - Huelgoat, França; 6 - Hungary; 7- Otama, Southland, Nova Zelândia; 8 - Kuhmoinen, Finlândia (com 0,14% FeO; 0,02 %Ti; 0,05% P₂O₅).

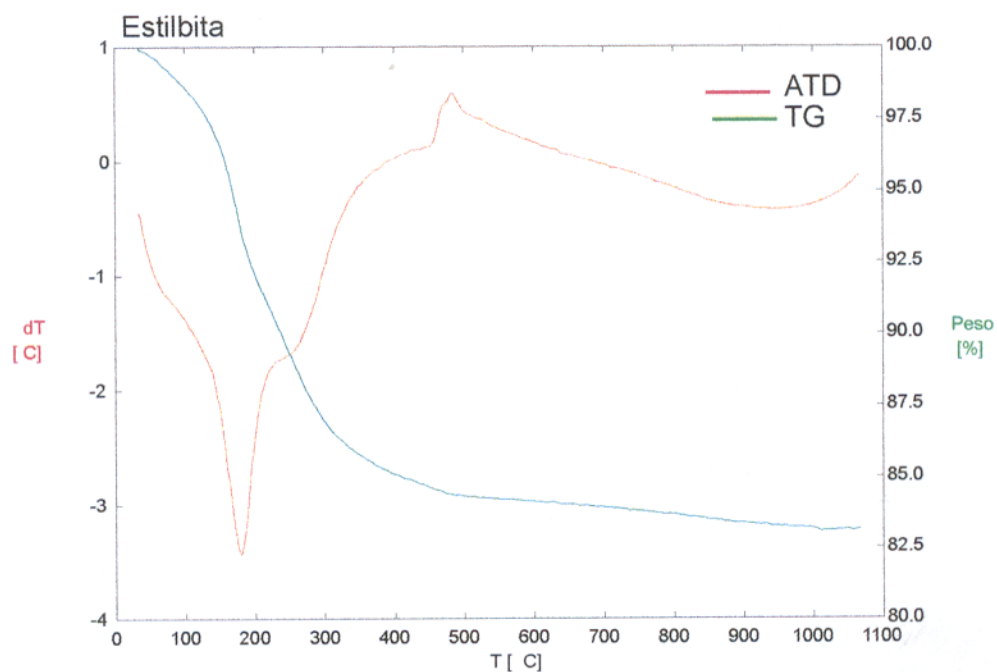


Figura 67 - Curvas de análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), em amostra enriquecida em estilbita.

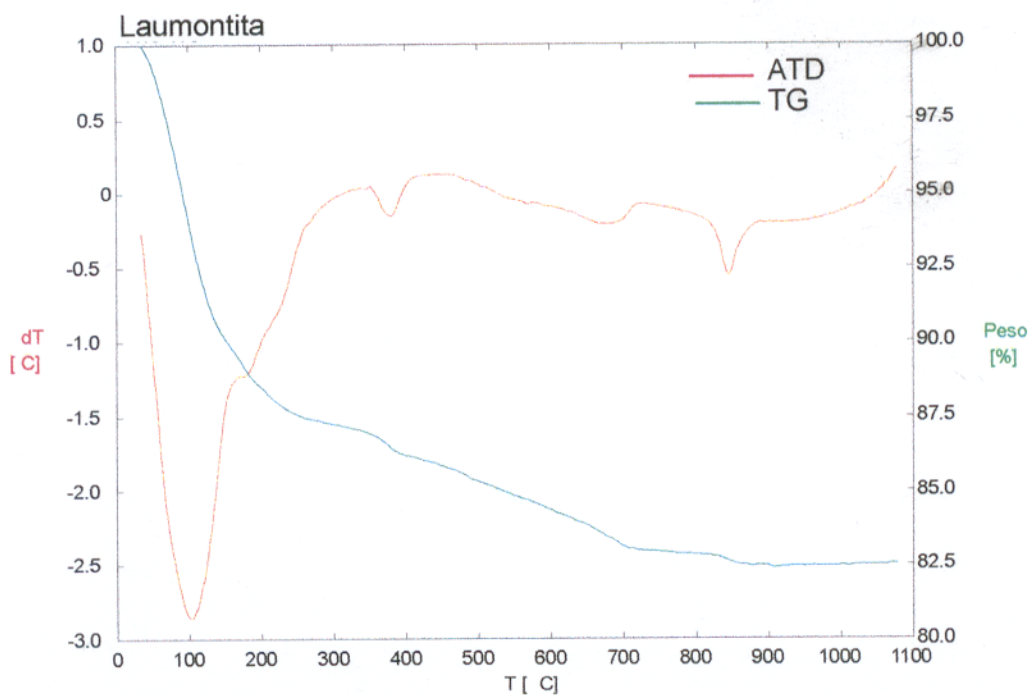


Figura 68 - Curvas de análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), em amostra enriquecida em laumontita.

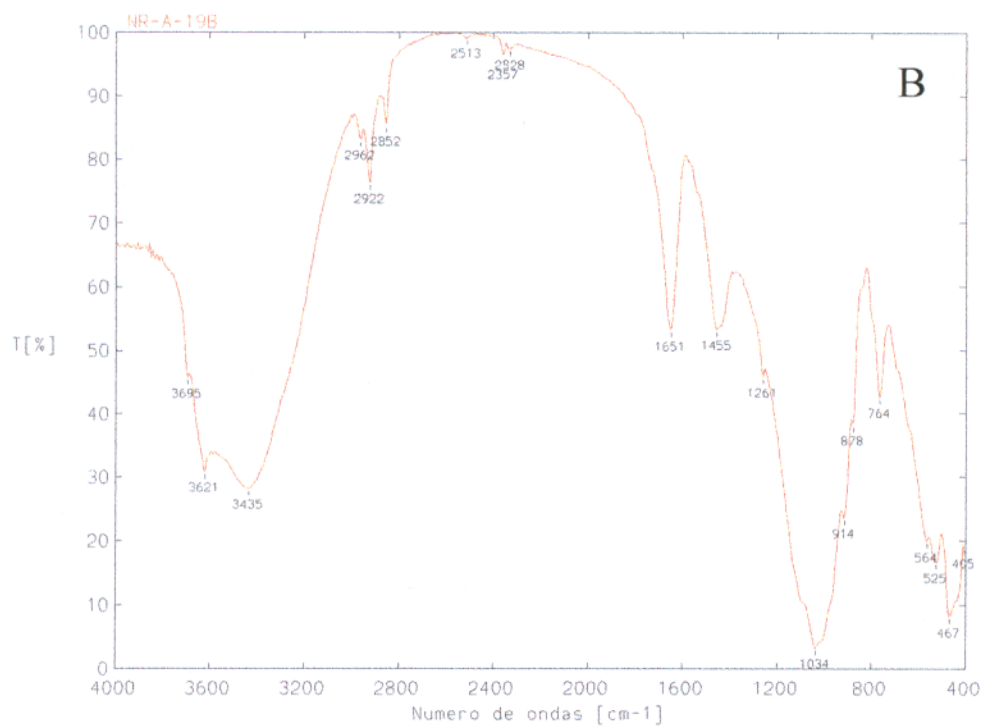
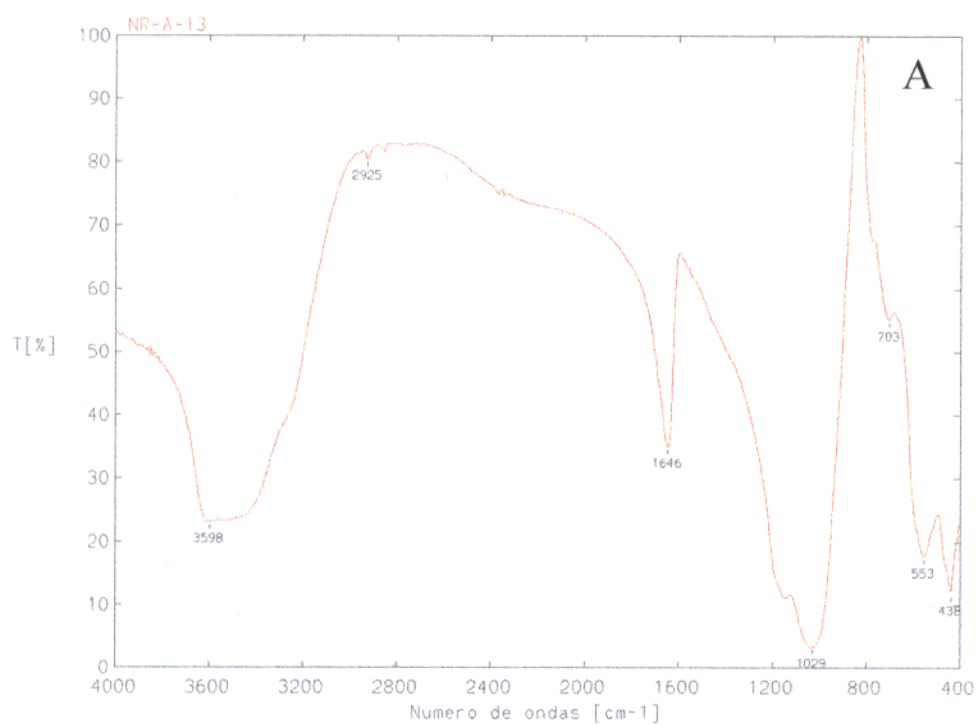


Figura 69 - Espectros de infravermelho característicos de amostras da Formação Corda, enriquecidas em zeólitas: A - Estilbita. B - Laumontita

comparando-se com padrões já definidos, conforme sugerido por Moenke (1974), foi dificultada por uma similaridade apenas relativa entre os padrões de referência e os espectros obtidos. A propósito, ressalta-se que inúmeros fatores interferem na configuração dos espectros IV de zeolitas, provocando modificações sutis, mas importantes. Entre esses fatores inclui-se a natureza do cátion extra-arcaço e o grau de desidratação. A literatura acessada sobre a temática não contempla estudos mais aprofundados a esse respeito, dificultando a interpretação dos resultados analíticos. Insiste-se, entretanto, no registro dos dados deste trabalho, como fonte de referência para comparações futuras.

Tabela 15 - Bandas de estiramento (picos de absorção) de IV em amostras representativas de estilbitas e laumontitas, comparadas com amostras da Bacia do Parnaíba. Valores em cm^{-1} .

Laumontitas (L)				Estilbitas (E)			
1	2	3	BP	1	2	3	BP
	3560	3562	3610		3595	3600	3598
	3430	3430	3431	3440	3420	3410	~3420
	3290	3290	3250	3250	3250	3252	~3250
1650	1650	1660	1633				2925
			1401				~2360
			1160	1645	1645	1630	1645
1134	1130	1130	1125	1145	1150	1150	1150
1060	1086	1090					
1000	1030	1032	1034	1050-1030	1035	1028	1029
			1000				
960	990	992	920				
		946				855	
			840	870		805	
765	762	763	766	780		780	~780
					745	745	
703	694			710	706	703	~703
635	670	665					
	620	617					
595	577	582	590	600		604	
	564	565		560	558	562	553
538	522	523	520				
460	490	492	466			468	498
	440	439		440	445	440	438
	418	418	423	415	420	418	~420

Fontes:

E1= Gadsen (1975)

E 2= Banat Siklova, Rumênia (Van der Marel & Beutelspacher (1976)

E3 = Poona, Índia (Van der Marel & Beutelspacher (1976)

L1= Moenke (1974)

L2= Inio County, California, USA (Van der Marel & Beutelspacher (1976)

L3= Douglas County, Oregon, USA (Van der Marel & Beutelspacher (1976)

BP= Bacia do Parnaíba (dados obtidos neste trabalho)

4.3.3.4 - Calcita

É um importante constituinte do cimento dos arenitos da Formação Corda, embora ocorra em proporções subordinadas às zeolitas. Distribui-se de maneira irregular, isoladamente ou associada com aqueles minerais, havendo uma incidência maior da

associação com a laumontita. Apenas um registro foi constatado de calcita + estilbita (amostra NR-A-7) e de calcita + estilbita + laumontita (amostra NR-A-16).

A continuidade lateral das concentrações calcíticas é muito variada e pode formar bolsões de apenas alguns centímetros de espessura por alguns decímetros a poucos metros de extensão (Figura 70). Comparativamente ao cimento zeolítico, o calcítico torna o arenito mais resistente à desagregação.

A calcita ocorre em cristais bem desenvolvidos, em mosaicos cristalinos subhedrais e orientação ótica variada. Os cristais são de elevado grau de pureza, com $>98\%$ CaCO_3 (análise por MEV/SED), fato confirmado pela EIV e pela DRX ($d_{104} = 3,037 \pm 0,004 \text{ \AA}$). Esse cimento carbonático conforma-se aos espaços intersticiais da mesma forma que as zeolitas, isto é, preenchendo os poros entre os grãos detríticos revestidos por material ferruginoso e por esmectita (Figura 71).

Nos espectros IV do grupo dos carbonatos, o subgrupo da calcita é tipificado por seus três principais picos de absorção (Lyon, 1967). Grupos de bandas de CO_3 aparecem entre $1425\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ e $860\text{-}887 \text{ cm}^{-1}$ enquanto o pico diagnóstico, mais fraco, varia de 712 cm^{-1} (calcita) a 748 cm^{-1} (magnesita), conforme Tabela 16. Constata-se o caráter eminentemente cálcico do cimento carbonático da Zona Zeolítica com base no pico de 713 cm^{-1} (Figura 72).

Tabela 16 - Bandas de absorção de infravermelho no grupo dos carbonatos, mostrando variações em função do metal presente

Mineral	Comprimento de onda (μm)			Frequência (cm ⁻¹)*		
Subgrupo da calcita						
Calcita (CaCO ₃)	6,97	11,45	14,04	1435	873	712
Rhodocrosita (MnCO ₃)	6,98	11,53	13,76	1433	867	727
Siderita (FeCO ₃)	7,03	11,55	13,57	1422	866	737
Smithsonita (ZnCO ₃)	7,05	11,49	13,43	1418	871	744
Magnesita (MgCO ₃)	6,90	11,27	13,37	1450	887	748
Subgrupo da dolomita						
Ankerita Ca[Fe(CO ₃) ₂]	6,90	11,27	13,77	1450	877	726
Dolomita Ca[Mg(CO ₃) ₂]	6,97	11,35	13,70	1435	881	730
Subgrupo da aragonita						
Cerussita (PbCO ₃)	6,94	11,89	14,77	1440	841	677
Witherita (BaCO ₃)	6,92	11,61	14,43	1445	860	693
Estroncianita (SrCO ₃)	6,80	11,61	14,14	1470	860	707
Aragonita (CaCO ₃)	6,90	11,61	14,04	1450	860	712

- * Frequência (*Wave number*) = inverso do comprimento de onda $\times 10^4 (\text{cm}^{-1})$. Fonte: Lyon (1974)



Figuras 70 - As concentrações de cimento calcítico (indicadas por setas) sobressaem no terreno devido ao maior grau de coesão. As fotos mostram, também, variações na extensão dessas concentrações.

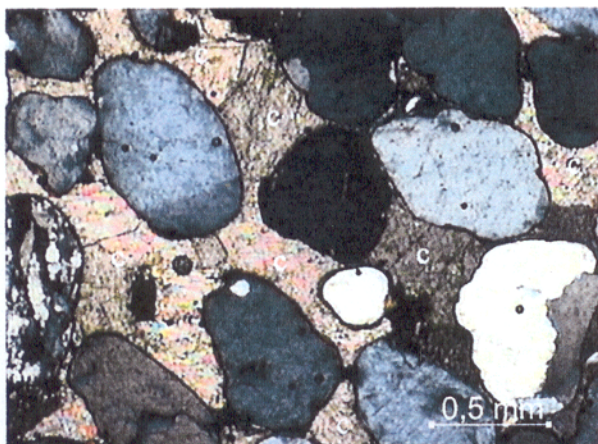


Figura 71 - Cimento calcífero (c) na Zona Zeolítica, com os grãos detríticos envolvidos pela fase carbonática de mais baixo relevo. Destaque ao caráter flutuante e/ou pontual do empacotamento textural.

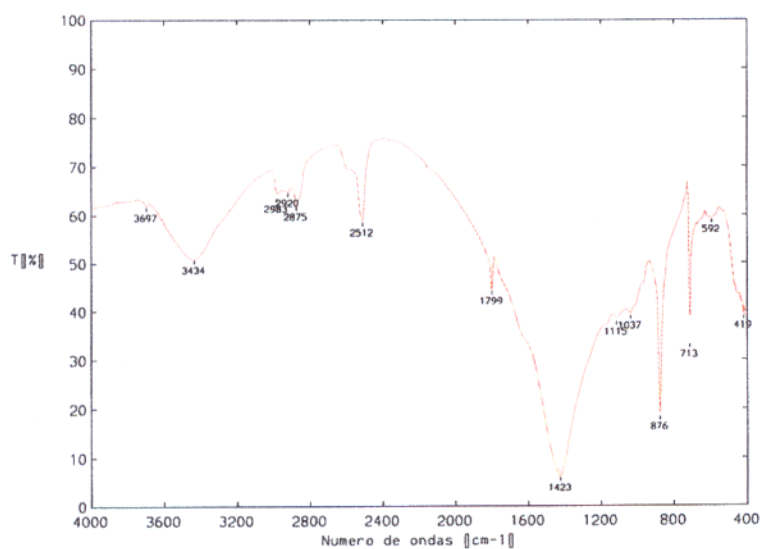


Figura 72 - Espectro de absorção de infravermelho em amostra de cimento carbonático da Zona Zeolítica. O pico em 713 cm^{-1} confirma seu caráter calcítico.

4.4 - RAZÕES ISOTÓPICAS EM CARBONATOS ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$)

4.4.1 - Generalidades

Fracionamento isotópico é o fenômeno pelo qual a natureza separa isótopos, tendo como base as suas massas em vez de suas características químicas. O estudo de isótopos estáveis permite identificar as condições em que ocorreram os processos de fracionamento.

Elementos leves, como C e O, além de N, H, e S, estão entre os principais constituintes de fluidos geologicamente importantes. O estudo dos isótopos estáveis desses elementos oferece um meio muito útil de conhecer a origem desses fluidos e alguns efeitos da interação fluido-rocha. Adicionalmente, isótopos estáveis podem ser usados como rastreadores da fonte de um elemento, como paleotermômetros e como uma ferramenta para se estudar mecanismos de difusão e reação em processos geológicos (Rollinson, 1994) e mudanças paleoclimáticas e alterações químicas nos oceanos e atmosfera (Hoefs, 1997), além de serem utilizados em arqueologia (Richardson & McSween, Jr., 1989).

Neste trabalho foram determinadas as razões isotópicas de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e carbono ($\delta^{13}\text{C}$) em calcita autigênica associada às zeolitas. Esse estudo visou a fornecer subsídios para a caracterização do ambiente diagenético em que se formou o cimento zeolítico encontrado nos arenitos da Formação Corda.

Dados isotópicos poderiam, de forma complementar, auxiliar uma montagem mais precisa do arcabouço estratigráfico regional, bem como contribuir para um melhor entendimento do ambiente de sedimentação da Formação Corda e das relações entre as rochas sedimentares dessa unidade e o vulcanismo que afetou a bacia no Mesozóico.

As mais recentes idéias sobre a origem das concentrações zeolíticas (Rezende & Angélica, 1999) consideram um modelo compatível com um sistema hidrológico aberto, onde as soluções mineralizantes seriam de origem meteórica, e cuja composição seria enriquecida em produtos da lixiviação de lavas basálticas depositadas imediatamente antes da Formação Corda. Seria, assim, de esperar a prevalência de minerais autigênicos formados em equilíbrio com águas meteóricas¹⁶, pobres em ^{18}O . Os resultados obtidos

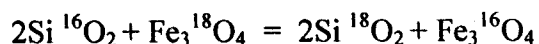
¹⁶ Segundo Hoefs (1997), o termo *meteórica* aplica-se a toda água que tenha integrado o ciclo meteorológico e participe de processos como evaporação, condensação e precipitação. Todas as águas continentais de superfície, como rios, lagos e geleiras, caem nessa categoria geral. Considerando que essa água pode infiltrar-se nos estratos rochosos, ela pode ser encontrada em várias profundidades na litosfera.

forneem informações para consubstanciar o modelo proposto. A propósito das zeolitas, experimentos de Feng & Savin (1993a,b) mostram que a estilbita é muito susceptível à troca isotópica a baixas temperaturas, o que contribuiria adequadamente para que se investigasse a evolução da história diagenética dos arenitos da Formação Corda, a partir de estudos de $\delta^{18}\text{O}$ naquele mineral.

4.4.2 - Características gerais do fracionamento de isótopos leves

O fracionamento isotópico ocorre na natureza segundo dois mecanismos básicos, envolvendo reações de trocas isotópicas e processos cinéticos (Richardson & McSween, Jr., 1989; Hoefs, 1997). A compreensão desses mecanismos é fundamental para uma interpretação coerente das medidas de razões isotópicas.

Nas reações de trocas, o fracionamento é controlado pela força de ligação e obedece a regra geral de que o isótopo mais leve forma ligação mais fraca que o isótopo mais pesado. Taylor & Epstein (apud Rollinson, 1994)¹⁷ observaram que o fracionamento pode ser considerado também em termos das ligações na estrutura do mineral, e que isótopos pesados associam-se com elementos de alto potencial iônico. Segundo esses autores, um exemplo desse efeito pode ser observado no fracionamento do ^{18}O entre o quartzo e a magnetita, em que o quartzo, contendo Si^{4+} , de pequeno raio iônico e elevada carga, isto é, com elevado potencial iônico, fica enriquecido em ^{18}O , enquanto a magnetita, com Fe^{2+} , fica empobrecida nesse isótopo, segundo a reação:



Esse mecanismo pode explicar o maior enriquecimento em ^{18}O em geral observado nos carbonatos magnesianos, quando comparados aos calcíticos, devido ao maior potencial iônico do Mg em relação ao Ca.

Os efeitos isotópicos cinéticos refletem a presteza de um determinado isótopo reagir, como o observado nos processos de difusão, em que há uma velocidade diferenciada de translação de moléculas com diferentes massas isotópicas, com moléculas mais leves

¹⁷ TAYLOR, H.P. & EPSTEIN, S. 1962. Relationship between ^{18}O and ^{16}O ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Part 2. Application to petrologic problems. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73:675-694.

deslocando-se mais rapidamente; ou nos processos de evaporação, quando há um escape preferencial de moléculas mais leves. Esse efeito é igualmente significativo no caso da dissociação de ligações químicas pela ação bacteriana (Clauer & Chaudhuri, 1995). Rollinson (1994) reuniu evaporação, condensação, fusão, cristalização e difusão, como *processos físico-químicos* de fracionamento.

Estudos isotópicos acurados permitem uma discriminação entre rochas que se formaram em equilíbrio com o manto e aquelas que se formaram na crosta continental. Em geral, a crosta está mais enriquecida em ^{18}O que o manto, como consequência da longa interação entre a crosta e a hidrosfera, e da partição do ^{18}O durante processos geológicos de baixa temperatura (Rollinson, 1994). Os isótopos de oxigênio são, por conseguinte, valiosos indicadores de processos superficiais.

As rochas sedimentares, clásticas e químicas, são produto de diversificados processos geológicos e podem ser, assim, extremamente variáveis quanto a sua composição isotópica. Nas rochas clásticas, em termos de oxigênio, os grãos detríticos retêm a composição isotópica de suas fontes, enquanto nos minerais autigênicos essa composição é determinada pelo ambiente físico-químico de formação, durante o intemperismo ou a diagênese. Isso significa que minerais autigênicos serão enriquecidos em ^{18}O , se comparados a minerais detríticos de origem ígnea. As razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de minerais autigênicos são, geralmente, de 10 a 30 por mil maiores que aquelas de minerais detríticos formados em condições de alta temperatura (Savin & Epstein, 1970c).

Os principais fatores que controlam o grau do enriquecimento em ^{18}O são a composição do fluido, a temperatura, e a razão mineral/água para o elemento considerado. Quando a temperatura aumenta, o fracionamento dos isótopos de oxigênio entre o mineral e o fluido diminui. Por exemplo, uma caulinita formada em equilíbrio isotópico com água de $\delta^{18}\text{O}=0\text{‰}$ SMOW, a 25°C , terá valores de $\delta^{18}\text{O}$ de cerca de $+25\text{‰}$. Uma caulinita, formando-se em equilíbrio com água de $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{‰}$ SMOW, a 270°C , apresentará $\delta^{18}\text{O}$ da ordem de apenas $+6\text{‰}$ SMOW. Se o fluido for água meteórica, nas mesmas condições de temperatura os precipitados serão isotopicamente mais leves (Longstaffe, 1985).

De grande importância também é a razão mineral/água, no sítio de formação. Em um aquífero arenítico, para o caso do oxigênio, essa razão será baixa, e $\delta^{18}\text{O}$, nos minerais autigênicos, será controlado pela composição da água (Longstaffe, 1985).

Um aspecto a ser analisado é a possibilidade de reações isotópicas de argilominerais, e de carbonatos, com fluidos do sistema considerado. Entretanto, não há evidências claras de que argilominerais sofram reequilíbrio isotópico significativo em temperaturas compatíveis com o ambiente sedimentar (Savin & Epstein, 1970a,b), exceto nas frações $<0,1\mu\text{m}$ (Yeh & Savin, 1976), quando esmectíticas (Eslinger & Yeh, 1981). Há, ainda, que se considerar a ocorrência de trocas isotópicas através de reações de dissolução-reprecipitação, comuns em carbonatos, mesmo a baixas temperaturas.

Quanto às águas meteóricas, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ tornam-se cada vez menores com aumento da latitude, da altitude e do distanciamento em relação à costa, além do aumento da precipitação pluviométrica e da temperatura do ar na superfície (Dansgaard apud Hoefs, 1997)¹⁸. Há uma correlação entre a temperatura do ar e a razão $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ dos precipitados: quanto mais frio o ar, mais leve será a chuva. Em regiões tropicais oceânicas, $\delta^{18}\text{O}$ é próximo de zero (água do mar, no padrão SMOW), enquanto que em altas latitudes alcançam valores muito baixos, de até -58‰ , como registrado em campos de gelo da Antártida. Há, igualmente, uma progressiva diminuição de ^{18}O nas massas de ar, na medida em que se afastam do oceano em direção ao continente (Figura 73), como efeito dos processos de evaporação da água do mar, e subsequente condensação e precipitação no continente (Hoefs, 1997; Rollinson, 1994).

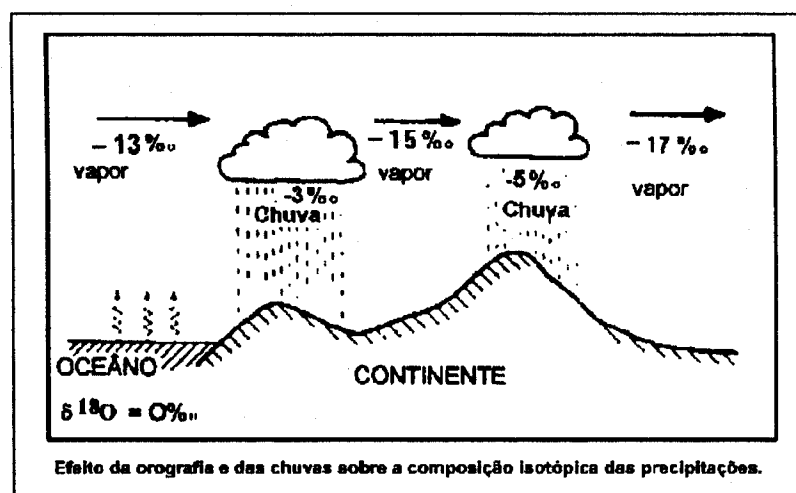


Figura 73 - Fracionamento do oxigênio através da evaporação, com escape preferencial de ^{16}O , e conseqüente empobrecimento gradativo em ^{18}O nas águas meteóricas. (Baseado em Hoefs, 1997).

¹⁸ DANSGAARD, W. 1964. Stable isotope in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468

Quanto ao carbono, esse elemento ocorre na natureza na forma oxidada (CO_2 , carbonatos e bicarbonatos), na forma reduzida (exemplos: metano e carbono orgânico), e nativo (como diamante e grafita). Valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ do manto variam de -3‰ a -8‰ , com uma média admitida em torno de -6‰ . Na água do mar esse valor é próximo a zero. Carbono de derivação biológica é isotopicamente leve, isto é, mais pobre em ^{13}C (a média da biomassa terrestre é $-26 \pm 7\text{‰ PDB}$), uma vez que a fixação do CO_2 como carbono orgânico resulta de fracionamento cinético, em que há uma maior favorabilidade do isótopo mais leve reagir (Rollinson, 1994). O CO_2 derivado da decomposição da matéria orgânica é fortemente depletado em ^{13}C em comparação com aquele existente na atmosfera. Isso deve-se ao fato de os organismos vegetais, terrestres e marinhos, usarem preferencialmente o ^{12}C durante a fotossíntese. As águas continentais ricas em produtos da decomposição vegetal são, por decorrência, também pobres em ^{13}C .

4.4.3 - Resultados

Apenas seis amostras apresentaram concentrações calcíticas suficientes para análise isotópicas (Tabela 17). As amostras NR-A-08 a NR-A-17 foram tomadas em um perfil (Perfil A) vertical de afloramento, e estão ordenadas na tabela retratando suas posições relativas no mesmo. A amostra NR-B-10, no Perfil B, está distante aproximadamente 13km a NW do Perfil A.

O conteúdo de magnésio no cimento carbonático é insignificante, conforme atestam análises químicas (MEV/SED), corroboradas pela espectroscopia de infravermelho e por difração de raios-X.

Tabela 17 – Composição isotópica (C e O), em cimento calcítico de arenitos portadores de zeolitas, na Formação Corda

Amostra	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)
NR-A-17	+25,4	-5,3	-4,8
NR-A-16	+25,2	-5,5	-8,3
NR-A-10	+25,6	-5,1	-4,7
NR-A-09b	+25,1	-5,6	-4,8
NR-A-08	+25,1	-5,5	-4,5
NR-B-10	+25,9	-4,8	-3,9

Precisão $> 0,1\text{‰}$.

Para o oxigênio, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são apresentados relativos aos padrões SMOW (Standard Mean Ocean Water) e PDB (*Belemnitella americana* da Peedee Formation, do

Cretáceo de Carolina do Sul - EUA). No Perfil A, os valores variam numa faixa bem estreita, de $-5,6\text{‰}$ a $-5,1\text{‰}$ PDB e não se observa uma variação vertical sistemática nos valores de isótopos de oxigênio. No Perfil B, o único valor obtido é apenas levemente mais enriquecido em ^{18}O .

Quanto ao carbono, no Perfil A, as razões isotópicas ficam, no geral, em torno de uma média de $-4,7\text{‰}$ PDB, com um valor anômalo de $-8,3\text{‰}$ PDB. Igualmente, não se registra uma variação vertical sistemática. A amostra do Perfil B, como já observado nos valores de $\delta^{18}\text{O}$, apresentou um leve enriquecimento no isótopo mais pesado, com $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -3,9\text{‰}$.

4.4.4 - Discussão

As Figuras 74 e 75 mostram, respectivamente, os valores isotópicos do oxigênio e do carbono nos carbonatos associados à mineralização zeolítica da Formação Corda, em comparação a outros reservatórios naturais desses elementos.

Os valores apresentados nessas figuras, embora não devam ser encarados como os limites extremos do que ocorre no ambiente natural, congregam informações extraídas de diversas fontes, e podem ser tomados como base de comparação. A Figura 76 mostra a assinatura de alguns ambientes geológicos em termos das composições isotópicas integradas de oxigênio e de carbono.

4.4.4.1 - O perfil do oxigênio

A composição do oxigênio ($-4,8$ a $-5,6\text{‰}$ PDB) no cimento calcífero da Formação Corda revela-se compatível com valores médios para carbonatos diagenéticos (Figura 74 e 76). A análise desse quadro sugere que a diagênese dos arenitos da Formação Corda desenvolveu-se sob influência de águas meteóricas, a baixas temperaturas, e com baixa razão água/rocha encaixante, conforme justificado a seguir:

a) Composição do fluido

O relativo empobrecimento em ^{18}O observado em relação aos registros de Rollinson (1994) pode ser um indicativo da participação de águas meteóricas no processo da diagênese. Nesse caso, poder-se-ia esperar valores ainda mais baixos para $\delta^{18}\text{O}$, especialmente se tivesse havido trocas isotópicas recentes. Atente-se, porém, que as águas meteóricas tornam-se tanto mais empobrecidas em ^{18}O conforme migram em direção ao

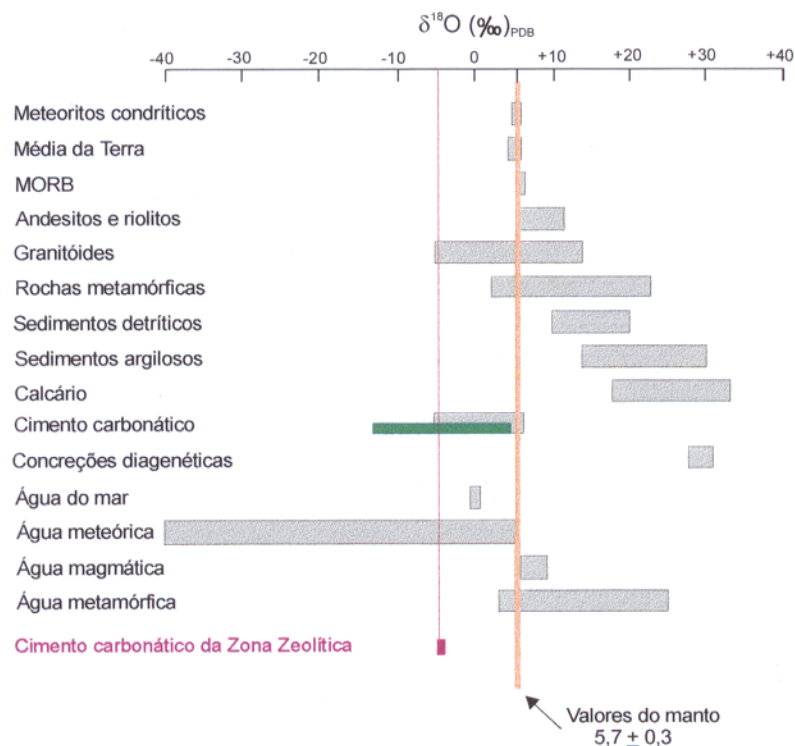


Figura 74 - Reservas naturais de isótopos de oxigênio. Adaptado de Rollinson (1994) e acrescido com registros de Franks & Forester (1989) (em verde) e dados desta investigação (em vermelho).

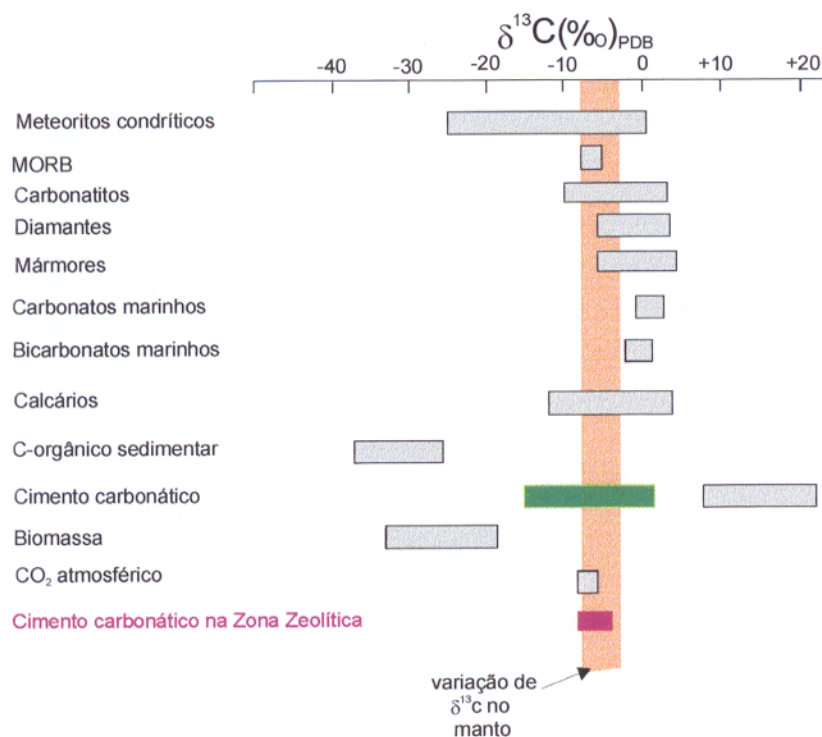


Figura 75 - Reservas naturais de isótopos de oxigênio. Adaptado de Rollinson (1994) e acrescido com registros de Franks & Forester (1989) (em verde) e dados desta investigação (em vermelho).

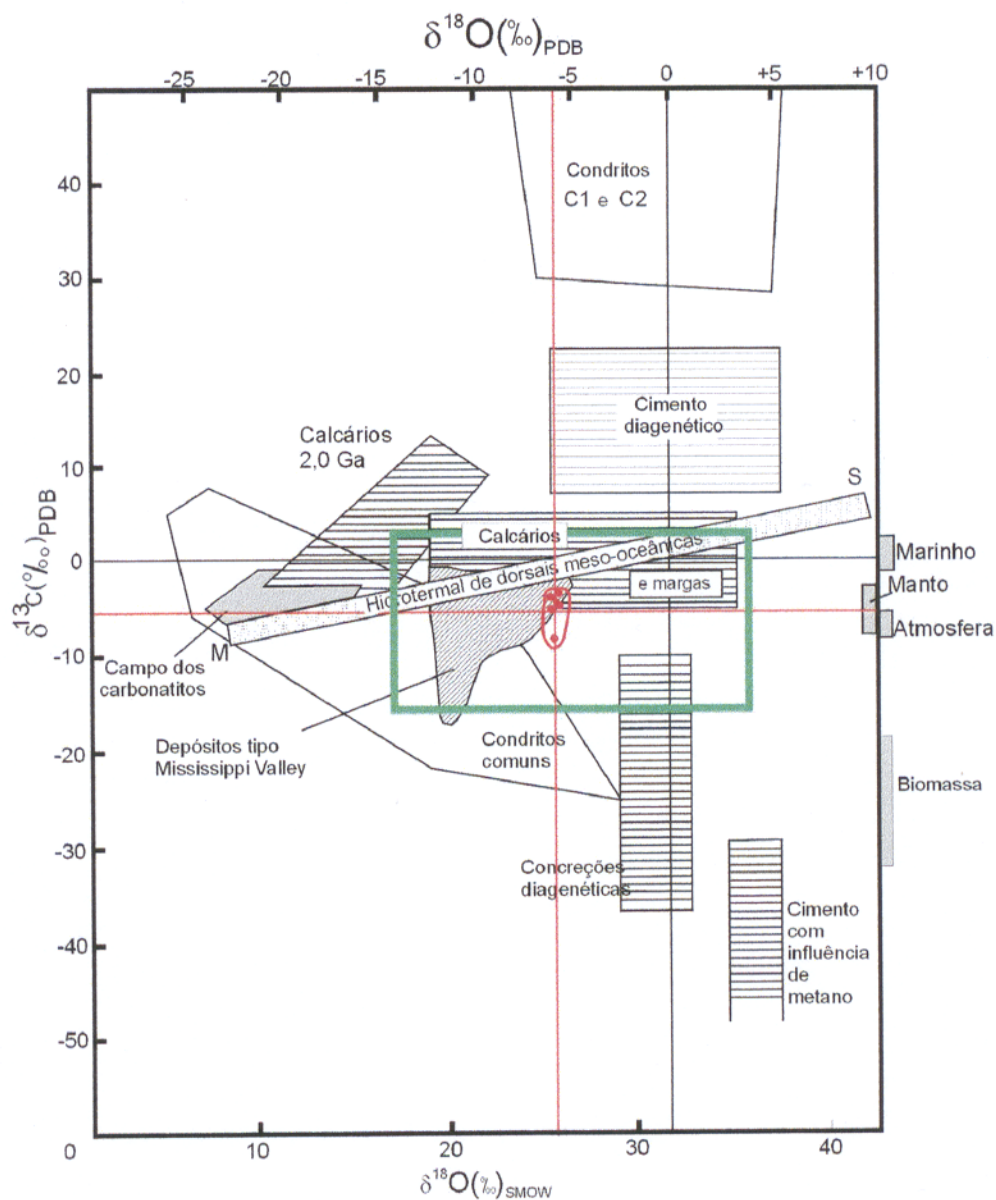


Figura 76 - Diagrama $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ mostrando a composição de carbonatos de diversos ambientes. $\delta^{18}\text{O}$ está plotado nos padrões SMOW e PDB. A composição isotópica de algumas fontes de C está registrada ao longo do lado direito da figura. Calcitas hidrotermais, das dorsais oceânicas, mostram uma mistura de carbono derivado do manto (M) e da água do mar (S). Adaptado aos dados de Rollinson (1994). Acrescido com registros em cimentos carbonáticos por Franks & Forester (1989) (em verde) e com valores obtidos neste trabalho (em vermelho).

interior dos continentes, afastando-se dos mares e oceanos por meio dos processos de evaporação, de acordo com o perfil esquemático mostrado na Figura 73. O posicionamento estratigráfico admitido neste trabalho para a Formação Corda, considera-a a parte proximal de um sistema sedimentar integrado também pelas formações Grajaú e Codó, esta, de caráter marinho restrito. A área de estudo estaria, assim, relativamente próxima à paleocosta. Em síntese, admitindo-se um processo diagenético precoce para a formação dos cimentos carbonáticos e zeolíticos dos arenitos em estudo, conforme justificado mais adiante na análise das condições de temperatura, as águas meteóricas atuantes nesse processo não estariam muito empobrecidas em ^{18}O .

Além do mais, em climas úmidos a temperados a composição da água subterrânea de arenitos aquíferos é similar à água precipitada nas áreas de recarga (Gat, 1971). Porém, em regiões áridas a semi-áridas, a perda de ^{16}O por evaporação, antes e durante a recarga, conduz a um enriquecimento em ^{18}O nas águas do sistema hidrológico que se infiltra (Hoefs, 1997), como sugestivo de ter acontecido na Formação Corda.

b) Razão mineral / água de formação

Um outro fator que converge para explicar o efeito menos acentuado das águas meteóricas é a ocorrência de uma elevada razão mineral/água de formação, bem como o longo tempo de interação entre essas fases, durante o qual a influência dos grãos detríticos, em geral com elevado ^{18}O , foi significativa no resultado do fracionamento. Com efeito, todos os estudos paleoambientais envolvendo a Formação Corda consideram-na integrante de um sistema sedimentar desenvolvido em ambiente desértico, com prevalência de clima árido, e formação de dunas eólicas e depósitos de rios e lagos de deserto, conforme enfatizado no Capítulo 3 (Geologia Regional). Nessas condições, os arenitos integrariam um sistema hidrológico aberto, porém de dinâmica limitada. Os cristais espáticos da calcita contribuem para endossar esse condicionamento.

c) Temperatura

Os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ em cimento carbonático precoce (+23,4‰ SMOW) referidos por Franks & Forester (1985) estão compatíveis com a composição do cimento calcífero dos arenitos da Zona Zeolítica, e permitem inferir-se condições de temperaturas relativamente baixas (condições próximas às de superfície, em ambiente de deserto) para a

cimentação calcítica nessa unidade. Temperaturas mais elevadas tenderiam a produzir $\delta^{18}\text{O}$ ainda mais baixo.

4.4.4.2 - O perfil do carbono

A composição isotópica do carbono no cimento calcífero dos arenitos estudados (-3,9 a -8,3 ‰ PDB, com média de -4,7‰ PDB) apresenta-se bem mais pobre em $\delta^{13}\text{C}$ que os aos padrões de Rollinson (1994), estando mais ajustada aos registros médios de Franks & Forester (1985), bem como em redor dos valores normais do CO_2 atmosférico. Esses últimos autores sustentam que carbonatos marinhos derivados diretamente da água do mar, ou pela da dissolução de conchas calcárias, têm uma composição isotópica na faixa de $0 \pm 4\text{‰PDB}$ e que carbonatos com carbono de derivação orgânica são consideravelmente mais empobrecidos em ^{13}C . Os registros na Formação Corda não sugerem qualquer vinculação a fontes orgânicas, o que está compatível com os condicionamentos geológicos admitidos para o sistema deposicional associado.

Uma possível fonte de carbono seria gerada pela dissolução de carbonatos detríticos presentes nos arenitos. Entretanto, além da sua pequena quantidade, esses componentes não apresentam sinais de dissolução, estando sistematicamente protegidos por uma película de óxi-hidóxidos de Fe e esmectita.

Como fonte mais plausível, e reforçando as conclusões inferidas pelo estudo do oxigênio, o carbono seria derivado de águas meteóricas que, adicionalmente, poderiam estar um pouco enriquecidas pela lixiviação de carbonatos marinhos na área fonte dos sedimentos (Formação Pedra de Fogo, por exemplo), ou mesmo pela lixiviação de depósitos de lagos de deserto passíveis de ocorrerem naquele sistema deposicional, além do carbono atmosférico.

4.5 - EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA

4.5.1 - Conceitos, classificações e fatores que influenciam na diagênese

O termo diagênese é usado para representar um conjunto de processos físicos e químicos que participam das alterações pós-deposicionais de rochas sedimentares. Esses processos, entretanto, não operam de forma uniforme e regular, e a evolução diagenética de cada sedimento recém-depositado tem assinatura própria, refletindo as inúmeras variáveis

envolvida nas transformações. Entre essas variáveis incluem-se as características físicas e químicas do ambiente deposicional, a composição dos sedimentos, a composição dos fluidos de formação, a porosidade, a permeabilidade, a dinâmica da subsidência ou soerguimento bacinal, o gradiente geotérmico da área, e muitas outras.

Provavelmente devido à dificuldade de caracterizar a intensidade da influência de cada uma dessas inúmeras variáveis, a palavra diagênese tem sido usada em muitos sentidos diferentes, restringindo sua aplicação a processos específicos como, por exemplo, alterações pré-litificação, ou estágios pré e pós-soterramento, ou, ainda, dando ênfase mais aos processos químicos que aos físicos. Uma especial dificuldade refere-se aos limites entre diagênese e metamorfismo, já que eles limites são transicionais e frutos de variações contínuas nos parâmetros geológicos que os controlam, especialmente temperatura e pressão.

O termo foi aqui aplicado no seu sentido mais geral, com algumas considerações específicas sobre a interface com o metamorfismo, uma vez que envolve a existência de zeolitas. Certos pesquisadores admitem que alguns minerais desse grupo caracterizem uma fácies metamórfica ou representem a transição entre diagênese e metamorfismo (Coombs et al., 1958; Iijima & Utada, 1966; Boles & Coombs, 1977).

Pettijohn et al., (1973) consideram essencial caracterizar-se cronológica e espacialmente a diagênese. Apesar de reconhecerem como uma classificação arbitrária, utilizam-se dos termos diagênese inicial (*early diagenesis*) para representar as mudanças que ocorrem dentro de milhares a centenas de milhares de anos, presumivelmente enquanto os sedimentos ainda estão soterrados a relativamente pouca profundidade, menor que 50m; e diagênese tardia (*late diagenesis*) para todos os outros eventos.

Choquette & Pray (1970) subdividem a diagênese em três estágios básicos, com conotação genética:

Eodiagênese – processos que se desenvolvem na zona influenciada diretamente pelas águas superficiais, sendo o sistema deposicional e a composição detrítica os principais controladores do quimismo dos fluidos intersticiais;

Mesodiagênese – envolvem os fenômenos relacionados a processos que ocorrem em subsuperfície, até o limite do metamorfismo, durante o soterramento efetivo dos sedimentos;

Telodiagênese – compreende os processos atuantes junto à superfície de erosão, ou próximo a ela, em rochas previamente soterradas e submetidas a eodiagênese ou mesodiagênese, e que foram posteriormente soerguidas.

Gomes (1986) considera os termos:

- i) Diagênese inicial ou sindiagênese, para compreender as primeiras fases do soterramento, referindo-se aos poucos centímetros ou metros do topo, independentemente do tempo envolvido;
- ii) Diagênese intermediária ou anadiagênese, compreendendo a evolução de sedimentos consolidados, ou não, que estejam fracamente soterrados em bacias sedimentares, mas sem a influência de gradiente geotérmico anormal, ou do metamorfismo regional;
- iii) Diagênese forte ou anchimetamorfismo ou telediagênese, para definir os limites da zona de transição para o metamorfismo (metadiagênese, segundo autores soviéticos);
- iv) Diagênese regressiva ou catamorfismo, relativa a alterações ocorridas após levantamentos orogênicos ou denudação.

Neste trabalho usa-se o termo eodiagênese, no mesmo sentido de diagênese inicial ou sindiagênese.

Dois componentes importantes do processo diagenético são pressão e temperatura. Quase invariavelmente a temperatura cresce com a profundidade na Terra, e a taxa com que ocorre essa mudança é conhecida como gradiente geotérmico. Gradientes geotermiais situam-se usualmente no intervalo de 15–30 °C/km, mas há registros extremos de 5°C e de 60°C/km (Yardley, 1989).

4.5.2 - Aspectos da diagênese de arenitos

No caso de arenitos, entre os principais fenômenos que operam no ambiente diagenético está o preenchimento dos espaços intergranulares por precipitados químicos. Esse preenchimento pode ser como sobrecrecimento em grãos detríticos, como *clay linings* desses grãos, ou como cimento (Pettijohn et al., 1973). Quando o crescimento resultante é mineralogicamente igual ao grão original e o precipitado deposita-se em continuidade ótica, é chamado *sintaxial*, e pode ser considerado como uma retomada do crescimento do cristal, apesar das condições completamente diferentes daquelas que geraram o grão original, mesmo depois daquele ter sido submetido a processos de erosão, transporte e deposição.

Quando o mineral precipita sobre diferente substrato, o sobrecrecimento é chamado *epitaxial*.

O tamanho do cristal secundário, quer sintaxial ou epitaxial, está relacionado à rapidez do processo de crescimento e à natureza do substrato. Em geral, pequenos cristais indicam crescimento relativamente rápido; cristais maiores, crescimento lento. Frequentemente, observa-se que a dinâmica do sobrecrecimento se dá de forma progressiva, assinalando uma redução na velocidade de crescimento, que é mais rápido nas bordas do grão-substrato (Figura 77). Isso pode ser devido a uma redução dos espaços intersticiais, à medida que evolui o crescimento, provocando uma redução na permeabilidade e na intensidade do fluxo hidrodinâmico, de modo que o crescimento do cristal torna-se mais lento, resultando em cristais maiores.

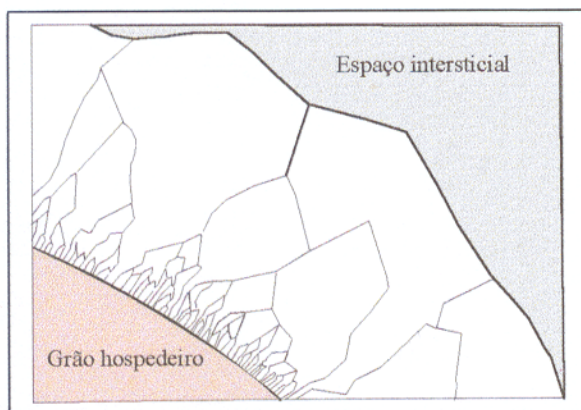


Figura 77 – Crescimento progressivo de cristal secundário no espaço intersticial a partir de um grão hospedeiro. Cristais que crescem de forma mais lenta, ocupam gradualmente o perímetro à medida que se desenvolvem sobre os menores, de crescimento rápido.

Fonte: Pettijohn et al. (1973).

A maior parte dos silicatos e óxidos neoformados são fases minerais também presentes na assembléia detrítica original, como quartzo, feldspatos, argilominerais, turmalina e minerais de titânio. Entretanto, os de origem diagenética caracterizam-se pela elevada pureza de composição, bem como por poderem apresentar estrutura cristalina diferente, como o caso do anatásio desenvolvido sobre brookita. Outros minerais formados na diagênese podem ser de fases não presentes na mistura detrítica encaixante. Carbonatos secundários são típicos desse padrão (Pettijohn et al., 1973).

A precipitação diagenética pode ser um processo de tal forma integrado que, às vezes, não fica claro se o cristal resultante é a recristalização de um outro preexistente, se é a alteração de um grão detrítico pela reação com o fluido de formação, ou se é produto da cristalização direta, a partir de uma solução. Uma solução caracteriza uma fase apenas, normalmente líquida. Quando, a partir dela, um mineral precipita, esse representa nova

fase. Na continuidade do processo outras fases podem formar-se, cada uma perfeitamente individualizada ou, em certos casos, de difícil individualização.

4.5.3 – Condições de T – P na autigênese da Formação Corda

Os estudos isotópicos sugerem que a Zona Zeolítica desenvolveu-se sob temperaturas e pressões compatíveis com condições bem próximas às de superfície. Diversos outros parâmetros convergem para indicar um estágio eodiagenético para esse segmento da Formação Corda. O empacotamento, predominantemente flutuante e pontual dos componentes detríticos, é um dos principais fatores a apontar nesse sentido.

Adicionalmente, pode-se, também, considerar o grau de preservação das esmectitas autigênicas. Apesar de Paquet & Clauer (1997) questionarem a influência da temperatura na estabilidade das esmectitas, há um amplo consenso de que esses argilominerais são componentes relativamente instáveis no processo diagenético, transformando-se em ílitas numa faixa de temperatura que varia geralmente entre 60° e 120°C (Land, 1985; Franks & Forester, 1985). Weaver (1989) refere-se a transformações esmectita/ilita a temperaturas a partir de aproximadamente 50°C. Srodon & Eberl (apud Velde, 1995)¹⁹ afirmam que a ilitização da esmectita é uma reação basicamente dependente da temperatura e que essa transformação completa-se aproximadamente entre 50° e 250°C. Além disso, o estudo do comportamento dos argilominerais em respostas aos processos diagenéticos, no contexto das bacias oceânicas, tem mostrado que não há formação de esmectitas com o soterramento, e que há uma gradativa diminuição na expansibilidade das mesmas durante o processo de sua transformação para ilita (Paquet & Clauer, 1997). Nos arenitos da Formação Corda as esmectitas estão perfeitamente conservadas, e a expansibilidade preservada, conforme atestam os estudos de MEV e de DRX.

Outro aspecto a favor da eodiagênese na Zona Zeolítica, é a ausência de albitização de plagioclásio detrítico, comum em arenitos feldspáticos entre 100 e 150°C, em condições de soterramento acentuado (Iijima & Utada, 1972; Merino apud Franks & Forester, 1985)²⁰ e

¹⁹ SRODON, J. & EBERL, D.D. 1984. Illite. In: Bailey, S.W. (ed) *Micas*. Reviews in Mineralogy 13, Washington: Mineralogical Society of America, p.495-544

²⁰ MERINO, F. 1975. Diagenesis in Tertiary sandstones from Kettleman North Dome. I, Diagenetic Mineralogy: *Journal of Sedimentary Petrology*, 45: 320-336.

Boles apud Franks & Forester, 1985)²¹. A gênese de laumontita está, algumas vezes, associada a esse fenômeno, o que não é o caso na Formação Corda.

4.5.4 - A autigênese na Formação Corda

Conforme discutido no Capítulo 2, muitas são as variáveis que controlam a formação e a distribuição de zeolitas e de outros minerais diagenéticos, em rochas sedimentares. Dentre essas destacam-se: as características físicas e químicas do material primário; a composição química e pH da solução; o gradiente químico, a temperatura, o gradiente geotérmico, a idade da ocorrência, a pressão litostática e a pressão dos fluidos, bem como a dinâmica hidrológica do ambiente de geração.

No estudo da evolução diagenética da Formação Corda pode-se considerar que, na primeira fase de autigênese (formação do *coating* ferruginoso), a composição da rocha encaixante teve papel significativo. Quanto às outras fases diagenéticas (esmectitas, zeolitas e calcita), o fator de maior significação foi o quimismo dos fluidos, uma vez que os demais fatores, especialmente temperatura e pressão, foram comuns a toda a zona estudada.

4.5.4.1 - *Coating* ferruginoso

Minerais de ferro, na forma de óxidos e hidróxidos, são comuns em arenitos de *red beds*. Podem compreender grãos detriticos, ou ser um produto autigênico. A assembléia de óxidos detritais comumente encontrados em rochas sedimentares é complexa e pode incluir magnetita, ilmenita, maghemita ou hematita, bem como variedades e intercrescimentos desses minerais. O pigmento vermelho consiste eminentemente de hematita (van Houten, 1968; Pettijohn et al., 1973). Há algumas controvérsias se essa hematita forma-se a partir da maturação e desidratação de hidróxidos de Fe precursores, ou se pela precipitação direta (Morad, 1991).

Walker et al. (apud Cornell & Schwertmann, 1996)²² distinguiram seis formas de ocorrência de hematita em *red beds*, incluindo pigmentos vermelhos “ultrafinos”, cujos cristais individuais não eram visíveis mesmo ante uma ampliação de 50.000 vezes. Mader

²¹ BOLES, J.R. 1982. Active albitization of plagioclase Gulf Coast Tertiary. *American Journal of Science*, 232:165-180.

²² WALKER, T.R.; LARSON, E.E.; HOBLITT, R.P. 1981. Nature and origin of hematite in the Moenkopi Formation (Triassic), Colorado Plateau: a contribution to the origin of magnetism in red beds. *J. Geophysical Res.* 86: 317-333.

(apud Cornell & Schwertmann, 1996)²³ refere-se a hematita primária como *coating* e impregnações de fragmentos de rocha em arenitos do Triássico Inferior.

Walker (apud Pettijohn, 1973)²⁴ considera ser a alteração *in situ* de minerais portadores de ferro a principal fonte dos pigmentos de óxidos férricos de areias vermelhas de regiões quente e secas. De uma maneira geral, Van Houten (1968) acompanha esse raciocínio e sustenta que os *red beds* de primeiro ciclo podem ser formados de duas maneiras. Uma, envolvendo a maturação (*aging*) de óxidos férricos marrons (limonita) em sedimentos pelíticos, cujo pigmento seria derivado, principalmente, de solos do antepaís. Outra, envolvendo a alteração de grãos de silicatos portadores de ferro, em depósitos arenosos derivados de áreas destituídas de solos, em regiões quentes e secas, especialmente no caso de bacias de ambientes de deserto.

Em sedimentos modernos, o processo diagenético inclui a maturação e desidratação de óxidos férricos amorfos, transformados para goethita ("limonita") e hematita, e a desidratação da goethita para hematita. Um clima quente favorece a transformação do pigmento marrom (limonita) para o vermelho (hematita) nas películas que recobrem os grãos de areia (Pettijohn, 1973).

Ferreira Jr. & Gomes (1999) admitem que a fina película de hematita que se precipitou sobre a superfície dos grãos detríticos, nos arenitos da Formação Uberaba, seja produto de alteração eodiagenética, a partir de íons Fe^{2+} provenientes de fragmentos de basalto e de minerais ferromagnesianos.

Na Formação Corda, o *coating* avermelhado, constituído por óxidos e hidróxidos de ferro (e provavelmente também de alumínio), envolvendo os grãos detríticos, representa o primeiro estágio do processo diagenético. Os condicionamentos geológicos genéricos da Formação Corda caracterizam-na como um *red bed* continental, desenvolvido em ambiente desértico, onde os mecanismos considerados nos parágrafos anteriores aplicam-se adequadamente. Considera-se, assim, que esse *coating*, responsável pela cor avermelhada dos arenitos da Formação Corda, seja produto de eodiagênese, refletindo precipitação *in situ*, a partir de soluções enriquecidas em ferro derivado de basaltos e de outros fragmentos

²³ MADER, D. 1982. Entstehung der Rotärbung im Buntsandstein der Westeifel. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 6:347-366.

²⁴ WALKER, T.R. 1967. Formation of red beds in modern and ancient deserts. *Geol. Soc. America Bull.* 78: 353-368.

ou grãos detríticos portadores desse metal.

O caráter autigênico dessa impregnação é óbvio. De outra forma, extremamente fina como ela é, seria destruída durante o transporte, fluvial ou eólico, dos grãos detríticos.

4.5.4.2 - Esmectitas

Os argilominerais acumulam-se basicamente por três processos (Gomes, 1986):

- herança (acumulação detrítica): resultantes da divisão física com eventual, mas ligeira, alteração química e estrutural de minerais argilosos pré-existentes;
- transformação: produtos de modificações físicas, químicas e mineralógicas de argilominerais pré-existentes, sem quebra da estrutura original
- neoformação: são produtos de formação primária.

Wilson & Pittman (1977) delinearam uma série de critérios para caracterizar a natureza autigênica de esmectitas, em oposição de uma origem alogênica. Diversos desses critérios são aplicados às esmectitas da Zona Zeolítica, destacando-se o caráter não-deformado dos cristais, além do alto grau de cristalinidade e o tamanho dos cristais, bem desenvolvidos, e o fato de revestirem componentes diagenéticos de geração mais nova (o *coating* ferruginoso) e de formarem pontes entre grãos detríticos, próximo aos pontos de contato.

Além disso, constituem um envoltório de espessura uniforme e não se identificam tramas geopetais, que poderiam sugerir um caráter detrítico para essas argilas. Pode-se, quando muito, admitir que material coloidal (com esmectitas) possa ter-se infiltrado e servido de núcleo (germe) de cristalização para o desenvolvimento da fase autigênica, conforme defendido por Jones (apud Velde, 1995)²⁵.

Considera-se, prioritariamente, que as esmectitas na Formação Corda representam uma segunda fase, independente, do processo diagenético. Uma origem autigênica para argilominerais formando auréolas ou *coats* em torno de areias detríticas é defendida por Galloway (1974) e por Wilson & Pittman (1977), especialmente quando essas auréolas têm morfologia do tipo colmeia (Mathisen, 1985), como no caso em estudo.

A ocorrência de Al-Fe esmectitas em clima áridos e quentes, em regiões pouco drenadas, já é mencionada por Millot (1970). Gomes (1986) afirma que montmorillonita

²⁵ JONES, B.F. 1986. Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. In: MUMPTON, F.A. (ed.) Studies in diagenesis. *U.S Geol. Surv. Bull.*, 1578: 291-300.

pode ser neoformada em bacias sedimentares com clima semi-árido para onde afluem soluções alcalinas originadas por lixiviação dos maciços envolventes. A nontronita pode formar-se a partir de material basáltico em processo de intemperização (Weaver, 1989).

Conforme já referido, os arenitos da Formação Corda integravam um grande ambiente de deserto e constituíam um sistema hidrológico aberto, porém de dinâmica limitada, tendo como substrato os derrames basálticos que funcionaram parcialmente como uma espécie de selante. A composição dos fluidos intersticiais e a dinâmica do fluxo hidrológico favoreceram um crescimento lento do envoltório esmectítico, gerando cristais bem desenvolvidos. A disponibilidade de ferro nesses fluidos, mesmo após a impregnação avermelhada, ainda era evidente, formando Al-Mg-Fe montmorillonitas, e chegando a formar nontronita.

Os argilominerais são dependentes do pH e das concentrações de álcalis e sílica (Sheppard & Gude 3rd., 1968). Velde (1995) mostra diversos exemplos da interdependência das atividades da sílica e do Al, e dos potenciais de álcalis (Na, K, Ca e Mg) e H^+ . Weaver (1989) também acentua o papel do pH na formação de esmectitas, destacando sua importância em relação ao conteúdo catiônico. Em depósitos de baixa temperatura, apenas 10 ppm de Mg na solução, por exemplo, pode ser suficiente para formar esmectitas em ambiente com pH=10, enquanto que, mantidas as outras condições, um pH=7 requererá 100.000 ppm de Mg. A relativamente elevada proporção de Mg nas esmectitas da Formação Corda, retrata a disponibilidade desse metal nas soluções derivadas da lixiviação dos basaltos, o que permitiria que aqueles argilominerais se formassem em condições de alcalinidade apenas moderada. Havendo também disponibilidade abundante de Ca, uma alcalinidade muito elevada induziria à formação autigênica de calcita conforme mostrado na Figura 12.

Converge-se, assim, para a idealização de condições relativamente alcalinas, e mediana atividade de sílica durante a formação das esmectitas. Flutuações subseqüentes nessas condições, especialmente no pH e na concentração de álcalis, regularam a formação das zeolitas e da calcita. Essas flutuações podem ser devidas ao aporte de soluções provenientes da lixiviação dos basaltos, ou mesmo decorrerem da prévia formação das esmectitas. Com efeito, trabalhos experimentais e considerações teóricas têm demonstrado que a concentração de álcalis e o pH^+ , além da concentração de sílica, são os principais

parâmetros químicos dos fluidos intersticiais que definem se argilominerais, ou zeolitas, formar-se-ão sob condições de P-T próximas às da superfície. Após a formação inicial de esmectitas, um aumento na razão álcalis:H⁺, no fluido intersticial, proporciona um ambiente mais favorável para formação de zeolitas que para a continuidade da geração daqueles argilominerais. (Sheppard & Gude 3rd, 1968; Sheppard, 1991).

Colocando-se à parte o *coating* ferruginoso, o caráter precoce da geração de esmectitas na Formação Corda está compatível com as observações de Sheppard (1994) de que, quando coexiste com outros minerais autigênicos, a esmectita é o primeiro mineral a se cristalizar. Nessa unidade, as esmectitas serviram de substrato ao desenvolvimento das zeolitas, como mostrado na Figura 78, em que se percebe, com clareza, a seqüência do desenvolvimento mineralógico

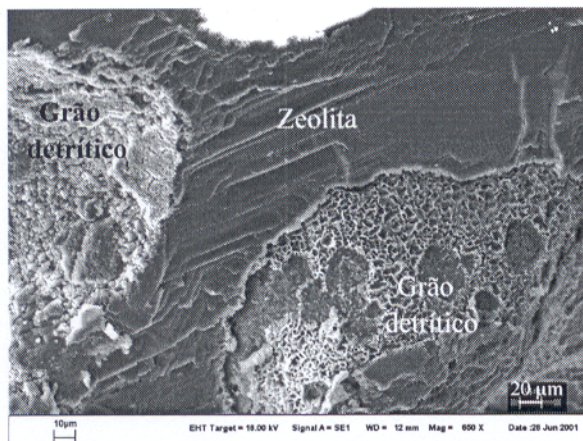
4.5.4.3 - Zeolitas

A discussão desenvolvida no Capítulo 2, sobre a geologia das zeolitas e sobre a importância dos estudos de sintetização para o entendimento dos processos naturais de geração desses minerais, mostrou a diversidade de condições em que essa geração pode ocorrer no ambiente sedimentar.

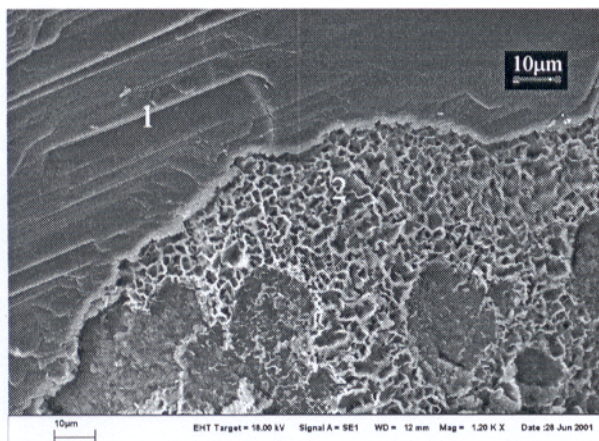
O enfoque genético, na maioria dos casos, refere-se às zeolitas como um produto de alteração de cinzas e vidros vulcânicos, além de enfatizar a importância do grau de soterramento na definição da espécie zeolítica a se formar.

No caso da Formação Corda, as zeolitas compreendem uma fase do cimento de arenitos que repousam sobre derrames basálticos, e cuja evolução sugere que tenham se formado após a cessação do evento vulcânico. A vinculação, entretanto, extrapola as relações meramente estratigráficas, uma vez que os basaltos foram importante área-fonte dos componentes detríticos do arenito, bem como, por dedução, de soluções que lixivaram as lavas basálticas relativamente há pouco depositadas no antepaís e, por isso, altamente reativas.

Não há como se falar na transformação de vidros vulcânicos, embora haja fases amorfas a vítreas entre os detritos. Os fragmentos de basaltos, porém, estão, todos, preservados e revestidos pela película avermelhada que caracteriza o arenito. A semelhança morfológica dos cristais de zeolitas com *shards* vulcânicos deve-se ao modo como se



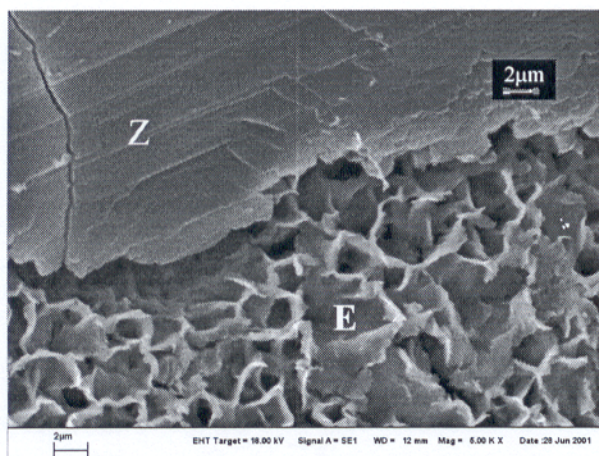
A. Cristais placosos de zeolita (estilbita) conformando-se aos espaços intergranulares e adquirindo formato tipo *shard* vulcânico.



B - Detalhe realçando as relações entre o substrato quartzo/coating ferruginoso, as esmectitas e as lamelas zeolíticas.

Análises por SED:

1. Estilbita: 70,02 Si; 17,59 Al; 12,40 Ca
2. Esmectita: 56,60 Si; 19,07 Al; 13,92 Fe; 4,88 Mg; 2,97 Ca; 2,54 K



C - Detalhamento de B, mostrando as esmectitas (E) como substrato ao desenvolvimento das zeolitas (Z).

Figura 78 - Seqüência de imagens de MEV em que se tem uma boa visão da paragênese na Zona Zeolítica. As zeolitas desenvolveram-se sobre esmectitas que, por sua vez, recobrem os grãos detríticos revestidos por óxidos/hidróxidos de Fe.

desenvolveram, crescendo nos espaços intersticiais dos grãos clásticos e conformando-se a eles. Não há registros de extravasamento magmático contemporâneo, ou que pós-date a acumulação do arenito.

A extensiva zeolitização, tanto em fácies fluviais como cólicas, aponta para uma mineralização via um sistema hidrologicamente aberto, em ambiente árido a semi-árido, em acordo com a proposição de Rezende & Angélica (1999). A distribuição mineralógica do cimento, com variações processando-se mais intensamente no plano vertical, sugere um influxo descendente para as soluções, e adequam-se às características desse regime hidrológico em que, geralmente, apenas uma ou duas espécies de zeolitas são formadas (Sheppard, 1983; Gottardi, 1989).

Igualmente pertinentes são as observações de Wirsching & Höller (1989) quanto à importância do fator pH, da composição química dos fluidos intersticiais e do tempo de reação (velocidade de percolação), nos regimes hidrológicos abertos, especialmente quando aplicadas a sistemas isobáricos e isotérmicos, como se pode considerar o contexto em estudo.

Um sistema hidrológico aberto mas de dinâmica limitada, no qual a velocidade de percolação seja lenta, favorece longo processo de reação (Gottardi, 1989). Tal é o condicionamento que se deduz vigente para a Zona Zeolítica.

Os fluidos circulantes relativamente enriquecidos em sílica, Al, Ca, Mg e K, provenientes em grande parte da lixiviação de lavas basálticas, além de rochas félsicas (presença marcante de feldspato potássico) eram propícios à formação de esmectitas e zeolitas. Após a formação das esmectitas, modificações no quimismo das soluções, com provável aumento de pH e da atividade da sílica, favoreceram o desenvolvimento da outra fase de silicatos.

Experimentos de Mariner & Surdam (apud Sheppard, 1994)²⁶ indicam que a razão Si:Al das zeolitas reflete a razão Si:Al das soluções que as geraram. Esses experimentos mostram, também, que essa razão, nas soluções, decresce com o aumento do pH. Assim, flutuações nesses parâmetros responderiam pela geração da laumontita (Si:Al $\cong$ 2,14) ou da estilbita (Si:Al $\cong$ 3,20). No mecanismo de nucleação e crescimento de zeolitas o aumento

²⁶ MARINER, R.H. & SURDAM, R.C. 1970. Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, 170: 977-980.

do pH tem o mesmo efeito que o aumento de temperatura (Coombs et al., 1959; Gottardi, 1989), o que pode explicar a diferenciação mineralógica a baixas pressões, bem como a ocorrência isolada ou a coexistência da estilbita e laumontita em um mesmo horizonte.

Nessa diferenciação mineralógica, como fatores subordinados, pode-se considerar ainda a influência da pressão de fluidos e as proporções entre os cátions variáveis nos fluidos de formação, como exemplificado nas figuras 11, 14 e 16. Helms & van de Kamp (1985) também mencionam o papel importante do quimismo do fluido intergranular, considerando que uma baixa razão entre as pressões de CO_2 e H_2O , conjuntamente a uma elevada razão entre álcalis e íons hidrogênio, responderiam pela formação de laumontita.

Tratando-se, como visto, de reações de equilíbrio, é natural que não haja uma definição clara da ordem de formação dessas fases minerais. Os estreitos limites que diferenciam a formação de cada uma dessas espécies justificam a frequência com que ocorrem associadas, tanto na Formação Corda, como em outros condicionamentos geológicos.

4.5.4.4 - Calcita

A origem do cimento carbonático parece estar inserida no contexto das variações referidas acima, de pH e saturação de sílica. Em sistemas naturais um dos principais agentes responsáveis por mudanças no pH é o dióxido de carbono. Outro fator normalmente responsável por essas mudanças está relacionado à percolação de água vadosa através de zonas ativas de intemperismo. Por exemplo, a elevação no pH pode ser resultante da circulação e interação de águas através de seções contendo rochas vulcânicas básicas em processo de alteração (Pettijohn et al., 1973).

Thompson (1971) (item 2.7.3) constatou que em fluidos contendo H_2O , CO_2 e outros componentes formadores de calcita e zeolitas, havendo saturação de CO_2 precipita-se o carbonato até que se recomponha o equilíbrio das condições de formação de zeolitas. Estudos de paragênese em jazimentos zeolíticos, especialmente os formados por alteração de material vulcânico, em geral, apontam para a calcita como a última fase a ser gerada (Sheppard, 1991; Sheppard, 1994), constatação que não parece ser aplicável à Formação Corda.

A impossibilidade de caracterizar uma sequência de formação para os cimentos calcítico e zeolítico, com base nas relações de contato no estudo petrográfico, reforça a idéia de uma cogeneticidade desses cimentos, envolvendo flutuações no quimismo do fluido gerador.

4.6- ENSAIOS TECNOLÓGICOS

4.6.1 - Generalidades

A versatilidade do uso industrial de zeolitas naturais tem, continuamente, despertado a atenção de prospectores, especialmente sobre os jazimentos hospedados em rochas sedimentares e/ou vulcanossedimentares.

Conforme referido no item 2.4, entre as diversas propriedades das zeolitas que favorecem sua aplicação industrial, inclui-se a capacidade de adsorção e a possibilidade de funcionarem como peneiras moleculares.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos de concentrar, em suas superfícies, substâncias existentes em soluções ou gases (Gomide apud Neves et al., 2000)²⁷. Breck (1974) utiliza o termo *adsorção* para descrever a penetração de moléculas em zeolitas desidratadas e a capacidade de retenção dessas moléculas naqueles minerais, considerando essa terminologia adequada para descrever a interação entre as moléculas e a superfície quer esta seja a superfície externa de um sólido, quer seja a superfície interna de um cristal de zeolita microporosa, desidratado.

Um fator que privilegia o uso de zeolitas é a maior uniformidade de tamanho e forma de seus canais, comparativamente a outros adsorventes como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado (Flaningen & Mumpton, 1981; Breck, 1983)

Os ensaios tecnológicos anteriormente desenvolvidos sobre o minério zeolítico da Formação Corda (item 4.1.3) em geral privilegiaram estudo de processos de recuperação e concentração da fase útil (Inglethorpe et al., 1996 e Hamelmann et al., 1998). Ambas as pesquisas mostram a viabilidade de enriquecimento do minério por meio de processos meramente mecânicos. Esses últimos pesquisadores, entretanto, já acenam com usos potenciais das fases concentradas, nos campos de meio ambiente e agricultura, enquanto

²⁷ GOMIDE, R. 1988. *Operações Unitárias: Transferência de Massa*. São Paulo. v.4, p.311-369.

Garcia (1997) descaracteriza a aplicabilidade do minério da Bacia do Parnaíba, *in natura*, conforme a tradição cubana.

Neste trabalho, como forma expedita de se avaliar a conveniência de investigações complementares sobre o uso potencial das zeolitas da Formação Corda, foram realizados ensaios de adsorção para o íon Cu^{2+} em duas amostras enriquecidas na fase zeolítica: a amostra NR-A-19, enriquecida em laumontita, e a amostra NR-A-14, enriquecida com uma mistura natural de estilbita e laumontita. O processo de enriquecimento, por meio de simples peneiramento, fez com que ambas amostras contivessem também pequena proporção de esmectitas e de grãos detríticos.

Os procedimentos analíticos estão relatados no item 1.4.3.7.

4.6.2 – Resultados e discussão

Os dados de equilíbrio obtidos para adsorção do cátion Cu^{2+} , na presença de ânions SO_4^{2-} (Tabela 18), foram tratados por algoritmo de regressão não-linear, com auxílio do aplicativo STATISTICA for Windows 5.1B, segundo o modelo matemático de Freundlich (apud Neves et al., 2000 a)²⁸.

Tabela 18 – Dados de equilíbrio de adsorção de Cu^{2+} por concentrados zeolíticos da Formação Corda

Concentração inicial (ppm)	Estilbita		Laumontita	
	q (mg/g)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	Ce(mg/l)
20	1,9	1	19,4	0,6
40	3,2	8	3,5	5,5
100	5,0	50	6,3	37
200	5,4	146	8,2	118
400	6,8	332	10,4	296

q – massa retida no equilíbrio; Ce – concentração da solução no equilíbrio

A cinética da adsorção, apresentada sob a forma de isotermas (Figura 79), mostra comportamentos diferenciados para os dois materiais testados. A amostra enriquecida só em laumontita demonstrou maior capacidade de retenção de cobre.

O significado dos valores obtidos pode ser avaliado pela comparação com os dados de adsorção de Cu^{2+} registrados por Neves et al. (2000a), em aluminas ativadas adsorventes (Figura 80). Constata-se que a fase enriquecida em laumontita teve capacidade de adsorção intermediária aos das aluminas ativadas.

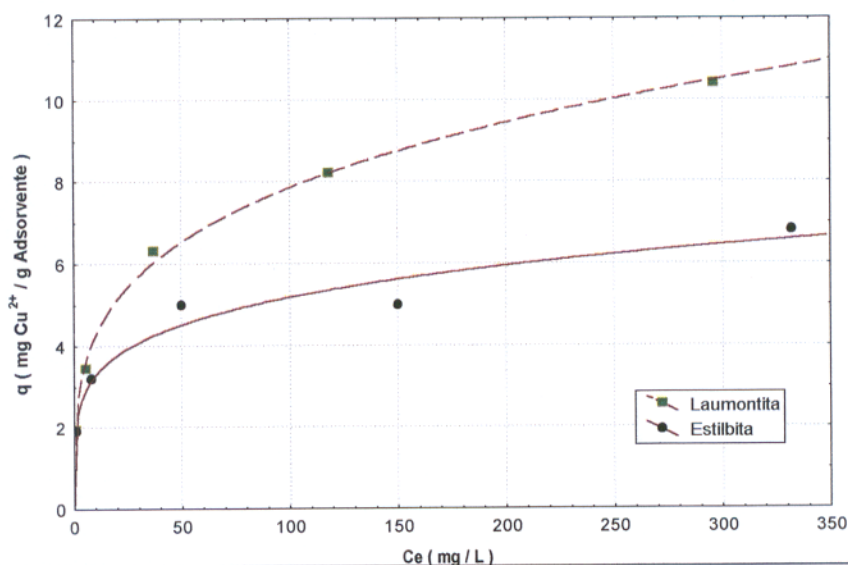


Figura 79 – Isotermas de adsorção do íon Cu^{2+} (na presença de ânion SO_4^{2-}) por amostras enriquecidas em zeólitas da Formação Corda.

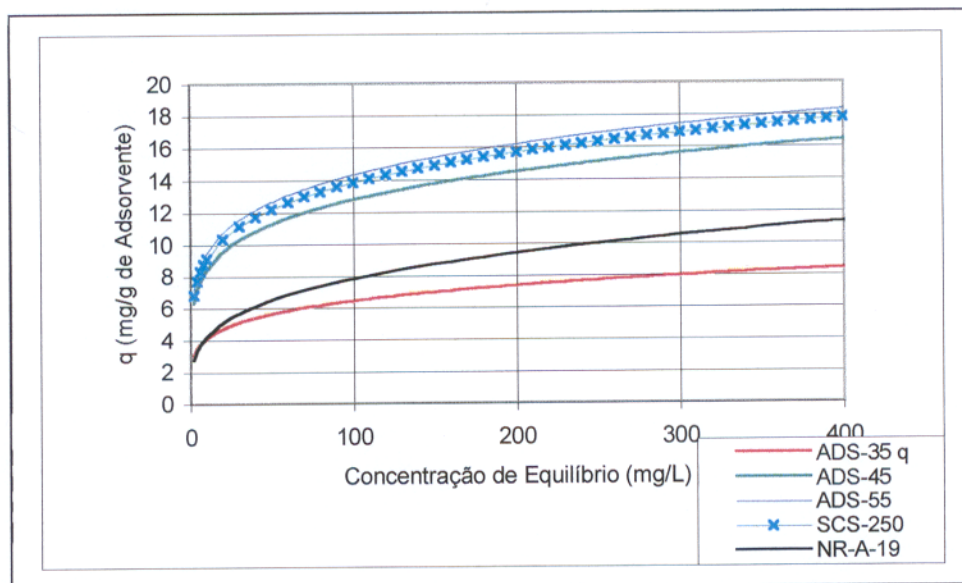


Figura 80 – Isotermas de adsorção do íon Cu^{2+} (na presença de ânion SO_4^{2-}) por aluminas ativadas adsorventes. (Neves et al., 2000a), comparadas com amostra enriquecida em laumontita da Bacia do Parnaíba (NR-A-19)

Adicionalmente, registra-se o fato de que a troca iônica é o único setor tecnológico em que as zeolitas naturais podem competir, em termos de performance, com zeolitas sintéticas comerciais (Colella, 1996) e a laumontita possui uma *CTC* da ordem de 4,25 meq/g, significativamente superior a outras zeolitas empregadas comercialmente (clinoptilolita = 2,22; heulandita = 2,91; chabazita = 3,86; mordenita = 2,29), possuindo também boa estabilidade térmica.

Considerando que o fenômeno da adsorção é influenciado por inúmeras variáveis, como pressão, temperatura e características da matéria-prima adsorvente e do material a ser adsorvido, os resultados obtidos neste trabalho podem ser considerados altamente significativos, justificando a realização de ensaios complementares de adsorção mais abrangentes no minério zeolítico, envolvendo outros metais, ânions e gases, em condições físico-químicas variadas. O minério, por sua vez, deve ser investigado em diferentes níveis de enriquecimento, granulometria e grau de ativação. A falta de tradição no Brasil, no trato com exploração de jazimentos de zeolitas, é um fator adicional a recomendar o prosseguimento da investigação.

5 – CONCLUSÕES

A Zona Zeolítica da Formação Corda, na Bacia do Parnaíba, compreende um pacote de arenitos eólicos e fluviais, depositados num amplo sistema desértico sobre derrames basálticos, e constituídos por uma assembléia mineralógica bem específica, em que se destaca a presença de zeolitas compondo a fase intersticial. Esse jazimento distribui-se por uma área da ordem de 300 a 400km², com espessura superior a 8m, e tem sido alvo de uma série de investigações, movidas pelo potencial interesse econômico despertado pelas acumulações de zeolitas em rochas sedimentares.

Na Formação Corda ocorrem duas espécies de zeolitas, estilbita e laumontita, bem caracterizadas por meio de análises de difração de raios-X, MEV/SED, e análises químicas. O hábito, placoso na estilbita e prismático / fibrorradial na laumontita, oferece um critério morfológico para a diferenciação, enquanto a razão Si:Al ($\cong 3,20$ na estilbita e $\cong 2,14$ na laumontita) permite essa distinção com base na composição química.

Outras fases minerais autigênicas da Zona Zeolítica são esmectitas e calcita, além de um revestimento (*coating*) ferruginoso (óxidos/hidróxidos de Fe). Esse revestimento, juntamente com a esmectita, compõe um envoltório avermelhado em torno dos grãos detríticos, responsável pela cor característica do arenito. As esmectitas são, predominantemente, montmorillonitas com elevado conteúdo de Fe. A calcita é uma fase importante do cimento e conforma-se aos espaços intergranulares do arenito, à semelhança das zeolitas.

A evolução paragenética foi definida apenas parcialmente, identificando-se a seguinte seqüência de geração mineralógica durante a diagênese: 1) *coating* ferruginoso, 2) esmectitas, e 3) zeolitas e calcita. Não se pode definir a ordem de cristalização das zeolitas entre si, nem dessas com a calcita, pois há evidências de que esses minerais sejam cogenéticos e formados a partir de flutuações no equilíbrio químico do fluido intersticial.

Pode-se considerar que, na primeira fase de autigênese (formação do *coating* ferruginoso), a composição da rocha encaixante teve papel significativo. Quanto às outras fases diagenéticas (esmectitas, zeolitas e calcita), o fator de maior significação foi o quimismo dos fluidos, posto que os demais fatores, especialmente temperatura e pressão, deduz-se que tenham sido comuns a toda a zona estudada.

A literatura especializada, na maioria dos casos, refere-se às zeolitas como um produto de alteração de vidros e cinzas vulcânicas, além de enfatizar a importância do grau de soterramento na definição da espécie zeolítica a se formar. No caso da Formação Corda, a vinculação com os basaltos é efetiva, pois, além das relações estratigráficas, essas rochas vulcânicas foram importante fonte dos componentes clásticos do arenito, bem como, por dedução, de soluções enriquecidas em solutos pela lixiviação das lavas relativamente há pouco depositadas no antepaís e, por isso, altamente reativas. Não há, porém, como se falar na transformação de vidros vulcânicos, embora haja fases amorfas a vítreas entre os detritos. Os fragmentos de basaltos, porém, estão, todos, preservados e revestidos pela película avermelhada que caracteriza o arenito. A semelhança morfológica dos cristais de zeolitas (e de calcita) com *shards* vulcânicos, quando a rocha é desagregada, deve-se ao modo como se desenvolveram, crescendo nos espaços intersticiais dos grãos clásticos e conformando-se a eles. Não há registros de extravasamento magmático contemporâneo ou posterior à acumulação do arenito hospedeiro da mineralização.

O caráter predominantemente flutuante do empacotamento textural do arenito, a composição isotópica do cimento calcítico, e a ausência de albitização em plagioclásio detrítico, além do grau de preservação e a cristalinidade das esmectitas, foram subsídios para se caracterizar um ambiente diagenético dominado por condições de temperatura e pressão compatíveis com as de superfície, num estágio eodiagenético.

Esses fatores acima, associados à extensiva zeolitização, tanto em fácies fluviais como eólicas, apontam para uma mineralização via um sistema hidrologicamente aberto, em ambiente árido a semi-árido. A distribuição mineralógica do cimento, com variações processando-se mais intensamente no plano vertical, sugere um influxo descendente para o fluido intersticial, e adequa-se às características desse regime hidrológico em que, geralmente, apenas uma ou duas espécies de zeolitas são formadas.

Nesse contexto, isobárico e isotérmico, é ressaltada a importância do fator pH, da composição química dos fluidos intersticiais e do tempo de reação (velocidade de percolação). Flutuações na atividade da sílica (razões Si:Al), associadas a variações no pH, responderiam pela geração da laumontita ou da estilbita, uma vez que, no mecanismo de nucleação e crescimento de zeolitas, o aumento do pH tem o mesmo efeito que o aumento de temperatura. Isso pode explicar a diferenciação mineralógica a baixas pressões, com a

ocorrência isolada ou a coexistência das duas espécies de zeolitas, bem como da calcita, em um mesmo horizonte.

Os ensaios de adsorção para cobre mostram que fase enriquecida em laumontita tem desempenho relativamente elevado, compatível com algumas aluminas ativadas adsorventes, o que recomenda a realização de investigações mais completas das propriedades industriais do minério zeolítico da Formação Corda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, G.A. 1971. Revisão Geológica da Bacia Paleozóica do Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 25. São Paulo. *Anais...* SBG. v.1, p.113-122.
- ALBERTI, A.; RINALDI, R.; VEZZALINI, G. 1978. Dynamics of Dehydration in Stilbite-Type Structures; Stellerite Phase B. *Phys. Chem. Minerals*, 2: 365-375.
- ANAISSÉ JR., J.; TRUCKENBRODT, W.; ROSSETTI, D.F. 2001. Fácies de um sistema estuarino-lagunar no Grupo Itapecuru, área de Açailândia/MA, Bacia do Grajaú. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, MPEG. p.119-150.
- ANGÉLICA, R.S. 1997. Estudos mineralógicos avançados nas zeolitas sedimentares da Bacia do Parnaíba - *Relatório de viagem à Alemanha*. Belém: PROBRAL (DAAD/CAPES), relatório interno (inédito), 20 p.
- ANGÉLICA, R.S.; REZENDE, N.G.A.M.; COSTA, M.L.; PÖLLMANN, H. 1995. Estudos mineralógicos e geoquímicos preliminares da ocorrência de zeolitas em rochas sedimentares mesozóicas da Bacia do Parnaíba, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 5. Niterói. *Resumos expandidos...* SBGq (em CD-ROM).
- ANGÉLICA, R.S.; REZENDE, N.G.A.M.; COSTA, M.L.; PÖLLMANN, H. 1996. Mineralogy of sedimentary zeolites in the Parnaíba basin, northern Brazil. 74th Meeting of the German Mineralogical Society, Kiel, Germany, 9-12.9.96. *Eur. J. Mineral.*, 8: 3.
- BLOOMER, R.O. 1937. Occurrence of stilbite in the border conglomerate near Culpeper, Virginia. *Am. Miner.*, 22: 309-310.
- BOLES, J.R. & COOMBS, D.S. 1977. Zeolite facies alteration of sandstones in Southland Syncline, New Zealand. *American Journal of Science*, 277:982-1012.
- BOLES, J.R. 1981. Zeolites in low-grade metamorphic rocks. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.103-135).
- BRANDT NETO, M.; BARELLI, N.; BARCHA, S.F.; COIMBRA, A.M. 1987. Ocorrência de analcima em sedimentos da Formação Adamantina em Macedônia (Estado de São Paulo), uma evidência de hidrotermalismo no Grupo Bauru. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 6, Rio Claro. *Atas...* São Paulo, SBG, v.1. p.113-121.
- BRECK, D.W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves*. New York, John Wiley and Sons, 771 pp.
- BRECK, D.W. 1983. Synthetic zeolites: properties and applications. In: LEFOND, S.C. (ed.) *Industrial Minerals and Rocks*. New York, SME. p.1399-1413.
- CAPUTO, M.V. 1984. *Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil*. Santa Barbara - USA. University of California. 583p. (Tese de Doutorado).
- CHO, M.; MARUYAMA, S.; LIOU, J.G. 1987. An experimental investigation of heulandite-laumontite equilibrium at 1000 to 2000 bar P_{fluid} . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 97: 43-50.
- CHOQUETTE, P.W. & PRAY, L.C. 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bulletin*, 54: 207-250.
- CLAUER, N. & CHAUDHURI, S. 1995. *Clays in Crustal Environments - Isotope Dating and Tracing*. Berlin, Springer-Verlag. 358p.

- COCHEMÉ, J.J.; LASSAUVAGERIE, A.C.; GONZALEZ-SANDOVAL, J.; PEREZ-SEGURA, E.; MÜNCH, P. 1996. Characterisation and potential economic interest of authigenic zeolites in continental sediments from NW Mexico. *Mineral. Deposita*, 31:482-491.
- COIMBRA, A.M.; COUTINHO, J.M.V.; BRANDT NETO, M.; ROCHA, G.A. 1981. Lavas fonolíticas associadas ao Grupo Bauru no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 3. Curitiba. *Anais...* SBG. v.1. p.324-327.
- COLELLA, C. 1996. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineral. Deposita*, 31:554-562.
- COOMBS, D.S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. 1997. *Can. Mineral.*, 35:1571-1606.
- COOMBS, D.S.; ELLIS, A.J.; FYFE, W.S.; TAYLOR, A.M. 1959. The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 17: 53-107.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. 1996. *The iron oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrence and uses*. Germany, VCH. 573p.
- DE GENNARO, M. & LANGELLA, A. 1996. Italian zeolitized rocks of technological interest. *Mineral. Deposita*, 31: 452-472.
- DEER, W.A.; HOWE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1993. *An Introduction to Rock-forming Minerals*. London: Longmans. 527pp.
- DNPM/CPRM. 1990. *Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil*. Folha SB.23-V-C (Imperatriz). Brasília. 75p
- DYER, A. 1995. Zeolite surface and reactivity. In: D.J.VANGHAN & R.A.D. PATTRICK (eds.) *Mineral Surfaces*. The Mineralogical Society Series, nº5. London, Chapman & Hall. p.333-354.
- ESLINGER, E.V. & YEH, H. 1981. Mineralogy, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, and D/H ratios of clay-rich sediments from Deep Sea Drilling Project, site 180, Aleutian Trench. *Clays and Clay Minerals*, 29 (4): 309-315.
- ERNST, W.G. 1971. *Minerais e Rochas*. Traduzido por EVARISTO RIBEIRO FILHO. São Paulo, Edgard Blücher. 163p.
- EYDE, T.H. 1989. Filters, Sorbents and Ion Exchangers. In: CARR, D.D. & HERZ, N. (eds) *Concise Encyclopedia of Mineral Resources*. Great Britain, Pergamon Press.
- FARJALLAT, J.E.S. & SUGUIO, K. 1966. Observações sobre zeolitização em basalto e arenito, Nioaque, Mato Grosso. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 15(3): 51-58.
- FAURE, G. 1998. *Principles and Applications of Geochemistry*. Prentice-Hall, 2nd Ed. 600p.
- FENG, X. & SAVIN, S.M. 1993a. Oxygen isotope studies of the zeolites stilbite, analcime, heulandite, and clinoptilolite: II. Kinetics and mechanisms of isotope exchange between zeolites and water vapour. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4219-4238.
- FENG, X. & SAVIN, S.M. 1993b. Oxygen isotope studies of the zeolites stilbite, analcime, heulandite, and clinoptilolite: III. Oxygen fractionation between stilbite and water or water vapour. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4239-4247.

- FERREIRA JR., P.D. 1996. *Modelo deposicional e evolução diagenética da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná, na Região do Triângulo Mineiro*. Ouro Preto. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. 176p. (Tese de Mestrado).
- FERREIRA JR., P.D. & GOMES, N.S. 1999. Petrografia e diagênese da Formação Uberaba, Cretáceo Superior da Bacia do Paraná no Triângulo Mineiro. *Rev. Bras. Geociências*, 29 (2): 163-172.
- FLANIGEN, E.M. 1981. Crystal Structure and Chemistry of Natural Zeolites. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.19-52).
- FLANIGEN, M. & MUMPTON, F.A. 1981. Commercial properties of natural zeolites. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.165-175).
- FODOR, R.V.; SIAL, A.N.; MUKASA, S.B.; MCKEE, E.H. 1990. Petrology, isotope characteristics, and K-Ar ages of the Maranhão, northern Brazil, Mesozoic basalt province. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104: 555-567.
- FORMOSO, M.L.L. 1994. Difratometria de raios-x. In: GOMES, C.B. (ed.) *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Edgard Blücher. 218p.
- FRANCO, R.R. 1953. Zeólitas dos basaltos do Brasil Meridional (Gênese e Paragênese). *Boletim da USP*. São Paulo: Fac. Fil. Cienc. Letras, Bol. 150, 10: 5-69.
- FRANCO, R.R. 1953. Scolecita, Pelotas, RS. *Boletim da USP*. São Paulo: Fac. Fil. Cienc. Letras, Bol. 159, 11: 24-30.
- FRANKS, S. & FORESTER, R. W. 1985. Relationships Among Secondary Porosity, Pore-Fluid Chemistry and Carbon Dioxide, Texas Gulf Coast. In: MCDONALD, D.A. & SURDAM, R.C. (eds) *Clastic Diagenesis*. Tulsa. AAPG, p 63-79.
- GADSEN, J.A. 1975. *Infrared Spectra and Related Inorganic Compounds*. London, Butterworth, 277p.
- GALLOWAY, W.E. 1974. Deposition and diagenetic alteration of sandstone in northeast Pacific arc-related basins: implications for greywacke genesis. *Geological Society of America Bulletin*, 85: 379-390.
- GARCIA, O.P. 1997. Informe de amostra de zeolita. Primeira etapa de el estudio. CIMTEC. Habana/Cuba. (Relatório Inédito).
- GAT, J.R. 1971. Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigation. *Water Resource Res.*, 7(4): 980-993.
- GHORBAKAR, H. & SCHAFER, O. 1998. Hydrothermal synthesis of laumontite, a zeolite. *Microporous and Mesoporous Material*, 23: 55-60.
- GILLEN, C. 1982 *Metamorphic geology – an introduction to tectonics and metamorphic processes*. London, Allen & Unwin Inc. 144p.
- GOES, A.M. & COIMBRA, A.M. 1996. Bacias Sedimentares da Província Sedimentar do Meio-Norte do Brasil. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5. Belém. *Boletim de resumos...* SBG-NO. p.186-187.
- GÓES, A.M. & ROSSETTI, D.F. 2001. Gênese da Bacia de São Luís-Grajaú, Meio-Norte do Brasil. In: ROSSETTI, D.F., GÓES, A.M. & TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, MPEG. p. 15-29.
- GÓES, A.M. 1995. *A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba*. São Paulo: Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 171p. (Tese de Doutorado).

- GÓES, A.M.O.; TRAVASSOS, W.A.S.; NUNES, K.C. 1993. *Projeto Parnaíba – reavaliação da Bacia e perspectivas exploratórias*. Petrobrás [Relatório Interno – texto e mapas].
- GOES, A.M.O., TRAVASSOS, W.A.S., NUNES, K.C. 1994. Projeto Parnaíba – reavaliação da Bacia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38. Camboriú/SC. *Anais...* SBG. v.3, p.311-313.
- GOMES, C.F. 1986. *Argilas - o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 457p.
- GOMES, N.S. & FERNANDES, S.M. 1995. Contribuição à petrologia e diagênese dos hialoclastitos da Formação Macau, Bacia Potiguar, RN, Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. 9 (2): 223-236.
- GOTTARDI, G. & GALLI, H. 1985 *Natural Zeolites*. Berlin, Springer-Verlag. 409p.
- GOTTARDI, G. & OBRADOVIC, J. 1978. Sedimentary zeolites in Europe. Stuttgart: *Fortschritte der Mineralogie*, 56 (2): 316-366.
- GOTTARDI, G. 1989. The genesis of zeolites. *Eur. J. Minerl.*, 1: 479-487.
- GÜVEN, N. 1991. Smectites. In: BAILEY, S.W. (ed) *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, v. 19. p.497-559.
- HALL, A. 1996. Introduction to the thematic issue on zeolite deposits. *Mineral. Deposita*, 31: 451.
- HAMELMANN, C.R.A.; LUZ, A.B.; REZENDE, N.G.A.M. 1998. Beneficiamento de zeolitas naturais da Bacia do Parnaíba. ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIO E METALURGIA EXTRATIVA, 17 e SEMINÁRIO DE QUÍMICA DE COLOIDES APLICADA À TECNOLOGIA MINERAL, 1. Águas de São Pedro. *Anais....* SBQ. p. 33-34.
- HANSON, A. 1995. Natural zeolites: many merits, meagre markets. In: *Industrial Minerals*, Dec 1995. p.40-53
- HARADA, K. & TOMITA, K. 1967. A sodian stilbite from Onigajo, Mié Prefecture, Japan, with some experimental studies concerning the conversion of stilbite to wairakite at low water vapor pressures. *Am. Miner.*, 52: 1438-1450.
- HARBEN, W. & BATES, R.L. 1990. Zeolites. In: *Industrial Minerals: Geology and World Deposits*. London: PLC, Metal Bulletin, Industrial Mineral Division. p.302-306.
- HAY, R.L. 1966. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks: *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 85, 130p.
- HAY, R.L. 1981. Geology of zeolites in sedimentary rocks. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.53-64).
- HAY, R.L. & SHEPPARD, R.A. 1981. Zeolites in open hydrologic systems. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.93-102).
- HELMOLD, K.P. & VAN DE KAMP, P.C. 1985. Diagenetic Mineralogy and Controls on Albitization and Laumontite Formation in Paleogene Arkoses, Santa Ynez Mountains, California. In: MCDONALD, D.A. & SURDAM, R.C. (eds) *Clastic Diagenesis*. Tulsa. AAPG, p.177-193.
- HOEFS, J. 1997. *Stable Isotope Geochemistry*. 4th Ed. Germany, Springer-Verlag. 201p.
- HOLMES, D. A. 1994. Zeolites. In: CARR, D.D. (ed.) *Industrial Minerals and Rocks*. 6th. Ed. Colorado, SMME.

- HOLMES, D. A. 1994. Zeolites. In: CARR, D.D. (ed.) *Industrial Minerals and Rocks*. 6th. Ed. Colorado, SMME.
- IBRAHIM, K.M. & INGLETHORPE, S.D.J. 1996. Mineral processing characteristics of natural zeolites from the Aritayn Formation of northeast Jordan. *Mineral. Deposita*, 31: 589-596.
- IJIMA, A. & UTADA, M. 1966. Zeolites in sedimentary rocks, with reference to the depositional environments and zonal distribution. *Sedimentology*, 7: 327-357.
- INGLETHORPE, S.D.J.; EVANS, E.J.; MITCHEL, C.J. 1996. Mineral processing of zeolite-bearing sandstone from Parnaíba Basin, Brazil. *Internal report. Short Report Series*, MPSR/96/51. British Geological Survey, Mineralogy and Petrology Group.
- INTERNATIONAL UNION OF GEOLOGICAL SCIENCES. 1989. Global Stratigraphic Chart, with geochronometric and magnetostratigraphic calibration. *Episodes*, 12(2) [Supplement].
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. 2000a. *Database of Zeolite Structures*. Disponível em: http://www.zeolites.ethz.ch/zeolites/FMPro?-db=Atlas_main.fp5&-lay=web%20layout&-format=StdAtlas.htm&-view. Acessado em 21 ago. 2001.
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. 2000b. *Database of Zeolite Structures*. Disponível em: http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/pictures/STI_mod.htm. Acessado em 20 jan. 2002.
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. 2000c. *Database of Zeolite Structures*. Disponível em: http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/pictures/LAU_mod.htm. Acessado em 20 jan. 2002.
- JUAN, V.C. & LO, H. 1973. Stability field of stilbite. *Proceedings of the Geological Society of China*, 16: 37-49.
- KOIZUMI, M. & ROI, R. 1960. Zeolite studies: I. Synthesis and stability of the calcium zeolites. *Journal of Geology*. 68: 41-53.
- LAND, L.S. 1985. Frio Sandstone Diagenesis, Texas Gulf Coast: A Regional Isotopic Study. In: MCDONALD, D.A. & SURDAM, R.C. (eds) *Clastic Diagenesis*. Tulsa (Oklahoma – USA): The American Association of Petroleum Geologists. P. 47-62.
- LAZOFF, S.; LIANG, L.; WIRZ, J.P. 1999. Dissolved mercury removal by adsorption on zeolites. In: Mercury as a Global Pollutant – INTERNATIONAL CONFERENCE, 5. Rio de Janeiro. *Anais...* 23-29 Maio/1999. p. 306.
- LIMA, E.A.M. & LEITE, J.F. 1978. *Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba*. Recife, DNPM/CPRM. (Relatório final).
- LIMA, R.D. & ROSSETTI, D.F. 2001. Análise faciológica e sequencial de depósitos de delta de baía (Neocretáceo), leste da Bacia do Grajaú, MA. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, MPEG. p.151-174.
- LIU, J.G. 1971a. P-T Stabilities of Laumontite, Wairakite, Lawsonite, and Related Minerals in the System $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Petrology*, 12: 379-411.
- LIU, J.G. 1971b. Stilbite-Laumontite Equilibrium. *Contr. Mineral. Petrol.*, 31: 171-177.
- LISBOA, M.A. 1914. The Permian Geology of Northern Brazil. New Haven (USA): *American Journal of Science*, Ser. 4-v, XXXVII, n° 221, p. 425-443.
- LONGSTAFFE, F. J. 1985. The Role of Meteoric Water in the Diagenesis of Shallow Sandstones: Stable Isotope Studies of the Milk River Aquifer and Gas Pool, Southeastern Alberta. In: MCDONALD, D.A. & SURDAM, R.C. (eds) *Clastic Diagenesis*. Tulsa. AAPG, p. 81-98.

- MATHISEN, M.E. 1985. Diagenesis of Plio-Pleistocene Nonmarine Sandstones, Cagayan Basin, Philippines: Early Development of Secondary Porosity in Volcanic Sandstones. In: MCDONALD, D.A. & SURDAM, R.C. (eds) *Clastic Diagenesis*. Tulsa. AAPG, p.177-193.
- McBRIBE, E.F. 1963. A classification of common sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology*, 33 (3): 664-669.
- MCCULLOH, T.H.; FRIZZELL JR., V.A.; STEWARD, R.J.; BARNES, I. 1981. Precipitation of laumontite with quartz, thenardite, and gypsum at Sespe Hot Springs, Western Transverse Ranges, California. *Clay and Clay minerals*, 29: 353-364.
- MILLOT, G. 1970. *Geology of Clays*. New York: Springer-Verlag, 429p.
- MOENKE, H.H.W. 1974. Silica, The Three-dimensional Silicates, Boron Silicates, and Beryllium Silicates. In: FARMER, V.C. (ed.) *The Infrared Spectra of Minerals*. London: Mineralogical Society, Monograph 4, 539 p.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, JR. R.C. 1997. *X-Ray Diffraction and analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, 378p.
- MORAD, S. 1991. *Diagenesis of clastic sedimentary rocks*. Apostila da disciplina Diagênese Inorgânica, do Curso de Pós-graduação em Geologia, da Universidade Federal de Ouro Preto.
- MUMPTON, F.A. 1981a. *Natural zeolites*. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.1-17).
- MUMPTON, F.A. 1981b. Utilization of natural zeolites. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.177-204).
- MURATA, K.J.; FORMOSO, M.L.L.; ROISENBERG, A. 1987. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of Geology*, 95: 455-467.
- NEVES, A.S.; SOFFIATTI, I.H.B.; MATELLI, M.C.; PENA, R.S.; NEVES, R.F. 2000a. Alumina Ativada I – Efeito da Temperatura de Processamento e de Adsorção na Alumina Ativada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44. São Pedro (SP). *Anais... Associação Brasileira de Cerâmica* (1 CD-ROM).
- NEVES, A.S.; SOFFIATTI, I.H.B.; MATELLI, M.C.; PENA, R.S.; NEVES, R.F. 2000b. Alumina Ativada II – Efeito dos Ânions Sulfato, Cloreto e Nitrato Sobre a Adsorção do Cátion Cobre In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44. São Pedro (SP). *Anais... Associação Brasileira de Cerâmica* (1 CD-ROM).
- NOH, J.H. & BOLES, J.R. 1993. Origin of the zeolite cements in the Miocene Sandstones, North Tejon Oil Fields, California. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63 (2): 248-260.
- NORTHFLEET, A.A.; MEDEIROS, R.A.; MUHLMANN, H. 1969. Reavaliação dos dados geológicos da bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 12 (3):291-346.
- NUNES, A.B.; LIMA, R.F.F.; BARROS FILHO, C.N. 1973. Geologia da folha SB.23 Teresina e parte da folha SB.24 Jaguaribe. In: *Geologia, Geomorfologia, Solos, Vegetação, Uso da Terra...* Rio de Janeiro: Projeto RADAM (Levantamento de Recursos Naturais, 2)
- PANSINI, M. 1996. Natural zeolites as cations exchangers for environmental protection. *Mineral. Deposita*, 31: 563-575.
- PAQUET, H. & CLAUER, N. 1997. *Soils and Sediments – Mineralogy and Geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 369p.

- PASSAGLIA E. & GALLI, E. 1971. The crystal chemistry of stilbite and stellerite. *Bull. Minéral.* 101: 368-375.
- PASSAGLIA E. & GALLI, E. 1991. Natural zeolites: mineralogy and applications. *Eur. J. Mineral.*, 3: 637-640.
- PECHAR, F. & RYKL, D. 1981. Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group. *Chem. Zvesti.* 35 (2): 189-202.
- PENA, R.S.; NEVES, R.F.; SOFFIATTI, I.H.B.; KACHAN, G.C. 2001. Estudo da adsorção do cátion zinco (II) por uma alumina adsorvente obtida pela ativação térmica da Gibsita Bayer. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45. Florianópolis (SC). *Anais...* Associação Brasileira de Cerâmica. (1 CD-ROM).
- PETTIJOHN, F.J.; POTTER, P.E.; SIEVER, R. 1973. *Sand and Sandstone*. New York, Springer-Verlag. 618p.
- POTTER, P.E., & PETTIJOHN, F.J. 1977. *Paleocurrents and Basin Analysis*. Maryland, Springer-Verlag, 425p.
- REZENDE, N.G.A.M. 1997. *Argilas Nobres e Zeolitas na Bacia do Parnaíba*; relatório final de projeto. Belém, CPRM. (Informe de Recursos Minerais, Série Diversos, n.2, 33p.)
- REZENDE, N.G.A.M. 1998a. Reordenamento estratigráfico do Mesozóico da Bacia do Parnaíba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 40. Belo Horizonte. *Anais...* SBG, p.111.
- REZENDE, N.G.A.M. 1998b. Argilas Nobres e Zeolitas na Bacia do Parnaíba – Relatório de avaliação regional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 40. Belo Horizonte. *Anais...* SBG, p.301.
- REZENDE, N.G.A.M. 2000. Análise Geotectônica da Bacia do Parnaíba. Trabalho apresentado para a cadeira de Geotectônica, do Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica do CG/UFPA, fev/2000.
- REZENDE, N.G.A.M. & ANGÉLICA, R.S. 1995a. Zeolitas autigênicas em sedimentos mesozóicos da América do Sul, Bacia do Parnaíba, nordeste do Brasil. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE GEOLOGIA, 9. *Anais...* Caracas. (1 CD-ROM).
- REZENDE, N.G.A.M. & ANGÉLICA, R.S. 1995b. Zeolitas naturais em rochas sedimentares na Bacia do Parnaíba, nordeste do Brasil. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 16. Recife. *Resumos expandidos...* SBG-NE. p. 216-219.
- REZENDE, N.G.A.M. & ANGÉLICA, R.S. 1996. Zeolitas sedimentares no Brasil - Uma idealização de áreas potenciais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39. Salvador. *Resumos expandidos*. SBG. v.3, p. 157-159.
- REZENDE, N.G.A.M. & ANGÉLICA, R.S. 1997. Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C.E.S. (eds) *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília. DNPM/CPRM, v.4-B. p.193-212.
- REZENDE, N.G.A.M. & ANGÉLICA, R.S. 1999. Sedimentary zeolites in Brazil. *Miner. Petrog. Acta*. v.42. p.71-82.
- REZENDE, N.G.A.M.; ANGÉLICA, R.S.; COSTA, M.L., PÖLLMANN, H. 1996. Aspectos mineralógicos e geoquímicos das ocorrências de zeolitas sedimentares na Bacia do Parnaíba. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5. *Resumos expandidos*. Belém. SBG-NO. p. 177-180.
- REZENDE, N.G.A.M.; ANGÉLICA, R.S.; COSTA, M.L. 1998. *Mesozoic in Brazil and related sedimentary zeolitic mineralization*. In: EPICONTINENTAL TRIASSIC INTERNATIONAL SYMPOSIUM. Halle/Germany.

- REZENDE, W.M. 1971. O mecanismo das intrusões de diabásio nas bacias paleozóicas do Amazonas e Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25. São Paulo. *Anais...* SBG. v.2. p.123-137
- RICHARDSON, S.M. & MCSWEEN, JR. 1989. *Geochemistry - Pathways and Processes*. New Jersey, Prentice-Hall. 488p.
- ROLLINSON, H. 1994. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Singapore, Longman. 352p.
- ROSSETTI, D.F. 1997. Facies analysis of the lower Succession of the Upper Itapecuru Formation, São Luís Basin, northern Brazil. In: COSTA, M.L. & ANGÉLICA, R.S. (eds). *Contribuições à Geologia da Amazônia*. Belém, Falângola. p.241-284.
- ROSSETTI, D.F. 2001. Arquitetura deposicional da Bacia de São Luís – Grajaú. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís - Grajaú*. Belém: MPEG, p.31-46.
- SANTOS, R.V.; ALVARENGA, C.J.S.; DARDENNE, M.A.; SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P. 1996. Carbon and oxygen isotopes in neoproterozoic limestones: the Bambuí Group – Central Brazil. *Acta Geologica Hungarica*, 39:166-169. Suppl. [Isotope Workshop III].
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. 1970a. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 43-63.
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. 1970b. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 25-42.
- SAVIN, S.M. & EPSTEIN, S. 1970c. The oxygen isotope composition of coarse grained sedimentary rocks and minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 323-329.
- SHEPPARD, R.A. 1983. Zeolites in sedimentary rocks. In: LEFOND, S.L. (ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. Society of Mining Engineers, New York, 1413-1418. Reprinted from USGS Professional Paper 820, p.689-694.
- SHEPPARD, R.A. 1991. Zeolitic diagenesis of tuffs in the Miocene Chalk Hills Formation, Western Snake River Plain, Idaho. *USGS Bulletin* 1963. Washington.
- SHEPPARD, R.A. 1994. Zeolitic Diagenesis of Tuffs in Miocene Lacustrine Rocks near Harney Lake, Harney County, Oregon. *USGS Bulletin* 2108. Washington.
- SHEPPARD, R.A. & GUDE 3rd. A.J. 1968. Distribution and Genesis of Authigenic Silicate Minerals In Tuffs of Pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. *USGS Bulletin* 597. Washington.
- SLAUGHTER, M. 1970. Crystal Structure of Stilbite. *The American Mineralogist*, 35: 387-397.
- SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; FULFARO, V.J. 1974. Avaliação preliminar da evolução geotectônica das bacias intracratônicas brasileiras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28. São Paulo. *Anais...* SBG. v.4. p.61-83.
- STAMATAKIS, M.G.; HALL, A.; HEIN, J.R. 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineral. Deposita*, 31: 473-481.
- STEWART, R.J. 1974. Zeolite Facies Metamorphism of Sandstone in the Western Olympic Peninsula, Washington. *Geol. Soc. Am. Bull.* 85: 1139-1142.
- SURDAM, R.C & SHEPPARD, R.A. 1978. Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In: SAND, L.B. & MUMPTON, F.A. (ed.) *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Oxford: Pergamon Press. p.145-174.

- SURDAM, R.C. 1981. Zeolites in closed hydrologic systems. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. (Reviews in Mineralogy, 4. p.65-91).
- THOMPSON, A. B. 1970. Laumontite equilibria and zeolite facies. *American Journal of Science*, 269: 267-275.
- THOMPSON, A. B. 1971. P CO₂ in Low-Grade Metamorphism, Zeolite, Carbonate, Clay Mineral, Prehnite Relations in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O. *Cont. Mineral. and Petrol.*, 33: 145-161.
- TSCHERNICH, R.W. 1992. *Zeolites of the World*. Phoenix, Geoscience Press. 563p.
- VAN DER MAREL, H.W. & BEUTELSPACHER, H. 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Amsterdam, Elsevier. 396p.
- VAN HOUTEN, F.B. 1968. Iron Oxides in Red Beds. *Geol. Soc. Am. Bulletin*, 79:399-416.
- VAVRA, C.L. 1989. Mineral reactions and controls on zeolite-facies alteration in sandstone of the Central Transantarctic Mountains, Antarctica. *Journal of Sedimentary Petrology*, 59 (5): 688-703.
- VELDE, B. 1995. *Origin and Mineralogy of Clays – Clays and the environment*. Berlin Springer-Verlag. 334p.
- VEZZALINI, G.; RINALDI, R.; ALBERTI, A. 1978. Dynamics of Dehydration in Stilbite-Type Structures; Stellerite Phase B. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2: 365-375.
- WEAVER, C.E. 1989. *Clays, Muds, and Shales*. Amsterdam, Elsevier. (Developments in Sedimentology, 44).
- WILSON, M.D. & PITTMAN, E.D. 1977. Authigenic clays in sandstone: recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 47: 3-31.
- WIRSCHING, U. & HÖLLER, H. 1989. Experimental studies on zeolite formation conditions. *Eur. J. Mineral.*, 1: 489-506.
- YARDLEY, B. W. D. 1989. *An introduction to metamorphic petrology*. In: FUCK, R. (tradutor) *Introdução à petrologia metamórfica*. Brasília, Editora Universidade de Brasília, 1994. 340p. il.
- YEH, H. & SAVIN, S.M. 1976. The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 743-748.
- ZENG, Y. & LIOU, J.G. 1982. Experimental investigation of yugawaralite-wairakite equilibrium. *Am. Miner.*, 67: 937-943.