UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“ Júlio de Mesquita Filho ”

INSTITUTO DE QUÍMICA – Campus de Araraquara

“ ZEÓLITAS EM AMÍGDALAS DO BASALTO DAS CIDADES DE ARARAQUARA E SERRANA - SÃO PAULO ”

MIGUEL RUIZ

Tese apresentada ao Instituto de Química como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cirano Rocha Leite

Araraquara

- 2001 -

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Cirano Rocha Leite (orientador)

Instituto de Química

UNESP / Araraquara

Prof. Dr. José Barbosa de Madureira Filho

Instituto de Geociências

USP / São Paulo

Prof. Dr. Max Brandt Neto

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

UNESP / São José do Rio Preto

Prof. Dr. Nilso Barelli

Instituto de Química

UNESP / Araraquara

Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos

Instituto de Física de São Carlos

USP / São Carlos

DADOS CURRICULARES

MIGUEL RUIZ

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 31/01/1961

1.2. Nacionalidade: Brasileiro

1.3. Naturalidade: São Paulo

1.4. Estado Civil: Separado Judicialmente

1.5. Filiação: Pai: Antônio Ruiz Filho
Mãe: Magdalena Alberta Ruiz

1.6. Profissão: Professor Universitário

1.7. Documento de Identidade (R.G.): 7.426.735 SSP/SP

1.8. Cadastramento de Pessoa Física(CIC): 026.546.098-04

1.9. Endereço: Rua Cruzeiro do Sul, 591
Jardim Santa Lúcia- Araraquara-SP

1.10. Endereço Profissional: Instituto de Química de Araraquara – UNESP
Rua Professor Francisco Degni. s/n
Quitandinha - Araraquara-SP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Bacharel e Licenciado em Química

Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química, concluídos em 1984, na Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Campus de Ribeirão Preto.

2.2. Mestre em Química.

Curso de Pós-Graduação em: Química. Área de Concentração: Química Inorgânica, concluído em 1991, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

2.3. Doutorado em Química.

Curso de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração: Química Inorgânica, concluído em 28/06/2001, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3.1. DISSERTAÇÃO / MONOGRAFIA / TESE.

RUIZ, M. **Pequena contribuição ao estudo de microinclusões cristalinas em diamantes naturais**. 1991. 116 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

RUIZ, M. **Algumas considerações sobre os resultados do curso de especialização em ensino de geociências (reflexões da prática pedagógica: início de um processo sem fim).** 1992. 71 p. Monografia (Curso de Especialização em Ensino de Geociências) - Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas.

3.2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.

RUIZ, M. Museu de Minerais e Rochas do Instituto de Química de Araraquara. In: CONGRESSO DE EXTENSÃO UNIVERSITARIA DA UNESP, 1, 2000, São Pedro. **Resumos...** São Paulo, Pró-Reitoria de Extensão Universitária, UNESP, outubro de 2000, p.106-7.

MIGUEL, R. C.; CICARELLI, J. C.; RUIZ, M.; HOJO, H. Relato de uma experiência de orientação desenvolvida com alunos do Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara. In: SEMINÁRIO ARGENTINO DE ORIENTACIÓN VOCACIONAL, 10, 1998, Buenos Aires. **Resumos...** Buenos Aires: Universidad de Palermo, novembro de 1998, p. 18.

RUIZ, M. Caracterização da clientela do curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química de Araraquara - UNESP: ingressantes 1993. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS, 3, 1993, Atibaia. **Resumos...**São Paulo, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, UNESP, 1994, p.66.

CAMARGO, R., RUIZ, M., LEITE, C.R. Zeólitas em amígdalas e fraturas do basalto da Pedreira de Serrana, SP. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 6, 1994, Guaratinguetá. **Resumos...** São Paulo, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, UNESP, 1994, p.41.

PALMA, C.A., RUIZ, M., LEITE, C.R. Ocorrência de calcita com morfologia incomum na Região de Ribeirão Preto, SP: estudos preliminares. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 5, 1993, Bauru. **Resumos...**São Paulo, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, UNESP, 1993, p.32.

RUIZ, M., LEITE, C.R. Granada e pentlandita como microinclusões cristalinas associadas em um diamante do Triângulo Mineiro. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS, 2, 1991, Campos do Jordão. **Resumos**... São Paulo, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa-UNESP, 1991, p.81.

Dedico este trabalho

aos amores de minha vida:

Renata, Miguel, Pedro e Vitor.

Meus agradecimentos especiais àqueles que diretamente contribuíram para que este trabalho se concretizasse:

meus pais amados,

meus filhos adorados,

minha amada e paciente companheira de todas as horas,

meus amados amigos Cirano e Therezinha,

meus queridos irmãos,

minha querida família de Ribeirão Preto,

meu companheiro de parede Nilso,

meu grande companheiro Ricardo

e minha colega Neide.

Meus sinceros agradecimentos:

- ***a todos os amigos que tive pela vida afora;***
- ***a todos os professores que me ensinaram a ensinar;***
- ***a todos os alunos que me ensinaram a aprender;***
- ***a todos os colegas do Instituto de Química.***

Declaro minha dívida eterna aos professores:

- ***Adonis;***
- ***Cirano;***
- ***Max;***
- ***Mauro;***
- ***Luiz Antonio;***
- ***Olga;***
- ***Regina Frem;***
- ***Sidão;***
- ***Beth;***
- ***Toninho;***
- ***Carlão;***
- ***Nilso;***
- ***Madureira;***
- ***Regina Helena***

e a tantos outros, de quem não esquecerei jamais.

Muito obrigado aos amigos do DBTQ, em especial às Marias, pelo apoio constante, à Luisa, pela paciência e aos demais pela amizade.

Meus agradecimentos aos funcionários do IQ, aos quais presto homenagens nas figuras dos saudosos Chicão e Zelma.

“ O estudo das zeólitas é muito interessante.
As formas cristalinas são perfeitas e é grande a variedade delas.
O ambiente de formação deve ter sido calmo, o que proporcionou cristalização tão característica. “

RUI RIBEIRO FRANCO

Ao Professor Rui Ribeiro Franco, nossas homenagens e agradecimentos pelo trabalho inspirador.

RESUMO

As zeólitas constituem um grupo de materiais naturais ou sintéticos que se prestam aos mais diversos usos tecnológicos. Suas propriedades únicas fizeram destes materiais uns dos mais estudados nas últimas décadas.

Há muito se reconhece a importância deste grupo de minerais para a compreensão dos processos associados à gênese de alguns tipos de rochas, inicialmente das rochas vulcânicas (FRANCO, 1952) e, pouco depois, de algumas rochas sedimentares (COOMBS et al., 1959). Desde então associam-se as zeólitas a processos diagenéticos ou metamórficos de baixo grau, o que acabou por conferir-lhes status de geotermômetros e geobarômetros (WALKER, 1960).

Consideram-se três processos principais para a gênese dos minerais nas amígdalas do basalto: metamorfismo de baixo grau, ação de fluidos hidrotermais e ação de água meteórica.

No presente trabalho estudou-se, por difratometria de raios X e com destaque para as zeólitas, a mineralogia das amígdalas do basalto da Formação Serra Geral, que ocorrem em afloramentos na região nordeste do Estado de São Paulo: pedreiras Monopedras e Multipedras, em Araraquara e pedreira Serrana, em Serrana.

Como resultado propõe-se a seguinte seqüência para a ordem de cristalização nas amígdalas provenientes de Serrana:

Mordenita → Heulandita → Estilbita [→ Stellerita]

Na ordem de cristalização observa-se um decréscimo na relação Si:Al e que os resultados estão em perfeita concordância com os obtidos por PE-PIPER (2000) para o basalto da região de Morden, Nova Escócia, no Canadá.

Com base nos resultados, acredita-se que a gênese das amígdalas da pedreira Serrana esteja associada, numa primeira etapa, a processos hidrotermais e, numa segunda etapa, à ação de água meteórica.

Com relação às pedreiras de Araraquara, acredita-se que os processos estejam associados principalmente à ação de água meteórica, porém os resultados não são conclusivos.

ABSTRACT

Zeolites consist in a group of natural or synthetic materials with many technological applications. The singular properties of these materials make them object of many studies in the last decades.

The importance of these mineral group to explain the genetic processes associated to some rocks is at long recognizable, initially to volcanic rocks (FRANCO, 1952) , and afterward to sedimentary ones (COOMBS et al., 1959). Ever since the zeolites have been associated to diagenetic and low grade metamorphic processes, acquiring the status of geothermometers and geobarometers (WALKER, 1960).

Three genetic processes associated to basalt amygdales are taken upon consideration at present: low grade metamorphism, influence of hydrothermal fluids, and influence of meteoric water.

In this work, the mineralogy of basalt amygdales from Formação Serra Geral, whit special attention to zeolites, has been studied by X-ray difratometry. The samples comes from northeast area of São Paulo State, collected at Monopedras and Multipedras stone-quarries, Araraquara, and at Serrana stone-quarry, Serrana.

The followed crystallization sequence is proposed to amygdales from Serrana:

Mordenite → Heulandite → Stilbite [→ Stellerite]

The ratio Si : Al in this sequence are in decreasing order and these results are in concordance whit those found in basalts from Morden, New Scotia, Canada (PE-PIPER, 2000).

From results, the genesis of basalts amygdales from Serrana stone-quarry is probably associated to hydrothermal fluids followed by meteoric water processes.

The processes appear to be associated with meteoric water, but the results are not conclusive in stone-quarries from Araraquara.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

1. INTRODUÇÃO. 1

1.1. Aspectos da Geologia da Formação Serra Geral. 3

1.2. Zeólitas. 9

1.2.1. O estudo das zeólitas na Geologia. 20

1.3. Aspectos da mineralogia das amígdalas do basalto. 23

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL. 33

2.1. Localização dos afloramentos de basalto amigdaloidal. 33

2.2. Coleta de material. 38

2.3. Tratamento das amostras e análise do material. 39

2.3.1. Descrição das amostras. 39

2.3.2. Análise das amostras à lupa estereoscópica. 39

2.3.3. Registro fotográfico. 40

2.3.4. Separação e preparação das frações para análise. 40

2.3.5. Obtenção e interpretação dos difratogramas de raios X. 41

3. RESULTADOS OBTIDOS. 45

3.1. Quartzo. 45

3.2. Calcita. 48

3.3. Zeólitas. 49

3.3.1. Araraquara. 49

3.3.1.1. Analcima e Wairakita. 49

3.3.1.2. Cabazita. 52

3.3.1.3. Heulandita. 53

3.3.1.4. Natrolita. 54

3.3.2. Serrana. 55
3.3.2.1. Heulandita. 55
3.3.2.2. Mordenita. 57
3.3.2.3. Stellerita. 59
3.3.2.4. Estilbita. 60
3.4. Sumário dos minerais identificados. 62
3.5. Associações minerais. 63

4. DISCUSSÃO. 66

5. CONCLUSÕES. 72

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. 74

APÊNDICE : Descrição, registro fotográfico e difratogramas de raios X das amostras. A1

1. INTRODUÇÃO.

Desde a primeira descrição de uma zeólita até a descoberta do potencial de sua utilização pela indústria, quase dois séculos se passaram e, a partir de então, o estudo das zeólitas tem apresentado crescimento acentuado (GHOBARKAR, SCHÄF e GUTH, 1999a).

Na literatura científica, em geral, e nos manuais de mineralogia, em particular, encontram-se referências a estes minerais como intimamente associados a amígdalas do basalto, onde normalmente ocorrem. Nas últimas décadas tem aumentado a referência a estes minerais associados a processos diagenéticos ou metamórficos em rochas sedimentares e vulcânicas (COOMBS et al., 1959; WALKER, 1960; JOVÉ e HACKER, 1997) e, no caso da literatura científica em geral, como materiais, naturais ou sintéticos, com os mais diversos usos tecnológicos (BRECK, 1975; MUMPTON, 1975).

Como minerais associados às amígdalas no basalto, diversos trabalhos têm sido publicados desde longa data (FRANCO, 1952) e assim continua até o presente (DEMÉNY et al., 1997; PE-PIPER, 2000). Estes estudos têm grande importância para o reconhecimento das condições a que estiveram expostas as rochas desde sua formação. Para isto, torna-se importante o reconhecimento dos minerais presentes nas amígdalas e a ordem de cristalização destes minerais.

De nossa parte, o interesse pelo assunto surgiu quando da realização de excursões didáticas a um afloramento basalto da Formação Serra Geral, em Araraquara, SP. Trata-se de basalto amigdaloidal, sendo que trabalhos anteriores indicam a ausência de zeólitas entre os minerais nas amígdalas (ROZATTO, 1992).

Durante uma visita ao geólogo Adônis de Souza, em Ribeirão Preto, foi-nos doada uma amostra, provavelmente proveniente de Serrana, SP, recoberta por diversos minerais, dentre os quais zeólitas e alguns cristais de calcita com morfologia pseudocúbica (PALMA, 1993).

Em outro trabalho identificaram-se algumas zeólitas em amígdalas provenientes da Pedreira Serrana, em Serrana, SP (CAMARGO, 1995).

Chamou-nos a atenção a ocorrência de afloramentos de basalto amigdaloidal relativamente próximos, cerca de cem quilômetros, com diferenças significativas quanto aos minerais presentes nas amígdalas.

No desenvolvimento do presente trabalho, procedeu-se a localização de outros afloramentos de basalto amigdaloidal na cidade de Araraquara, e o material coletado nestes afloramentos, assim como aqueles coletados na Pedreira Serrana, foram analisados por difratometria de raios X para o reconhecimento dos minerais presentes nas amígdalas, assim como a seqüência de cristalização em cada uma delas.

Desta forma, constituem objetivos deste trabalho: a partir da análise, por difratometria de raios X, de amostras coletadas em afloramentos de basalto amigdaloidal nas cidades de Araraquara e de Serrana, ambas na região nordeste do Estado de São Paulo,

(1) identificar os minerais presentes e determinar a seqüência de cristalização dos minerais em cada amígdala;

(2) reconhecer semelhanças e diferenças na mineralogia das amígdalas do basalto provenientes dos diferentes afloramentos;

(3) estabelecer a seqüência provável de cristalização das zeólitas nas amígdalas e

(4) interpretar os mecanismos que produziram esta seqüência de cristalização.

Segue-se uma breve descrição de alguns aspectos geológicos, mais especificamente da Formação Serra Geral, um breve apanhado sobre as zeólitas, sua importância tecnológica e na Geologia e, ao final desta introdução, uma breve descrição dos trabalhos anteriores no que se refere às associações minerais nas amígdalas do basalto.

1.1. Aspectos da Geologia da Formação Serra Geral.

A evolução da Bacia do Paraná (Figura 1) deu-se ao longo dos últimos 500 Ma - milhões de anos, aproximadamente. Neste intervalo de tempo, distinguem-se três períodos associados a eventos vulcânicos. O primeiro há cerca de 440 Ma, o segundo há cerca de 296 Ma e o mais recente há cerca de 144 Ma, sendo este último associado à Formação Serra Geral, localizando-se entre o final do período jurássico e o início do cretáceo, conforme pode ser visto na figura 2 (QUINTAS et al., 1999).

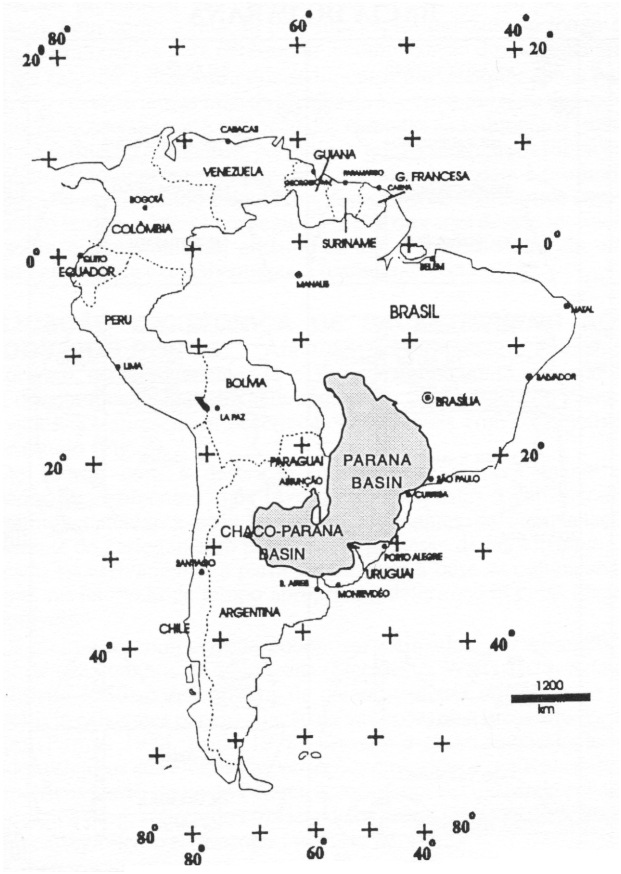


Figura 1: Localização geográfica da Bacia do Paraná segundo QUINTAS et al. (1999).

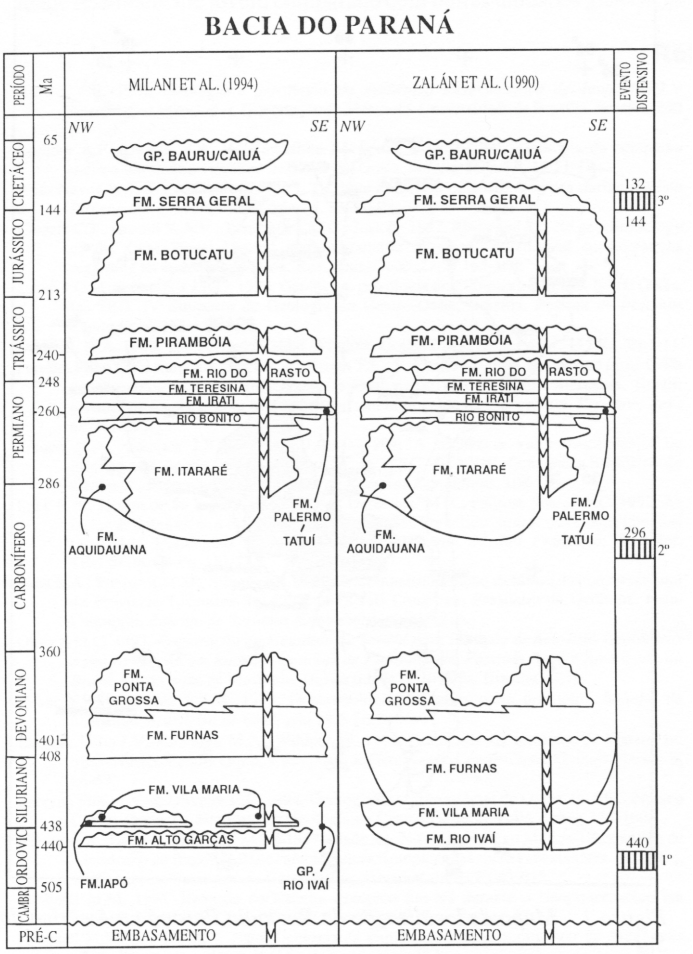


Figura 2: Representação da seqüência estratigráfica da Bacia do Paraná, segundo QUINTAS et al. (1999). Chamamos a atenção aos três eventos vulcânicos, em especial ao ocorrido há cerca de 144 Ma.

A Formação Serra Geral originou-se a partir da anomalia térmica devida à pluma Tristão da Cunha, que produziu o soerguimento de toda a bacia, gerando tensões que resultaram na reativação de antigas falhas, ocasionando o derrame de lavas no interior do continente. Representada por eventos magmáticos efusivos, recobre os arenitos eólicos da Formação Botucatu.

O magmatismo representa o final da evolução geológica da Bacia Intracratônica do Paraná. No Cretáceo Superior, estabeleceu-se, sobre os

basaltos, bacia sedimentar de caráter continental, representada pelos Grupos Caiuá e Bauru.

A Bacia do Paraná estende-se por cerca de 1.400.000 Km^2, dos quais cerca de 1.100.000 Km^2 encontram-se em território brasileiro, estando a área restante distribuída igualmente pelo Uruguai, Paraguai e Argentina. Ao menos dois terços da porção brasileira da Bacia do Paraná apresenta derrames de basalto, tratando-se, a Formação Serra Geral, do maior derrame intracratônico de lavas basálticas de que se tem notícia, podendo alcançar uma espessura de até cerca de 1.800 metros, correspondentes a um total de 25 derrames sucessivos, cada um com espessura variando entre 25 e 100 metros (LEINZ, 1949, SARTORI et al., 1975).

Os derrames caracterizam-se por uma camada vítrea, correspondente à base, camadas com diaclasamento, predominando disjunções colunares na parte central do derrame e disjunção horizontal nas partes inferior e superior. Nas porções superiores predomina a textura microcristalina, às vezes com enriquecimento em vesículas ou amígdalas.

O basalto é uma rocha ígnea básica que se forma pelo resfriamento da lava em condições superficiais. Ao entrar em contato com a superfície preexistente, a lava resfria-se rapidamente, originando a base vítrea. A parte superior da lava, em contato com a atmosfera, resfria-se mais rapidamente do que as porções internas, solidificando-se. Com a cristalização das porções internas do derrame ocorre um enriquecimento em voláteis que acabam por originar bolhas que, por apresentarem menor densidade, tendem a ocupar posições superiores. O aprisionamento destas bolhas dão origem às vesículas ou amígdalas que podem ter tamanho e forma variados. Quanto à forma, podem ser esferoidais ou alongadas, com dimensões variando da ordem de milímetros a decímetros, podendo, no caso dos denominados tubos ascendentes ser alcançadas dimensões da ordem de metros.

Trata-se, o basalto, de rocha básica, com teor de SiO_2 entre 45% e 52%, de coloração variada mas normalmente escura, com textura normalmente microcristalina ou vítrea, às vezes porfirítica.

O basalto da Formação Serra Geral é predominantemente toleiítico, constituindo derrames sucessivos que, às vezes, são separados por arenitos intertrapeanos (ALMEIDA, CARNEIRO e MIZUSAKI, 1996).

Após a consolidação, fluidos hidrotermais ou meteóricos podem percolar a rocha, carregando materiais em solução. Caso estes fluidos alcancem alguma vesícula pode dar-se a cristalização em seu interior. É possível encontrar cavidades desprovidas de cristais (vesículas); parcial ou totalmente preenchidas por um mineral, ou ainda por mais minerais (amígdalas).

Há muito que se estuda a composição mineral das amígdalas do basalto (FRANCO, 1952) e a heterogeneidade da mineralogia das amígdalas é um fato intrigante.

Ainda há controvérsias quanto à extensão dos derrames basálticos da Formação Serra Geral, assim como com relação à espessura das camadas e ao número de derrames sucessivos. Neste breve resumo procurou-se fornecer as informações mais comumente encontradas na literatura.

BAKER (1923) reproduz a opinião de Branner de que se trata do maior evento deste tipo de que se tinha notícia. Estabelece que a área coberta pelos derrames seria da ordem de 1.000.000 Km^2. LEINZ (1949) reconhece a validade de tais informações e estabelece a ocorrência de, pelo menos, treze derrames sucessivos no Rio Grande do Sul, contudo esclarece que este reconhecimento se deve às características dos derrames, não descartando a possibilidade de ocorrência de derrames sucessivos que não apresentem todas as características esperadas, a saber, camadas com diferentes texturas ou existência de uma camada de sedimentos intermediária. O volume de lava calculado é da ordem de 350 mil quilômetros cúbicos. Dezenove anos depois (LEINZ, BARTORELLI e ISOTTA, 1968) recalcula este volume assumindo um valor de cerca de 650.000 Km^3 enquanto que, em 1976, SOARES e LANDIM (1976) estimam um volume total de lava de cerca de 10 milhões de Km^3. PETRI e FULFARO (1983) indicam a ocorrência de 32 derrames sobrepostos na região de Presidente Epitácio, “sem a presença de sedimentos intercalados”.

Cabe ressaltar que boa parte dos estudos efetuados sobre a Formação Serra Geral deu-se nos Estados do Sul do Brasil (Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná). Provavelmente isto se deve ao fato de que nestes estados se encontre camada mais espessa de basalto, além do fato de eles se apresentarem relativamente expostos, sendo famosos os geodos recobertos por belos cristais de ametista. No Estado de São Paulo os estudos não são tão numerosos, tendo sido dada mais atenção aos aspectos morfológicos daí advindos (BARCHA e ARID, 1975). A ocorrência de diabásio, entretanto, já despertava o interesse desde há muito (CURVELO, 1946), mas sempre a presença de vesículas ou amígdalas foi mencionada.

A região compreendida neste estudo (Figura 3) encontra-se próxima aos limites da Formação Serra Geral, na região nordeste do Estado de São Paulo. Nesta região, conforme reconhecido pelos diversos autores anteriormente citados, a espessura dos derrames é consideravelmente menor do que nas regiões centrais da bacia do Paraná.

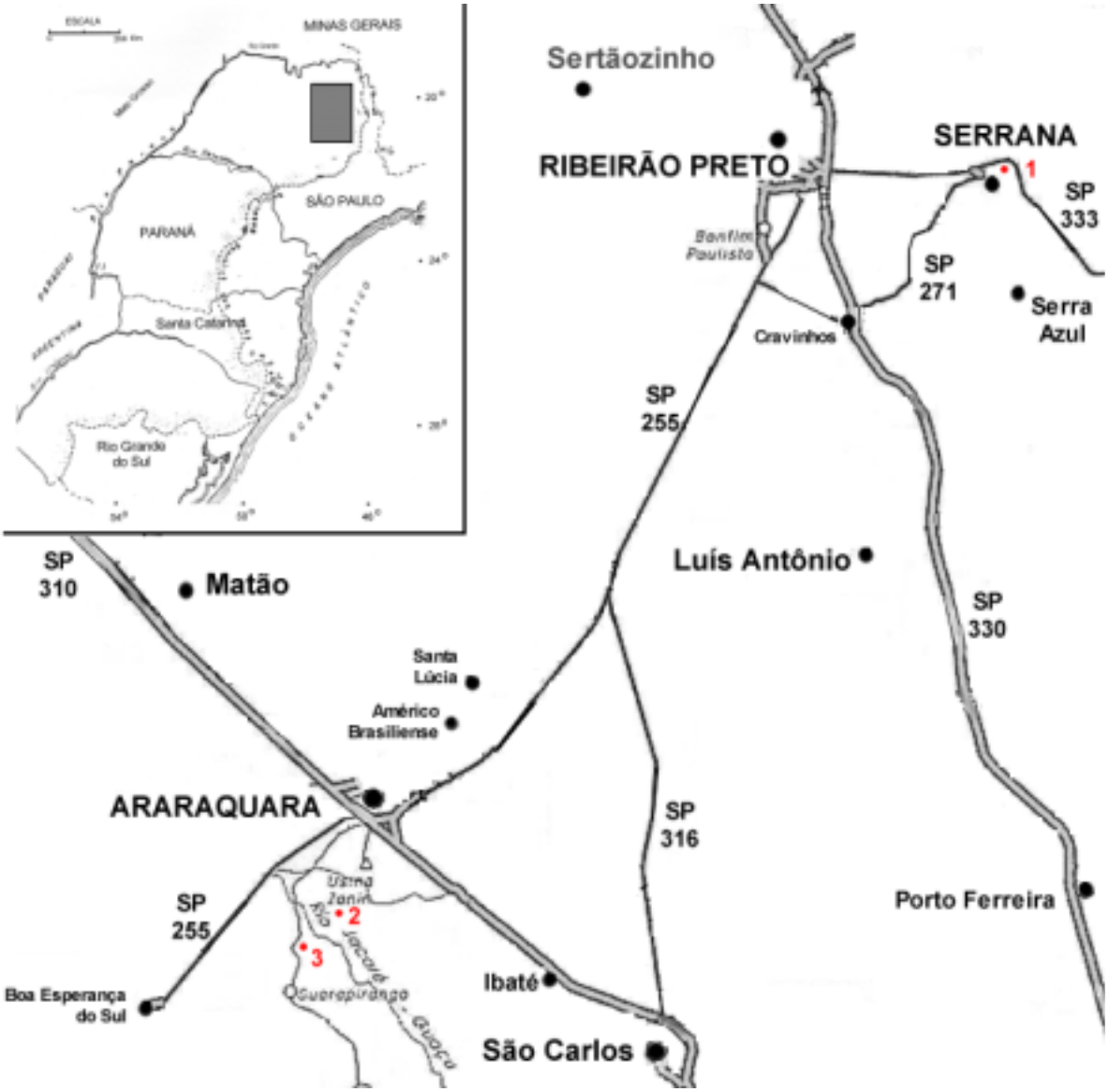


Figura 3: Localização da região estudada mostrando os limites da Formação Serra Geral (pontilhados), compreendendo as cidades de Araraquara, Ribeirão Preto e Serrana, adaptado de FRANCO (1952). No destaque, a localização das pedreiras 1. Serrana, 2. Multipedras e 3. Monopedras.

1.2. Zeólitas.

A primeira descrição de um mineral do grupo das zeólitas deu-se em 1756, há mais de dois séculos, e foi reportada por Cronstedt (GHOBARKAR, SCHÄF e GUTH, 1999a). Atualmente, estima-se que tenham sido descritas cerca de 800 diferentes zeólitas, pertencentes a 119 tipos estruturais (MEIER, OLSON e BAERLOCHER, 1996), sendo que apenas cerca da quarta parte deste total refere-se a zeólitas naturais, as demais referindo-se a zeólitas sintéticas.

A denominação zeólita, literalmente “pedra que ferve”, é devida à propriedade destes materiais de reter água e, consequentemente, de “ferver” quando aquecidas, apresentando reversibilidade de desidratação. Sua estrutura aberta permite a passagem, e a inclusão, de água e outras moléculas por seu interior. Sua estrutura, constituída basicamente de alumínio, silício e oxigênio, onde os átomos de alumínio e silício encontram-se unidos através dos átomos de oxigênio comuns que os coordenam com geometria tetraédrica, tratando-se, portanto, de tectossilicatos, apresenta carga negativa resultante diferente de zero, sendo necessária a concorrência de outros cátions para garantir a neutralidade elétrica do conjunto. Estes cátions, não considerados como parte do “esqueleto” do cristal, podem ser substituídos, sob condições apropriadas, por outros.

As zeólitas podem ser definidas por:

- existência de estrutura aberta: neste caso, outros tipos de materiais relacionados poderiam ser incluídos (MEIER, 1986);
- pela relação entre silício, alumínio e oxigênio (Si + Al = 2 • O), típica dos tectossilicatos;
- pela densidade do edifício cristalino (“framework density” – FD), em termos do número de átomos T, em sítios de coordenação tetraédrica, por 1000 $Å^3$ (COOMBS et al., 1997).

Podem ser classificadas (MEIER, OLSON e BAERLOCHER, 1996; COOMBS et al., 1997; GHOBARKAR, SCHÄF e GUTH, 1999a) segundo:

- a composição química: neste caso as zeólitas são referidas como, por exemplo, Na-clinoptilolita, Ca-clinoptilolita, indicando a predominância de um ou outro cátion;
- a relação silício/alumínio (Si : Al): podendo tratar-se de zeólitas ricas em sílica ou empobrecidas neste elemento;
- a capacidade de reter água: normalmente associada à porosidade da zeólita;
- a estabilidade térmica: intimamente relacionada com a relação Si : Al;
- o tipo estrutural: relacionado com a geometria das ligações entre os sítios tetraédricos T – O – T, onde T pode ser Si ou Al.

No que se refere aos objetivos deste trabalho, detalhes importantes para outras áreas de aplicação não serão levados em consideração. No caso das zeólitas de aplicação tecnológica, não apenas a existência de estrutura aberta, mas o tamanho da abertura igualmente, são fatores de extrema importância. Neste trabalho apenas serão tratadas as zeólitas naturais para as quais o tipo estrutural e a relação Si : Al são fatores relevantes, estando, em geral, intimamente relacionados.

Estas zeólitas apresentam apenas Si e Al ocupando os sítios de coordenação tetraédica, não sendo necessário recorrer à especificações outras senão a necessidade de seguir-se a relação: Si + Al = 2 • O. Os cátions adicionais, necessários para a neutralidade elétrica do cristal, serão, via de regra, cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, mais especificamente dos metais Na, K, Mg, Ca.

Com relação aos tipos estruturais, apenas seis são necessários para que se descrevam as nove zeólitas aqui identificadas.

Designam-se os tipos estruturais por um conjunto de três letras romanas que, no caso dos minerais, normalmente estão associadas a um mineral

representativo. Eles são definidos pela configuração dos circuitos dos sítios de coordenação tetraédrica (“Loop Configuration of T-Atoms”) aos quais estão relacionados diferentes configurações topológicas.

Para a analcima, tipo estrutural ANA, há apenas uma configuração de circuito (Figura 4), com apenas uma configuração topológica.

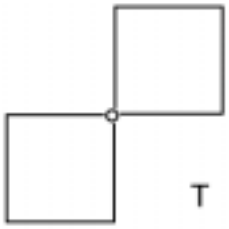


Figura 4: Configuração do circuito de coordenação dos átomos em sítios tetraédricos para zeólitas do tipo estrutural ANA. A cada vértice do circuito corresponde um átomo tetraedricamente coordenado. Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

Havendo apenas um sítio de coordenação tetraédrica, haverá apenas uma possibilidade para a seqüência de coordenação para as zeólitas do tipo estrutural ANA, dada por:

T(48) - 4 10 22 39 60 87 118 154 196 242,

indicando que um átomo em sítio de coordenação tetraédrica é coordenado por 4 outros, estes 4 por 10 outros, e assim sucessivamente.

Este arranjo resulta num edifício cristalino com densidade igual a 18,6 T/1000 $Å^3$. A analcima, mineral característico, com fórmula química $Na_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}].16H_2O$, é cúbica, grupo espacial: $Ia\bar{3}d$, com a = 13,7 Å. A wairakita apresenta estrutura do mesmo tipo.

Para a cabazita, tipo estrutural CHA, há, igualmente, apenas uma configuração de circuito (Figura 5) e apenas uma configuração topológica.

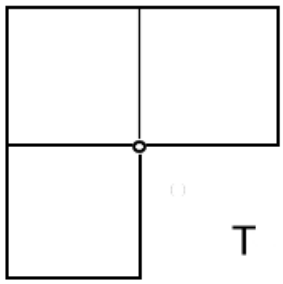


Figura 5: Configuração do circuito de coordenação dos átomos em sítios tetraédricos para zeólitas do tipo estrutural CHA. A cada vértice do circuito corresponde um átomo tetraedricamente coordenado. Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

A seqüência de coordenação é dada por::

T(36) – 4 9 17 29 45 64 85 110 140 173

A densidade do edifício cristalino é 14,6 T/1000 $Å^3$. A cabazita, com fórmula química $Ca_6[Al_{12}Si_{24}O_{72}].40H_2O$, é trigonal, grupo espacial: $R\bar{3}m$, com a = 13,2 Å e c = 15,1 Å.

Para a estilbita, tipo estrutural STI, há quatro configurações de circuito (Figura 6) e quatro configurações topológicas.

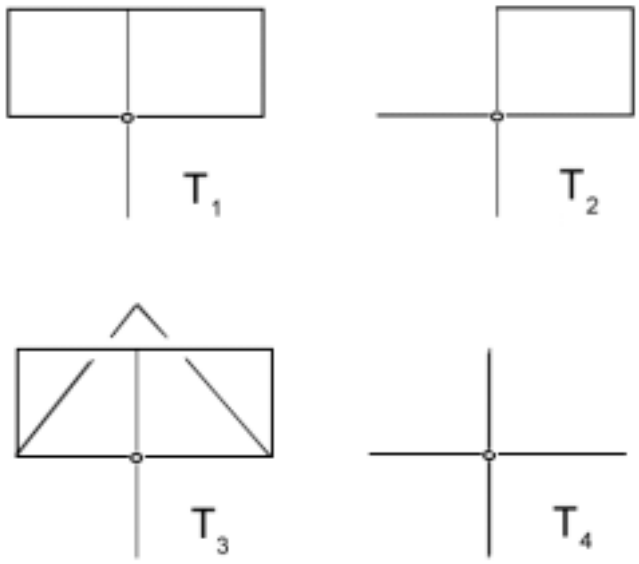


Figura 6: Configuração dos circuitos de coordenação dos átomos em sítios tetraédricos para zeólitas do tipo estrutural STI. A cada vértice dos circuitos corresponde um átomo tetraedricamente coordenado. Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

As seqüências de coordenação para a STI são dadas por::

$T_1(16) - 4\ 10\ 20\ 34\ 57\ 82\ 103\ 138\ 181\ 220$

$T_2(8) - 4\ 11\ 20\ 36\ 57\ 78\ 109\ 140\ 176\ 222$

$T_3(8) - 4\ 9\ 17\ 35\ 57\ 77\ 103\ 138\ 188\ 225$

$T_4(4) - 4\ 12\ 18\ 34\ 58\ 82\ 112\ 130\ 172\ 228$

A densidade do edifício cristalino para a STI é 16,9 T/1000 $Å^3$. A estilbita, com fórmula química $Na_4Ca_8[Al_{20}Si_{52}O_{144}].56H_2O$, é monoclínica, grupo espacial:

C2/m, com a = 13,6 Å, b = 18,2 Å e c = 17,8 Å, com β = 91º. A stellerita apresenta estrutura do mesmo tipo.

Para a heulandita, tipo estrutural HEU, há cinco configurações de circuito (Figura 7) e cinco configurações topológicas.

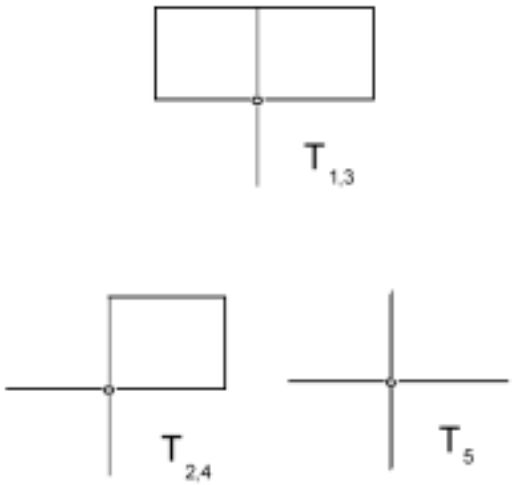


Figura 7: Configuração dos circuitos de coordenação dos átomos em sítios tetraédricos para zeólitas do tipo estrutural HEU. A cada vértice dos circuitos corresponde um átomo tetraedricamente coordenado. Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

As seqüências de coordenação para a HEU são dadas por::

$T_1(8)$ – 4 10 20 34 62 85 104 148 201 241
$T_2(8)$ – 4 11 23 39 55 82 127 158 178 221
$T_3(8)$ – 4 10 19 37 58 84 109 149 201 236
$T_4(8)$ – 4 11 21 35 61 89 111 146 194 243
$T_5(4)$ – 4 12 18 34 62 88 110 132 196 254

A densidade do edifício cristalino para a HEU é 17,0 T/1000 $Å^3$. A heulandita, com fórmula química $Ca_4[Al_8Si_{28}O_{72}].24H_2O$, é monoclínica, grupo espacial: Cm, com a = 17,7 Å, b = 17,9 Å e c = 7,4 Å, com β = 116º. A clinoptilolita apresenta estrutura do mesmo tipo.

Para a mordenita, tipo estrutural MOR, há quatro configurações de circuito (Figura 8) e quatro configurações topológicas.

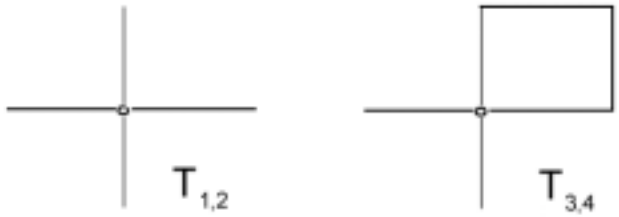


Figura 8: Configuração dos circuitos de coordenação dos átomos em sítios tetraédricos para zeólitas do tipo estrutural MOR. A cada vértice dos circuitos corresponde um átomo tetraedricamente coordenado. Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

As seqüências de coordenação para a MOR são dadas por::

T_1(16) – 4 12 22 38 60 88 115 155 204 242
T_2 (8) – 4 12 20 37 64 87 114 154 198 241
T_3 (8) – 4 11 24 39 54 86 126 156 195 242
T_4 (8) – 4 11 24 39 60 92 122 148 195 250

A densidade do edifício cristalino para a MOR é 17,2 T/1000 $Å^3$. A mordenita, com fórmula química $Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}].24H_2O$, é ortorrômbica, grupo espacial: Cmcm, com a = 18,1 Å, b = 20,5 Å e c = 7,5 Å.

Para a natrolita, tipo estrutural NAT, há duas configurações de circuito (Figura 9) e duas configurações topológicas.

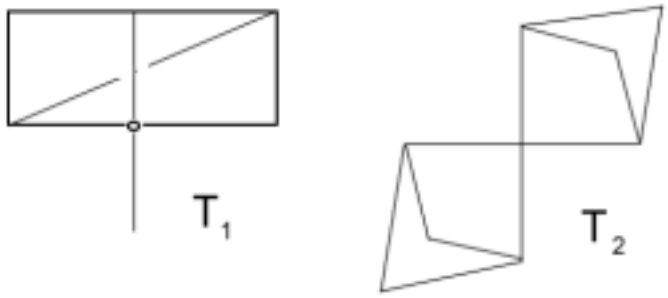


Figura 9: Configuração dos circuitos de coordenação dos átomos em sítios tetraédricos para zeólitas do tipo estrutural NAT. A cada vértice dos circuitos corresponde um átomo tetraedricamente coordenado. Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

As seqüências de coordenação para a NAT são dadas por:

T_1(16) – 4 9 19 35 52 78 106 139 179 213
T_2 (4) – 4 8 18 36 56 66 116 140 154 232

A densidade do edifício cristalino para a NAT é 17,8 T/1000 $Å^3$. A natrolita, com fórmula química $Na_{16}[Al_{16}Si_{24}O_{80}].16H_2O$, é ortorrômbica, grupo espacial: Fdd2, com a = 18,3 Å, b = 18,6 Å e c = 6,6 Å.

Na Tabela 1 encontram-se as zeólitas identificadas no decorrer deste trabalho e os respectivos tipos estruturais.

Tabela 1. Relação dos tipos estruturais de zeólitas correspondentes aos minerais identificados neste trabalho.

tipo estrutural	minerais
STI	estilbita e stellerita
HEU	heulandita e clinoptilolita
ANA	analcima e wairakita
MOR	mordenita
NAT	natrolita
CHA	cabazita

Tabela 1: Relação das zeólitas identificadas neste trabalho em função do tipo estrutural, de acordo com a classificação, segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)

A correspondência de duas ou mais zeólitas a um único tipo estrutural, em especial no caso das zeólita naturais, resulta em padrões muito semelhantes para os difratogramas de raios X, o que pode dificultar sobremaneira sua interpretação.

Tratando-se das zeólitas heulandita e clinoptilolita, tipo estrutural HEU, torna-se praticamente impossível diferenciar os difratogramas de raios X.

Na literatura, é comum encontrar diferentes critérios para diferenciá-las, tratando-se, muitas vezes, de critérios conflitantes. Por vezes, os critérios baseiam-se na estabilidade térmica da zeólita, sendo que se considera a clinoptilolita como apresentando maior estabilidade térmica do que a heulandita. Em outras ocasiões, considera-se a relação Si : Al, restando esclarecer que diferentes autores consideram relações diferentes como limite entre uma e outra espécie mineral. A estabilidade térmica e a relação Si : Al estão intimamente relacionadas e, via de regra, quanto maior a relação, maior a estabilidade térmica.

De maneira geral, a grande variabilidade – seja com relação aos tipos estruturais ou em relação à composição química – das zeólitas pode dar origem a enganos quando da identificação de novas espécies minerais, assim como a nomenclatura inadequada pode levar a interpretações enganosas (BENNETT e GARD, 1967; DYER et al., 1993; TEERTSTRA e DYER, 1994). Com a finalidade de evitar estes enganos, há a nomenclatura recomendada pela Comissão de

Novos Minerais e de Nomes de Minerais, do Subcomitê de Zeólitas da Associação Mineralógica Internacional – Subcommitee on Zeolites of the International Mineralogical Association (IMA), Comission of New Minerals and Minerals Names (COOMBS et al., 1997), ficando ao cargo desta comissão o reconhecimento de novos minerais que venham a ser descritos.

Segundo os critérios estabelecidos por esta comissão, denomina-se heulandita a zeólita com Si : Al < 4,0, e clinoptilolita a zeólita com Si : Al > 4,0. No desenvolvimento do presente trabalho não se fez a diferenciação entre estas duas espécies minerais, sendo que, sempre que se fizer referência à heulandita, deve-se entender uma ou outra espécie.

Para a adequação da nomenclatura à língua portuguesa, foi adotado, como referência, o Dicionário de Mineralogia (BRANCO, 1987), exceção feita à clinoptilolita, para a qual foi mantida a nomenclatura usual, em detrimento da sugerida no Dicionário - clinoptilolito. Desde sua publicação, outras zeólitas foram identificadas sendo que, nestes casos, procurou-se manter a grafia original, apenas adaptando o sufixo e adicionando-se a acentuação apropriada, como, por exemplo, em “terranovaite” (GALLI et al., 1997a), para a qual adotou-se a denominação “terranovaíta”.

A adequação à nomenclatura recomendada aplicada às zeólitas mencionadas no trabalho de FRANCO (1952) revela as seguintes correspondências:

- Analcita – Analcima
- Chabazita – Cabazita
- Desmina – Estilbita
- Ptilolita – Mordenita
- Stilbita – Estilbita

Entre as zeólitas identificadas já há algum tempo encontram-se: analcima, natrolita, mesolita, escolecita, thomsonita, gonnardita, edingtonita, heulandita, clinoptilolita, estilbita, epistilbita, dachiardita, ferrierita, phillipsita, harmotomo,

cabazita, gmelinita, levyna, erionita, faujasita, laumontita, mordenita, gismondina e ashcroftina (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 1963a,b). A inclusão da analcima ao grupo das zeólitas segue a recomendação da comissão anteriormente citada (COOMBS et al., 1997).

Seguem-se algumas zeólitas descritas nas últimas décadas e que ocorrem associadas ao basalto: barrerita (PASSAGLIA & PONGILUPPI, 1975; RENZO & GABELICA, 1997); boggsita (HOWARD et al, 1990; PLUTH e SMITH, 1990), garronita (ARTIOLI, 1992), gaultita (ERCIT & VELTHUIZEN, 1994), mazzita (GALLI et al, 1974), montesommaíta (ROUSE et al., 1990), terranovaíta (GALLI et al., 1997a), tschernichita (BOGGS et al., 1993), willhendersonita (PEACOR, 1984), entre outras.

1.2.1. O estudo das zeólitas na Geologia.

As propriedades estruturais das zeólitas lhes conferiram seus primeiros usos tecnológicos como trocadores de cátions (BARRER, 1950) e peneiras moleculares (FLANIGEN, 1980; KUPERMAN et al., 1993). Porém há que se ressaltar que na Grécia antiga já se utilizavam estes materiais para a produção de cimento e concreto pozzolânico, usados na construção de estradas, aquedutos, e outras construções (MUMPTON, 1975; KITSOPOULOS e DUNHAN, 1996).

Atualmente, o uso tecnológico a que podem destinar-se é de tal ordem que tem crescido constantemente o interesse na síntese de materiais deste tipo para fins específicos (ZHDANOV, KHVOSHCHEV e FEOKTISKOVA, 1990). As zeólitas são utilizadas em diversas áreas como: construção civil, indústria do papel, separação de misturas gasosas, alimentação animal, produção de fertilizantes, indústria do petróleo, catalisadores (MUMPTON, 1975; CRUCIANI et al., 1997), controle da poluição ambiental (ECHEVARRÍA et al., 1997), imobilização elementos radioativos de águas de rejeito (SMYTH, 1982; DJUROVA, STEFANOVA e GRADEV, 1989; BANFIELD e BARKER, 1998; DYER e WHITE, 1999), produção de materiais luminescentes (JOSHI e BHOSKAR, 1983), entre outras, de forma que o número de trabalhos encontrados na literatura sobre o tema vem crescendo anualmente e, a partir da década de 50, aumentou o interesse na prospecção e exploração de depósitos zeolíticos (DE'GENNARO e LANGELLA, 1996).

A exploração de depósitos de zeólitas tem adquirido importância e já encontram-se estudos relativos ao potencial efeito nocivo à saúde pela exposição à poeira, em especial da mordenita, uma zeólita fibrosa, utilizada em diversas das aplicações acima citadas (STEPHENSON et al., 1999).

Em relação aos aspectos relacionados às geociências, deu-se, igualmente, um aumento no interesse pelo estudo das zeólitas.

Em 1930 realizou-se a primeira determinação de estrutura para uma zeólita. Na década de 50, a publicação de estudos sobre a zeolitização de rochas em

diferentes profundidades (COOMBS et al., 1959), evidenciou a importância geológica deste grupo de minerais.

WALKER (1960) relaciona as associações minerais, especialmente de zeólitas, com zonas determinadas em basaltos do leste da Islândia e reconhece quatro zonas principais: a primeira zona, mais profunda, denominada zona da mesolita-escolecita; acima desta, a segunda zona, denominada zona da analcima; a terceira zona, da cabazita-escolecita e a quarta e última zona, mais à superfície, denominada zona livre de zeólitas.

Desde então estudos semelhantes têm sido realizados em diversas regiões, quase sempre encontrando-se boa correlação entre os resultados. Na margem continental leste da Groenlândia (NEUHOFF et al., 1997) encontram-se os seguintes minerais índices, com aumento da profundidade:

cabazita+thomsonita→analcima→mesolita+escolecita→
→heulandita+estilbita→laumontita

Com ausência de uma ou outra fase na seqüência acima descrita, encontram-se resultados semelhantes em distintas regiões como Nova Zelândia (BOOLES e COOMBS, 1977; JEANS et al., 1997), Austrália (KISCH, 1966; JENKINS e OFFLER, 1996; CARR, PEMBERTON e NUNAM, 1999), Estados Unidos da América (ROBINSON, 1966; CHIPERA e BISH, 1997), Alasca (MURPHY e BAKKE, 1993), Canadá (BÉGIN, GHENT e BEIERSDORFER, 1995), Itália (DE'GENARO et al., 2000), Grécia (KITSOPOULOS, 1997), Taiwan (LIOU, 1979), Japão (GIRARD e AGUIRRE, 1995; OGIHARA, 1996), Tonga (VITALI, BLANC e LARQUÉ, 1995), Suíça (SCHMIDT et al., 1997), Islândia (WALKER, 1960; WOOD, GIBSON e THOMPSON, 1976; NEUHOFF et al., 1999), México (PABLO-GÁLAN e CHÁVEZ-GARCÍA, 1996), Porto Rico (OTÁLORA, 1964; JOLLY, 1970; CHO, 1991), Ilhas Canárias (HERNANDEZ et al., 1993; SCHIFFMAN e STAUDIGEL, 1994), entre outros.

O reconhecimento deste padrão de comportamento do processo de zeolitização em função da pressão e da temperatura confere às zeólitas o status

de geotermômetro e geobarômetro, sendo que os valores de pressão e temperatura em que ocorre a zeolitização encontram-se no limite entre os processos considerados diagenéticos e metamórficos.

1.3. Aspectos da mineralogia das amígdalas do basalto.

FRANCO (1952) realizou um extenso estudo sobre a mineralogia das amígdalas do basalto da Formação Serra Geral, e encontrou algumas correlações que indicam a ocorrência de eventos comuns, encontrando também diferenças significativas quanto aos minerais presentes.

Algumas cavidades apresentam-se vazias - vesículas, outras apresentam apenas uma fase mineral, outras, ainda, apresentam mais de uma fase - amígdalas. Daquelas que apresentam uma ou mais fases minerais, algumas encontram-se parcialmente e outras totalmente preenchidas.

CURVELO (1946) retrata as idéias existentes à época sobre a origem das amígdalas e dos materiais nelas eventualmente incluídos. Apesar de tratar especificamente de um diabásio de Guareí (SP) não deixa de mencionar as amígdalas do basalto, às quais atribui gênese semelhante. Bastante interessante, o artigo mostra que alguns autores (SMITH, 1930, SAZONOVA, 1938) consideravam que os materiais que originam as amígdalas são contemporâneos à rocha e que a imiscibilidade destes materiais seriam responsáveis pela sua formação, sendo que estes materiais podem ou não sofrer alterações posteriores. Conclusão semelhante é encontrada em DEMÉNY et al. (1997) na descrição da formação de analcima em cavidades contendo carbonato e zeólita em basaltos alcalinos do sul da Hungria.

Em seu trabalho, FRANCO (1952) descreve o estudo dos minerais presentes em amígdalas de basaltos provenientes de 47 localidades distribuídas pelos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, Santa Catarina, São Paulo, Minas Gerais e Mato Grosso.

Ao descrever trabalhos anteriores relata a ocorrência dos seguintes minerais nas amígdalas:

Tabela 2. Minerais identificados em amígdalas do basalto da Formação Serra Geral citados por FRANCO (1952)

AUTOR	MINERAIS*
OLIVEIRA (1889)	quartzo, quartzo ametista, ágata, calcita e stilbita
HUSSAK (1890)	calcita, calcedônia, cobre nativo, heulandita (stilbita), mesolita, laumontita, girolita, apofilita, desmina, scolecita e um mineral cloritoso amorfo
LEME (1914)	stilbita, heulandita, mesolita, apofilita (?), laumontita e chabazita
GUIMARÃES (1933)	ágata, quartzo, girolita, apofilita, laumontita, analcita, viridita, clorita e siderita
MAACK (1939)	quartzo hialino, ametista, calcedônia, ágata e zeólitas (heulandita)
FRANCO (1939)	calcita (escalenoédrica)
ALMEIDA (?)	calcedônia, ágata, quartzo, calcita, minerais cloríticos (delessita, clorofeíta), stilbita, chabazita e outras zeólitas, cobre nativo e malaquita

* Optou-se por manter a nomenclatura original do autor, mesmo sabendo-se que alguns nomes encontram-se em desuso (COOMBS et al., 1997).

Tabela 2: Minerais identificados em amígdalas do basalto da Formação Serra Geral, por autor, anteriormente aos trabalhos de FRANCO (1952) e citados por este.

Conclui que as variedades de zeólitas encontradas nas amígdalas do basalto até aquela época são: analcima, cabazita, thomsonita, mordenita, natrolita, escolecita, mesolita, laumontita, estilbita, stellerita e heulandita, além do que estabelece as seguintes fases no processo de preenchimento das amígdalas:

a. fase de deposição das cloritas ou minerais correlatos (geralmente filossilicatos)
b. fase de deposição da sílica (calcedônia, quartzo)
c. fase de deposição das zeólitas
d. fase de deposição da apofilita
e. fase de deposição da calcita
f. fase de deposição dos sulfetos

Quanto à ordem de deposição das zeólitas, em conformidade com a região de ocorrência, estabelece as seguintes seqüências:

heulandita → ptilolita (mordenita)
heulandita → estilbita → cabazita
heulandita → estilbita → laumontita
heulandita → mesolita → natrolita → thomsonita.

Trabalhos anteriores, na região de estudo no presente trabalho, indicam a ocorrência de algumas espécies minerais no interior das amígdalas.

Na pedreira desativada existente na Fazenda Morro Alto, em Araraquara, identificou-se quartzo hialino, quartzo ametista, ágata, calcedônia, calcita e pirita (ROZATTO, 1992).

Em amostra doada pelo Geólogo Adônis de Souza, proveniente da região de Ribeirão Preto, SP, identificou-se quartzo, heulandita/clinoptilolita, estilbita e calcita (PALMA, 1993).

O estudo de 11 amostras provenientes da Pedreira Serrana, localizada na cidade de mesmo nome, em São Paulo, mostrou a ocorrência de quartzo, calcedônia, heulandita/clinoptilolita, estilbita, mordenita, stellerita, apofilita e calcita., porém, poucas informações foram obtidas quanto à seqüência de cristalização (CAMARGO, 1995).

São numerosos os trabalhos descrevendo a ocorrência de zeólitas em amígdalas e fraturas do basalto. Destes, alguns limitam-se a descrever as zeólitas, associadas ou não, que ocorrem nas amígdalas enquanto outros apresentam possíveis ordens para a seqüência de cristalização das zeólitas presentes.

SEAGER (1969) descreve um geodo encontrado no gabro da pedreira Dean, na península Lizard, Cornwall, indicando a presença de analcima, natrolita, prehnita e calcita, relatando evidências de que a analcima precede os demais minerais na seqüência de cristalização, não sendo conclusivo quanto aos demais minerais presentes.

GALLI, PASSAGLIA e PONGILUPPI (1974) relatam um novo mineral, a zeólita mazzita, e descrevem a ordem de cristalização em amígdalas do monte Semiouse, Montbrison, Loire, França: phillipsita e cabazita (singenéticas), offretita, mazzita e calcita, esta última provavelmente singenética à siderita.

A descrição da zeólita willhendersonita (PEACOR et al., 1984) proveniente da província de Terni, Umbria, Itália, indica que esta se forma contemporaneamente à phillipsita, sendo sucedidas pela thomsonita e pela apofilita.

ROBERT, GOFFÉ e SALIOT (1988) apresentam a seqüência phillipsita-cabazita, que se formam após a esmectita e anteriormente à calcita em vesículas e geodos da região de Ardèche, França.

LIVINGSTONE (1989) descreve a ocorrência de grossulária em amígdalas e fraturas do basalto das proximidades de Beith, Ayrshire, acompanhada pelas zeólitas escolecita, cabazita e thomsonita, admitindo a predominância de processos hidrotermais,.

ROUSE et al. (1990) relatam a ocorrência de uma nova espécie mineral, a zeólita montesommaíta, em associação com os minerais dolomita, calcita, cabazita e natrolita.

Duas novas zeólitas, provenientes de Goble, no condado de Colúmbia, Oregon, foram descritas. No primeiro relato, sobre a boggsita (HOWARD, et al., 1990) descrevem as seguintes ordens de cristalização:

(1) heulandita, estilbita, analcima-cowlesita, garronita-phillipsita, levyna-thomsonita, mesolita, thomsonita, cabazita, calcita e
(2) heulandita, estilbita, cabazita e calcita.

No segundo relato, a tschernichita foi descrita como a primeira zeólita a cristalizar no interior das amígdalas do basalto daquela região (BOGGS et al., 1993). Os autores estabelecem que as seqüências de cristalização, em duas porções distintas da rocha, são:

(1) tschernichita, boggsita, calcedônia, heulandita, apofilita, levyna, cabazita, calcita, aragonita ou opala.

(2) cobre nativo, esmectita, okenita, tschernichita, okenita, opala, mordenita, okenita, levyna, offretita, erionita, heulandita, opala e analcima, okenita e cabazita, seguidos pelos produtos de alteração.

ARTIOLI et al. (1992) descreve a ocorrência de zeólitas em basalto toleiítico da região de Vicenza, Itália, estabelecendo as seguintes associações e seqüência de cristalização: analcima-phillipsita-garronita, analcima-gonnardita, analcima-cabazita. Descreve, ainda, os intercrescimentos gmelinita/cabazita e gmelinita/phillipsita.

COCHEMÉ et al. (1994) descrevem a zeolitização em lavas básicas da Formação Báucarit, ao noroeste do México, e, para as amígdalas em particular, os minerais encontrados são: heulandita-clinoptilolita, cabazita, offretita-erionita e phillipsita. Em fraturas são encontrados: mesolita, analcima e estilbita. Os autores consideram que os resultados encontrados são compatíveis com um sistema geológico aberto de circulação de água meteórica, descartando a ação de fluidos hidrotermais.

PASSAGLIA, TAGLIAVINI e GUTONI (1996) apresentam os minerais encontrados em amígdalas no basalto da região de Verona, Itália, sendo eles: offretita, cabazita, phillipsita, harmotomo, analcima e esmectita. Cita outras ocorrências na Itália onde ocorrem gmelinita, analcima, cabazita e phillipsita (wellsita). Estabelece as seqüências de cristalização:

(1) esmectita trioctaédrica, offretita, cabazita e

(2) esmectita dioctaédrica, phillipsita, esmectita trioctaédrica, offretita, cabazita.

FILLIPPIDIS et al. (1996) descreve a ocorrência de intercrescimento de natrolita e thomsonita em cavidades do basalto do oeste da Índia, ressaltando a importância deste tipo de ocorrência para que se estabeleçam as possíveis ordens de cristalização, visto que se reconhece que ambos minerais podem cristalizar sob as mesmas condições. Cita trabalhos anteriores, nos quais foram descritas os seguintes intercrescimentos: natrolita/escolecita, tetranatrolita/natrolita, escolecita/mesolita, mesolita/natrolita, gonnardita/thomsonita. Considerando a não inclusão da tetranatrolita na lista de nomes recomendados (COOMBS et al., 1997) e segundo ARTIOLI e GALLI (1999), que estabelecem a prioridade da gonnardita como nomenclatura para a tetranatrolita, visto tratar-se da mesma espécie mineral, deve-se substituir o intercrescimento tetranatrolita/natrolita por gonnardita/natrolita.

Em basalto da Antártica foram identificadas, em ordem de abundância, as zeólitas mordenita, heulandita, erionita, phillipsita, estilbita, levyna, epistilbita, tschernichita, boggsita, gottardita, ferrierita e cowlesita, além dos minerais quartzo, cristobalita, apofilita, gipso e calcita, sendo que GALLI et al. (1997a) descrevem a ocorrência de uma nova espécie mineral, a zeólita terranovaíta.

Relatos acerca da ocorrência de zeólitas nas ilhas Kuiu e Kupreanof (RENZO & GABELICA, 1997) descrevem a barrerita em associação com as zeólitas laumontita, escolecita, mordenita, epistilbita e heulandita. Os autores consideram que o estabelecimento de uma seqüência de cristalização é dificultado pela ocorrência de eventos independentes que ocasionaram as cristalizações secundárias.

Em estudo recente, PE-PIPER (2000) estabelece a seqüência de cristalização dos minerais em amígdalas e fraturas do basalto da região de Morden, Nova Escócia, Canadá: Na-clinoptilolita → mordenita → heulandita, Ca-clinoptilolita ou epistilbita → estilbita, barrerita ou stellerita e propõe concorrência de circulação hidrotermal para a formação das zeólitas.

Em resumo, das informações encontradas na literatura, pode-se indicar as seguintes seqüências de cristalização das zeólitas em amígdalas do basalto:

Tabela 3. Seqüências de cristalização para as zeólitas em amígdalas do basalto.

AUTOR	MINERAIS*
FRANCO (1952)	(1) heulandita → ptilolita (mordenita) (2) heulandita → estilbita → cabazita (3) heulandita → estilbita → laumontita (4) heulandita → mesolita → natrolita → thomsonita
SEAGER (1969)	analcima → natrolita
GALLI et al. (1974)	phillipsita-cabazita → offretita → mazzita
PEACOR et al. (1984)	willhendersonita-phillipsita → thomsonita
ROBERT et al. (1988)	phillipsita → cabazita
HOWARD et al. (1990)	(1)heulandita → estilbita → analcima-cowlesita → garronita-phillipsita → → levyna-thomsonita → mesolita → thomsonita → cabazita (2) heulandita → estilbita → cabazita
BOGGS et al. (1993)	(1) tschernichita → boggsita → (calcedônia) → heulandita → → (apofilita) → levyna → cabazita (2)tschernichita → (okenita) → (opala) → mordenita → (okenita) → → levyna → offretita → erionita → heulandita → (opala e) analcima → → (okenita e) cabazita
ARTIOLI et al. (1992)	(1) analcima → phillipsita → garronita (2) analcima → gonnardita (3) analcima → cabazita (4) gmelinita/cabazita e gmelinita/phillipsita - intercrescimentos
PASSAGLIA et al. (1996)	(1) offretita → cabazita (2) phillipsita → (esmectita trioctaédrica) → offretita → cabazita
FILLIPPIDIS et al. (1996)	natrolita/escolecita, gonnardita/natrolita, escolecita/mesolita, mesolita/natrolita, gonnardita/thomsonita - intercrescimentos
PE-PIPER (2000)	Na-clinoptilolita → mordenita → [heulandita, Ca-clinoptilolita ou epistilbita] → [estilbita, barrerita ou stellerita]

Tabela 3: Seqüências propostas para a cristalização das zeólitas em amígdalas e veios do basalto segundo os autores. Na coluna da direita, os minerais que figuram entre parêntesis ( ) não pertencem ao grupo das zeólitas, grupos de minerais entre colchetes [ ] indicam fases singenéticas e pares de minerais unidos por barra / indicam intercrescimentos, o que também se indica na tabela.

Além dos aspectos relativos às seqüências de cristalização, os diversos autores anteriormente citados baseiam-se alguns grupos principais de hipóteses para a gênese dos minerais nas amígdalas e fraturas do basalto. São eles:

(1) Imiscibilidade de fluidos durante o resfriamento da lava.

Segundo esta hipótese, durante o resfriamento da lava há a separação de fases fluidas imiscíveis que podem ser líquidas ou gasosas, originando, ao final do processo de resfriamento da rocha, cavidades preenchidas por este material que irá também cristalizar. Mesmo considerando que o material cristalizado seja de origem primária, os autores não descartam a possibilidade da concorrência de materiais secundários no preenchimento ou alteração das amígdalas.

(2) Formação de bolhas pelo enriquecimento em voláteis.

Aparentemente trata-se de hipótese idêntica à anterior, entretanto, não há previsão de que os primeiros materiais a serem depositados no interior das amígdalas sejam de origem primária. Na verdade, não há restrição quanto a ocorrência de deposição de material primário mas a de que ele não deva ocorrer obrigatoriamente.

Esta última hipótese ganha respaldo pela observação da existência de cavidades totalmente desprovidas de cristais em seu interior - vesículas, além de não descartar a ocorrência de fatores previstos na primeira hipótese.

Com relação à cristalização, no interior das cavidades e ao longo das fraturas, de materiais ditos secundários, alguns fatores são geralmente considerados:

(a) Concorrência de fluidos hidrotermais.

Após o consolidação da rocha e devido à persistência do calor, fluidos hidrotermais, notadamente soluções aquosas ricas em sais dissolvidos, percolam

a rocha e, ao atingir a região amigdaloidal, ocorre a cristalização dos sais dissolvidos.

(b) Concorrência de água meteórica.

Trata-se de processo semelhante ao anteriormente descrito, exceto que a água que irá percolar a rocha tem origem nas chuvas. Ao atravessar a rocha, a água dissolve sais originalmente presentes na rocha matriz e, ao atingir a região amigdaloidal, ocorre a cristalização destes sais.

(c) Influência da água existente no local à época do evento vulcânico.

Alguns autores consideram a influência da presença de água durante o evento vulcânico no desenvolvimento posterior dos minerais no interior das amígdalas. Desta forma haveria diferenças conforme a efusão da lava ocorra em ambiente subaéreo ou subaquático, havendo ainda a possibilidade de tratar-se de ambiente subaquático com presença de água continental (lagos) ou oceânica (GHIARA et al., 1993). Neste último caso, a presença de sais dissolvidos na água do mar poderiam influenciar na composição das zeólitas formadas, em especial nos chamados cátions não estruturais, aqueles outros que não os Al^{3+} e Si^{4+}.

Existem fortes evidências de que todos os processos acima descritos ocorram em maior ou menor grau, em conjunto ou isoladamente, na gênese dos minerais nas amígdalas e fraturas do basalto.

A presença, em algumas localidades, de metais nativos, como o cobre e o ouro, constituem forte indício da concorrência de fluidos hidrotermais (HANNINGTON, HERZIG e ALT, 1990). A ocorrência de minerais mais ricos em Si nas primeiras camadas cristalizadas no interior das amígdalas, com posterior cristalização de minerais com menor teor neste elemento, constitui indício da concorrência de água meteórica, visto haver uma diminuição dos teores deste na rocha matriz conforme o andamento dos processos intempéricos. De forma

semelhante, a ocorrência de zeólitas enriquecidas em Na e/ou Mg, constitui indício da concorrência da água oceânica preexistente.

WALKER (1960), provavelmente influenciado pelo recém publicado artigo tratando da zeolitização de rochas em função da profundidade (COOMBS et al., 1959), descreve, como já mencionado, a ocorrência de regiões no basalto, em função da profundidade, caracterizadas pela predominância de um ou outro conjunto de zeólitas no interior das amígdalas. Outros autores, contudo, afirmam que as zeólitas cristalizam todas a uma temperatura relativamente baixa, inferior a 100ºC (COCHEMÉ et al., 1994), o que seria incompatível com grandes profundidades, em especial por tratar-se de regiões, por sua própria natureza, de magmatismo recente, sem indícios de subsidência.

Isto indica que para os processos de preenchimento das amígdalas os resultados obtidos por WALKER (1960) não constituem regra geral. Observa-se que os mecanismos para o preenchimento das cavidades podem ser distintos, sendo possível diferenciá-los através do estudo da mineralogia das amígdalas.

Constatando-se que há variação da composição mineral das amígdalas em função da profundidade na crosta, provavelmente tratam-se de amígdalas que têm o processo genético associado a eventos diagenéticos ou metamórficos, conforme descrito na seção **1.2.1**.

De maneira semelhante, pode-se estabelecer se os fluidos responsáveis pela formação das amígdalas têm, predominantemente, origem hidrotermal (ROBERT, GOFFÉ e SALIOT, 1988; LIVINGSTONE, 1989; DE'GENNARO e COLELLA, 1991; DE'GENNARO, COLELLA e PANSINI, 1993) ou meteórica (COCHEMÉ et al., 1994), ou, ainda, que sua origem pode ser o resultado da interação destes e de outros processos (ROBERT e GOFFÉ, 1993).

Além dos experimentos de síntese de zeólitas para fins especiais, encontram-se na literatura estudos sobre a cristalização de zeólitas em laboratório, a partir de materiais de origem vulcânica: cinzas, vidros, basalto (SUDO e MATSUOKA, 1959; DE'GENNARO e COLELLA, 1991; ROBERT e GOFFÉ, 1993), o que vem confirmando a complexidade dos processos envolvidos.

2. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.

A parte experimental do presente trabalho consiste na localização dos afloramentos de basalto na região em estudo, em especial dos afloramentos de basalto amigdaloidal, na coleta, seleção e preparação de material para estudos e na obtenção e interpretação de difratogramas de raios X de frações das amostras

2.1. Localização dos afloramentos de basalto amigdaloidal.

A localização de afloramentos de basalto deu-se pela consulta a mapas geológicos da região e no estabelecimento de contato com as pedreiras em atividade. Entretanto não foi tarefa simples encontrar afloramentos de basalto amigdaloidal, visto que este tipo de ocorrência não desperta interesse nos empresários deste setor, que em geral exploram os afloramentos para a produção de “brita”.

Mesmo através de contato telefônico direto com os responsáveis pelas pedreiras em atividade, nem sempre foi possível saber da ocorrência ou não basalto amigdaloidal, sendo necessárias visitações aos locais para confirmação. Neste processo, teve grande importância o relato de pessoas que “ouviram falar” sobre determinados locais onde ocorrem cristais.

A pedreira Serrana, por exemplo, foi localizada graças a indicações do geólogo Adônis de Souza, que já conhecia o local e que nos forneceu a primeira amostra, a qual foi estudada anteriormente. Já a pedreira Monopedras foi localizada quando fomos procurados pelos Srs. Amarildo e Rosilene, os quais buscavam informações sobre os materiais existentes em uma amostra por eles coletada no local. A pedreira Multipedras foi localizada através de consulta ao “Mapa de jazidas e ocorrências minerais do Estado de São Paulo”, produzido pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo). O afloramento da fazenda Morro Alto já era conhecido há tempos, pois durante os anos anteriores realizávamos excursões didáticas ao local. Todas as demais pedreiras

foram localizadas graças a informações de pessoas ligadas às pedreiras acima citadas.

O afloramento de basalto amigdaloidal da Pedreira Serrana (Serrana -SP), foi visitado diversas vezes, inclusive em ocasiões anteriores, sendo que, nesta ocasião, a primeira visita teve o objetivo de estabelecer contato com os proprietários e obter autorização para a coleta de material.

Na segunda visita à Pedreira Serrana foi feito um levantamento do local de ocorrência e foram coletadas algumas poucas amostras, ocasião em que os responsáveis pela pedreira informaram que em alguns dias haveria uma explosão da rocha, o que para os objetivos deste trabalho seria muito interessante pois estariam disponíveis materiais recentemente extraídos da matriz rochosa.

Quando da terceira visita à referida pedreira, nos deparamos com a não autorização dos proprietários para a seqüência da coleta, dificuldade contornada pela apresentação posterior de uma carta de apresentação fornecida pela instituição (Instituto de Química de Araraquara - UNESP).

Na quarta visita ao local foram coletadas diversas amostras e foram obtidas informações sobre a localização de outros afloramentos na região. Assim sendo, foram visitadas duas pedreiras em Ribeirão Preto - SP (Pedreiras Said e Inderp) e duas pedreiras em Cravinhos - SP (Pedreiras Carrascosa e Spel).

Nas pedreiras de Ribeirão Preto - SP a rocha apresenta-se maciça, não apresentando amígdalas ou vesículas, enquanto que as pedreiras de Cravinhos-SP apresentam materiais distintos do basalto, porém em poucas e extensas fraturas na rocha que, apesar de não terem sido caracterizados apropriadamente, apresentam características de produtos de alteração, não ocorrendo, igualmente, amígdalas ou vesículas na rocha.

A Pedreira Monopedras (Araraquara-SP), foi visitada duas vezes. Na primeira foi estabelecido contato com os responsáveis, que por tratar-se de uma pedreira desativada era o vigia. Na segunda visita foram coletadas algumas poucas amostras, visto que a ocorrência de materiais se dá abaixo da faixa já explorada, restando disponíveis apenas os materiais que afloram ao chão. Obtivemos informações de que a Pedreira Monopedras está para ser reativada, o

que dependeria da transferência da mesma para outros proprietários. Caso isto realmente ocorra, é previsto que tenhamos a disposição grande quantidade de material futuramente.

A Pedreira Multipedras (Araraquara-SP) foi visitada duas vezes. Na primeira visita foram encontrados indícios de que em camada de basalto já intemperizado havia a ocorrência de amígdalas, visto que algumas poucas e pequenas amostras podem ser vistas espalhadas pelo chão na localidade. Na segunda visita foram coletadas algumas amostras na parte em exploração.

O afloramento da fazenda Morro Alto (Araraquara-SP), foi visitada uma vez. Trata-se de um afloramento de basalto amigdaloidal onde estão ausentes as zeólitas. A pedreira, fora de atividade, encontrava-se abandonada e totalmente coberta por mato alto, sendo que, por já termos coletado diversos materiais no local em ocasiões anteriores, não foram coletadas amostras.

Nas proximidades da cidade de São Joaquim da Barra, SP, foram visitadas três pedreiras, uma na região central da cidade (Pedreira Mattaraia), uma às margens da rodovia Anhanguera (Pedreira Leão & Leão) e outra no distrito de Guará, também às margens da rodovia Anhanguera (Pedreira Construmarco), sendo que em todas elas o basalto não apresenta amígdalas ou vesículas.

Desta forma, o presente estudo limitou-se às pedreiras Monopedras e Multipedras, em Araraquara, SP, e Serrana, em Serrana, SP.

A Pedreira Serrana, localiza-se às margens da rodovia SP 333, em sua margem direita, cerca de 2 Km após a entrada da cidade de Serrana, para quem se desloca no sentido Ribeirão Preto-Serrana.

A Pedreira Multipedras localiza-se após o término da estrada municipal que liga Ararquara à Usina Zanin, seguindo-se por mais cerca de 3 Km, tornando-se à direita por mais cerca de 1 Km.

A Pedreira Monopedras localiza-se às margens da estrada que liga Araraquara a Guarapiranga, há cerca de 8 Km partindo de Araraquara, ao lado esquerdo.

As figuras seguintes mostram alguns detalhes da Pedreira Serrana.

Figura 10: Vista da Pedreira Serrana em fotografia tirada da estrada, logo após a entrada da cidade. Pode-se observar a poeira levantada pela atividade na pedreira.

Figura 11: Vista dos paredões em exploração da Pedreira Serrana. A parte inferior, mais escura devido à sombra, é a camada amigdaloidal. A parte superior, mais clara devido à iluminação natural, é a camada maciça.

Figura 12: Vista mais próxima da camada de basalto amigdaloidal da Pedreira Serrana, cuja parte visível atinge cerca de oito metros de espessura. Na foto, o Prof. Dr. Cirano Rocha Leite, Geólogo e orientador desta tese.

Figura 13: Vista de uma amígdala antes de ser removida de um bloco da rocha após alguns dias da explosão. A amígdala em questão apresentava dimensões maiores que trinta centímetros.

2.2. Coleta de material.

Sendo detectada a existência de basalto amigdaloidal, visitas foram agendadas para coleta. As coletas foram feitas com auxílio de marretas, martelos e talhadeiras.

No caso da Pedreira Serrana, sempre que possível, marcou-se os dias de coleta para ocasiões imediatamente após a rocha ter sido “estourada”. Isto pode garantir que o material a ser coletado não tenha ficado exposto às intempéries por período de tempo significativo, ao menos após ter sido removido da matriz rochosa, prevenindo alterações indesejáveis nos minerais.

Para as pedreiras de Araraquara não foi possível adotar tal procedimento, visto que uma delas encontrava-se desativada e na outra a rocha já se encontrava em estado adiantado de decomposição.

Os materiais coletados nos afloramentos foram acondicionados em sacos plásticos com identificação para transporte e posterior estudo no laboratório.

2.3. Tratamento das amostras e análise do material.

O procedimento rotineiro para o tratamento das amostras seguiu as seguintes etapas:

2.3.1. Descrição das amostras.

Após a coleta do material, as amostras foram examinadas a olho nu e catalogadas de acordo com a procedência.

As amostras provenientes de Serrana, SP, foram catalogadas recebendo denominações padronizadas como S-XX, onde S indica a procedência da amostra e XX refere-se ao número de ordem da amostra.

De forma semelhante, as amostras provenientes de Araraquara, SP, foram catalogadas como A-XX, sendo que foi feita distinção entre as amostras provenientes da pedreira Monopedras e Multipedras através de anotações na ficha descritiva das amostras.

2.3.2. Análise das amostras à lupa estereoscópica.

A análise das amostras à lupa estereoscópica permitiu a descrição dos materiais presentes em cada uma delas e conduziu os trabalhos de remoção de material para análise. Sempre que se mostrou praticável, procurou-se remover os materiais com características distintas.

Nem sempre isto foi possível. Por vezes, a camada de material distinto era tão delgada que não foi possível promover a remoção do material. De uma amostra, um pequeno cristal de coloração esverdeada, incrustado num material branco pulverulento, foi removido e, apesar da quantidade exígua de material, foi possível a obtenção do respectivo difratograma de raios X. (amostra S-29).

2.3.3. Registro fotográfico.

O registro fotográfico (ver Apêndice) foi feito com a utilização de uma câmara fotográfica digital Kodak e, por motivos alheios à nossa vontade, tornou-se possível apenas após a remoção do material para análise. Por este motivo algumas amostras encontram-se registradas como fragmentos, visto que no processo de remoção do material algumas amostras se partiram em dois ou mais fragmentos.

Desta forma, não é possível localizar nos registros fotográficos as porções das amostras removidas para análise.

2.3.4. Separação e preparação das frações para análise.

As frações das amostras foram removidas, conforme suas características individuais, com auxílio de talhadeira, martelo, canivete, unha e até mesmo dos dedos.

As frações mais resistentes foram removidas com auxílio do martelo e da talhadeira. Em porções mais delicadas foi utilizado o canivete em conjunto com o martelo.

Frações de resistência intermediária foram removidas com auxílio do canivete, às vezes em conjunto com o martelo. Quando se tratava de material que constituía camada delgada, efetuou-se a raspagem. Quando o material apresentava clivagem o canivete foi utilizado à moda de alavanca.

Frações com pequena resistência foram removidas com auxílio da unha, especialmente em casos onde a clivagem apresentava-se facilmente executável.

Algumas frações puderam ser removidas apenas com o auxílio dos dedos, em especial quando se tratava de material fibroso, semelhantes ao algodão ou à lã de vidro.

Todas as frações foram preparadas pela redução do material a pó com a utilização de almofariz e pistilo de ágata, tendo sido triturados manualmente, após o que foram acondicionadas em recipientes plásticos com identificação e enviados para obtenção de difratograma de raios X.

2.3.5. Obtenção e interpretação dos difratogramas de raios X.

BRAGG (1912) interpretou os filmes de difração de raios X como sendo o resultado de reflexões destes pelos planos dos cristais, formulando a equação que leva o seu nome (ver figura 10):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{ sen } \Theta ,$$

onde "n" é um número inteiro positivo, "d_{hkl}" é a distância entre um conjunto de planos paralelos e eqüidistantes de um cristal com índices de Miller h, k e l, e "Θ" é o ângulo entre os feixes incidente e refletido da radiação X, com comprimento de onda λ, e aqueles planos. Nestas condições ocorre interferência construtiva entre os feixes refletidos pelos diversos planos paralelos e eqüidistantes. Para os demais ângulos a interferência é destrutiva e, portanto, não devem ser observadas as reflexões, pois estas se anulam.

Apesar de não se considerar que ocorram reflexões dos feixes de raios X pelos planos dos cristais, mas sim que ocorram difrações, a equação de Bragg é ainda aplicável.

Nos equipamentos comuns a direção do feixe incidente é fixa e tomada como tendo um ângulo de incidência igual a zero, desta forma os feixes difratados formarão com a direção do feixe incidente um ângulo igual a 2Θ, o qual pode variar de 0º a 180º.

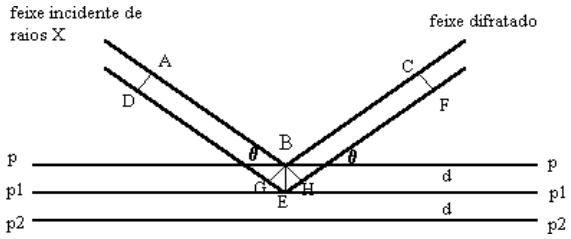


Figura 14: Construção geométrica simplificada para a interpretação da equação de Bragg, adaptado de BORGES (1980).

Caso a amostra seja um pó constituído por um grande número de pequenos cristais orientados ao acaso, estes darão origem a cones de difração com ângulos de divergência iguais a 2Θ em torno da direção do feixe incidente os quais correspondem aos conjuntos de planos com espaçamentos d_{hkl} como dado pela equação de Bragg.

O difratômetro de raios X consiste num equipamento em que o sistema de detecção dos feixes difratados (em geral um fotomultiplicador) percorre uma trajetória segundo uma semicircunferência em torno da amostra sobre a qual incide o feixe de raios X. Um sistema de registro eletrônico ou gráfico reproduz o difratograma em forma de arquivo digital ou sobre o papel, registrando a intensidade da radiação difratada em função do ângulo formado entre a direção do feixe incidente na amostra, a direção entre a fonte de raios X e a amostra, e a direção do feixe difratado, a direção entre a amostra e o detetor.

Provavelmente por razões históricas, ainda é comum o registro das difrações em função de 2Θ e a expressão dos valores para o comprimento de onda da radiação e para as distâncias interplanares em unidades de ângstrons, Å.

Fica claro que, como se observa na prática, as difrações produzidas pela interação dos raios X com os diversos planos dos cristais, os quais existem em número praticamente infinito, não apresentam a mesma intensidade, caso em que se tornaria impraticável o uso desta técnica. Diversos fatores acabam por determinar as intensidades relativas das difrações e mesmo que alguns conjuntos de planos não produzam difrações observáveis.

Via de regra, os planos com índices de Miller menores que 3 são os que produzem difrações observáveis, devendo-se isto ao fato de tratarem-se de planos mais densamente ocupados. Entretanto, este não é o único fator a ser considerado e mesmo planos com índices de Miller pequenos podem não produzir difrações observáveis, estando este fato diretamente relacionado à simetria interna dos cristais, que dão origem às denominadas extinções sistemáticas.

Em condições normais, os difratogramas de raios X são reflexo direto da estrutura interna dos cristais, de forma a tornar possível o traçado do denominado “perfil teórico” dos difratogramas. Entretanto, outros fatores podem ser determinantes. Em alguns casos, notadamente aqueles em o material a ser submetido a análise apresenta características que propiciem a ocorrência de orientação preferencial, as intensidades relativas das difrações podem não apresentar o perfil teórico, devido à perda da orientação aleatória, fundamental para que todos os planos cristalinos contribuam estatisticamente para a construção do difratograma.

Outro fator relevante refere-se ao grau de cristalinidade do material (ADNADJEVIĆ, 1990), assim como a presença de impurezas ou imperfeições no cristal. Estes fatores contribuem para a uma diminuição da definição das posições das difrações, caracterizados pelo alargamento dos picos de difração. Fenômeno semelhante pode resultar do processo de preparação do material para análise difratométrica (KOSANOVIĆ, SUBOTIĆ e ČIŽMEK, 1996).

Os difratogramas de raios X foram obtidos com auxílio de um difratômetro Siemens modelo D5000, sob condições de rotina, entre os ângulos 4 e 90 graus (2Θ), em marcha de 0,05 graus por segundo, com fonte de radiação de cobre ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5406 Å), com corrente de 30 mA e diferença de potencial de 40 KV.

Os arquivos digitais foram produzidos pelo programa DIFRAC-AT, incluído no referido equipamento, consistindo em arquivos com extensão .raw (arquivo.raw), convertidos, pelo mesmo programa, em arquivos com extensão .dat (arquivo.dat), os quais podem ser editados com utilização de outros programas computacionais, dentre os quais o Microcal Origin 5.0.

Desta forma foram obtidos 133 difratogramas (ver Apêndice), correspondentes a 133 frações preparadas a partir de 49 amostras provenientes de Serrana, SP e 11 amostras provenientes de Araraquara, SP, conforme descrição encontrada no Apêndice.

Os difratogramas foram interpretados com auxílio do programa PCPDFWIN (Powder Diffraction File, 1999), sempre levando-se em consideração as características dos materiais. Os difratogramas de raios X obtidos são comparados com os difratogramas do banco de dados do programa, procurando-se aquele que apresente melhor correlação entre os valores observados e os constantes no banco de dados. A cada registro no banco de dados corresponde um ficha do material, denominada ficha PDF, que é numerada. Desta forma, nas tabelas construídas para a interpretação dos difratogramas, sempre se fará referência à uma destas fichas, as quais serão identificadas pelo número no PDF. Para o quartzo, utilizou-se a ficha PDF número **86-1630**.

Em alguns casos, a caracterização macroscópica do material como calcita foi tão evidente que o mesmo não foi sequer removido da amostra, tendo sido testado com ácido clorídrico para comprovação por efervescência. A solução ácida foi preparada na proporção de 1 parte de ácido clorídrico concentrado para 10 partes de solução resultante.

3. RESULTADOS OBTIDOS.

Foram identificados os minerais analcima, wairakita, cabazita, heulandita e natrolita, nas amostras provenientes da pedreira Monopedras, em Araraquara, SP, calcita, heulandita e quartzo, nas amostras provenientes da pedreira Multipedras, também em Araraquara, SP e calcita, heulandita, mordenita, stellerita, estilbita e quartzo na pedreira Serrana, em Serrana, SP.

Não foi possível distinguir entre heulandita e clinoptilolita devido à grande semelhança entre os difratogramas de raios X para estes dois minerais. A opção pela denominação heulandita deu-se devido ao fato de esta ser a denominação genérica para o tipo estrutural ao qual ambas pertencem, HEU (COOMBS et al., 1997).

3.1. Quartzo.

O quartzo foi identificado em duas amostras (A-09-1 e A-11-1) provenientes da pedreira Multipedras, em Araraquara, SP. Na amostra A-09-1 apresenta-se como cristais incolores, com brilho vítreo e na amostra A-11-1 apresenta-se como uma camada de material cristalino, compacto, esverdeado, recobrindo o basalto nos resquícios de uma amígdala e sobre a qual encontra-se um monocristal de calcita. Pelas características trata-se de **quartzo hialino** e **ágata**, respectivamente.

No material proveniente de da pedreira Serrana, Serrana, SP, o quartzo foi identificado em 21 amostras. Encontra-se em geral imediatamente acima do basalto, formando camadas variando entre menor que 1 mm até 10 mm de espessura, apresentando as seguintes variações: incolor, formando cristais bem definidos com brilho vítreo (S-17-4, S-09-1, S-30-2), branco , brilho vítreo a subvítreo, maciço, com fratura concoidal (S-03-1, S-04-1, S-20-1, S-30-1, S-32-1, S-35-1), branco, terroso, pulverulento (S-06-1, S-10-1, S29-4, S-39-1, S-40-1, S-44-1), esverdeado a azulado, brilho vítreo (S-06-2, S-17-3, S-19-2, S-29-1, S-29-6,

S-39-2, S-40-2), verde escuro (S-10-2), avermelhado, brilho vítreo, formando drusa (S-19-1), róseo, compacto, de terroso a subvítreo (S-17-1, S-21-2, S-25-1, S-49-1) e acinzentado, semelhante a produto alterado, associado a material não identificado (S-37-1), sendo, na maioria das amostras, recoberto pela heulandita e, em alguns casos, recoberto pela estilbita, pela mordenita ou pela calcita.

Das características acima descritas conclui-se que, na pedreira Serrana, o quartzo é encontrado nas variedades **ágata**, **calcedônia** e **quartzo hialino**.

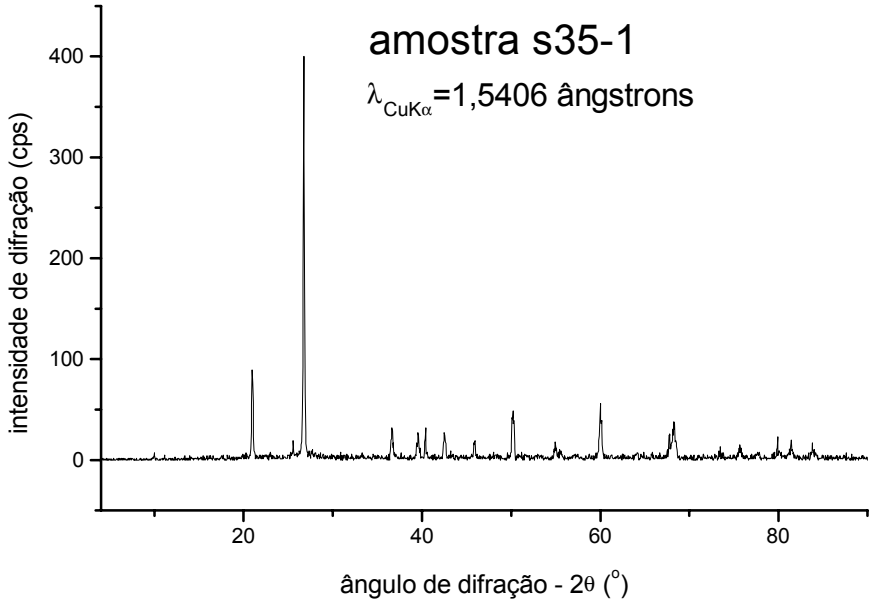


Figura 15: Difratograma de raios X para a fração S-35-1, característico para o quartzo. As condições para a obtenção do difratograma encontram-se expressas no texto, item 2.3.5..

Tabela 4. Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração S-35-1.

S-35-1		quartzo	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 %
4,24	22	4,25	21
3,33	100	3,34	100
2,45	8	2,45	7
2,23	8	2,23	4
2,13	7	2,13	5
1,97	5	1,98	3
1,82	12	1,82	11
1,67	5	1,67	4
1,54	14	1,54	8
1,37	10	1,37	6
1,29	3	1,29	2
1,26	4	1,25	2
1,20	6	1,20	3
1,18	5	1,18	4
1,15	4	1,15	2

Tabela 4: Interpretação para o difratograma da fração S-35-1 e a correspondência com o quartzo (PDF: 86-1630).

3.2. Calcita.

A calcita foi identificada em uma amostra (A-11-2) proveniente da pedreira Multipedras, em Araraquara, SP. Trata-se de um monocristal com dimensões de 1,5 X 1,5 X 2,5 cm, incolor, brilho vítreo e com clivagem romboédrica. A coloração esverdeada próxima à camada inferior deve-se, provavelmente, à coloração daquela camada (A-11-1, quartzo).

Das 49 amostras provenientes de Serrana, SP, a calcita foi identificada em 19, encontrando-se acima das demais camadas. Apresentam-se na maioria das vezes como cristais incolores, com dimensões variando entre 1 milímetro a alguns centímetros, com morfologia romboédrica, com faces planas, de clivagem, e rugosas, de dissolução (S-01-4, S-05-1, S-07-6, S-12-4, S-13-2, S-24-4, S-25-2, S-26-2, S-27-2, S-28-3, S-29-3, S-34-1, S-37-3, S-41-2, S-44-3, S-49-2), em associação com a estilbita (S-18-1 e S-18-2). A fração S-39-4 apresenta cristais, aparentemente, com morfologia pseudocúbica, enquanto que a fração S-46-2 apresenta morfologia incomum (escalenoédrica?).

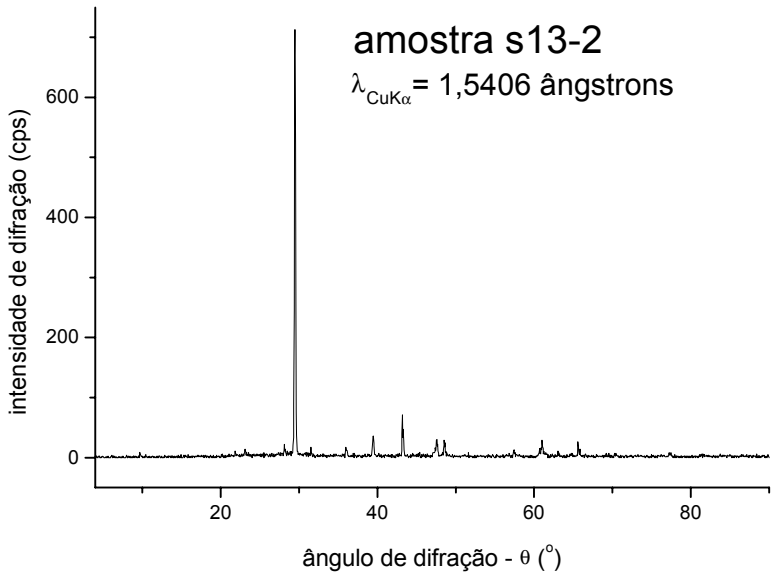


Figura 16: Difratograma de raios X para a fração S-13-2, característico para a calcita.

Tabela 5. Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração S-13-2

S-13-2		calcita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
3,03	100	3,03	100
2,09	2	2,09	15
1,91	2	1,91	18
1,52	3	1,50-1,52	(10)

Tabela 5: Interpretação para o difratograma da fração S-13-2 e a correspondência com calcita (PDF: 83-0578).

3.3. Zeólitas.

3.3.1. Araraquara.

Nas pedreiras de Araraquara foram identificadas as zeólitas analcima/wairakita, cabazita, heulandita e natrolita, na pedreira Monopedras e heulandita, na pedreira Multipedras.

3.3.1.1. Analcima e Wairakita.

Tratam-se de minerais de difícil distinção (STEINER, 1955) e por isso serão tratados em conjunto. Encontrados nas amostras A-02 e A-05, apresentam-se como agregado maciço de coloração rósea (A-02-2), como material incolor, com brilho vítreo, assemelhando-se a um monocristal (A-02-3), como material semelhante ao quartzo, com cristais com aproximadamente 0,5 mm (A-03-4) e com características semelhantes a esta última, mas preenchendo quase totalmente um fragmento de amígdala (A-05-1).

Da análise dos difratogramas de raios X, é possível propor que as frações A-02-2 e A-02-4 correspondem à wairakita e as frações A-02-3 e A-05-1 correspondem à analcima.

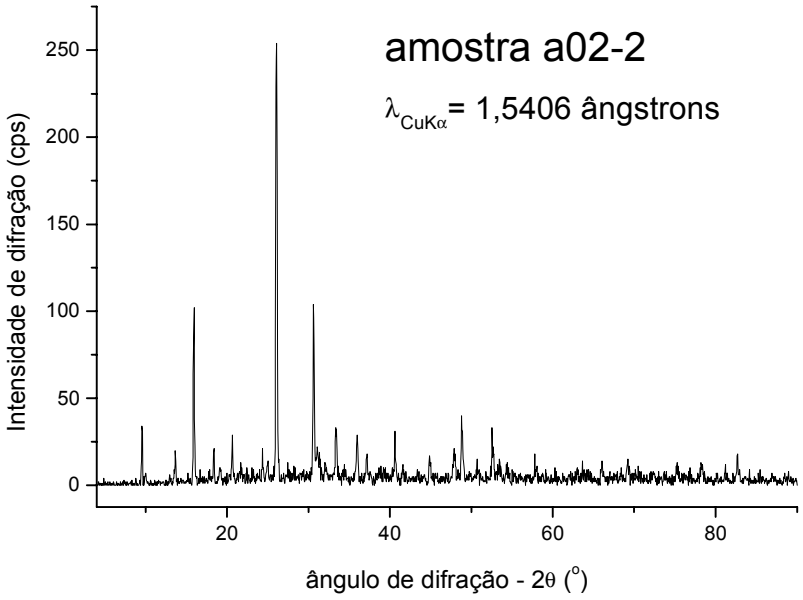


Figura 17: Difratograma de raios X para a fração A-02-2, característico para a wairakita.

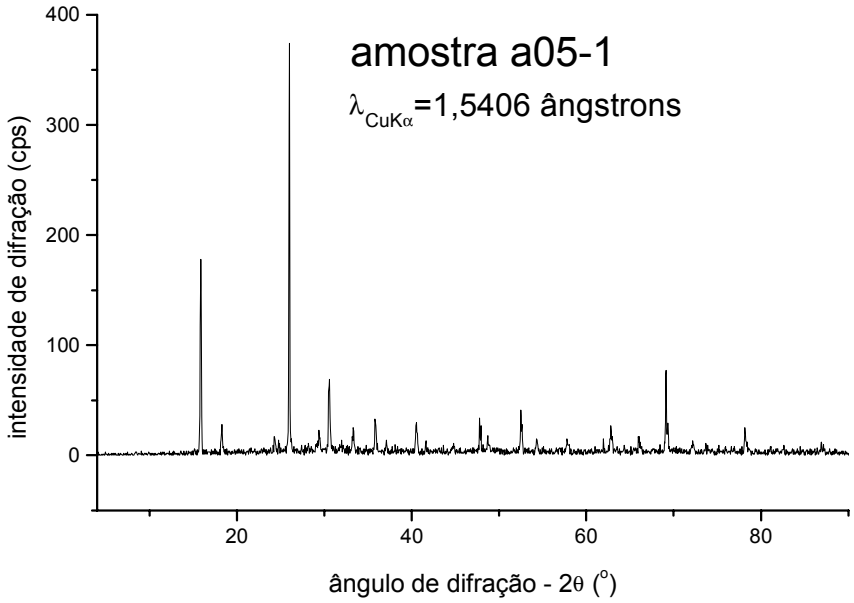


Figura 18: Difratograma de raios X para a fração A-05-1, característico para a analcima.

Tabela 6. Tabela para a interpretação dos difratogramas de raios X para as frações A-02-2, A-02-4, A-05-1 e A-02-3.

A-02-2		A-02-4		A-05-1		A-02-3		wairakita		analcima	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
6,48	8							6,85	25	n	-
5,55	40	5,59	41	5,59	48	5,59	30	5,57	50	5,59	60
		4,83	23	4,84	7	4,84	8	4,84	25	4,84	11
3,65	8							3,64	19	3,67	5
3,41	100	3,42	100	3,42	100	3,42	100	3,40	100	3,42	100
		3,03	13					3,06	6	n	-
2,92	41	2,92	55	2,92	18	2,92	23	2,90	50	2,92	40
2,68	13	2,69	16	2,69	7	2,68	9	2,68	25	2,69	12
2,49	11	2,50	11	2,51	9	2,51	8	2,49	25	2,50	11
2,42	7	2,42	12					2,42	19	2,42	8
2,22	12	2,22	9	2,22	8	2,23	4	2,21	25	2,22	9
2,02	7							2,00	13	2,02	1
1,86	16	1,90	13	1,90	9	1,90	5	1,89	19	1,90	10
1,74	13	1,74	15	1,74	11	1,74	9	1,73	25	1,74	20
		1,59	8	1,59	4			1,59	13	1,59	4
				1,48	7			1,49	6	1,49	2
				1,42	5			1,41	13	1,41	5
		1,36	7	1,36	21	1,36	5	1,35	6	1,36	8
				1,22	7			1,21	13	1,22	6
1,17	7							n	-	1,17	2

Tabela 6: Interpretação para os difratogramas das frações A-02-2, A-02-4, A-05-1 e A-02-3 e comparação com os dados da literatura para a analcima (PDF 41-1478) e a wairakita (PDF 07-0326).

A fração A-02-2 é a única que apresenta difração com d_{hkl} = 6,48 Å e pode ser identificada como wairakita. A intensidade da difração com d_{hkl} = 2,92 Å é muito maior para a A-02-4 do que para as demais, sendo sucedida na ordem decrescente pela fração A-02-2 e é exatamente a wairakita que apresenta esta difração com maior intensidade relativa. A difração com d_{hkl} = 1,59 Å é mais intensa para a fração A-02-4, assim como é mais intensa para a wairakita. A difração em d_{hkl} = 3,03 Å, presente na fração A-02-4, também refere-se à wairakita, estando ausente para a analcima. Portanto, as frações A-02-2 e A-02-4 tratam-se de wairakita, enquanto as frações A-02-3 e A-05-1 tratam-se de analcima.

3.3.1.2. Cabazita.

Identificado em uma fração (A-03-3), apresenta-se como cristais incolores, com brilho vítreo, iguais, com dimensões de cerca de 2 mm.

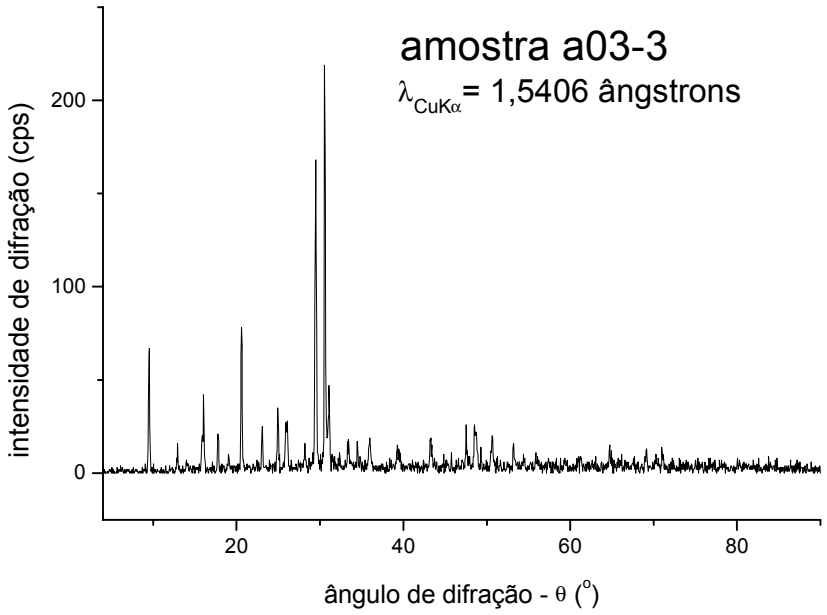


Figura 19: Difratograma de raios X para a fração A-03-3, única fração onde identificou-se a cabazita.

Tabela 7. Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração A-03-3.

A-03-3		cabazita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
9,25	31	9,35	50
6,83	7	6,89	10
5,52	19	5,56	10
4,99	10	5,02	30
4,31	36	4,32	75
3,85	11	3,87	30
3,57	16	3,59	25
3,41	13	3,45	14
3,03	77	3,03	2 (?)
2,92	100	2,92	100
2,68	8	2,69	8
2,60	8	2,60	10
2,49	9	2,50	12
2,29	7	2,30	4
2,09	9	2,09	6
1,91	12	1,91	4
1,87	12	1,87	4
1,80	9	1,80	8
1,72	8	1,74	12

Tabela 7: Interpretação para o difratograma da fração A-03-2 e a correspondência com cabazita (PDF-19-0208).

As difrações com d_{hkl} = 3,03 Å , 2,09 Å e 1,91 Å são características da calcita (Tabela 5) e, provavelmente há mistura das duas fases nesta fração.

3.3.1.3. Heulandita.

Constitui única fase cristalina em cinco amostras, apresenta-se como material compacto, esverdeado, com brilho vítreo (A-04-1), cristais incolores, com brilho vítreo e clivagem (A-04-2), pequenos cristais incolores, com brilho vítreo (A-06-1), como um agregado de cristais prismáticos, com cerca de 1 cm X 2 mm, sem orientação preferencial, incolor e com brilho vítreo (A-07-1), material cristalino, de coloração alaranjada, brilho vítreo a subvítreo (A-08-1) e como monocristal, incolor, brilho vítreo, apresentando clivagem perfeita (A-10-1).

3.3.1.4. Natrolita.

A natrolita apresenta-se na forma de cristais aciculares a colunares, geralmente com disposição radial a partir de algumas posições nas proximidades da interface com o basalto (A-01, A-02-1, A-03-4), na forma de um material compacto, maciço, de coloração variando entre o azul, turquesa, o róseo e o âmbar (A-03-1 e A-03-2) em associação com a analcima/wairakita, com a cabazita ou isoladamente.

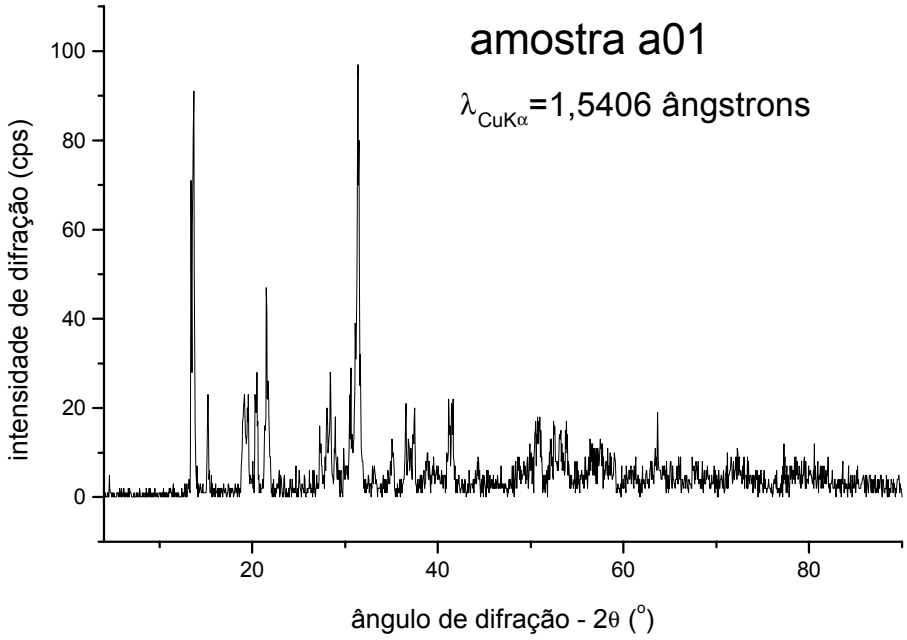


Figura 20: Difratograma de raios X para a fração A-01, característico para a natrolita.

Tabela 8. Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração A-01

A-01		natrolita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
6,46	94	6,55	60
5,81	24	5,89	85
4,63	24	4,66	25
4,33	29	4,35	70
4,13	48	4,15	35
3,14	29	3,16	50
2,85	100	2,85	100
2,56	13	2,57	20
2,46	22	2,44	16
2,40	21	2,41	16
2,19	23	2,20	20
2,04	9	2,06	6
1,80	19	1,79	20
1,74	18	1,75	6
1,70	18	1,70	8
1,46	20	1,46	16

Tabela 8: Interpretação para o difratograma da fração A-01 e a correspondência com a natrolita (PDF-20-0759).

As associações de zeólitas identificadas na pedreira Monopedras, em Araraquara, SP, são: natrolita-analcima/wairakita e natrolita-cabazita.

3.3.2. Serrana.

Na pedreira Serrana, de Serrana, SP, foram identificadas as zeólitas heulandita, mordenita, stellerita e estilbita.

3.3.2.1. Heulandita.

Trata-se da zeólita encontrada mais freqüentemente e o material é constituído por cristais com brilho vítreo, com disposição radial, em leque, com dimensões de aproximadamente 5 a 10 mm, de coloração castanho claro (S-01-2, S-07-5), ou alaranjada a avermelhada (S-22-2, S-23-1, S-48-2), formando agregado cristalino de coloração amarelo-castanho (S-02-2), podendo também ser formado por cristais incolores, facetados e com brilho opalino (S-02-3, S-04-2, S-

32-2) ou vítreo (S-07-3, S-07-4, S-09-1, S-10-3, S-011-1, S-12-4, S-14-3, S-17-2, S-17-4, S-20-2, S-23-2, S-24-2, S-26-1, S-29-3, S-31-1, S-33-1, S-35-2, S-36-1, S-43-1, S-46-1, S-48-3), ou ainda por agregado maciço de coloração branca (S-07-1), levemente esverdeada (S-07-2) ou âmbar (S-28-1), ou por pequenos cristais de coloração âmbar (S-12-2, S-21-3, S-29-5, S-44-2, S-47-1) ou esverdeados (S-14-2)

Em resumo, a heulandita da pedreira Serrana apresenta-se com as seguintes características:

- Hábito: agregado maciço, agregado de pequenos cristais, agregado de cristais prismáticos com disposição radial ou ainda como pequenos cristais isolados.
- Cor: incolor, branco, âmbar, castanho claro, amarelo castanho, alaranjado, avermelhado ou esverdeado.
- Brilho: vítreo, opalino.

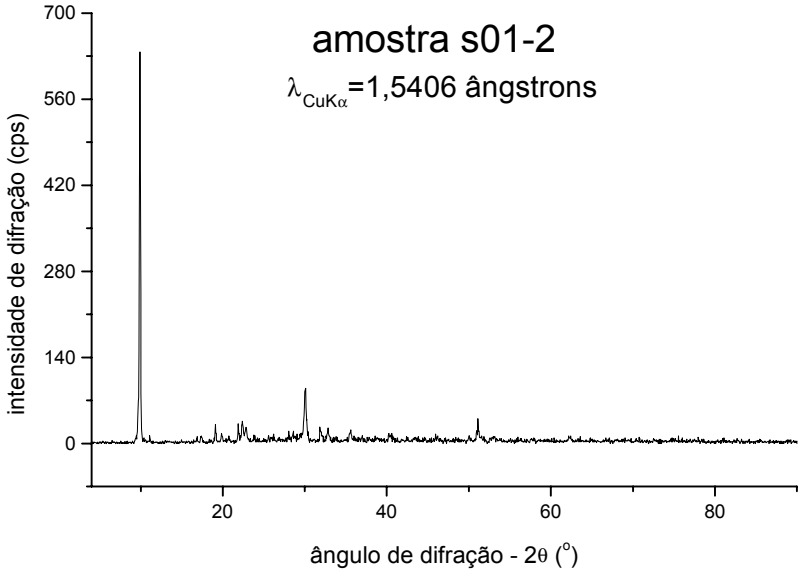


Figura 21: Difratograma de raios X para a fração S-01-2, característico para a heulandita/clinoptilolita.

Tabela 9. Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração S-01-2.

S-01-2		heulandita		clinoptilolita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
8,93	100	8,96	100	8,95	100
4,64	5	4,65	32	4,65	19
3,97	6	3,98	65	3,97	61
3,88	4	3,89	43	3,90	48
2,97	14	2,97	91	2,97	47
2,81	4	2,80	23	2,79	16
2,52	3	2,52	10	2,52	6
1,79	6	-	-	-	-

Tabela 9: Interpretação para o difratograma da fração S-01-2 e a correspondência com heulandita (PDF 41-1357) e clinoptilolita (PDF 39-1383)

Da comparação dos dados fica evidente a dificuldade em caracterizar as frações como heulandita ou clinoptilolita.

3.3.2.2. Mordenita.

A mordenita apresenta-se na forma de um material de coloração branca, pulverulento, terroso (S-02-1, S-12-1, S-14-1, S-21-1, S-48-1), semelhante à lã de vidro (S-15-1), ou de cristais prismáticos de coloração branco-acinzentada a castanha, brilho sedoso e com disposição radial (S-22-1)

A mordenita da pedreira Serrana apresenta-se com as seguintes características:

- Hábito: agregado pulverulento, agregado de cristais prismáticos com disposição radial ou fibroso.
- Cor: branco, branco cinzento, castanho.
- Brilho: terroso, sedoso.

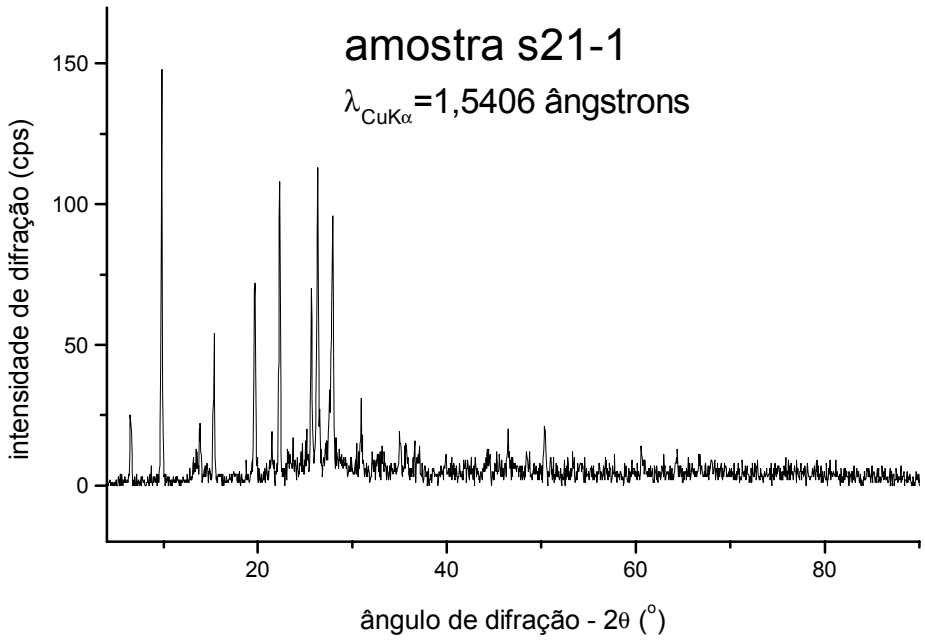


Figura 22: Difratograma de raios X para a fração S-21-1, característico para a mordenita.

Tabela 10. Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração S-21-1.

S-21-1		mordenita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
13,59	17	13,60	18
9,02	100	9,06	100
6,37	15	6,40	17
5,77	36	5,80	18
4,50	49	4,53	30
3,98	73	4,00	70
3,47	47	3,48	45
3,38	76	3,39	35
3,20	65	3,20/3,22	35/40
2,89	21	2,89	13
1,95	14	1,95	5
1,81	14	1,81	10

Tabela 10: Interpretação para o difratograma da fração S-21-1 e a correspondência com mordenita (PDF 29-1257)

3.3.2.3. Stellerita.

A stellerita apresenta-se como cristais de coloração incolor a âmbar, brilho vítreo a subvítreo e com distribuição radial (S-02-4, S-05-1, S-06-3, S-08-1, S-10-4, S13-1, S-16-1, S-38-1, S-40-3, S-48-4) ou não (S-28-2, S-42-2).

Na pedreira Serrana a stellerita apresenta-se com as seguintes características:

- Hábito: agregado de cristais prismáticos com distribuição radial, cristais prismáticos ou iguais.
- Cor: incolor a âmbar.
- Brilho: vítreo a subvítreo.

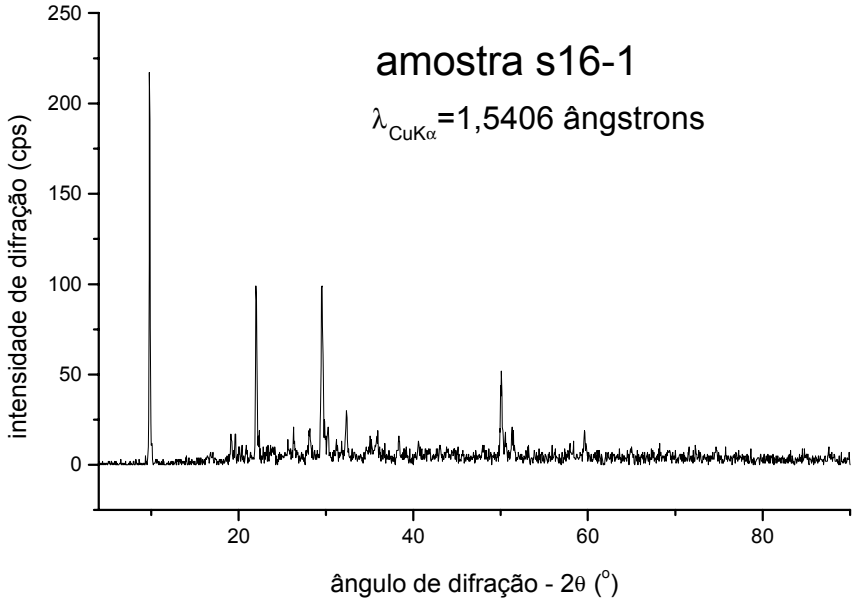


Figura 23: Difratograma de raios X para a fração S-16-1, característico para a stellerita.

Tabela 11.Tabela para a interpretação do difratograma de raios X para a fração S-16-1.

S-16-1		stellerita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
9,02	100	9,03	100
4,64	8	4,66	15
4,04	46	4,06	45
3,39	10	3,40	7
3,02	46	3,03	25
2,77	14	2,77	8
2,50	9	2,48-2,51	(6)
1,82	24	1,82	(12)
1,55	9	1,55	(4)

Tabela 11: Interpretação para o difratograma da fração S-16-1 e a correspondência com stellerita (PDF 25-0124)

3.3.2.4. Estilbita

A estilbita apresenta-se na forma de cristais prismáticos, de cor branca (S-01-3), ou incolor (S-23-3, S-42-1), ou ainda como cristais de coloração castanho claro a âmbar, com distribuição radial, brilho vítreo a subvítreo (S-18-2, S-27-1, S-37-2, S-39-3, S-41-1, S-43-2, S-45-2)

A estilbita apresenta-se com as seguintes características:

- Hábito: cristais prismáticos ou agregado de cristais prismáticos com distribuição radial.
- Cor: incolor, branco, âmbar, castanho claro.
- Brilho: vítreo a subvítreo.

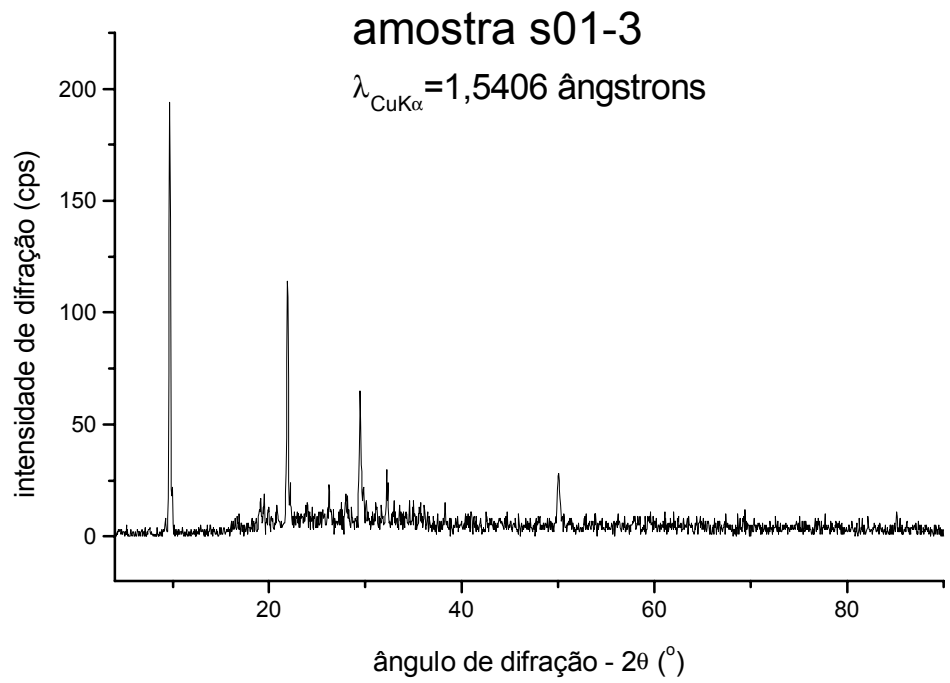


Figura 24: Difratograma de raios X para a fração S-01-3, característico para a estilbita.

Tabela 12. Tabela para interpretação do difratograma de raios X para a fração S-01-3.

S-01-3		estilbita	
d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)
9,11	100	9,13	100
4,55	10	4,63	18
4,06	59	4,06	87
3,40	12	3,40	19
3,03	34	3,03	46
2,59	8	2,59	3
2,35	8	2,35	5
1,82	14	1,82	10
1,35	6	-	-

Tabela 12: Interpretação para o difratograma da fração S-01-3 e a correspondência com estilbita (PDF 44-1479)

3.3.3. Sumário dos minerais identificados.

Na Tabela 13 encontram-se representados os minerais identificados nas amostras estudadas. Na primeira coluna apresentam-se os minerais, lembrando que não foi feita diferenciação entre heulandita e clinoptilolita. Na segunda coluna encontram-se as fórmulas químicas para cada uma das zeólitas, conforme constam nas fichas específicas (PDF), cujos números encontram-se na terceira coluna. Na última coluna encontram-se as representações dos tipos estruturais a que pertence cada uma das zeólita conforme descrito no atlas dos tipos estruturais das zeólitas (MEIER, OLSON e BAERLOCHER, 1996).

Tabela 13. Relação das zeólitas identificadas nas frações analisadas neste trabalho.

MINERAL	fórmula mínima[1]	n° PDF[1]	tipo estrutural[2]
Estilbita	$(Na,K)Ca_2Al_5Si_{13}O_{36}.14H_2O$	44-1479	STI
Stellerita	$Ca_2Al_4Si_{14}O_{36}.14H_2O$	25-0124	STI
Heulandita[3]	$Ca(Si_7Al_2)O_{18}.6H_2O$	41-1357	HEU
Clinoptilolita[3]	$KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72}.24H_2O$	39-1383	HEU
Analcima	$Na(Si_2Al)O_6.H_2O$	41-1478	ANA
Wairakita	$CaAl_2Si_4O_{12}.2H_2O$	07-0326	ANA
Mordenita	$(Na_2,Ca,K_2)Al_2Si_{10}O_{24}.7H_2O$	29-1257	MOR
Natrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$	19-1185	NAT
Cabazita	$Ca_2Al_4Si_8O_{24}.12H_2O$	19-0208	CHA

[1] PDF - Powder Diffraction Files (1999)
[2] Segundo MEIER, OLSON e BAERLOCHER (1996)
[3] Não foi feita distinção entre heulandita e clinoptilolita nas identificações neste trabalho.

Tabela 13: Zeólitas identificadas, acompanhadas da fórmula química mínima e do número de ordem no PDF (colunas 2 e 3) e da denominação do tipo estrutural (coluna 4).

Notar que zeólitas com o mesmo tipo de estrutura não são facilmente distinguíveis pela técnica de difratometria de raios X utilizada. Este é o caso para os pares heulandita/clinoptilolita, analcima/wairakita e estilbita/stellerita, sendo mais crítico para o primeiro par.

3.4. Associações minerais.

Da análise dos resultados obtidos para a identificação dos minerais, pode-se observar a ocorrência de algumas associações minerais nas amígdalas.

Na Tabela 14 encontram-se representadas as associações minerais que apresentam, entre eles, ao menos uma zeólita.

Nota-se que, em todas as amostras, o quartzo cristaliza em etapa anterior a qualquer outro mineral, seja na forma de calcedônia, de ágata ou de quartzo hialino, que sempre se encontram em camadas mais próximas à rocha.

De maneira semelhante, nota-se que a calcita, sempre que identificada em associação com zeólitas, cristaliza em etapas posteriores, encontrando-se sempre nas frações mais afastadas da rocha em cada amostra.

Nas amostras onde ocorrem quartzo, zeólita e calcita, a zeólita encontra-se em camada intermediária, indicando claramente a seqüência:

quartzo → (zeólita) → calcita

Com relação as associações entre as zeólitas, observa-se que algumas são mais freqüentes do que outras:

- Em cinco amostras encontram-se a seqüência mordenita → heulandita.
- Em quatro amostras encontram-se a seqüência heulandita → estilbita.
- Em três amostras encontram-se a seqüência heulandita → stellerita.
- Em uma amostra encontra-se a seqüência estilbita →stellerita.
- Em uma amostra encontra-se a seqüência cabazita → natrolita.

Dos resultados apresentados, fica evidente que a mordenita cristaliza em etapa anterior a todas as demais zeólitas ora identificadas, a heulandita cristaliza após a mordenita e em etapa anterior às demais.

Aparentemente, a estilbita cristaliza anteriormente à stellerita, mas encontrou-se apenas uma associação deste tipo, que torna esta afirmação um tanto precipitada.

Situação semelhante encontramos com a associação cabazita/natrolita, onde a cabazita parece anteceder a natrolita na seqüência de cristalização, mas encontrou-se a associação em apenas uma amostra.

Os resultados para a amostra A-02 não constam da Tabela 14 devido às características da amostras (Apêndice). Não foi possível estabelecer a ordem de cristalização, visto que as frações encontram-se, todas, próximas ao basalto, entretanto, cabe ressaltar a ocorrência da associação, numa amígdala, de natrolita, analcima e wairakita.

Tabela 14. Associações entre zeólitas e entre zeólitas, calcita e quartzo em amígdalas do basalto das pedreiras Monopedras e Serrana.

amostra	associação			
	1	2	3	4
A-03	Cabazita	Natrolita		
S-04	Quartzo	Heulandita		
S-09	Quartzo	Heulandita		
S-17	Quartzo	Heulandita		
S-20	Quartzo	Heulandita		
S-21	Quartzo	Heulandita		
S-32	Quartzo	Heulandita		
S-35	Quartzo	Heulandita		
S-10	Quartzo	Heulandita		
S-24	Quartzo	Heulandita	Calcita	
S-29	Quartzo	Heulandita	Calcita	
S-44	Quartzo	Heulandita	Calcita	
S-40	Quartzo	Stellerita		
S-39	Quartzo	Estilbita	Calcita	
S-37	Quartzo	Estilbita	Calcita	
S-06	Quartzo	Quartzo	Stellerita	Calcita
S-26	Heulandita	Calcita		
S-46	Heulandita	Calcita		
S-23	Heulandita	Heulandita	Estilbita	
S-43	Heulandita	Estilbita		
S-45	Heulandita	Estilbita		
S-01	Heulandita	Estilbita	Calcita	
S-28	Heulandita	Stellerita	Calcita	
S-22	Mordenita	Heulandita		
S-12	Mordenita	Heulandita	Heulandita	Calcita
S-14	Mordenita	Heulandita	Heulandita	
S-02	Mordenita	Heulandita	Heulandita	Stellerita
S-48	Mordenita	Heulandita	Heulandita	Stellerita
S-05	Stellerita	Calcita		
S-13	Stellerita	Calcita		
S-27	Estilbita	Calcita		
S-41	Estilbita	Calcita		
S-42	Estilbita	Stellerita		

Tabela 14: Relação das associações minerais identificadas nas amostras estudadas. A numeração das colunas aumenta com o afastamento do contato com o basalto, tratando-se, as seqüências apresentadas, das possíveis ordens de cristalização para cada uma das amostras. Não são apresentadas as associações entre calcita e quartzo, nem aquelas em que não foi possível estabelecer ordem na seqüência de cristalização.

4. DISCUSSÃO.

Da análise dos resultados obtidos, pode-se observar diferença significativa entre aqueles encontrados para os três afloramentos estudados. É certo que o número de amostras disponíveis para análise para as pedreiras de Araraquara, em especial a pedreira Multipedras, foi exíguo, mas pode-se observar que, mesmo tendo sido analisadas várias amostras provenientes da pedreira Serrana, em nenhuma amostra foram identificadas as zeólitas natrolita, cabazita, wairakita e analcima, ficando evidente que se trata de afloramentos com características distintas.

Como já citado, outra pedreira da região de Araraquara, quando estudada, revelou ausência de zeólitas entre os minerais nas amígdalas, enquanto Franco (1952) cita a ocorrência de apofilita totalmente substituída pela sílica nesta mesma região (fazenda Miotto), o que vem a confirmar as diferenças entre os minerais nas amígdalas em relação à pedreira Serrana.

Interessante notar que estas zeólitas, que ocorrem nas pedreiras de Araraquara – em especial a pedreira Monopedras e que não foram encontradas na pedreira Serrana – apresentam relação Si : Al menores do que as encontradas em Serrana (Tabela 15), ao menos nos exemplares utilizados para a confecção dos difratogramas do PDF, confirmado pelas definições destes minerais (COOMBS et al., 1997). Especialmente no caso da natrolita, Si : Al = 1,5, encontrada em poucas amostras estudadas.

Esta zeólita encontra-se preenchendo quase totalmente amígdalas de dimensões da ordem de 15 cm, sendo que, ao que se pode observar durante as visitas, trata-se do material mais comum neste afloramento, não tendo sido coletadas mais amostras por tratar-se de material com características idênticas aos coletados, além da dificuldade em se retirar o material, incrustado na rocha, no chão.

As demais zeólitas – cabazita, wairakita e analcima – apresentam relação Si : Al = 2. Apenas a heulandita apresenta relação Si : Al da mesma ordem do que

as zeólitas de Serrana (Si : Al = 3,5), sendo encontrada formando amígdalas menores, de até 3 cm, em um caso constituindo parte de uma massa aparentemente vítrea e esverdeada (amostra A-04).

Observa-se ainda as associações analcima-wairakita-natrolita e natrolita-cabazita, não se encontrando associações destas zeólitas com a heulandita em nenhuma amostra.

A única seqüência de cristalização de zeólitas observada em Araraquara foi cabazita → natrolita, em apenas uma amostra.

Tabela 15. Relação Si : Al para os minerais identificados nas pedreiras de Araraquara e Serrana.

Mineral	Si : Al
Quartzo	∞
Mordenita	5
Clinoptilolita	4,1
Heulandita	3,5
Estilbita	2,6
Stellerita	2,6
Analcima	2
Wairakita	2
Cabazita	2
Natrolita	1,5
Calcita	0

Tabela 15: Relação Si : Al para os minerais identificados neste trabalho nas amígdalas e fraturas do basalto das cidades de Araraquara e Serrana. Os valores foram calculados a partir da fórmula química apresentada para os exemplares catalogados no PDF (Poeder Diffractio Files, 1999). Os valores para o quartzo e para a calcita são meramente ilustrativos.

Nas amostras provenientes da pedreira Serrana, a estilbita e a stellerita são as zeólitas que apresentam a menor relação Si : Al, sendo seguidas pela heulandita, (clinoptilolita) e mordenita (Tabela 15), variando, em tese, de 2,6 a 5.

A mordenita, Si : Al = 5, sempre precede as demais zeólitas na seqüência de cristalização. A heulandita, Si : Al = 3,5, sucede a mordenita e precede as demais. Para a clinoptilolita tem-se Si : Al = 4,1.

A estilbita e a stellerita apresentam, ambas, Si : Al = 2,6 e sempre sucedem as demais na seqüência de cristalização.

A diferenciação entre stellerita e estilbita, por difratometria de raios X, é menos problemática do que a diferenciação entre heulandita e clinoptilolita. Deve-se isto ao fato de, tanto a heulandita como a clinoptilolita, pertencerem não apenas ao mesmo tipo estrutural (HEU), mas ao mesmo grupo de simetria, normalmente *C2/m* (monoclínicos). Para a stellerita e a estilbita, apesar de apresentarem estruturas do mesmo tipo (STI), encontra-se que pertencem a grupos de simetria distintos, *C2/m* (monoclínico) para a estilbita e *Fmmm* (ortorrômbico) para a stellerita, o que pode traduzir-se em diferenças nos padrões de difração de raios X. Entretanto, encontrou-se apenas uma associação entre estes dois minerais, não sendo prudente propor, em definitivo, que a seqüência estilbita → stellerita ocorra nas amígdalas estudadas.

A adoção da denominação heulandita para os minerais da série heulandita-clinoptilolita, justifica-se visto que mesmo as zeólitas naturais desta série mais enriquecidos em Si, apresentam relação Si : Al entre 4,0 e 5,2, ficando, nestes casos, com valor próximo ao da mordenita, que apresenta Si : Al variando de 4,0 a 6,2 (COOMBS et al.,1997).

Com base nas observações acima descritas, propõe-se as seguintes seqüências de cristalização:

a) para as amostras provenientes de Araraquara, com as ressalvas acima mencionadas:

Cabazita → Natrolita

b) para as amostras provenientes de Serrana, igualmente com as ressalvas:

(Quartzo →) Mordenita → Heulandita → Estilbita [→ Stellerita] (→ Calcita)

Os resultados encontrados para as amostras provenientes de Serrana mostram-se em perfeita concordância com aqueles obtidos por Pe-Piper (2000) que encontrou a seguinte seqüência na região de Morden, Nova Escócia:

Na-Clinoptilolita → Mordenita → Heulandita/Ca-Clinoptilolita ou Epistilbita →
→Estilbita, Barrerita ou Stellerita.

Apesar das diferentes composições das associações descritas na Tabela 3 (p. 28), não se encontram dados contraditórios, exceto a primeira seqüência de Franco (1952):

(1) Heulandita → Ptilolita (Mordenita)

Pela descrição e das análises químicas apresentadas por FRANCO (1952), fica evidente a seqüência acima descrita, o que constitui informação contraditória com os resultados ora obtidos, visto que a seqüência mordenita → heulandita foi a que mais freqüentemente apresentou-se.

Na única ocasião em que se identificou a mordenita com as características morfológicas descritas por FRANCO (1952), amostra S-15, esta apresentava-se como único material na amígdala. Nas demais ocorrências, a mordenita apresentava-se como material branco ou branco cinzento, de aspecto pulverulento

ou como agregado de cristais com disposição radial. Resta evidente, da ilustração apresentada (FRANCO, 1952, Fig. 15-3, p. 35) que a mordenita encontra-se sobre a heulandita. Por outro lado, das imagens apresentadas no Apêndice, fica claro que a heulandita se encontra sobre a mordenita em todas as amostras citadas (Tabela 14).

A inclusão da Na-clinoptilolita anteriormente à mordenita, seguindo-se a cristalização da Ca-clinoptilolita na seqüência de cristalização, por PE-PIPER (2000), indica a ocorrência de processo de grande complexidade naquela região. Ambas, Na e Ca-clinoptilolita, apresentam relação Si : Al menores do que para a mordenita. Em algumas amostras estudadas pela autora encontra-se a mordenita seguindo a heulandita ou, ainda, a heulandita e a estilbita, a qual afirma que "não foi possível determinar como estas alterações refletem alterações na composição dos fluidos, da temperatura ou de ambos".

Apesar destes entraves, é possível relacionar diretamente os resultados aqui obtidos com a diminuição da relação Si : Al enquanto a cristalização no interior da cavidade vai prosseguindo.

A presença de mordenita indica a participação de processos hidrotermais na formação das amígdalas, enquanto que a presença de minerais cada vez mais empobrecidos em Si parece indicar a concorrência de fluidos meteóricos. Estes minerais, como a estilbita e a stellerita, podem já formarem-se em temperaturas mais baixas, não sendo necessária a concorrência de fluidos hidrotermais.

Contudo, resta estabelecer por que algumas amostras apresentam amígdalas e vesículas lado a lado? Por que amígdalas muito próximas apresentam mineralogia relativamente distinta?

É verdade que amígdalas de um mesmo afloramento apresentam características mineralógicas comuns, mas também é verdade que cada amígdala pode apresentar-se com composição mineral distinta.

Merece mais atenção o caso da pedreira Monopedras que, aparentemente, apresenta amígdalas com características muito distintas. Neste caso, dada a ocorrência de zeólitas com baixa relação Si : Al, parece haver predominância de processos envolvendo fluidos meteóricos, ao menos em parte das amígdalas.

O empobrecimento em Si pode relacionar-se com processos meteóricos visto que pode haver diminuição do fornecimento deste elemento aos fluidos percolantes com o andamento da ação intempérica, que diminui a quantidade de SiO_2 na rocha.

Outro fator que pode ser considerado é a proximidade de rochas ricas em SiO_2 nos afloramentos.

Na pedreira Serrana observam-se xenólitos de arenito no basalto, como pode ser observado na amostra S-08 (ver Apêndice), sendo que o mesmo não se observa na pedreira Monopedras.

A participação de fluidos hidrotermais, no início do processo de cristalização das amígdalas em região de grande proximidade com fonte adicional de SiO_2 proporciona ocasião ao desenvolvimento de quartzo e zeólitas mais ricas em Si, a mordenita. Com a diminuição da temperatura, a ação dos fluidos hidrotermais torna-se menos efetiva, passando a tomar importância a participação de fluidos meteóricos, ocorrendo a cristalização de zeólitas progressivamente mais empobrecidas em Si (menor relação Si : Al).

5. CONCLUSÕES.

Dos resultados obtidos pode-se concluir que há diferenças significativas na mineralogia das amígdalas do basalto na região estudada.

A identificação dos minerais presentes e da seqüência provável de cristalização, principalmente na pedreira Serrana, permite que se façam especulações acerca dos processos envolvidos na gênese das amígdalas.

Enquanto na pedreira Monopedras, em Araraquara, parece predominar a ação de fluidos meteóricos, na pedreira Serrana, em Serrana, parece haver a concorrência de dois processos distintos: no início a predominância de fluidos hidrotermais, seguindo-se uma etapa com predominância de fluidos meteóricos.

A ausência de sulfetos e metais nativos indica que o processo hidrotermal não ocorreu ao longo de muito tempo, ou ao menos que não ocorreu de forma intensa, em elevadas temperaturas.

Entretanto não foi possível esclarecer a ocorrência de vesículas tão próximas de amígdalas totalmente preenchidas, às vezes na mesma amostra, há poucos centímetros ou milímetros de distância.

A seqüência provável de cristalização das amígdalas no afloramento de Serrana é:

(Quartzo →) Mordenita → Heulandita → Estilbita [→ Stellerita] (→ Calcita),

mostrando-se em concordância com resultados descritos na literatura (PE-PIPER, 2000).

Estas observações indicam claramente que o processo de formação das amígdalas nas regiões estudadas é muito diferente do descrito por WALKER (1960), que estabelece uma seqüência com base nas condições de pressão e temperatura, ou seja com a profundidade em que se encontrava a rocha no momento da cristalização das zeólitas.

Em síntese, pode-se concluir que a seqüência de cristalização das amígdalas na região estudada segue padrões bem definidos, no sentido da

diminuição da relação Si : Al na medida em que vai ocorrendo a cristalização das zeólitas.

Resta esclarecer a discrepância em relação à ocorrência descrita por FRANCO (1952) da heulandita precedendo a mordenita.

Torna-se evidente a necessidade de realização de novas investigações, seja com as amostras aqui descritas, em especial as provenientes de Serrana, seja com novos materiais a serem coletados, em especial na região de Araraquara e em outras regiões em que venham a ser localizados afloramentos deste tipo.

As análises químicas, não efetuadas no decorrer deste trabalho, podem trazer alguma luz, principalmente no que se refere à identificação das zeólitas da série heulandita-clinoptilolita. O mesmo valendo para análises termogravimétricas (DE'GENNARO e COLELLA, 1989; DREBUSHCHAK, 1990), estudos espectrométricos (HLAVAY, 1985; PECHAR, 1985; PECHAR, GREGORA e RYKL, 1981).

Talvez um olhar mais atento a cada uma das amostras estudadas possa revelar alguma informação importante.

Análises estruturais detalhadas, talvez com utilização do método de Rietveld (McCUSKER, BAERLOCHER e NAWAS, 1985, NERY et al., 2000), bem como observações ao microscópio eletrônico (GHOBARKAR, SCHÄF e GUTH, 1999b), podem revelar informações quanto às condições de formação de cada uma das fases minerais presentes. Resta saber se o material disponível presta-se a este tipo de análise.

Enfim, muito poderia ter sido feito, muito há que se fazer...

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ADNADJEVIĆ, B.; VUKIĆEVIĆ, J.; FILIPOVIĆ-ROJKA, Z.; MARKOVIĆ, V. The influence of NaX zeolite particle size on cristallinity measured by the XRD method. **Zeolites,** Woburn, v. 10, n. 7, p. 699-702, 1990.

ALMEIDA, F. F. M.; CARNEIRO, C. R.; MIZUSAKI, A. M. P. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com as das áreas emersas adjacentes. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 125-138, set. 1996.

ARTIOLI, G. The crystal structure of garronite. **American Mineralogist,** Washington, v. 77, n. 1-2, p. 189-196, 1992.

ARTIOLI, G.; GALLI, E. Gonnardite: re-examination of holotype material and discreditation of tetranatrolite. **American Mineralogist,** Washington, v. 84, n. 9, p. 1445-1450, 1999.

BAKER, C. L. The lava field of the Paraná basin, South America. **Journal of Geology,** Chicago, v. XXXI, n. 1, p. 66-79, 1923.

BANFIELD, J. F.; BARKER, W. W. Low-temperature alteration in tuffs from Yucca mountain, Nevada. **Clays and Clay Minerals,** Boulder, v. 46, n. 1, p. 27-37, 1998.

BARCHA, S. F.; ARID, F. M. Origem das cachoeiras da bacia do alto Paraná. **Revista Brasileira de Geociências,** São Paulo, v. 5, n. 2, p. 120-135, jun. 1975.

BARRER, R. M. Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites. **Journal of the Chemical Society**, Cambridge, p. 2342-2350, sept. 1950.

BARRER, R. M. Preparation of some crystalline hydrogen zeolites. **Nature,** London, v. 164, n. 4159, p. 112-113, 1949.

BÉGIN, N. J.; GHENT, E. D.; BEIERSDORFER, R. E. Low-temperature metamorphism of the Crowsnest Volcanic Suite, Southwestern Alberta. **Canadian Mineralogist,** Nepean, v. 33, pt. 5, p. 973-983, 1995.

BENNETT, J. M.; GARD, J. A. Non-identity of the zeolites erionite and offretite. **Nature,** v. 214, n. 5092, p. 1005-1006, 1967.

BOGGS, R. C.; HOWARD, D. G.; SMITH, J. V.; KLEIN, G. L. Tschernichite, a new zeolite from Goble, Columbia County, Oregon. **American Mineralogist,** Washington, v. 78, n. 7-8, p. 822-826, 1993.

BOLES, J. R.; COOMBS, D. S. Zeolite facies alteration of sandstones in the southland syncline, New Zealand. **American Journal of Science,** New Haven, v. 277, n. 8, p. 982-1012, 1977.

BORGES, F. S. **Elementos de cristalografia.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980. 624p.

BRAGG, W. L. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 17, p. 43-57, 1913 apud WORMALD, J. **Métodos de difracción**. Tradução J. G. FLORES, Barcelona: Editorial Reverté, 1979. 113 p.

BRANCO, P. M. **Dicionário de Mineralogia.** 3. ed. Porto Alegre. SAGRA, 1987. 362 p.

BRECK, D. W. Synthetic zeolites: properties and applications. In:_____ LEFOND, S. J. (Ed.). **Industrial mineral and rocks.** 4. ed. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1975. p. 1243-1257, 1270-1271.

CAMARGO, R. **Contribuição ao estudo da mineralogia de amígdalas em derrames do basalto da Formação Serra Geral: Zeólitas da Pedreira Serrana – S.P.** 1995. 27 p. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

CARR, P. F.; PEMBERTON, J. W.; NUNAM, E. Low-grade metamorphism of mafic lavas, Upper Permian Broughton Formation, Sydney Basin. **Australian Journal of Earth Sciences,** Carlton, v. 46, n. 9, p. 839-849, 1999.

CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Equilibrium modeling of clinoptilolite-analcime equilibria at Yucca mountain, Nevada, USA. **Clays and Clay Minerals,** Boulder, v. 45, n. 2, p. 226-239, 1997.

CHO, M. Zeolite to prehnite-pumpellyite facies metamorphism in the Toa Baja Drill Hole, Puerto Rico. **Geophysical Research Letters,** Washington, v. 18, n. 3, p. 525-528, 1991.

COCHEMÉ, J. J.; AGUIRRE, L.; BEVINS, R. E.; ROBINSON, D.; MÜNCH, P. Zeolitization processes in basic lavas of the Báucarit Formation, northwestern Mexico. **Revista Geológica de Chile,** Santiago, v. 21, n. 2, p. 217-231, 1994.

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.; TILLMANNS, E.; VEZZALINI, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcomitee on zeolites of the international mineralogical association, comission on new minerals and minerals names. **Canadian Mineralogist,** Nepean, v. 35, part 6, p. 1571-1606, 1997.

COOMBS, D. S.; ELLIS, A. J.; FYFE, W. S.; TAYLOR, A. M. The zeolite facies, with comments on the interpretation of hidrothermal syntheses. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** Oxford, v. 17, n. 1-2, p. 53-107, 1959.

CRUCIANI, G.; ARTIOLI, G.; GUALTIERI, A.; STÅHL, K.; HANSON, J. C. Dehydation dynamics of stilbite using synchrotron X-ray powder diffraction. **American Mineralogist,** Washington, v. 82, n. 7-8, p. 729-739, 1997.

CURVELO, W. S. Sobre um diabásio amigdaloide de Guareí, São Paulo. **Mineração e Metalurgia,** v. X, n. 60, p. 263-266, 1946.

DE'GENARO, M.; CAPPELLETTI, P; LANGELLA, A.; PERROTTA, A.; SCARPATI, C. Genesis of zeolites in the Napolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence. **Contibutions to Mineralogy and Petrology,** New York, v. 139, n. 1, p. 17-35, 2000.

DE'GENNARO, M.; COLELLA, C. The critical role of temperature in the natural zeolitization of volcanic glass. **Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Monatshefte,** Stuttgart, n. 8, p. 355-362, 1991.

DE'GENNARO, M.; COLELLA, C. Use of thermal analysis for the evaluation of zeolite content in mixtures of hydrated phases. **Thermochimica Acta,** Amsterdam, v. 154, n. 2, p. 345-353, 1989.

DE'GENNARO, M.; COLELLA, C.; PANSINI, M. Hydrothermal convertion of trachytic glass into zeolite. 2. Reactions with high-salinity waters. **Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Monatshefte,** Stuttgart, n. 3, p. 97-110, 1993.

DE'GENNARO, M.; LANGELLA, A. Italian zeolitized rocks of technological interest. **Mineralium Deposita,** New York, v. 31, n. 6, p. 452-472, 1996.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. Analcite. In:_____. **Rock-forming minerals.** New York: John Wiley & Sons, 1963a. v. 4,. p. 338-350.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. Zeolite Group. In:_____. **Rock-forming minerals.** New York: John Wiley & Sons, 1963b. v. 4, p. 351-428.

DEMÉNY, A.; HARANGI, S.; FÓRIZS, I.; NAGY, G. Primary and secondary features of analcimes formed in carbonate-zeolite ocelli of alkaline basalts (Mecsek Mts., Hungary): textures, chemical and oxygen isotope compositions. **Geochemical Journal,** Tokyo, v. 31, n. 1, p. 37-47, 1997.

DJUROVA, E.; STEFANOVA, I.; GRADEV, G. Geological, mineralogical and ion exchange characteristics of zeolite rocks from Bulgaria. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles,** Budapest, v. 130, n. 2, p. 425-432, 1989.

DREBUSHCHAK, V. A. Thermogravimetric investigation of the phase transition in the zeolite heulandite at dehydration. **Thermochimica Acta,** Amsterdam, v. 159, p. 377-381, 1990.

DYER, A.; WHITE, K. J. Cation diffusion in the natural zeolite clinoptilolite. **Thermochimica Acta,** Amsterdam, v. 341, n. sp., 341-348, 1999.

DYER, A.; WILSON, O. M.; ENAMY, H.; WILLIAMS, C. D. Stellerite from Todhead Point, Grampian Region, Scotland. **Mineralogical Magazine,** London, v. 57, n. 388, p. 540-542, 1993.

ECHEVARRÍA, M. S.; DÉNIZ, R. T.; CASTELLANOS, E. M.; SHERBAKOV, G. A.; MOYA, J. J. R. Uses of natural zeolite in the removal of Pb^{2+} from conteminated water. **Eclética Química,** São Paulo, v. 22, p 15-22, 1997.

ERCIT, T. S.; VELTHIZEN, J. V. Gaultite, a new zeolite-like mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec, and its crystal structure. **Canadian Mineralogist,** Nepean, v. 32, part 4, p. 855-863, 1994.

FILIPPIDIS, A.; GODELITSAS, A.; CHARISTOS, D.; TSIPIS, C. Natrolite/thomsonite intergrowths from basaltic rocks of Deccan Traps (Western India). **Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Monatshefte,** Stuttgart, n. 4, p. 161-170, 1996.

FLANIGEN, E. M. Molecular sieve zeolite technology – the first twenty-five years. **Pure and Applied Chemistry,** Oxford, v. 52, n. 9, p. 2191-2211, 1980.

FRANCO, R. R. Zeólitas dos basaltos do Brasil meridional (Gênese e paragênese). **Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo,** São Paulo, v. 150, Mineralogia n. 10, 1952, 69 p.

GALLI, E.; PASSAGLIA, E.; PONGILUPPI, D.; RINALDI, R. Mazzite, a new mineral, the natural counterpart of the synthetic zeolite Ω. **Contributions to Mineralogy and Petrology,** New York, v. 45, n. 2, p. 99-105, 1974.

GALLI, E.; QUARTIERI, S.; VEZZALINI, G.; ALBERTI, A.; FRANZINI, M. Terranovaite from Antarctica: a new “pentasil” zeolite. **American Mineralogist,** Washington, v. 82, n. 3-4, p. 423-429, 1997a.

GALLI, E.; VEZZALINI, G.; QUARTIERI, S.; ALBERTI, A.; FRANZINI, M. Mutinaite, a new zeolite from Antarctica: the natural counterpart of ZSM-5. **Zeolites,** New York, v. 19, n. 5-6, p. 318-322, 1997b.

GHIARA, M. R.; FRANCO, E.; PETTI, C.; STANZIONE, D.; VALENTINO, G. M. Hydrothermal interaction between basaltic glass, deionized water and seawater. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 104, n. 1-4, p. 125-138, 1993.

GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. Zeolites – from kitchen to space. **Progress in Solid State Chemistry,** Oxford, v. 27, n. 2-4, p. 29-73, 1999a.

GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; GUTH, U. The morphology of hydrothermally synthesized stilbite type zeolites. **Journal of Solid State Chemistry,** San Diego, v. 142, n. 2, p. 451-454, 1999b.

GIRARD, M.; AGUIRRE, L. Zonation métamorphique dans les dépôts d'arc d'âge Crétacé inférieur de l'île de Rebun (Japon). **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II Fascicule A-Sciences de la Terre et des Planetes,** Montrouge, v. 321, n. 6, p. 481-487, 1995.

HANNINGTON, M. D.; HERZIG, P. M.; ALT, J. C. The distribution of gold in sub-floor stockwork mineralization from DSDP hole 504B and the Agrokipia B deposit, Cyprus. **Canadian Journal of Earth Sciences,** Ottawa, v. 29, n. 11, p. 1409-1417, 1990.

HERNANDEZ, J. E. G.; PINO, J. S. N.; MARTIN, M. M. G.; REGUERA, F. H.; LOSADA, J. A. R. Zeolites in pyroclastic deposit in southeastern Tenerife (Canary Islands). **Clays and Clay Minerals,** Boulder, v. 41, n. 5, p. 521-526, 1993.

HLAVAY, J.; VASSÁNYI, I.; INCZÉDY, J. Quantitative determination of the mordenite content of natural zeolite rocks by infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** Oxford, v. 41, n. 12, p. 1457-1458, 1985.

HOWARD, D. G.; TSCHERNICH, R. W.; SMITH, J, V.; KLEIN, G. L. Boggsite, a new high-silica zeolite from Goble, Columbia County, Oregon. **American Mineralogist,** Washington, v. 75, n. 9-10, p. 1200-1204, 1990.

JEANS, C. V.; FALLICK, A. E.; FISHER, M. J.; MERRIMAN, R. J.; CORFIELD, R. M.; MANIGHETTI, B. Clay- and zeolite-bearing Triassic sediments at Kaka Point, New Zealand: evidence of microbially influenced mineral formation from earliest diagenesis into the lowest grade of metamorphism. **Clay Minerals,** London, v. 32, n. 3, p. 373-423, 1997.

JENKINS, R. B.; OFFLER, R. Metamorphism and deformation of an Early Permian extensional basin sequence: the Manning Group, suthern New England Orogen. **Australian Journal of Earth Sciences,** Carlton, v. 43, n. 4, p. 423-436, 1996.

JOLLY, W. T. Zeolite and prehnite-pumpellyite facies in south central Puerto Rico. **Contributions to Mineralogy and Petrology,** New York, v. 27, n. 3, p. 204-224, 1970.

JOSHI, M. S.; BHOSKAR, B. T. Luminescence studies on zeolite crystals. **Crystal Research and Technology,** Berlin, v. 18, n. 2, p. 213-218, 1983.

JOVÉ, C.; HACKER, B. R. Experimental investigation of laumontite → wairakite + H_2O: a model diagenetic reation. **American Mineralogist,** Washington, v. 82, n. 7-8, p. 781-789, 1997.

KISCH, H. J. Zeolite facies and regional rank of bituminous coals. **Geological Magazine,** New York, v. 103, n. 5, p. 414-422, 1966.

KITSOPOULOS, K. P. The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos Islands, Greece. **Clays and Clay Minerals,** Boulder, v. 45, n. 5, p. 632-648, 1997.

KITSOPOULOS, K. P.; DUNHAM, A. C. Heulandite and mordenite-rich tuffs from Greece: a potential source for pozzolanic materials. **Mineralium Deposita,** New York, v. 31, n. 6, p. 576-583, 1996.

KOSANOVIĆ, C.; SUBOTIĆ, B.; ČIŽMEK, A. Thermal analysis of cation-exchanged zeolites before and after their amorphisation by ball milling. **Thermochimica Acta,** Amsterdam, v. 276, p. 91-103, apr. 1996.

KUPERMAN, A.; NADIMI, S.; OLIVER, S.; OZIN, G. A.; GARCES, J. M.; OLKEN, M. M. Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves. **Nature,** London, v. 365, n. 6443, p. 239-242, 1993.

LEINZ, V. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. **Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo,** (CIII), Geologia n. 5, 1949, 61 p.

LEINZ, V.; BARTORELLI, A.; ISOTTA, C. A. L. Contribuição ao estudo do magmatismo basáltico mesozóico da Bacia do Paraná. **Anais da Academia Brasileira de Ciências,** v. 40 (Suplemento) Simpósio sobre o Manto Superior, p. 167-181, 1968 apud PETRI, S.; FÚLFARO, V. J. **Geologia do Brasil.** São Paulo: EDUSP, 1983. 631 p.

LIOU, J. G. Zeolite facies metamorphism of basaltic rocks from the East Taiwan Ophiolite. **American Mineralogist,** Washington, v. 64, n. 1-2, p. 1-14, 1979.

LIVINGSTONE, A. Low-temperature, hidrothermal garnet associated with zeolites, from basalt lavas near Beith, Ayrshire. **Mineralogical Magazine,** London, v. 53, n. 369, pt. 1, p. 125-129, 1989.

MAPA de jazidas e ocorrências minerais do Estado de São Paulo. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia/IPT, 1981. v. 1. 349 p.

McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C.; NAWAS, R. Rietveld refinement of the crystal structure of the new zeolite mineral gobbinsite. **Zeitschrift für Kristallographie,** Munich, v. 171, n. 3-4, 281-289, 1985.

MEIER, W. M. Zeolites and zeolit-like materials. **Pure and Applied Chemistry,** Oxford, v. 58, n. 10, p. 1323-1328, 1986.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. Atlas of zeolite structure types, fourth revised edition. **Zeolites,** Woburn, v. 17, n. 1-2, p. 1-229, 1996.

MICROCAL Origin, version 5.0: programa para conversão de dados numéricos para o formato de gráficos. [S.I.]:Microcal Software, Inc., 1997.

MUMPTON, F. A. Commercial utilization of natural zeolites. In:_____ LEFOND, S. J. (Ed.). **Industrial mineral and rocks.** 4. ed. New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1975. p. 1262-1270, 1273.

MURPHY, J. M.; BAKKE, A. Low-temperature thermal history of the Gilmore Dome area, Fairbanks Mining District, Alaska. **Canadian Journal of Earth Sciences,** v. 30, n. 2, p. 764-768, 1993.

NERY, J. G.; GIOTTO, M. V.; MASCARENHAS, Y. P.; CARDOSO, D.; ZOTIN, F. M. Z.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Rietveld refinement and solid state NMR study of Nd-, Sm-, Gd-, and Dy-containing Y zeolites. **Microporous and Mesopouros Materials,** Amsterdam, v. 41, n. 1-3, p. 281-293, 2000.

NEUHOFF, P. S.; FRIDRIKSSON, T.; ARNÓRSSON, S.; BIRD, D. K. Porosity evolution and mineral paragenesis during low-grade metamorphism of basaltic lavas at Teigarhorn, Eartern Iceland. **American Journal of Science,** New Haven, v. 299, n. 6, p. 467-501, 1999.

NEUHOFF, P. S.; WATT, W. S.; BIRD, D. K.; PEDERSEN, A. K. Timing and structural relations of regional zeolite zones in basalts of the East Greenland continental margin. **Geology,** Boulder, v. 25, n. 9, p. 803-806, 1997.

OGIHARA, S. Diagenetic transformation of clinoptilolite to analcime in silicic tuffs of Hokkaido, Japan. **Mineralium Deposita,** New York, v. 31, n. 6, p. 548-553, 1996.

OTÁLORA, G. Zeolites and related minerals in cretaceous rocks of east-central Puerto Rico. **American Journal of Science,** New Haven, v. 262, n. 6, p. 726-734, 1964.

PABLO-GALÁN, L.; CHÁVEZ-GARCÍA, M. L. Diagenesis of Oligocene vitric tuffs to zeolites, mexican volcanic belt. **Clays and Clay Minerals,** Boulder, v. 44, n. 3, p. 324-338, 1996.

PALMA, C. **Contribuição ao estudo da mineralogia de amígdalas em derrames de basalto da Formação Serra Geral.** 1993. 26 p. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

PASSAGLIA, E.; PONGILUPPI, D. Barrerite, a new natural zeolite. **Mineralogical Magazine,** London, v. 40, n. 310, p. 208, 1975.

PASSAGLIA, E.; TAGLIAVINI, A.; GUTONI, R. Offretite and other zeolites from Fittà (Verona, Italy). **Neues Jahrbuch fur Mineralogie-Monatshefte**, Stuttgart, n. 9, p. 418-428, sept. 1996.

PEACOR, D. R.; DUNN, P. J.; SIMMONS, W. B.; TILLMANNS, E.; FISCHER, R. X. Willhendersonite, a new zeolite isostructural with chabazite. **American Mineralogist,** Washington, v. 69, n. 1-2, p. 186-189, 1984.

PECHAR, F. Infrared-spectra of the natural zeolite heulandite. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications,** Prague 6, v. 50, n. 10, p. 2134-2138, 1985.

PECHAR, F.; GREGORA, I.; RYKL, D. Laser Raman polarization spectra of natural zeolite-natrolite. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications,** Prague 6, v. 46, n. 12, p. 3043-3048, 1981.

PE-PIPER, G. Mode of occurrence, chemical variation and genesis of mordenite and associated zeolites from the Morden area, Nova Scotia, Canada. **Canadian Mineralogist,** Nepean, v. 38, n. 5, p. 1215-1232, 2000.

PETRI, S.; FÚLFARO, V. J. **Geologia do Brasil.** São Paulo: EDUSP, 1983. 631 p.

PLUTH, J. J.; SMITH, J. V. Crystal structure of boggsite, a new high-silica zeolite with the first three-dimensional channel system bounded by both 12- and 10-rings. **American Mineralogist,** Washington, v. 75, n. 5-6, p. 501-507, 1990.

POWDER diffraction file: release 1999. Data sets 1-49 plus 70-86 PDF. Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 1999. 1 CD-ROM.

QUINTAS, M. C. L.; MANTOVANI, M. S. M.; ZALÁN, P. V. Contribuição ao estudo da evolução mecânica da bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências,** São Paulo, v. 29, n. 2, p. 217-226, jun. 1999.

RENZO, F.; GABELICA, Z. Barrerite and other zeolites from Kuiu and Kupreanof islands, Alaska. **Canadian Mineralogist,** Nepean, v. 35, pt. 3, p. 691-698, 1997.

ROBERT, C.; GOFFÉ, B. Zeolitization of basalts in subaqueous fresh-water settings: field observations and experimental-study. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** Oxford, v. 57, n. 15, p. 3597-3612, 1993.

ROBERT, C.; GOFFÉ, B.; SALIOT, P. Zeolitization of a basaltic flow in a continental environment: an example of mass transfer under thermal control. **Bulletin de Mineralogie,** Paris, v. 111, n. 2, p. 207-223, 1988.

ROBINSON, P. T. Zeolitic diagenesis of Mio-Pliocene rocks of the Silver Peak Range, Esmeralda County, Nevada. **Journal of Sedimentary Petrology,** Tulsa, v. 36, n. 4, p. 1007-1015, 1966.

ROUSE, R. C.; PEACOR, D. R. Maricopaite, an unusual lead calcium zeolite with an interrupted mordenite-like framework and intrachannel Pb_4 tetrahedral clusters. **American Mineralogist,** Washington, v. 79, n. 1-2, p. 175-184, 1994.

ROUSE, R. C.; DUNN, P. J.; GRICE, J. D.; SCHILENKER, J. L.; HIGGINS, J. B. Montesommaite, $(K,Na)_9Al_9Si_{23}O_{64}.10H_2O$, a new zeolite related to merlinoite and the gismondine group. **American Mineralogist,** Washington, v. 75, n. 11-12, p. 1415-1420, 1990.

ROZATTO, R. C. R. **Mineralogia de amígdalas em derrames de basalto da Formação Serra Geral.** 1992. 25 p. Monografia (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SARTORI, P. L.; MACIEL FILHO, C.; MENEGOTTO, E. Contribuição ao estudo das rochas vulcânicas da bacia do Paraná na região de Santa Maria, RS. **Revista Brasileira de Geociências,** São Paulo, v. 5, n. 3, p. 141-159, sept. 1975.

SAZONOVA, Z. A. On the basalts of the Cheskaia bay. **Travaux de l´Institute Petrographique Loewinson-Lessing de l´Academie des Sciences de l´URSS.** L. 12, p. 152, 1938 apud CURVELO, W. S. Sobre um diabásio amigdaloide de Guareí, São Paulo. **Mineração e Metalurgia,** v. X, n. 60, p. 263-266, 1946.

SCHIFFMAN, P.; STAUDIGEL, H. Hydrothermal alteration of a seamount complex on La Palma Canary Islands: implications for metamorphism in accreted terranes. **Geology,** Boulder, v. 22, n. 2, p. 151-154, 1994.

SCHMIDT, D.; SCHMIDT, S. T.; MULLIS, J.; MÄHLMANN, R. F.; FREY, M. Very low grade metamorphism of the Taveyanne formation of western Switzerland. **Contributions to Mineralogy an Petrology,** New York, v. 129, n. 4, p. 385-403, 1997.

SEAGER, A. F. Zeolites and other minerals from Dean quarry, the Lizard, Cornwall. **Mineralogical Magazine,** London, v. 37, n. 285, p. 147-148, 1969.

SMITH, W. C. "'Quest' Expedition Report". Published by the British Museum, p. 100 (Chapter on Gough Island). 1930 apud CURVELO, W. S. Sobre um diabásio amigdaloide de Guareí, São Paulo. **Mineração e Metalurgia,** v. X, n. 60, p. 263-266, 1946.

SMYTH, J. R. Zeolite stability constrains on radioactive waste isolation in zeolite-bearing volcanic rocks. **Journal of Geology,** Chicago, v. 90, n. 2, p. 195-201, 1982.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Comparison between the tectonic evolution of the intracratonic and marginal basins in south Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências,** v. 48 (Suplemento), p. 313-324, 1976 apud PETRI, S.; FÚLFARO, V. J. **Geologia do Brasil.** São Paulo: EDUSP, 1983. 631 p.

STÅHL, K.; THOMSASSON, R. The dehydation and rehydration processes in the natural zeolite mesolite studied by conventional and synchrotron X-ray powder diffraction. **Zeolites,** Woburn, v. 14, n. 1, p. 12-17, 1994.

STEINER, A. Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral **American Mineralogist,** Washington, v. 40, n. 7-8, p. 777-777, 1955.

STEPHENSON, D. J.; FAIRCHILD, C. I.; BUCHAN, R. M.; DAKINS, M. E. A fiber characterrization of the natural zeolite mordenite: a potential inhalation health hazard. **Aerosol Science and Technology.** New York, v. 30, n. 5, p. 467-476, 1999.

SUDO, T.; MATSUOKA, M. Artificial crystallization of volcanic glass to sodalite and a zeolite structure. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** Oxford, v. 17, n. 1-2, p. 1-5, 1959.

TEERTSTRA, D. K.; DYER, A. The informal discreditation of “doranite” as the magnesium analog of analcime. **Zeolites,** Woburn, v. 14, n. 6, p. 411-413, 1994.

VITALI, F.; BLANC, G.; LARQUÉ, P. Zeolite distribution in volcanoclastic deep-sea sediments from the Tonga, Trench Margin (SW Pacific). **Clays and Clay Minerals,** Boulder, v. 43, n. 1, p. 92-104, 1995.

WALKER, G. P. L. Zeolites zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of eastern Iceland. **Journal of Geology,** Chicago, v. 68, n. 5, p. 515-528, 1960.

WOOD, D. A.; GIBSON, I. L.; THOMPSON, R. N. Elementary mobility during zeolite facies metamorphism of the tertiary basalts of Eastern Iceland. **Contributions to Mineralogy and Petrology,** New York, v. 55, n. 3, p. 241-254, 1976.

WORMALD, J. **Métodos de difracción.** Tradução J. G. FLORES, Barcelona: Editorial Reverté, 1979. 113 p.

ZHDANOV, S. P.; KHVOSHCHEV, S. S.; FEOKTISTOVA, N. N. **Synthetic Zeolites.** Tradução N. F. Standen. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1990. v. 1, 296 p.

APÊNDICE

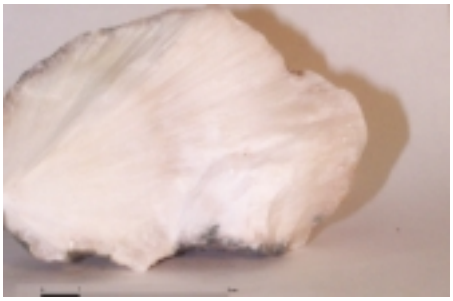
As imagens e os difratogramas de raios X aqui apresentados são todos originais e referem-se ao material estudado para a elaboração desta tese.

As amostras retratadas foram coletadas pelo autor, por seu orientador ou, ainda, doadas ou cedidas em empréstimo pelo Sr. Amarildo e encontram-se sistematicamente apresentadas conforme o local de ocorrência, sendo que as amostras numeradas como A-XX foram coletadas em Araraquara – SP, enquanto que aquelas numeradas como S-XX foram coletadas em Serrana – SP.

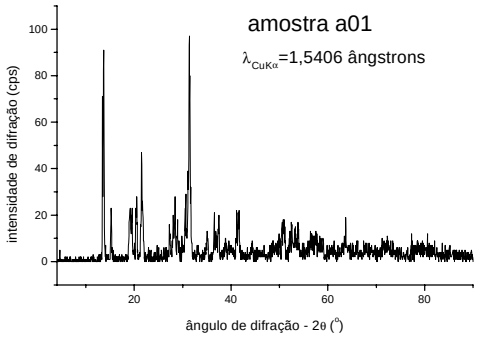
Informações adicionais podem ser encontradas no corpo principal da Tese.

ARARAQUARA - SP

Amostra A-01. (Monopedras)
Dimensões: ~ 12cm X 7cm X 7cm.
Descrição: Resquícios de basalto envolvendo uma massa compacta de cristais prismáticos com distribuição radial partindo de dois pontos próximos ao contato com o basalto e distantes cerca de 2 cm um do outro. Os cristais são brancos, com brilho vítreo e constituem, aparentemente, uma única fase cristalina (A-01).
A-01 – Natrolita



Fotografia 1: Amostra A-01.



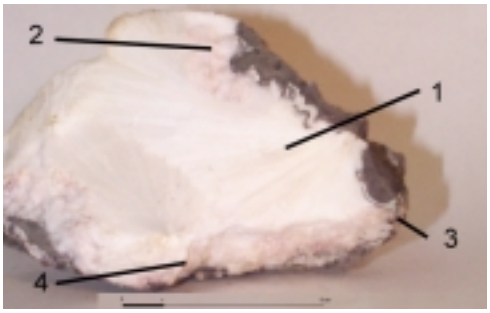
Difratograma 1: Fração A-01 - natrolita.

Amostra A-02. (Monopedras)

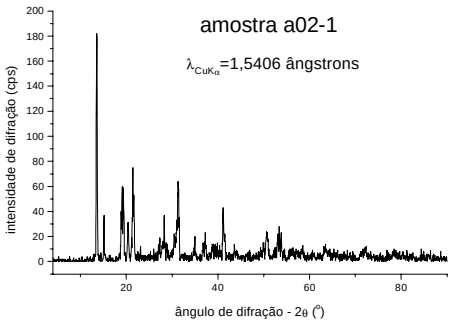
Dimensões: ~ 14cm X 7cm X 6cm.

Descrição: Basalto vesicular envolvendo: **1**. uma massa compacta de cristais prismáticos (A-02-1), com disposição radial partindo de diversos pontos da amostra, sendo ao menos três claramente visíveis, apresentam coloração branca e brilho vítreo. Em algumas posições próximas ao basalto há presença de material de morfologia indistinta (não analisado), **2**. material em forma de agregado, maciço, de coloração rósea clara (A-02-2), **3**. material incolor, brilho vítreo, localizado próximo a uma das extremidades da amostra, junto ao basalto, tratando-se, aparentemente, de monocristal (A-02-3) e **4**. material semelhante ao quartzo, apresentando cristais com cerca de 0,5 mm, localizados próximos ao material da camada 3 (A-20-4).

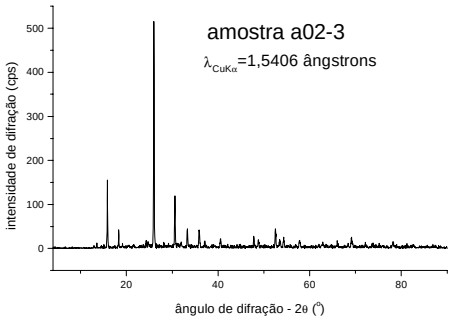
A-02-1– Natrolita; A-02-2 Wairakita; A-02-3 –Analcima e A-02-4 – Wairakita



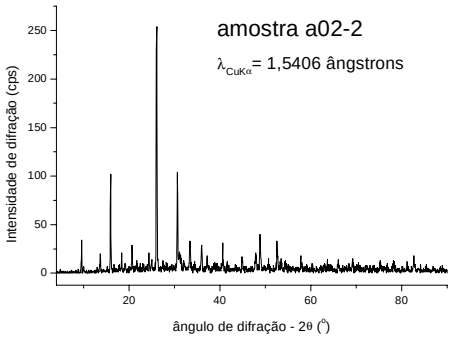
Fotografia 2: Amostra A-02.



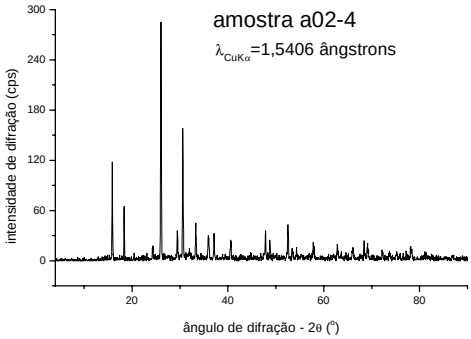
Difratograma 2: Fração A-02-1 - natrolita.



Difratograma 4: Fração A-02-3 - analcima.



Difratograma 3: Fração A-02-2 - wairakita.



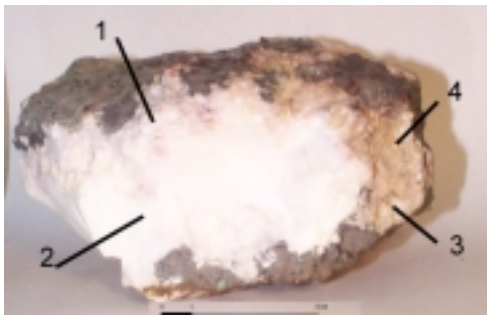
Difratograma 5: Fração A-02-4 - wairakita.

Amostra A-03. (Monopedras)

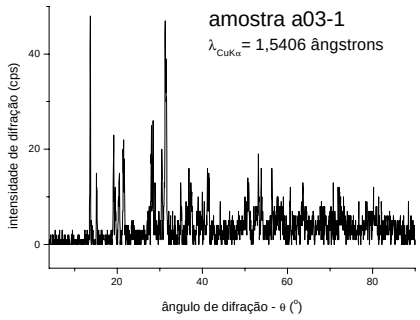
Dimensões: ~ 15cm X 14cm X 8cm.

Descrição: Resquícios de basalto vesicular envolvendo parte (~30%) de um agregado compacto de cristais. Próximos ao basalto encontram-se: **1**. cristais de coloração variada (azul turquesa, róseo, âmbar), maciço, compacto, com espessura da camada de cerca de 1,5 cm (A-03-1), **2**. cristais prismáticos, dimensões aproximadas de 5 mm X 0,5 mm X 0,5 mm, de coloração âmbar a branca, localizados em algumas partes da amostra (A-03-2) e **3**. cristais iguais, com cerca de 2 mm, brilho vítreo, localizados em algumas partes da amostra (A-03-3). Acima destes cristais encontra-se: **4**. Massa compacta de cristais de coloração branca, de morfologia colunar e disposição radial, ao menos seis pontos de irradiação são observáveis (A-03-4).

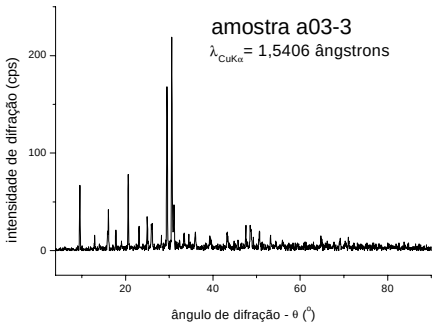
A-03-1 – Natrolita; A-03-2 – Natrolita; A-03-3 – Cabazita e A-03-4 – Natrolita



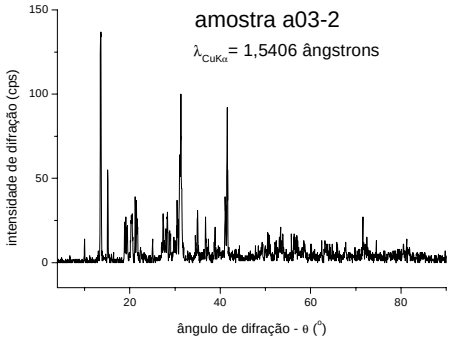
Fotografia 3: Amostra A-03.



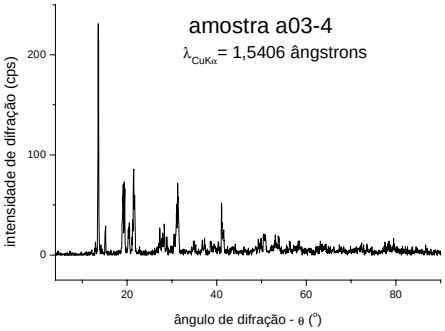
Difratograma 6: Fração A-03-1 - natrolita.



Difratograma 8: Figura A-03-3 - cabazita.



Difratograma 7: Fração A-03-2 - natrolita.



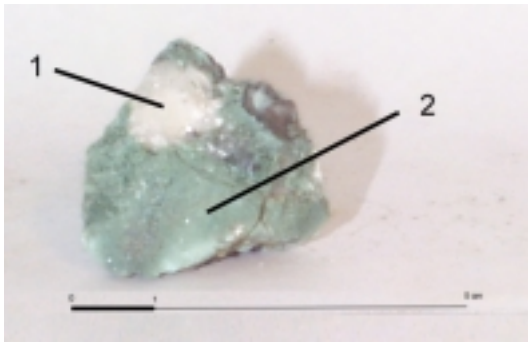
Difratograma 9: Fração A-03-4 - natrolita.

Amostra A-04. (Monopedras)

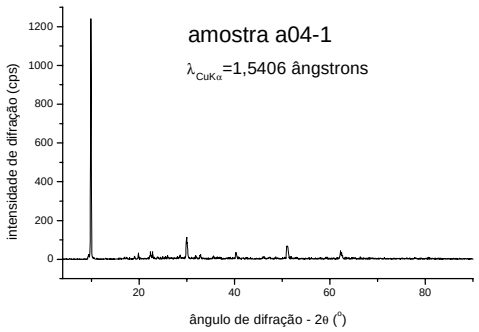
Dimensões: ~ 3 cm X 3 cm X 2 cm.

Descrição: Resquícios de basalto escuro associado a **1.** cristais incolores, brilho vítreo e que apresentam clivagem (A-04-1). e que constituem cerca de 20% da amostra. Cerca de 80% da amostra é constituída por **2.** material vítreo, compacto, esverdeado (A-04-2).

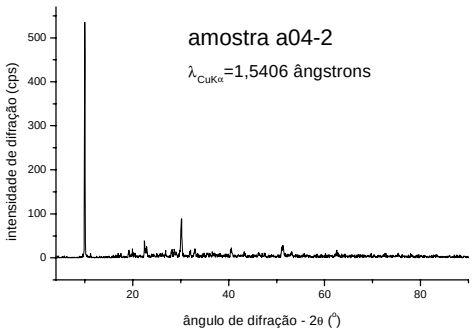
A-04-1 – Heulandita e A-04-2 – Heulandita



Fotografia 4: Amostra A-04.



Difratograma 10: Fração A-04-1 - heulandita.



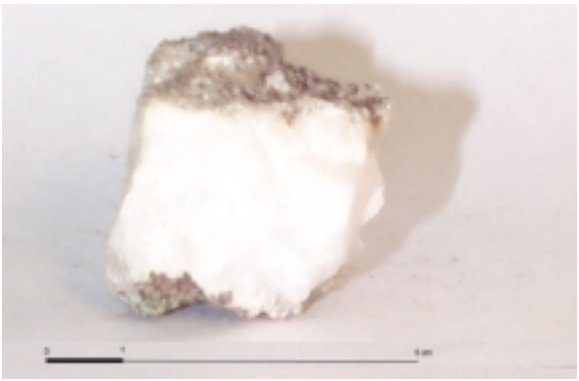
Difratograma 11: Fração A-04-2 - heulandita.

Amostra A-05. (Monopedras)

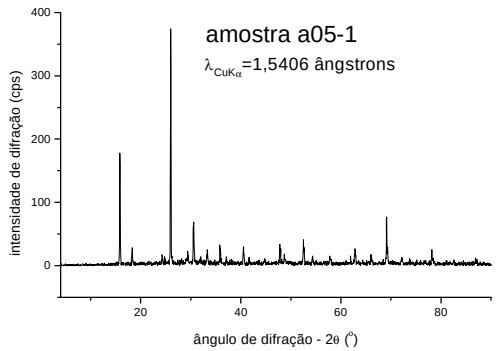
Dimensões: ~ 4cm X 3,5cm X 3,5cm.

Descrição: Fragmento de uma amígdala recoberta por resquícios de basalto e, aparentemente, totalmente preenchida por uma única fase cristalina, com brilho vítreo, incolor, semelhante ao quartzo (A-05-1).

A-05-1 – Analcima



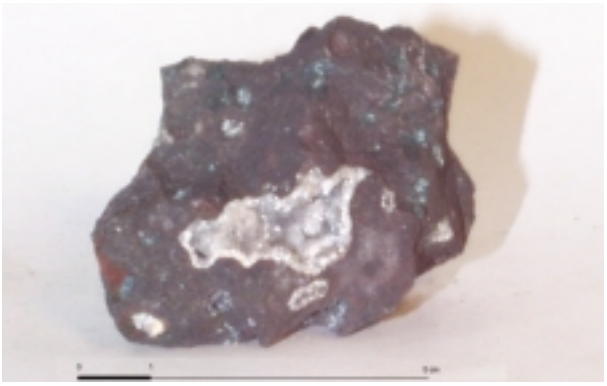
Fotografia 5: Amostra A-05.



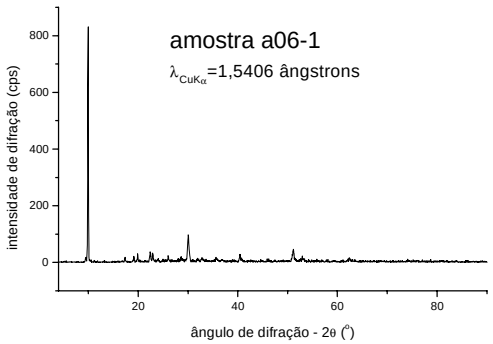
Difratograma 12: Fração A-05-1 - analcima.

Amostra A-06. (Monopedras)
Dimensões: ~ 7cm X 5cm X 4cm.
Descrição: Basalto vesicular apresentando três cavidades recobertas por material cristalino e uma amígdala de aproximadamente 3cm X 1cm recoberta pelo mesmo material formado por agregado de pequenos cristais, menores do que 1 mm, incolores e de brilho vítreo (A-06-1).

A-06-1 –Heulandita



Fotografia 6: Amostra A-06.



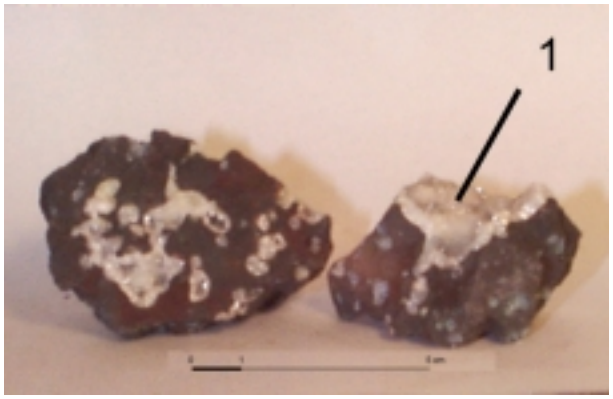
Difratograma 13: Fração A-06-1 - heulandita.

Amostra A-07. (Monopedras)

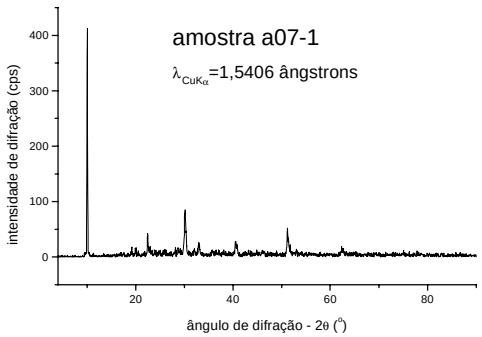
Dimensões: ~ 9cm X 7cm X 6cm.

Descrição: Basalto com dezenas de cavidades aparentemente preenchidas pelo mesmo tipo de cristais. Material semelhante, porém formado por cristais maiores, encontra-se recobrindo totalmente uma amígdala com aproximadamente 3cm X 3cm. Os cristais são prismáticos, com cerca de 1cm X 0,2cm, sem orientação preferencial, incolores, com brilho vítreo (A-07-1).

A-07-1 – Heulandita



Fotografia 7: Amostra A-07.



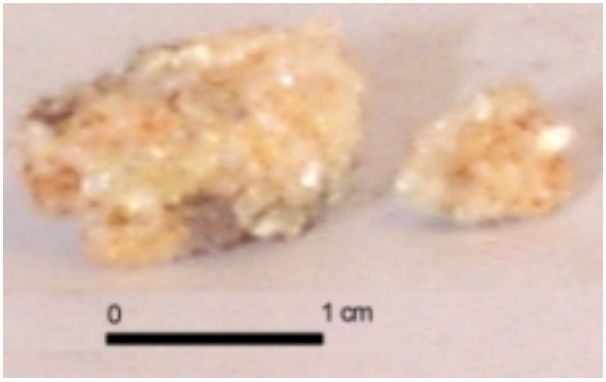
Difratograma 14: Fração A-07-1 - heulandita.

Amostra A-08. (Multipedras)

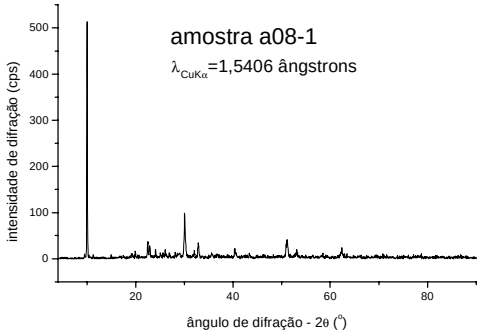
Dimensões: ~ 2cm X 2cm X 1cm. (1cm X 1cm X 0,5cm)

Descrição: Dois fragmentos com resquícios de basalto quase totalmente constituído por material cristalino de coloração alaranjada (A-08-1). A coloração não parece própria dos cristais.

A-08-1 – Heulandita



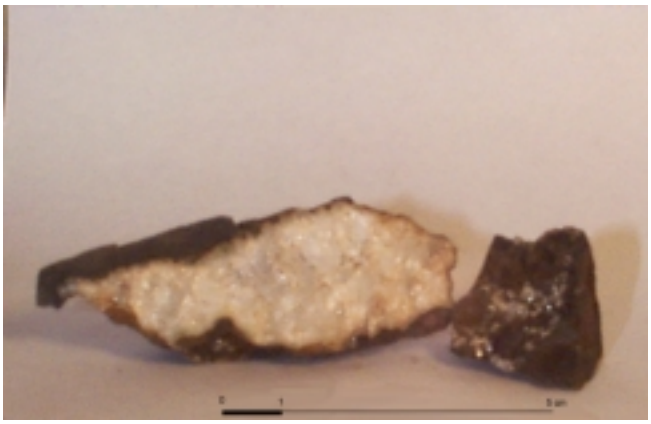
Fotografia 8: Amostra A-08.



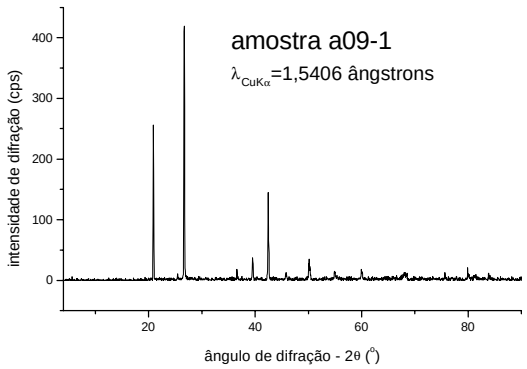
Difratograma 15: Fração A-08-1 - heulandita.

Amostra A-09. (Multipedras)
Dimensões: ~ 8cm X 4cm X 4cm.
Descrição: Basalto com partes de duas amígdalas preenchidas por material cristalino, incolor, brilho vítreo, semelhante ao quartzo (A-09-1).

A-09-1 – Quartzo



Fotografia 9: Amostra A-09.



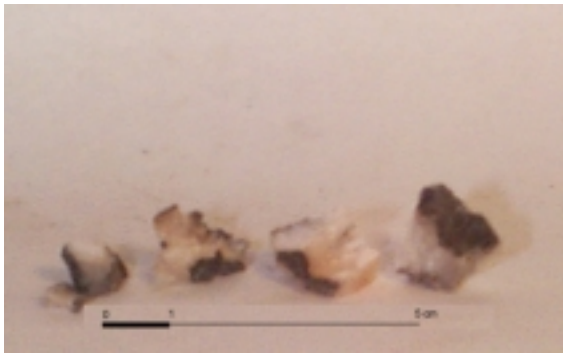
Difratograma 16: Fração A-09-1 - quartzo.

Amostra A-10. (Monopedras)

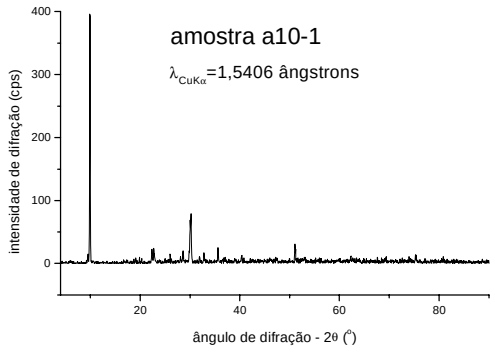
Dimensões: ~ 3cm X 2cm X 1cm (mais três pequenos fragmentos).

Descrição: Fragmentos de amígdala recobertos por resquícios de basalto. Aparentemente a amígdala encontrava-se totalmente preenchida por material cristalino constituído por monocristal incolor, brilho vítreo, apresentando clivagem basal perfeita (A-10-1).

A-10-1 – Heulandita



Fotografia 10: Amostra A-10.



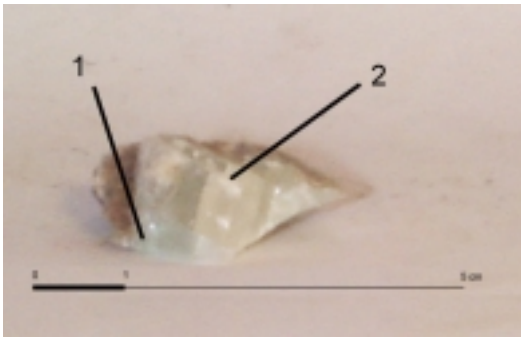
Difratograma 17: Fração A-10-1 - heulandita.

Amostra A-11. (Multipedras)

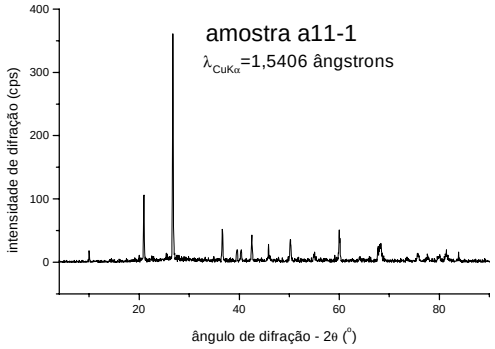
Dimensões: ~ 4cm X 3cm X 1cm.

Descrição: Fragmento de amígdala com resquícios de basalto, constituída por **1.** uma camada de material cristalino, compacto, de coloração esverdeada, semelhante à ágata (A-11-1) e recoberta por **2.** um monocristal semelhante à calcita, com aproximadamente 2,5cm X 1,5cm X 1,5cm, vítreo, com clivagem romboédrica, de coloração variando entre o verde claro próximo à interface com a camada anterior e incolor afastado desta.

A-11-1 – Quartzo + ? e A-11-2 – Calcita (HCl)



Fotografia 11: Amostra A-11.



Difratograma 18: Fração A-11-1 – quartzo (+ ?).

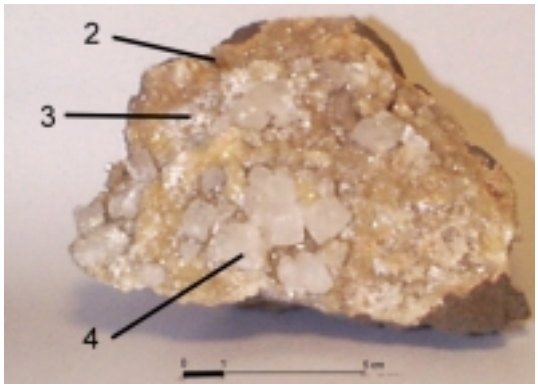
SERRANA – SP

Amostra S-01.

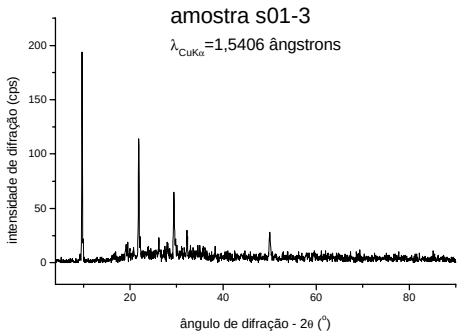
Dimensões: ~ 15 cm X 15cm X 15cm.

Descrição: A partir do basalto encontram-se: **1**. camada com ~ 1mm de material de coloração branca intercalado com material cor de carne (S-01-1; não analisado), **2**. camada com espessura entre 1 e 5 mm, constituída por cristais castanho-claro a amarelo, recobrindo toda a superfície, brilho vítreo, apresentando à lupa faces planas, disposição radial, formando leques com dimensões de aproximadamente 5 mm (S-01-2), **3**. sobre algumas partes da camada anterior, cristais prismáticos com cerca de 5 mm X 1 mm, de coloração branca. Em algumas posições parece estar intercalado com a camada anterior (S-01-3), **4**. cerca de 25% da superfície encontra-se recoberta por cristais semelhantes à calcita, aparentemente dispostos sobre a camada 2 (S-01-4). Em uma posição na amostra o material da camada 2 encontra-se sobre um cristal desta camada e **5**. material de coloração branca, formando camada muito fina e cobrindo cerca de 10% da superfície coberta pela camada 2 (S-001-5; não analisado).

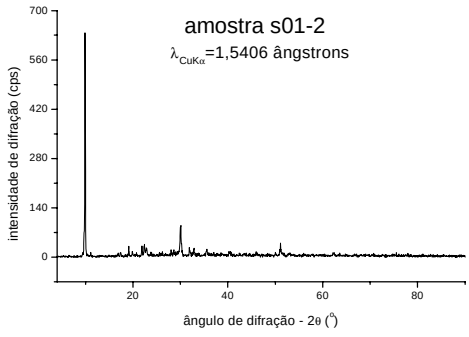
S-01-2 – Heulandita; S-01-3 – Estilbita e S-01-4 – Calcita



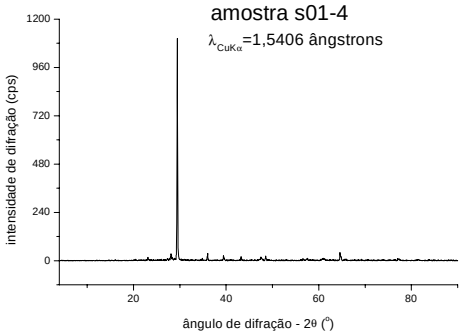
Fotografia 12: Amostra S-01.



Difratograma 20: Fração S-01-3 - estilbita.



Difratograma 19: Fração S-01-2 - heulandita.



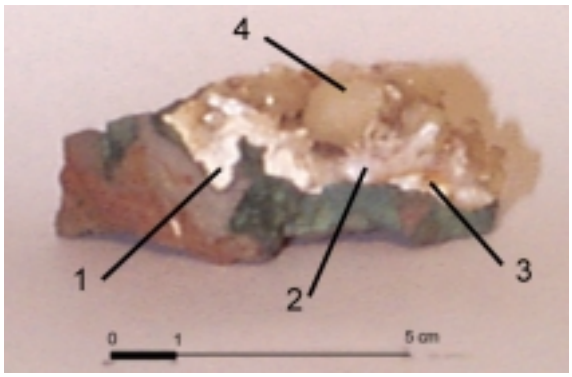
Difratograma 21: Fração S-01-4 - calcita.

Amostra S-02.

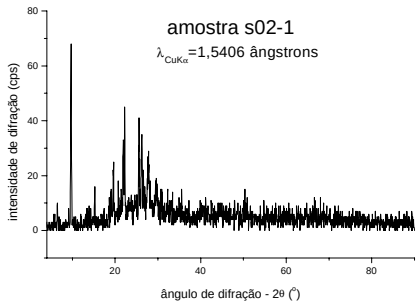
Dimensões: ~ 6 cm.

Descrição: Basalto com sinais de alteração com uma parte de sua superfície recoberta por camadas de materiais. A partir do basalto encontram-se: **1**. camada de material de coloração branca, de aspecto pulverulento e de espessura variável entre 1 e 3 mm (S-02-1), **2**. em algumas posições, camada de material amarelo castanho, em forma de agregado cristalino com grãos com cerca de 1 mm (S-02-2). Encontra-se entre as camadas 1 e 3, **3**. camada de cristais incolores com cerca de 2 mm, recobrindo cerca de 60% da superfície, apresentam faces e, em alguns casos, brilho opalino (S-02-3) e **4**. camada superior, constituída por aglomerados de cristais incolores, com dimensões entre 5 e 15 mm, com distribuição radial, distribuídos pela superfície e cobrindo cerca de 40% desta (S-02-4).

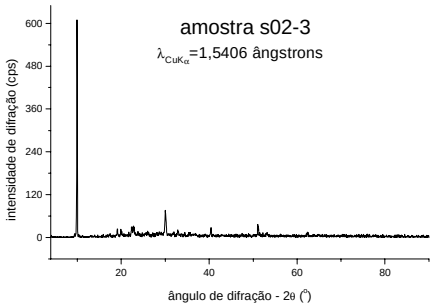
S-02-1 – Mordenita; S-02-2 – Heulandita; S-02-3 – Heulandita e S-02-4 – Stellerita



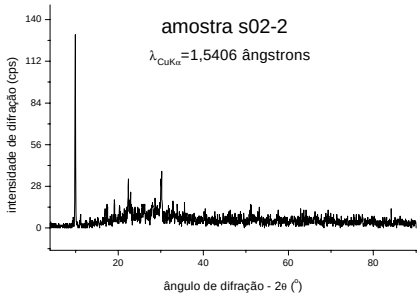
Fotografia 13: Amostra S-02.



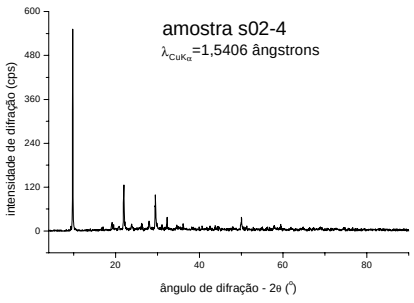
Difratograma 22: Fração S-02-1 - mordenita.



Difratograma 24: Fração S-02-3 – heulandita.



Difratograma 23: Fração S-02-2 – heulandita.



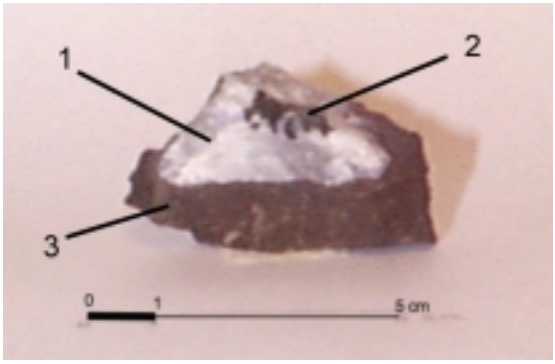
Difratograma 25: Fração S-02-4 – stellerita.

Amostra S-03.

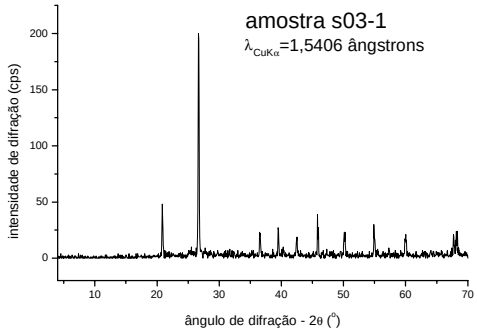
Dimensões: ~ 5 cm X 5 cm X 2 cm.

Descrição: Basalto apresentando uma superfície côncava, sobre a qual encontram-se duas camadas sucessivas de cristais. A partir do basalto encontram-se: **1**. camada com cerca de 1 cm de espessura coberta por material de coloração branca, com brilho de vítreo a subvítreo, maciço e com fratura concoidal (S-03-1) e **2**. Camada constituída por grãos com aproximadamente 2 mm disseminados sobre a camada 1, de coloração escura, verde a preto e de aspecto semelhante ao basalto (S-03-2). Para comparação com a camada 2 foi analisada uma fração da rocha (S-03-3).

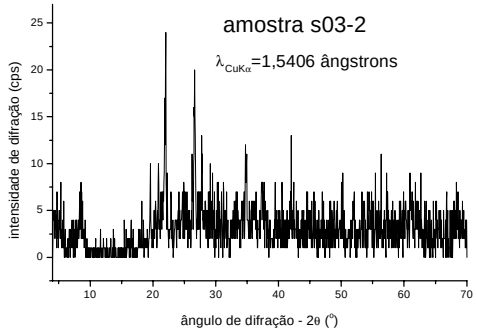
S-03-1 – Quartzo; S-03-2 – Quartzo (+ basalto?) e S-03-3 – (basalto)



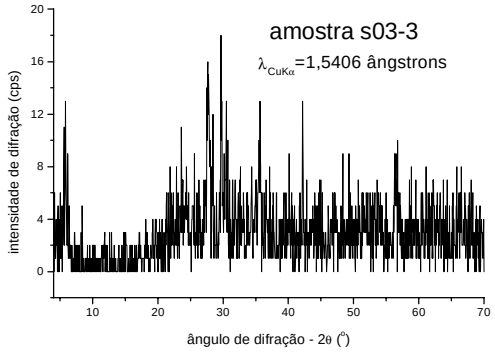
Fotografia 14: Amostra S-03.



Difratograma 26: Fração S-03-1 – quartzo.



Difratograma 27: Fração S-03-2 – quartzo (+basalto?).



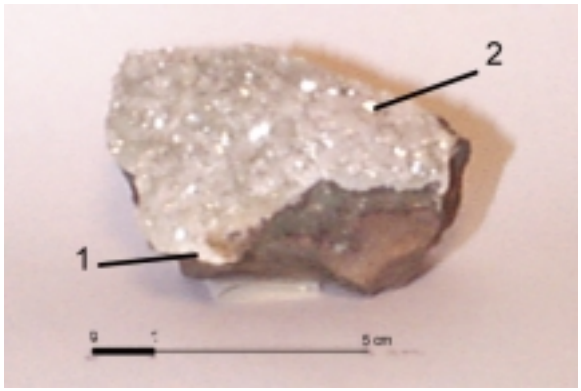
Difratograma 28: Fração S-03-3 – basalto.

Amostra S-04.

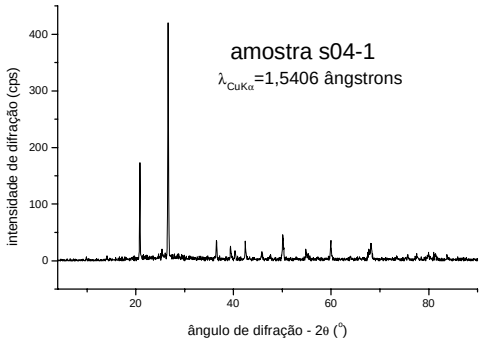
Dimensões: ~ 7 cm X 5 cm X 4 cm.

Descrição: Basalto com parte de sua superfície recoberta por duas camadas de cristais. A partir do basalto encontram-se: **1**. camada compacta, com espessura de cerca de 1 mm, composta por material de brilho vítreo, de incolor a branco (S-04-1) e **2**. camada de cristais com dimensões de cerca de 1 mm, brilho vítreo a opalino, depositados sobre toda a extensão da camada 1, apresentando clivagem perfeita, sendo facilmente removidos (S-04-2).

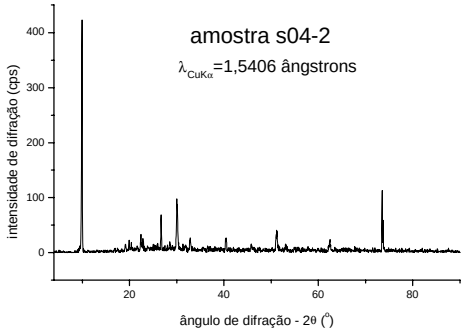
S-04-1 – Quartzo e S-04-2 – Heulandita (+Quartzo?)



Fotografia 15: Amostra S-04



Difratograma 29: Fração S-04-1 – quartzo.



Difratograma 30: Fração S-04-2 – heulandita (+ qz ?).

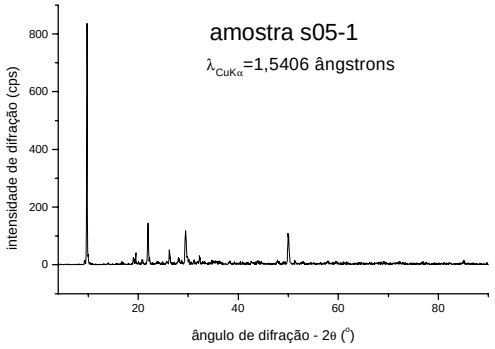
Amostra S-05.

Dimensões: ~ 11 cm X 8 cm X 2 cm.

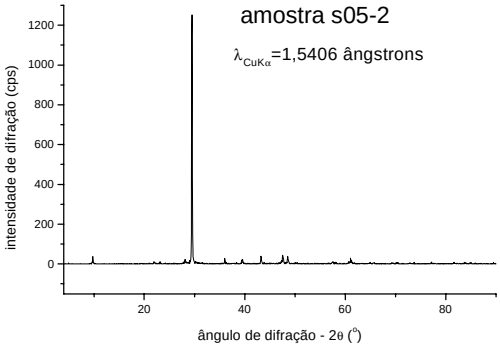
Descrição: Basalto vesicular com parte de sua superfície recoberta por cristais. A partir do basalto encontra-se: cerca de cinco camadas com espessura inferior a 0,5 mm, alternadamente de coloração castanha e marrom avermelhada (material não analisado), **1.** diversos aglomerados cristalinos, com disposição radial formando pequenos leques com cerca de 1 a 2 cm, brilho vítreo, castanho-claro (S-05-1) e **2.** cristais equidimensionais, com cerca de 2 cm, incolores, brilho vítreo, clivagem perfeita, semelhante à calcita (S-05-2).

S-05-1 – Stellerita; S-05-2 – Calcita (+ Stellerita?)

Fotografia 16: Amostra S-05.



Difratograma 31: Fração S-05-1 – stellerita.



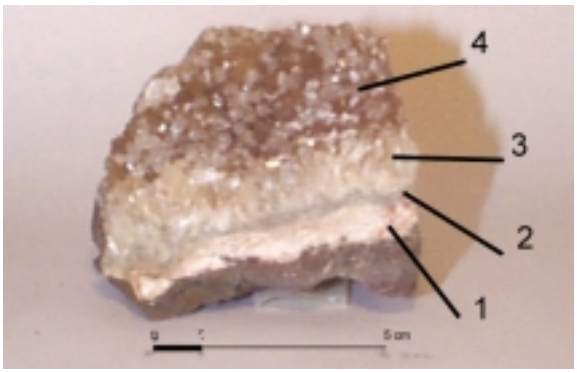
Difratograma 32: Fração S-05-2 – calcita (+ stellerita?).

Amostra S-06.

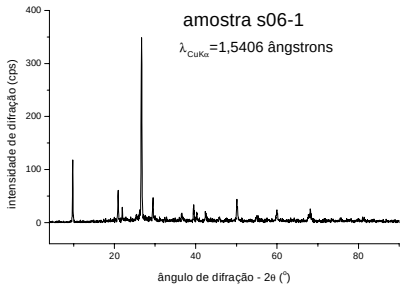
Dimensões: ~ 12 cm X 6 cm X 2 cm.

Descrição:. Basalto com parte da superfície recoberta por camadas de cristais. A partir do basalto encontram-se: **1**. camada de coloração branca, terroso, com aspecto de produto de alteração, semelhante ao giz, com cerca de 1 a 2 mm de espessura (S-06-1), **2**. camada de material compacto de coloração levemente azul esverdeado e com espessura de cerca de 1 a 2 mm sobre a camada 1 (S-06-2), cristais incolores de brilho vítreo, semelhante ao quartzo, espessura variável de 2 a 5 mm sobre a camada 2, ausente em algumas porções da amostra (material não analisado), **3.** cristais castanhos claros, brilho vítreo, disposição radial formando camada de cerca de 1 cm de espessura sobre a camada anterior (S-06-3) e **4.** cristais incolores, individuais, equidimensionais, com cerca de 1 a 2 mm, dispersos em algumas posições sobre a camada 4 (S-06-4).

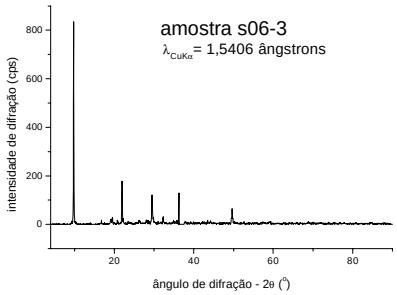
S-06-1 – Quartzo; S-06-2 – Quartzo; S-06-3 – Stellerita e S-06-4 – Calcita



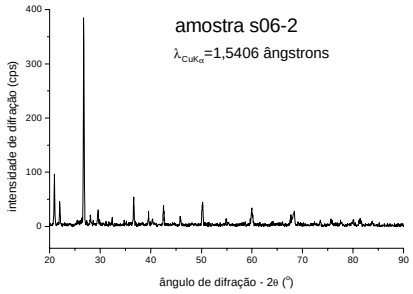
Fotografia 17: Amostra S-06.



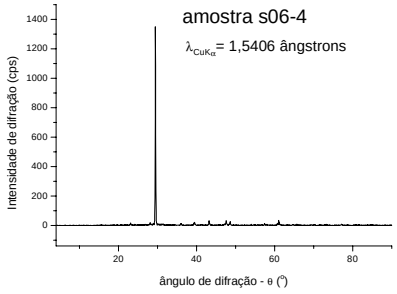
Difratograma 33: Fração S-06-1 – quartzo (+ ?).



Difratograma 35: Fração S-06-3 – stellerita.



Difratograma 34: Fração S-06-2 – quartzo (+ ?).



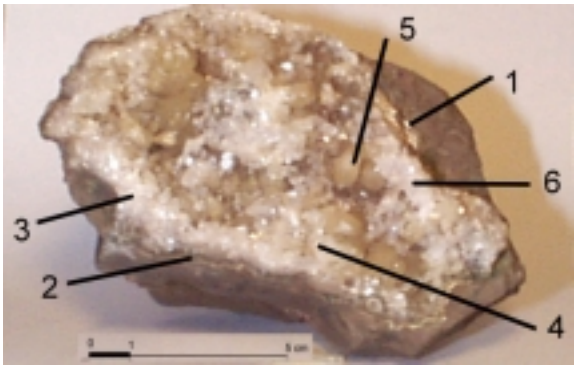
Difratograma 36: Fração S-06-4 – calcita.

Amostra S-07.

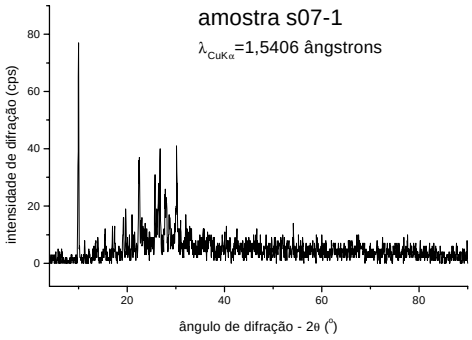
Dimensões: ~ 15 cm X 8 cm X 8 cm.

Descrição: Basalto com uma parte de sua superfície coberta por cristais. A partir do basalto encontram-se: **1**. camada com espessura inferior a 1 mm de coloração branca (S-07-1), **2**. camada com cerca de 1,5 mm de espessura de coloração marrom esverdeada (S-07-2), **3**. camada com cerca de 5 mm de espessura, incolor, brilho vítreo, com cristais menores que 1 mm (S-07-3), **4**. camada com espessura variável, cerca de 2 mm, cristais incolores, brilho vítreo, prismáticos e aparentemente estriados (S-07-4), **5**. camada não uniforme, ausente em determinadas posições, cristais de coloração âmbar, distribuição radial, dimensões de cerca de 5 a 10 mm, brilho vítreo a subvítreo (S-07-5) e **6**. três cristais isolados com dimensões de 1 mm, 3 mm e 1 cm, semelhantes à calcita (S-07-6).

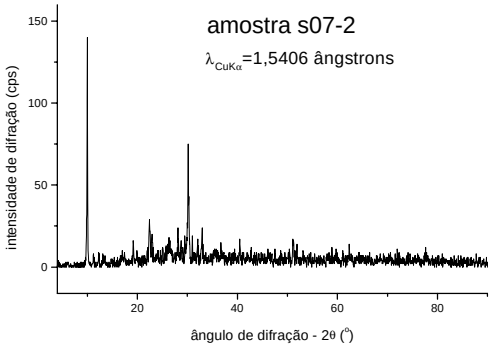
S-07-1 – Heulandita; S-07-2 – Heulandita; S-07-3 – Heulandita; S-07-4 – Heulandita; S-07-5 – Heulandita (+ Calcita?) e S-07-6 – Calcita



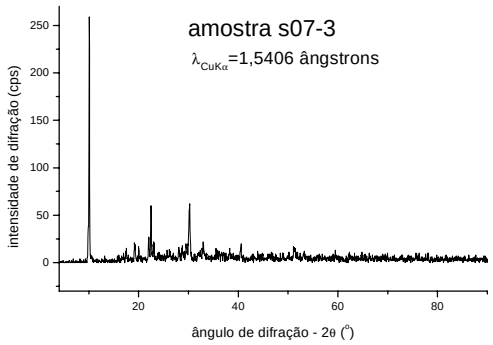
Fotografia 18: Amostra S-07.



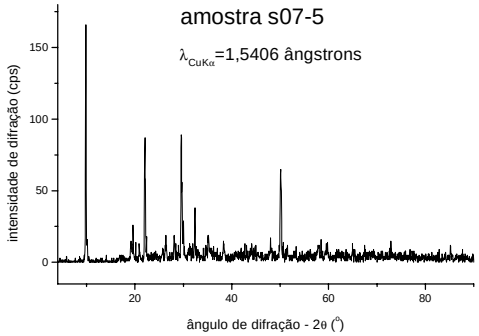
Difratograma 37: Fração S-07-1 – heulandita.



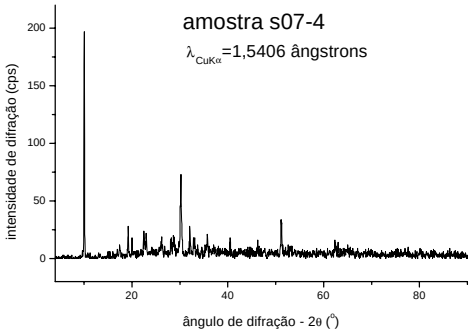
Difratograma 38: Fração S-07-2 – heulandita.



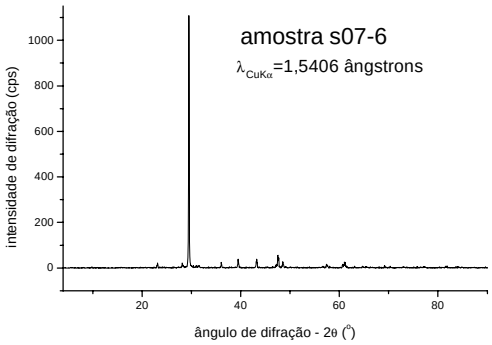
Difratograma 39: Fração S-07-3 – heulandita.



Difratograma 41: S-07-5 – heulandita (+ calc. ?).



Difratograma 40: Fração S-07-4 – heulandita.



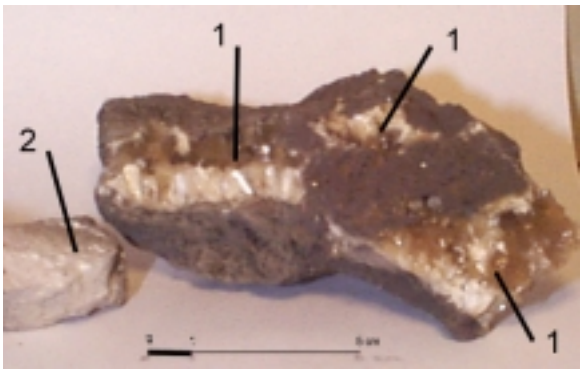
Difratograma 42: Fração S-07-6 – calcita.

Amostra S-08.

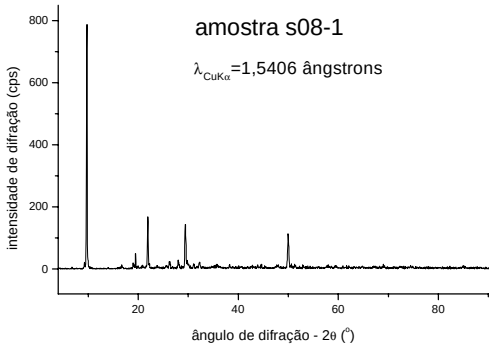
Dimensões: ~ 15 cm X 9 cm X 4 cm.

Descrição: Basalto com pequenas cavidades esféricas, cerca de 0,5 mm. **1.** Em três porções da amostra encontram-se cristais de coloração âmbar, com distribuição radial, formando uma única camada/fase (S-08-1). **2.** Do lado oposto encontra-se material aparentemente rochoso mas distinto do basalto, semelhante ao arenito, de coloração acinzentada (S-08-2). Algumas das pequenas cavidades encontram-se preenchidas por material de coloração escura, esferoidais, não foram retirados nem analisados.

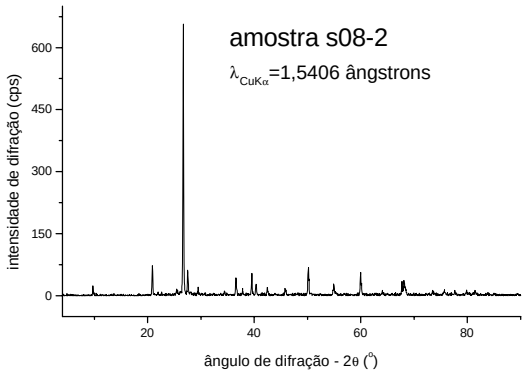
S-08-1 – Stellerita e S-08-2 – Quartzo (+ Estilbita?) – arenito



Fotografia 19: Amostra S-08.



Difratograma 43: Fração S-08-1 – stellerita.



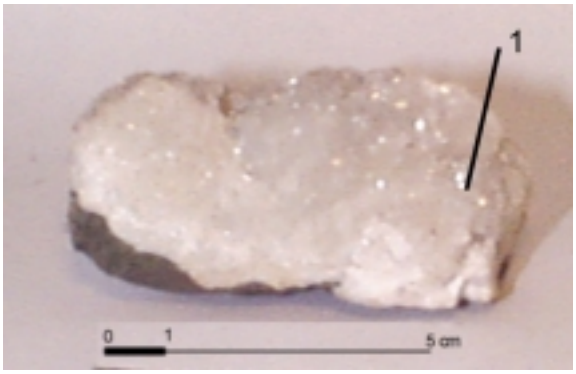
Difratograma 44: Fração S-08-2 – quartzo (arenito).

Amostra S-09.

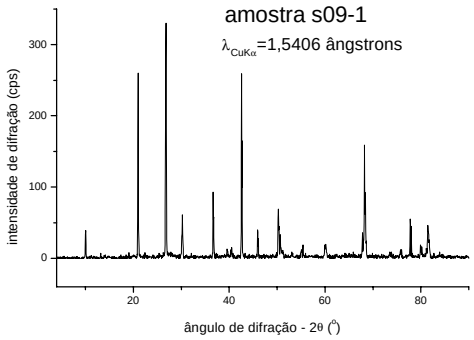
Dimensões: ~ 7 cm X 5 cm X 4 cm.

Descrição: Pequena porção de basalto, cerca de 20% da amostra, recoberto por camada com espessura entre 1 e 3 cm de pequenos cristais. Próximo ao basalto o material assemelha-se à ágata e está presente apenas em algumas porções da amostra, acima desta camada e sobre as outras porções da amostra encontram-se cristais semelhantes ao quartzo com dimensões entre 1 e 2 mm (S-09-1).

S-09-1 – Quartzo + Heulandita



Fotografia 20: Amostra S-09.



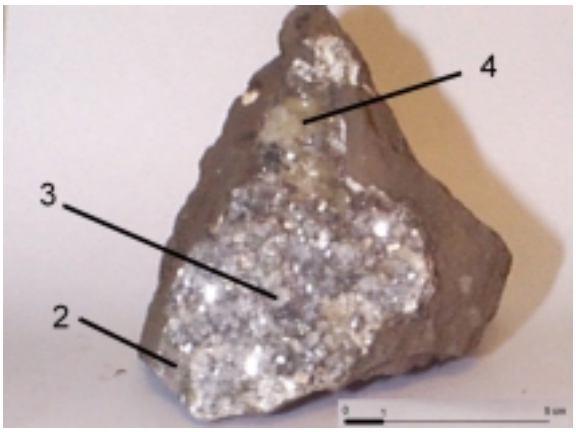
Difratograma 45: Fração S-09-1 – quartzo (+heulandita?).

Amostra S-10.

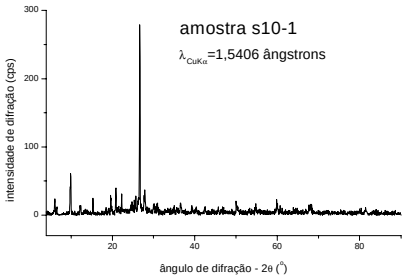
Dimensões: ~ 13 cm X 10 cm X 10 cm.

Descrição: Basalto com mais de uma dezena de pequenas cavidades entre 5 a 10 mm, apresentando duas porções superficiais recobertas por cristais, uma com cerca de 7 X 4 cm e outra com 10 X 7 cm. A primeira porção apresenta-se recoberta por material de coloração branca, terroso (S-10-1), com poucos cristais incolores, brilho vítreo e poucos cristais de coloração âmbar, ambos com cerca de 2 mm. A segunda porção apresenta três camadas. Uma camada formada por cristais entre 1 e 2 mm, coloração verde escuro (S-10-2). A segunda camada constituída por cristais incolores com cerca de 2 mm, brilho vítreo e apresentando clivagem perfeita (S-10-3). A terceira camada, cobrindo cerca de 30% desta porção, é constituída por cristais de coloração âmbar, brilho subvítreo, formando aglomerados com disposição radial (S-10-4).

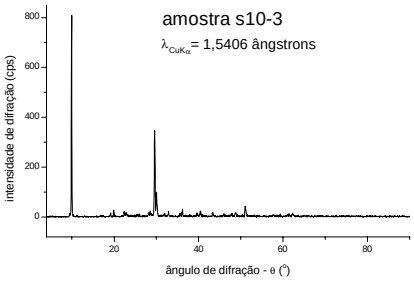
S-10-1 – Quartzo (+ Mordenita?); S-10-2 – Quartzo + ?; S-10-3 – Heulandita e S-10-4 – Stellerita



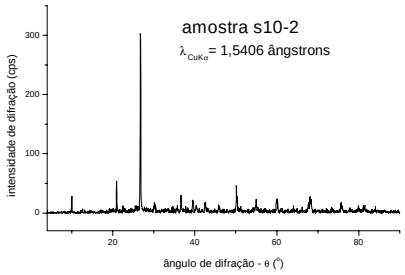
Fotografia 21: Amostra S-10.



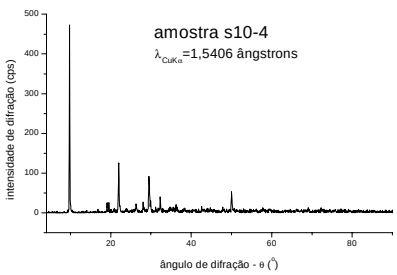
Difratograma 46: Fração S-10-1 – quartzo (+mordenita?).



Difratograma 48: Fração S-10-3 – heulandita.



Difratograma 47: Fração S-10-2 – quartzo (+ ?)



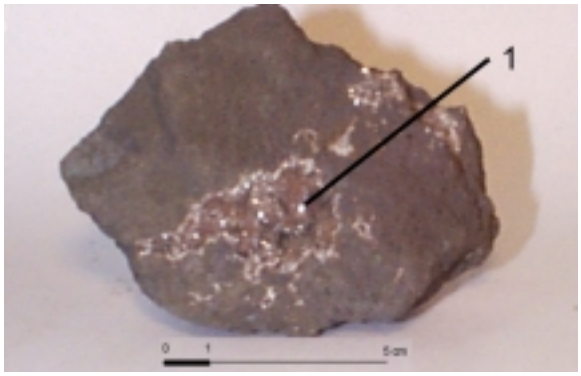
Difratograma 49: Fração S-10-4 – stellerita.

Amostra S-11.

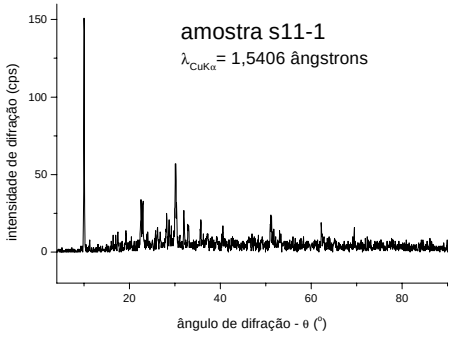
Dimensões: ~ 11 cm X 7 cm X 4 cm.

Descrição: Basalto com cerca de 20% de sua superfície apresentando duas cavidades contendo cristais, aparentemente do mesmo material, em camada única. Os cristais são incolores, cúbicos ou pseudo-cúbicos, brilho vítreo, com dimensões de cerca de 1 mm. A camada apresenta espessura de 2 ou 3 cristais (S-11-1).

S-11-1 – Heulandita



Fotografia 22: Amostra S-11.



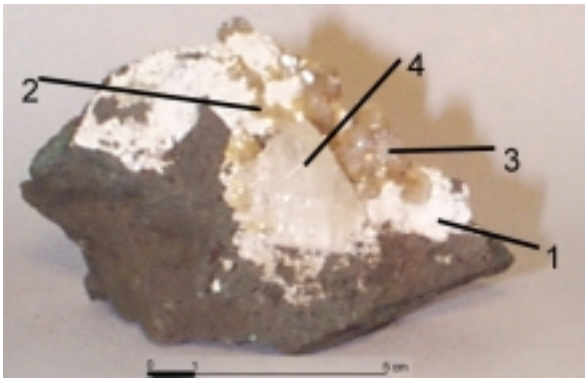
Difratograma 50: Fração S-11-1 – heulandita.

Amostra S-12.

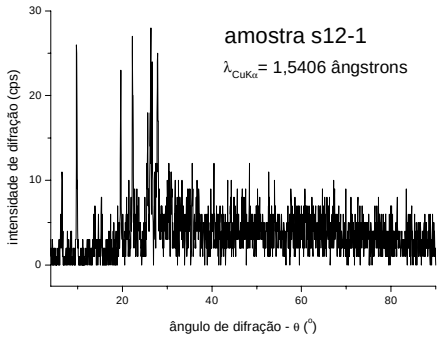
Dimensões: ~ 12 cm X 8 cm X 6 cm.

Descrição: Basalto vesicular com cerca de 30% de sua superfície recoberta por materiais cristalinos. A partir do basalto encontram-se: **1**. camada de material branco, terroso, pulverulento, cobrindo toda superfície entre o basalto e os outros materiais (S-12-1), **2**. cristais de coloração âmbar, com dimensões entre 2 e 3 mm, cobrindo cerca de 30% da camada anterior (S-12-2), **3**. cristais incolores, com dimensões entre 2 e 3 mm, sobre a camada 2, brilho vítreo, aparentemente com clivagem perfeita (S-12-3) e **4**. um cristal com dimensões de 3 X 3 X 2 cm, aparentemente acima das camadas 1, 2 e 3, apresentando três faces rugosas, de dissolução, e três planos de clivagem (S-12-4).

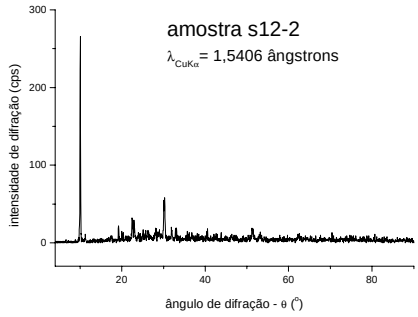
S-12-1 – Mordenita; S-12-2 – Heulandita; S-12-3 – Heulandita e S-12-4 – Calcita (HCl)



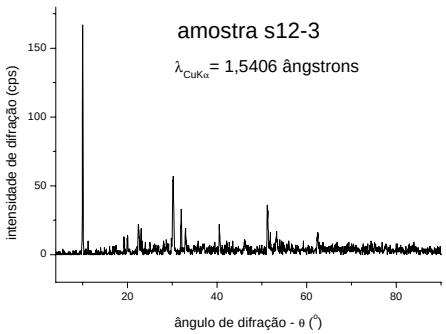
Fotografia 23: Amostra S-12.



Difratograma 51: Fração S-12-1 – mordenita.



Difratograma 52: Fração S-12-2 – heulandita.



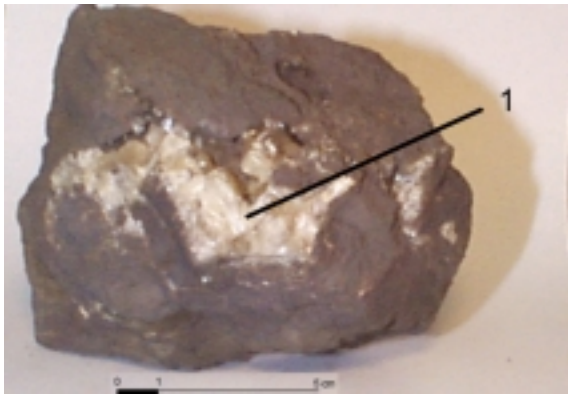
Difratograma 53: Fração S-12-3 – heulandita.

Amostra S-13.

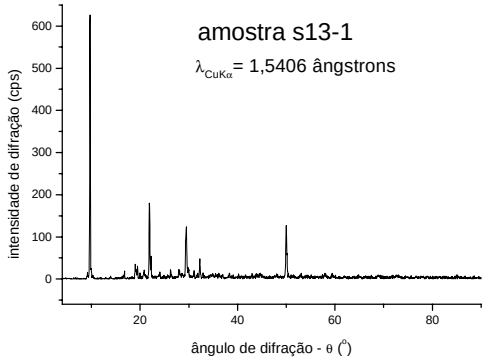
Dimensões: ~ 15 cm X 11 cm X 10 cm.

Descrição: Basalto com duas porções superficiais recobertas por cristais. Uma cobrindo cerca de 20% da superfície da amostra e outra preenchendo o que aparentemente seria uma fenda ou uma cavidade. Os materiais apresentam características semelhantes em uma e em outra porção. Na segunda porção encontra-se um único material, constituído por cristais de coloração âmbar, disposição radial, brilho vítreo, preenchendo quase totalmente a cavidade (S-13-1). A primeira porção é quase totalmente constituída por material idêntico ao anteriormente descrito, porém, cerca de 5% corresponde a material constituído por cristais brancos ou incolores, semelhante à calcita (S-13-2), encontrados em duas posições mais à superfície.

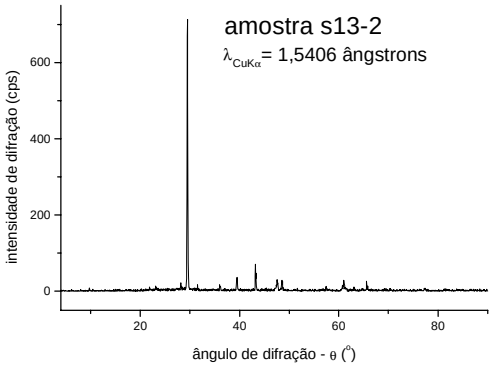
S-13-1 – Stellerita e S-13-2 – Calcita



Fotografia 24: Amostra S-13.



Difratograma 54: Fração S-13-1 – stellerita.



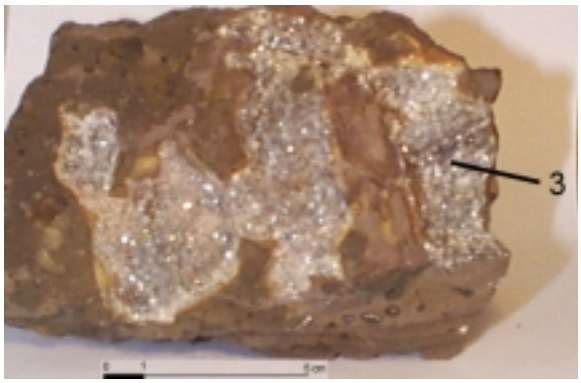
Difratograma 55: Fração S-13-2 – calcita.

Amostra S-14.

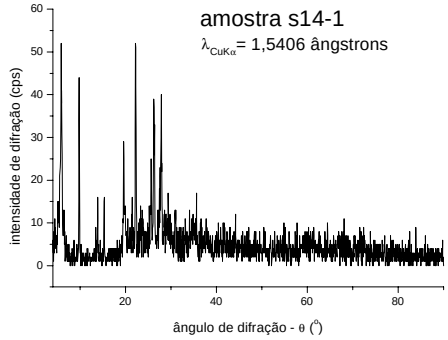
Dimensões: ~ 15 cm X 11 cm X 6 cm.

Descrição: Basalto apresentando vesículas, de um lado, com diâmetro entre 1 mm e 2 cm, encontrando-se uma cavidade com material branco, terroso(S-14-1), apresentando 5 pequenos cristais, menores que 1 mm, de coloração esverdeada e de brilho vítreo (S-14-2), do lado oposto, cavidades entre 3 e 5 cm, apresentando em suas superfícies uma camada de cristais brancos ou incolores, brilho vítreo, com dimensões entre 1 e 2 mm, aparentemente ortorrômbicos (S-14-3).

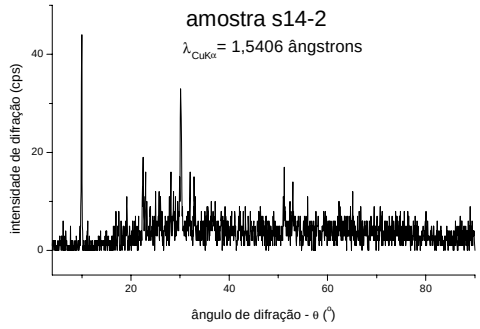
S-14-1 – Mordenita; S-14-2 – Heulandita e S-14-3 – Heulandita



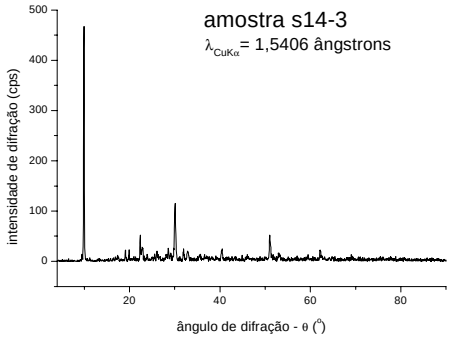
Fotografia 25: Amostra S-14.



Difratograma 56: Fração S-14-1 – mordenita.



Difratograma 57: Fração S-14-2 – heulandita.



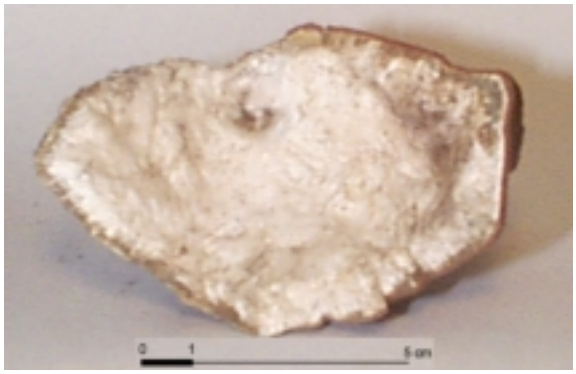
Difratograma 58: Fração S-14-3 – heulandita.

Amostra S-15.

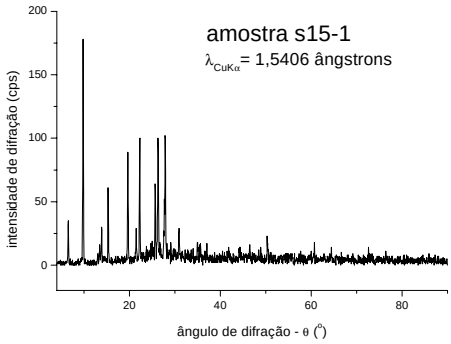
Dimensões: ~ 9 cm X 7 cm X 1 cm.

Descrição: Casca muito fina de basalto recoberta em um dos lados por material semelhante à lã de vidro (S-15-1). Em uma porção da amostra pode-se observar vestígios de material de coloração âmbar (material não analisado).

S-15-1 – Mordenita



Fotografia 26: Amostra S-15.



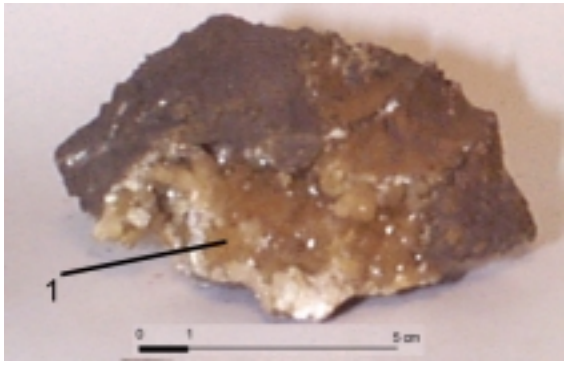
Difratograma 59: Fração S-15-1 – mordenita.

Amostra S-16.

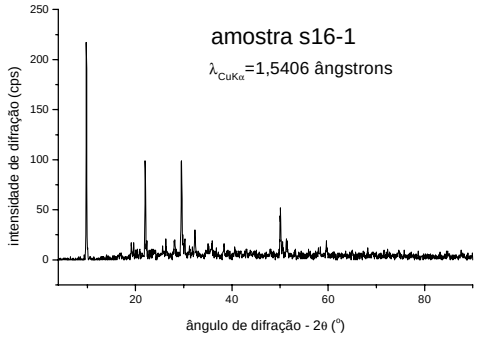
Dimensões: ~ 10cm X 7cm X 6cm.

Descrição: Basalto com dezenas de vesículas com cerca de 2mm. 20% da amostra encontra-se recoberta por cristais de coloração âmbar, brilho de subvítreo a vítreo e com distribuição radial, formando pequenas distribuições em leque (S-16-1).

S-16-1 – Stellerita



Fotografia 27: Amostra S-16.



Difratograma 60: Fração S-16-1 – stellerita.

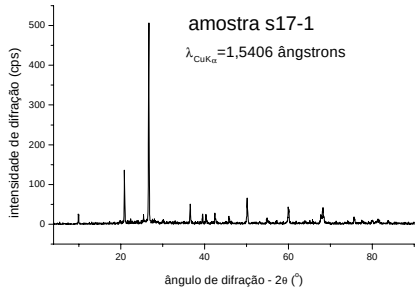
Amostra S-17.

Dimensões: ~ 9cm X 6cm X 4cm (base) e 4cm X 4cm X 3cm (coluna).

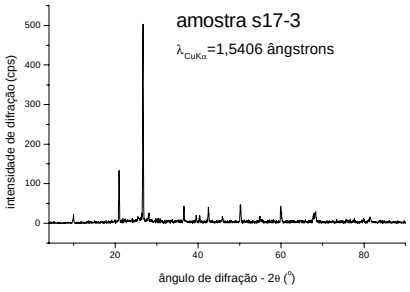
Descrição: A amostra assemelha-se a um pão de açúcar do qual foi removido o cume e encontra-se totalmente recoberto por cristais. A parte correspondente à base do pão de açúcar é recoberta por **1.** uma camada de coloração rósea (S-17-1) e esta por **2.** uma camada de cristais incolores, vítreos (S-17-2), com cerca de 1mm. A parte correspondente à coluna encontra-se recoberta por **3.** uma camada de material branco, pulverulento (S-17-3) e por **4.** uma camada de cristais incolores, vítreos, com cerca de 1mm (S-17-4).

S-17-1 – Quartzo (+ Heulandita?); S-17-2 – Heulandita; S-17-3 – Quartzo (+ Heulandita?) e S-17-4 – Heulandita + Quartzo

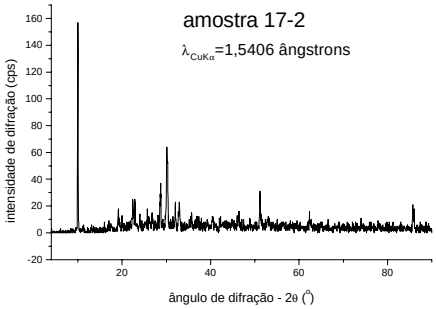
Fotografia 28: Amostra S-17.



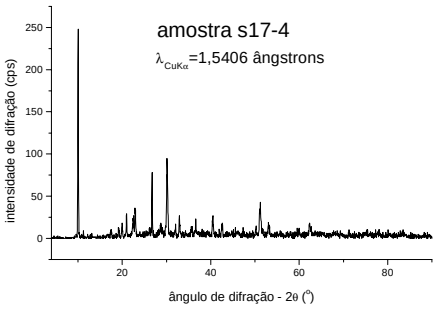
Difratograma 61: Fração S-17-1 – quartzo (+heulandita?).



Difratograma 63: Fração S-17-3 – quartzo (+heulandita?).



Difratograma 62: Fração S-17-2 – heulandita.



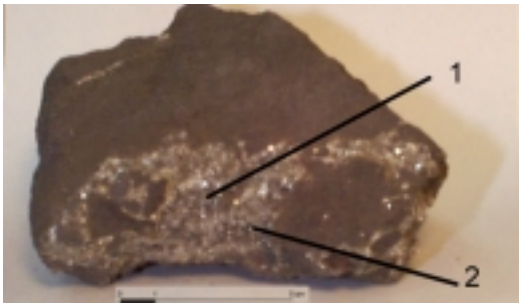
Difratograma 64: Fração S-17-4 – heulandita (+ quartzo?).

Amostra S-18.

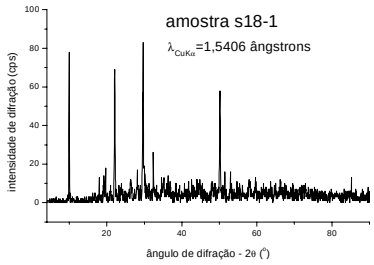
Dimensões: ~ 15cm X 13cm X 9cm.

Descrição: Amostra constituída por 2/3 de basalto compacto e 1/3 de basalto vesicular apresentando centenas de vesículas com dimensões entre 1 e 4 mm, predominando aquelas com aproximadamente 2 mm. A amostra apresenta ainda três fraturas contendo cristais. Das cavidades visíveis, na superfície da amostra, cerca de 70% encontram-se vazias enquanto que as demais apresentam cristais. Tanto as fraturas como as cavidades apresentam dois tipos de cristais: **1.** cristais iguais, incolores, brilho vítreo, com dimensões entre 1 e 2 mm, perfazendo cerca de 90% do material cristalino (S-18-1) e **2.** cristais radiais, em leque, dimensões de aproximadamente 5 mm, coloração âmbar, brilho subvítreo, dois claramente visíveis a olho nu (S-18-2). Uma terceira fração (S-18-3) foi preparada utilizando-se uma amígdala de aproximadamente 3 mm de diâmetro.

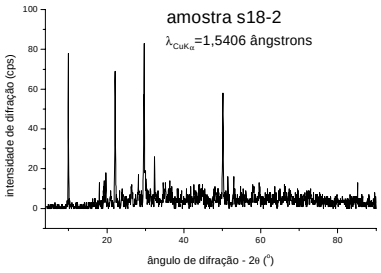
S-18-1 – Calcita + Estilbita(?); S-18-2 – Calcita + Estilbita(?) e S-18-3 – Stellerita + Quartzo + ?



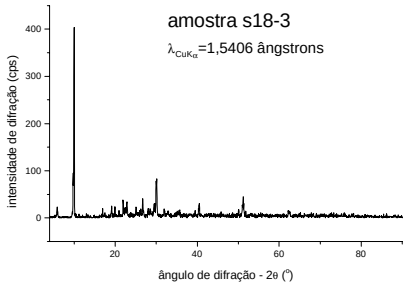
Fotografia 29: Amostra S-18.



Difratograma 65: Fração S-18-1 – calcita (+estilbita?).



Difratograma 66: Fração S-18-2 – calcita (+estilbita?).



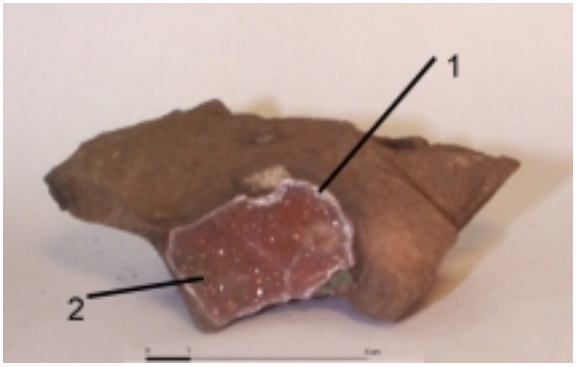
Difratograma 67: Fração S-18-3 – stellerita (+ quartzo?).

Amostra S-19.

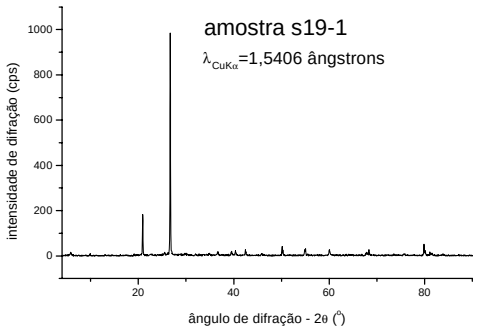
Dimensões: ~ 11cm X 7cm X 4cm.

Descrição: Basalto com parte de uma amígdala com cerca de 4 cm X 3 cm recoberta por uma camada de cristais (drusa) semelhantes ao quartzo, com brilho vítreo mas de coloração avermelhada (S-19-1). No interior da cavidade encontram-se agregados esferoidais de aproximadamente 2 mm, preenchidos por material esverdeado de brilho vítreo (S-19-2).

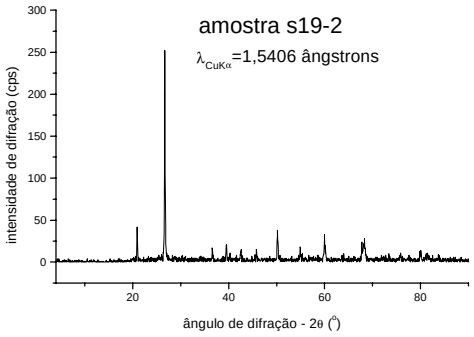
S-19-1 – Quartzo e S-19-2 – Quartzo



Fotografia 30: Amostra S-19



Difratograma 68: Fração S-19-1 – quartzo.



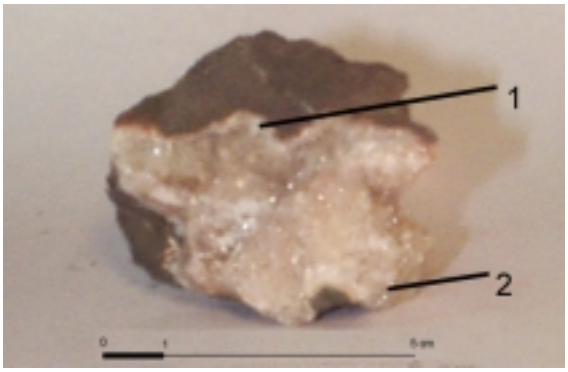
Difratograma 69: Fração S-19-2 – quartzo.

Amostra S-20.

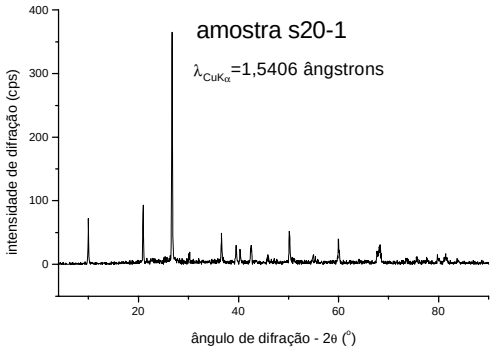
Dimensões: ~ 6cm X 5cm X 4cm.

Descrição: Amostra constituída por cerca de 40% de basalto e 60% de cristais. A partir do basalto encontram-se duas camadas: **1.** imediatamente sobre o basalto, cristais de coloração branco-leitosa, brilho subvítreo, espessura de cerca de 2 mm, semelhante à calcedônia (S-20-1) e **2.** cristais iguais, facetados, incolores, brilho vítreo, com dimensões de cerca de 2 mm, acima da camada anterior, semelhantes ao quartzo (S-20-2).

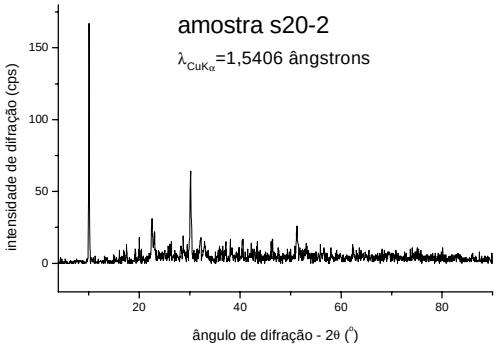
S-20-1 – Quartzo + ? e S-20-2 – Heulandita



Fotografia 31: Amostra S-20.



Difratograma 70: Fração S-20-1 – quartzo.



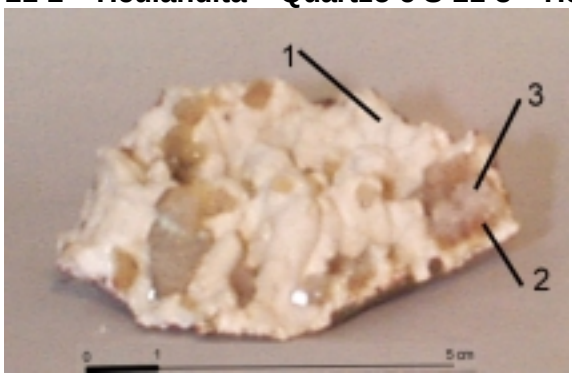
Difratograma 71: Fração S-20-2 – heulandita.

Amostra S-21.

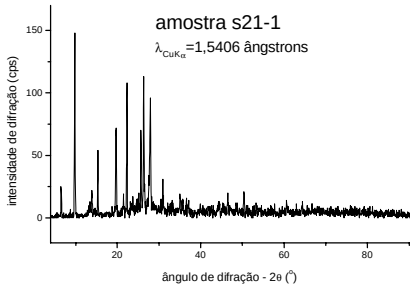
Dimensões: ~ 6cm X 6cm X 2cm.

Descrição: Amígdala com resquícios de basalto e com a superfície interna recoberta por: **1.** material branco pulverulento, variando de compacto a fibroso (S-21-1), assemelhando-se a material decomposto que foi parcialmente dissolvido e **2.** algumas partes recobertas por cristais de brilho vítreo com dimensões variando de 2 mm a 2 cm, com coloração variando gradativamente do âmbar ao incolor (S-21-3). Os cristais apresentam faces e planos de clivagem paralelos às faces. Os cristais encontram-se sobre uma fina camada de material avermelhado (S-21-2) e quando retirados não apresentam a graduação de cor, portanto a coloração âmbar parece ser devida à proximidade com o material avermelhado e não propriamente a cor do mineral.

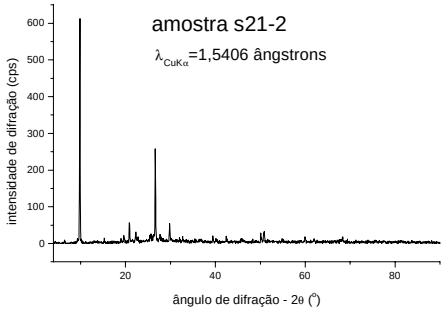
S-21-1 – Mordenita; S-21-2 – Heulandita + Quartzo e S-21-3 – Heulandita



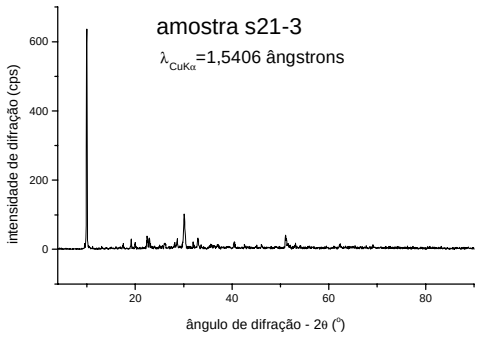
Fotografia 32: Amostra S-21.



Difratograma 72: Fração S-21-1 – mordenita.



Difratograma 73: Fração S-21-2 – heulandita (+ quartzo?).



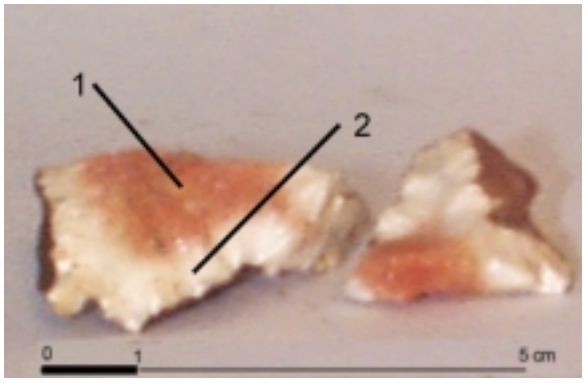
Difratograma 74: Fração S-21-3 – heulandita.

Amostra S-22.

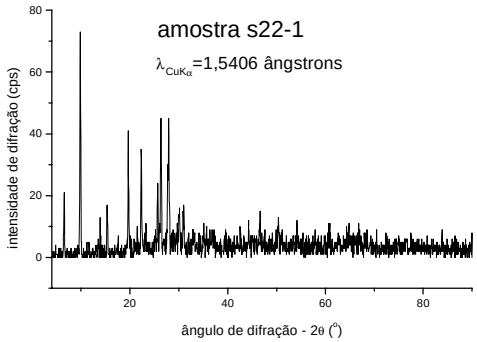
Dimensões: ~ 4cm X 3cm X 1,5cm e 3cm X 2cm X 1cm.

Descrição: Dois fragmentos de amígdala com resquícios de basalto e preenchidas por: **1.** uma camada entre 5 e 10 mm de espessura de cristais de coloração branco cinzento a castanho, disposição radial, brilho sedoso (S-22-1) e **2.** uma camada com cerca de 1 cm sobre a camada anterior e semelhantes àqueles, exceto que de coloração alaranjada (S-22-2).

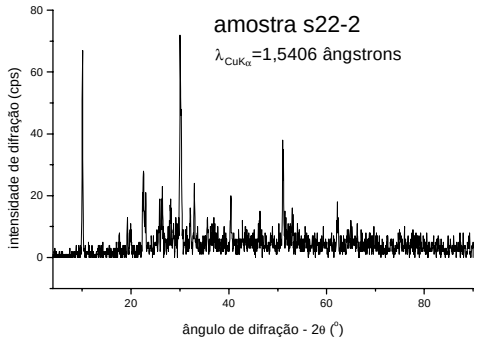
S-22-1 – Mordenita e S-22-2 – Heulandita



Fotografia 33: Amostra S-22.



Difratograma 75: Fração S-22-1 – mordenita.



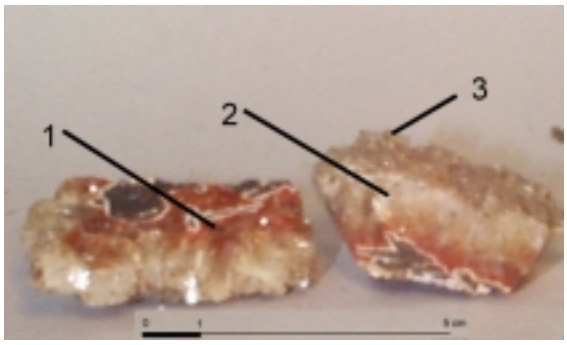
Difratograma 76: Fração S-22-2 – heulandita.

Amostra S-23.

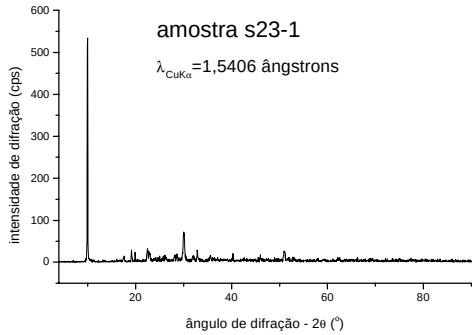
Dimensões: ~ 4cm X 2,5cm X 1cm e 4cm X 3,5cm X 2cm.

Descrição: Dois fragmentos constituídos por resquícios de basalto recoberto por: **1.** uma camada com aproximadamente 5 mm de espessura de cristais de coloração de alaranjada a avermelhada e brilho vítreo (S-23-1), **2.** uma camada com 1 cm de espessura de cristais incolores, brilho vítreo e com clivagem (S-23-2) e **3.** cristais incolores, com brilho vítreo, dimensões menores que 1 mm, recobrindo totalmente a camada anterior (S-23-3).

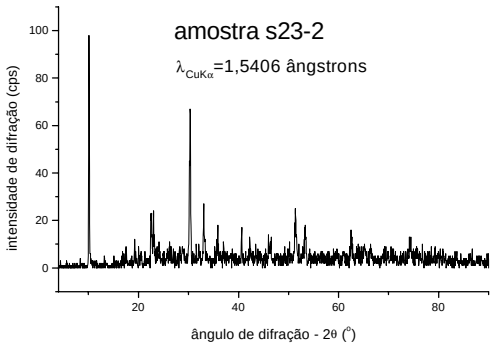
S-23-1 – Heulandita; S-23-2 – Heulandita e S-23-3 – Estilbita



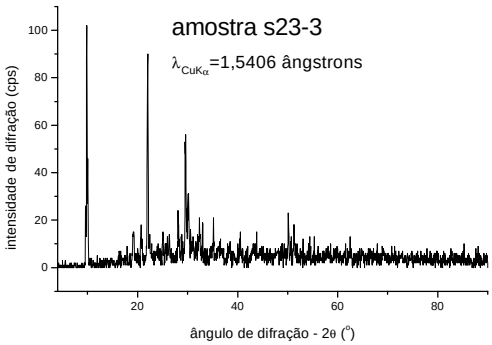
Fotografia 34: Amostra S-023.



Difratograma 77: Fração S-23-1 – heulandita.



Difratograma 78: Fração S-23-2 – heulandita.



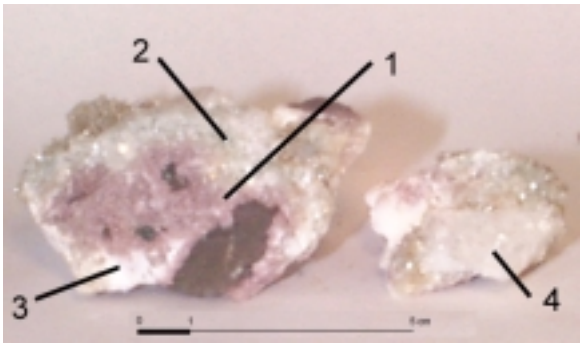
Difratograma 79: Fração S-23-3 – estilbita.

Amostra S-24.

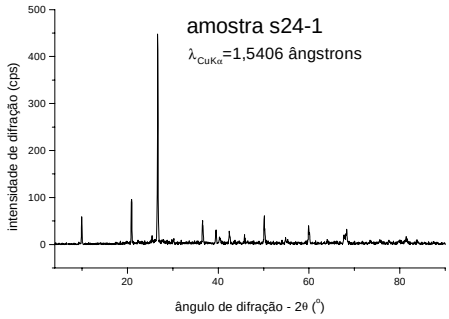
Dimensões: ~ 8cm X 6cm X 3cm.

Descrição: Resquícios de basalto recoberto por: **1.** uma camada com espessura entre 0,5 e 1 cm de material de coloração rósea, terroso, compacto (S-24-1), **2.** uma camada de cristais iguais com cerca de 1 a 2 mm, incolores, brilho vítreo e facetados (S-24-2), **3.** uma camada de material branco pulverulento que recobre cerca de 10% da camada 1, semelhante a produto de alteração (S-24-3) e **4.** parte remanescente de um monocristal com dimensões de 3,5 cm X 2 cm X 1 cm, caracterizado visualmente como calcita devido às suas características macroscópicas (cor, brilho, clivagem) e à reação com HCl (S-24-4).

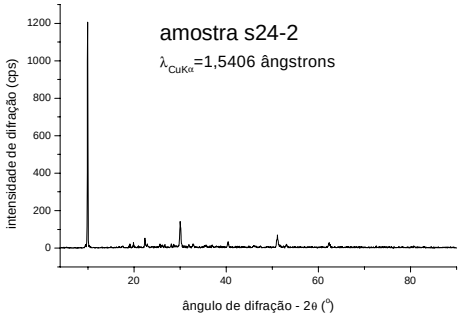
S-24-1 – Quartzo + ?; S-24-2 – Heulandita; S-24-3 – Quartzo + ? e S-24-4 - Calcita (HCl)



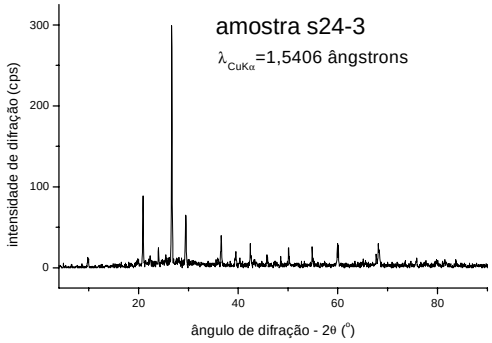
Fotografia 35: Amostra S-24.



Difratograma 80: Fração S-24-1 – quartzo.



Difratograma 81: Fração S-24-2 – heulandita.



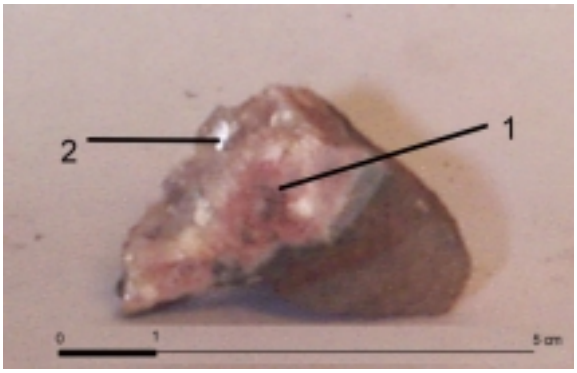
Difratograma 82: Fração S-24-3 – quartzo (+ ?).

Amostra S-25.

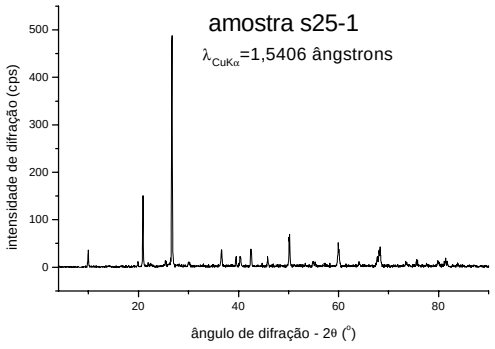
Dimensões: ~ 4cm X 2cm X 1,5cm.

Descrição: Basalto recoberto por: **1.** uma camada de coloração rósea (carne) com espessura entre 2 e 10 mm, subvítreo e compacto (S-25-1) e **2.** cristais incolores com dimensões entre 1 e 4 mm, iguais, facetados, brilho vítreo, recobrindo a camada 1 (S-25-2).

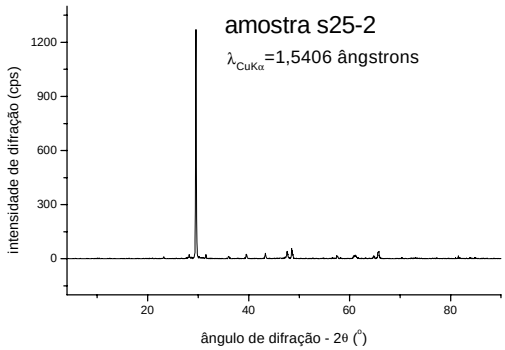
S-25-1 – Quartzo + ? e S-25-2 – Calcita



Fotografia 36: Amostra S-25.



Difratograma 83: Fração S-25-1 – quartzo.



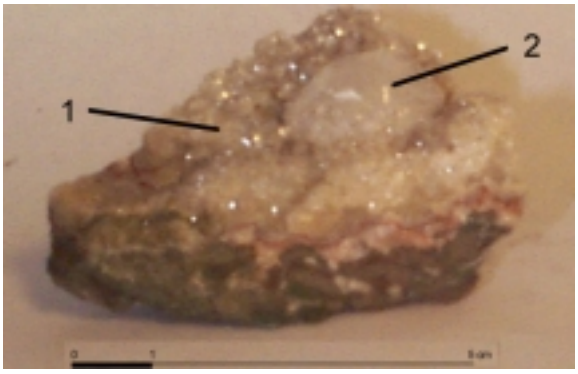
Difratograma 84: Fração S-25-2 – calcita.

Amostra S-26.

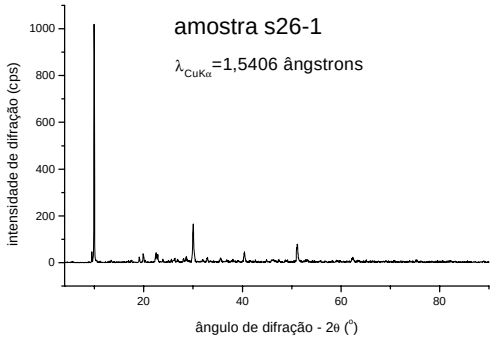
Dimensões: ~ 7cm X 5cm X 3cm.

Descrição: Basalto recoberto por: **1.** uma camada de cristais iguais com cerca de 1 mm, facetados, formando um aglomerado compacto, incolor e com brilho vítreo (S-26-1) e **2.** um monocristal com dimensões de 2 cm X 1,5 cm 1 cm, com uma face perfeita, provavelmente de clivagem, e ao menos 4 faces estriadas, provavelmente de dissolução, sendo que o cristal assemelha-se à calcita (S-26-2).

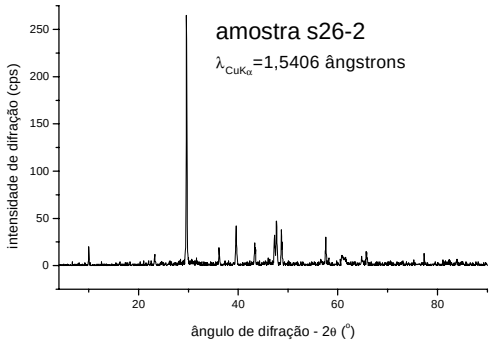
S-26-1 – Heulandita e S-26-2 – Calcita (+ Heulandita?)



Fotografia 37: Amostra S-26.



Difratograma 85: Fração S-26-1 – heulandita.



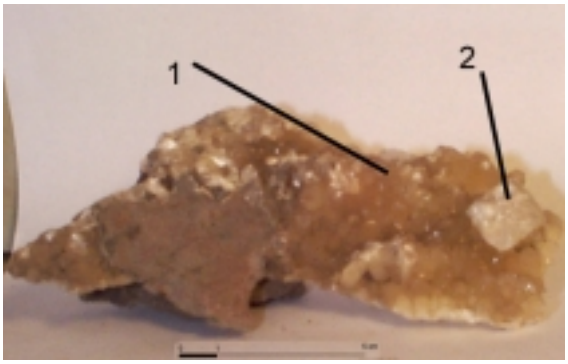
Difratograma 86: Fração S-26-2 – calcita (+ heulandita?).

Amostra S-27.

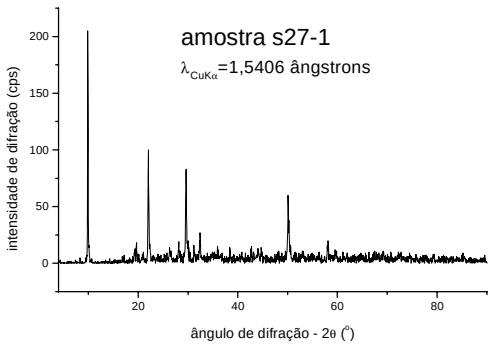
Dimensões: ~ 15cm X 6cm X 2cm.

Descrição: Basalto recoberto por: **1.** uma camada com cerca de 1 a 2 cm de espessura de cristais entre 0,5 e 1 cm de coloração âmbar, brilho vítreo, distribuição radial, em leque (S-27-1) e **2.** um monocristal com dimensões de 2 cm X 1,5 cm X 1 cm apresentando faces de clivagem e de dissolução, incolor, brilho vítreo e identificado macroscopicamente e por teste positivo com HCl como calcita (S-27-2).

S-027-1 – Estilbita e S-027-2 – Calcita (HCl)



Fotografia 38: Amostra S-27.



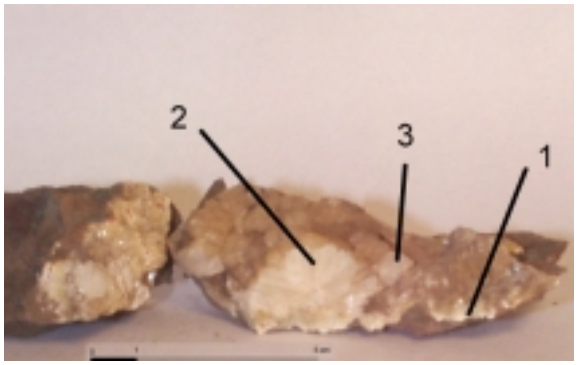
Difratograma 87: Fração S-27-1 – estilbita.

Amostra S-28.

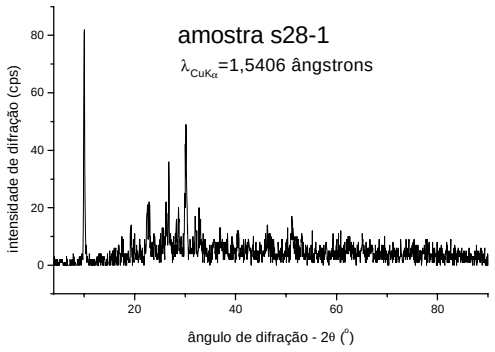
Dimensões: ~ 10cm X 4cm X 3cm e 6cm X 5cm X 3cm.

Descrição: Dois fragmentos constituídos por basalto recoberto por **1.** uma camada entre 1 e 5 mm de espessura de material compacto, de coloração âmbar, semelhante à calcedônia (S-28-1), **2.** uma segunda camada de cristais de coloração âmbar, brilho de vítreo a sedoso (S-28-2) e **3.** três cristais, dois no fragmento maior e um no fragmento menor, incolores, brilho vítreo, com clivagem e morfologia romboédricas, identificados macroscopicamente e por teste positivo com HCl como calcita (S-28-3).

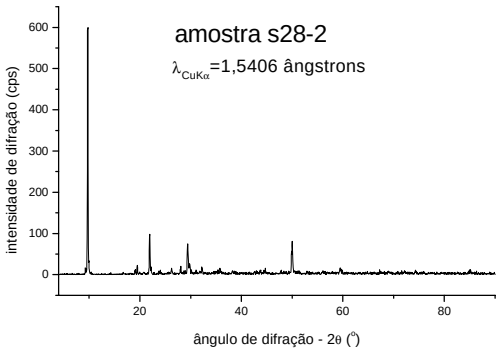
S-28-1 – Heulandita; S-28-2 – Stellerita e S-28-3 – Calcita(HCl)



Fotografia 39: Amostra S-28.



Difratograma 88: Fração S-28-1 – heulandita.



Difratograma 89: Fração S-28-2 – stellerita.

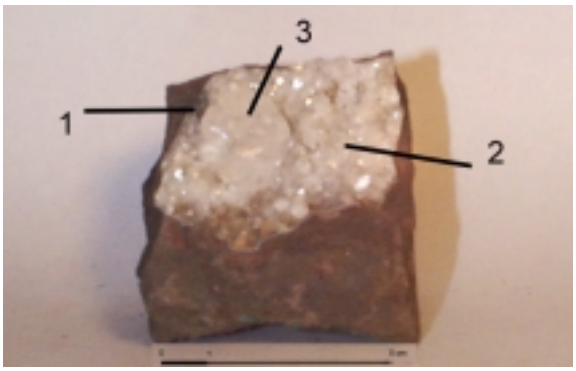
Amostra S-29.

Dimensões: ~ 6cm X 6cm X 6cm.

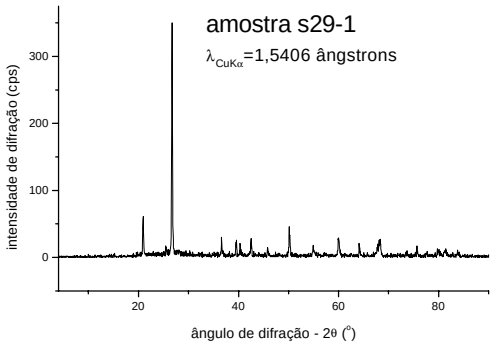
Descrição: Basalto constituindo cerca de 90% da amostra, apresentando duas cavidades em lados opostos. De um lado, uma cavidade com cerca de 5 cm X 5 cm recoberta por três camadas: **1. u**ma camada de material compacto com cerca de 1 mm de espessura, de coloração entre o azulado e o esverdeado claros, semelhante à calcedônia (S-29-1), **2.** uma segunda camada com espessura entre 5 e 10 mm constituída por cristais iguais, com dimensões entre 1 e 3 mm, incolores, brilho vítreo, com faces (S-29-2) e **3.** um cristal igual, com dimensões de 2 cm, com faces de dissolução, incolor, brilho vítreo, identificado macroscopicamente e por reação positiva com HCl como calcita (S-29-3).

Do lado oposto, uma cavidade com cerca de 4 cm X 2 cm, parcialmente preenchida por: **4.** um material branco pulverulento que constituí cerca de 60% do material da cavidade (S-29-4), **5.** duas faixas com cristais de coloração âmbar, formando um agregado de brilho vítreo com grãos de aproximadamente 1 mm (S-29-5) e **6.** um fragmento, provavelmente um cristal, alongado, com dimensões de 10 mm X 1 mm, coloração esverdeada, incrustado no material branco pulverulento (S-29-6).

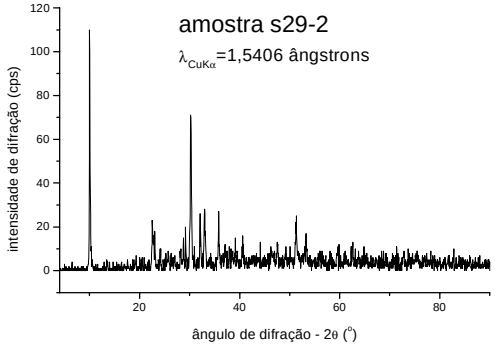
S-29-1 – Quartzo; S-29-2 – Heulandita; S-29-3 – Calcita (HCl); S-29-4 – Quartzo + ?; S-29-5 – Heulandita e S-29-6 – Quartzo + ?



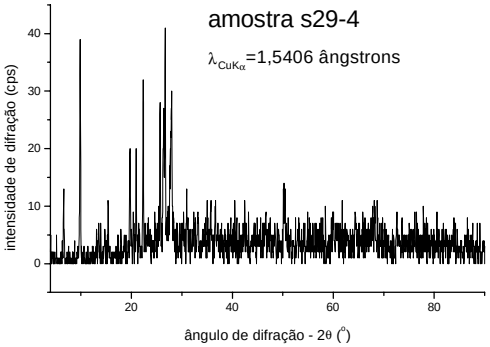
Fotografia 40: Amostra S-29.



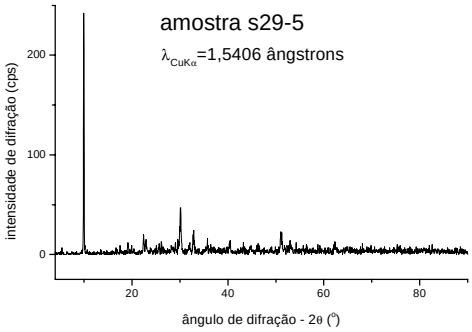
Difratograma 90: Fração S-29-1 – quartzo.



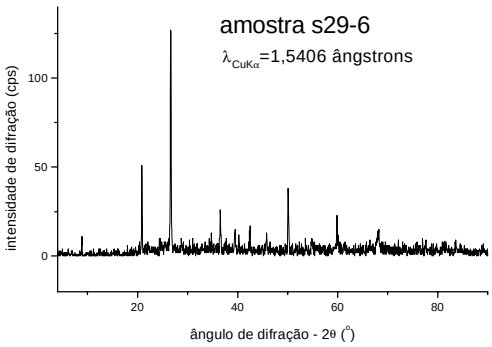
Difratograma 91: Fração S-29-2 – heulandita.



Difratograma 92: Fração S-29-4 – quartzo.



Difratograma 93: Fração S-29-5 – heulandita.



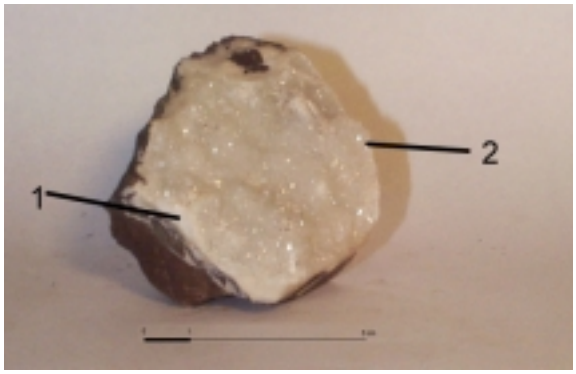
Difratograma 94: Fração S-29-6 – quartzo.

Amostra S-30.

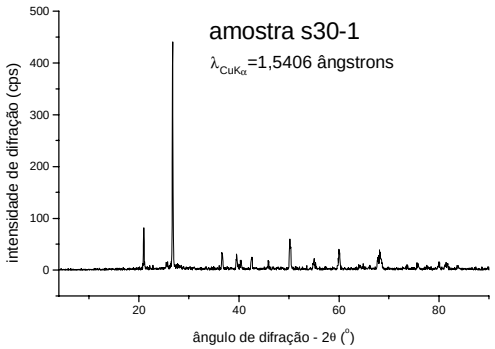
Dimensões: ~ 6cm X 5cm X 4cm.

Descrição: Basalto recoberto por: **1.** uma camada com cerca de 5 mm de espessura de material compacto, branco leitoso (S-30-1) e **2.** uma segunda camada com espessura de aproximadamente 2 mm de cristais com dimensões de aproximadamente 1 mm, incolores, brilho vítreo (S-30-2).

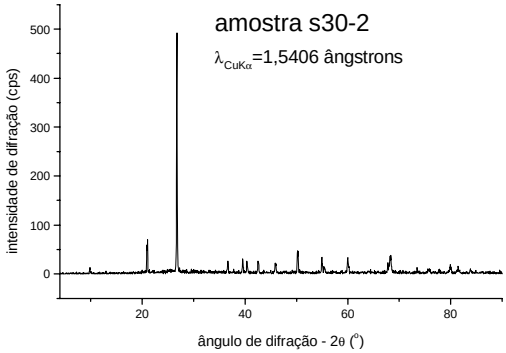
S-30-1 – Quartzo e S-30-2 – Quartzo



Fotografia 41: Amostra S-30.



Difratograma 95: Fração S-30-1 – quartzo.



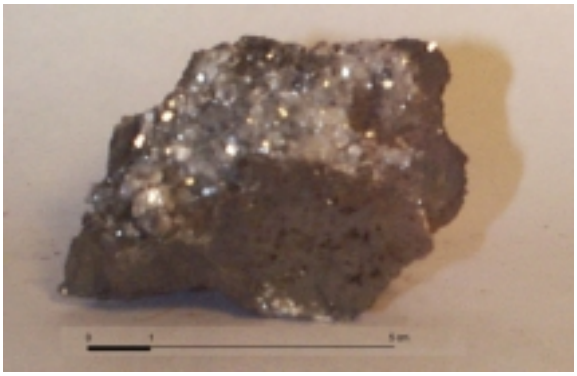
Difratograma 96: Fração S-30-2 – quartzo.

Amostra S-31.

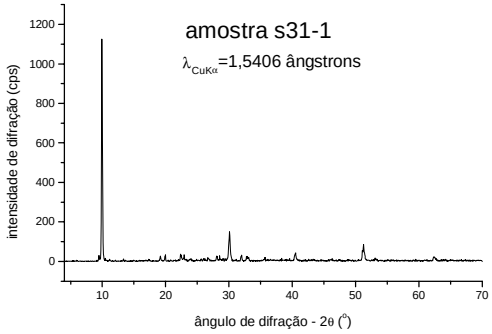
Dimensões: ~ 7cm X 5cm X 4cm.

Descrição: Basalto poroso, vesicular, com cerca de 30% de sua superfície recoberta por cristais iguais, com dimensões entre 1 e 2 mm, incolores, brilho vítreo, formando uma camada contendo de 1 a 2 cristais (S-31-1).

S-31-1 – Heulandita



Fotografia 42: Amostra S-31.



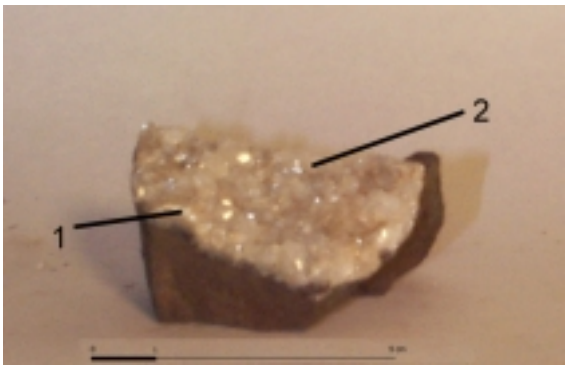
Difratograma 97: Fração S-31-1 – heulandita.

Amostra S-32.

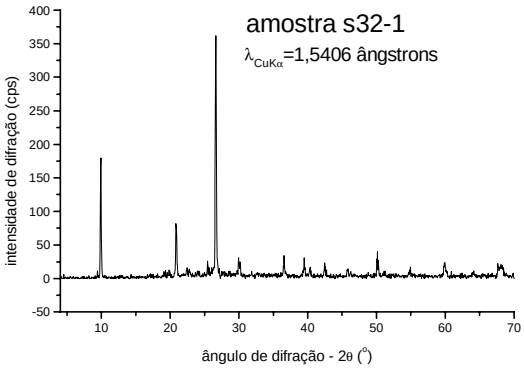
Dimensões: ~ 5cm X 3cm X 2cm.

Descrição: Basalto recoberto por: **1.** uma camada com espessura entre 1 e 2 mm de material compacto, branco, brilho subvítreo, semelhante à calcedônia (S-32-1) e **2.** uma segunda camada de cristais iguais, com dimensões entre 1 e 3 mm, incolores, brilho de vítreo a opalino e facetados (S-32-2).

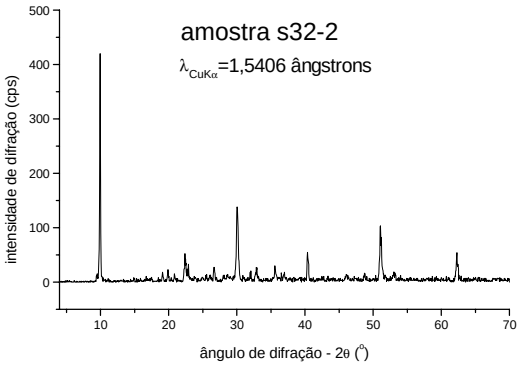
S-32-1 – Quartzo (+ Heulandita?) e S-32-2 – Heulandita



Fotografia 43: Amostra S-32.



Difratograma 98: Fração S-32-1 – quartzo (+heulandita?).



Difratograma 99: Fração S-32-2 – heulandita.

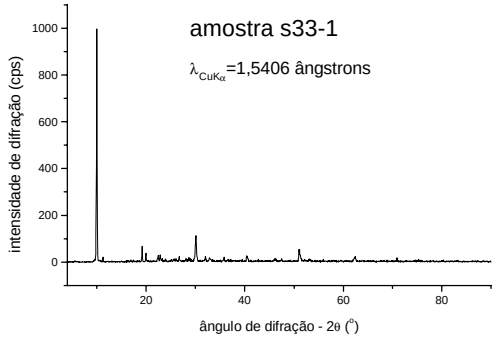
Amostra S-33.

Dimensões: ~ 7cm X 4cm X 3cm.

Descrição: Basalto com cerca de 35% de sua superfície recoberta por uma camada de cristais com dimensões menores que 1 mm, facetados, iguais, incolores, brilho vítreo (S-33-1). Parece haver xenólito de arenito, entre 3 e 5% da amostra.

S-33-1 – Heulandita

Fotografia 44: Amostra S-33.



Difratograma 100: S-33-1 – heulandita.

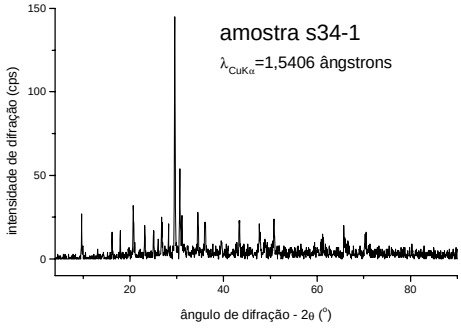
Amostra S-34.

Dimensões: ~ 7cm X 6cm X 6cm.

Descrição: Basalto poroso, com cerca de 35% de sua superfície recoberta por uma camada com espessura entre 1 e 2 mm de cristais iguais com dimensões igualmente entre 1 e 2 mm, incolores, brilho vítreo, com faces (S-34-1).

S-34-1 – Calcita + ?

Fotografia 45: Amostra S-34.



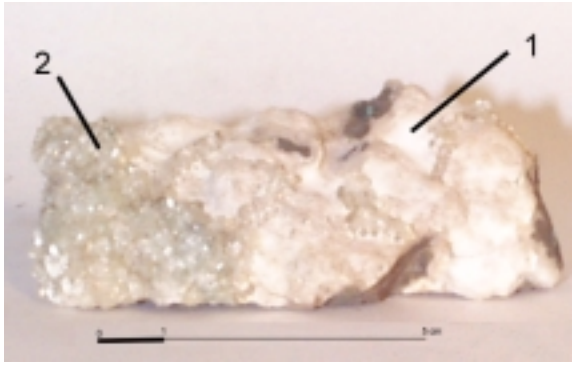
Difratograma 101: Fração S-34-1 – calcita (+ ?).

Amostra S-35.

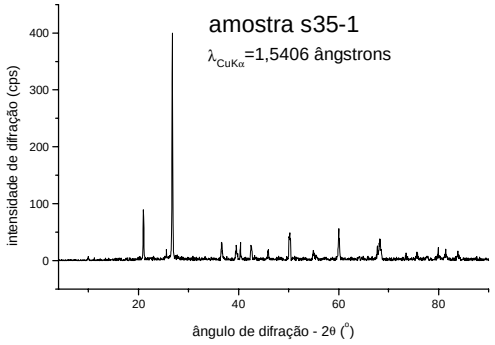
Dimensões: ~ 9cm X 4cm X 3cm.

Descrição: Basalto com uma fratura e parte da superfície recobertas por: **1.** uma camada com espessura entre 2 e 3 mm de material compacto, com sinais de alteração, coloração branca, semelhante à calcedônia (S-35-1) e **2.** uma segunda camada cobrindo cerca de 40% da camada anterior formada por cristais com dimensões entre 1 e 3 mm, iguais, facetados, incolores e de brilho vítreo (S-35-2).

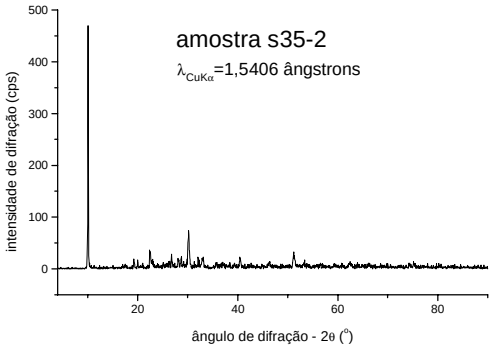
S-35-1 – Quartzo e S-35-2 – Heulandita



Fotografia 46: Amostra S-35.



Difratograma 102: Fração S-35-1 – quartzo.



Difratograma 103: Fração S-35-2 – heulandita.

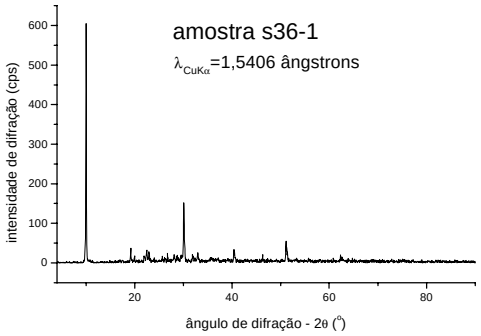
Amostra S-36.

Dimensões: ~ 6cm X 3cm X 2cm.

Descrição: Basalto poroso com cerca de 30% de sua superfície recoberta por cristais iguais, com dimensões de aproximadamente 1 mm, facetados, incolores e brilho vítreo (S-36-1).

S-36-1 – Heulandita

Fotografia 47: Amostra S-36.



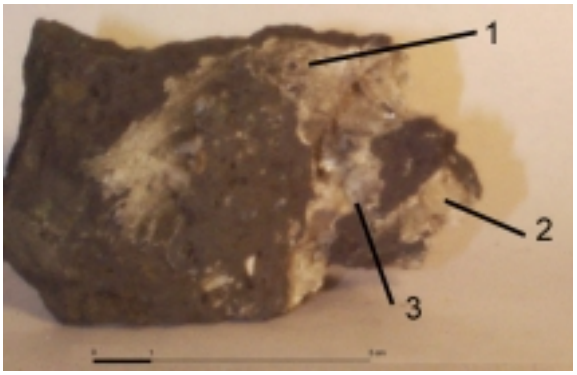
Difratograma 104: Fração S-36-1 – heulandita.

Amostra S-37.

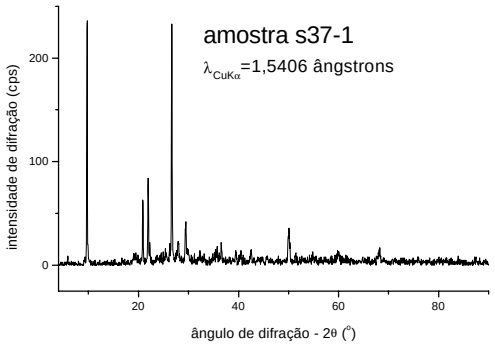
Dimensões: ~ 7cm X 5cm X 4cm.

Descrição: Basalto poroso com uma cavidade recoberta por: **1.** material acizentado, aparentemente alterado (S-37-1), **2.** cristais prismáticos com cerca de 1 cm de comprimento, de coloração âmbar claro, brilho subvítreo e disposição radial (S-37-2) e **3.** um cristal com dimensões de aproximadamente 3 mm, romboédrico, incolor, vítreo, identificado macroscopicamente e por reação positiva ao HCl como calcita (S-37-3). Não é possível precisar se a calcita encontra-se acima da camada 2.

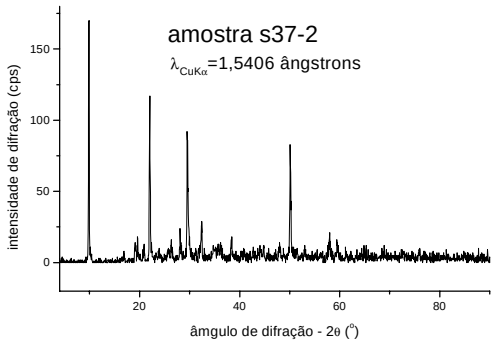
S-37-1 – Quartzo + ?; S-37-2 – Estilbita e S-37-3 – Calcita (HCl)



Fotografia 48: Amostra S-37.



Difratograma 105: Fração S-37-1 – quartzo(+ ?).



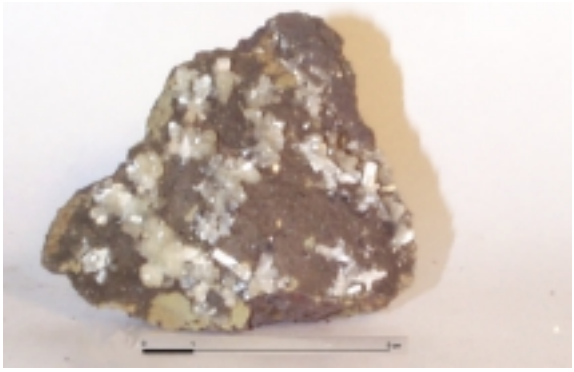
Difratograma 106: Fração S-37-2 – estilbita.

Amostra S-38.

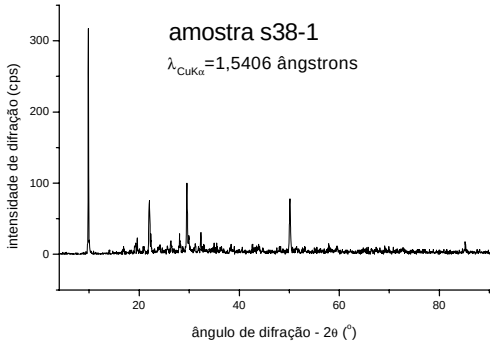
Dimensões: ~ 8cm X 5cm X 3cm.

Descrição: Basalto poroso com diversos cristais isolados cobrindo parte de sua superfície. Os cristais são prismáticos, com dimensões aproximadas de 5 mm X 2 mm, com distribuição radial, coloração âmbar claro e brilho subvítreo (S-38-1).

S-38-1 – Stellerita.



Fotografia 49: Amostra S-38.



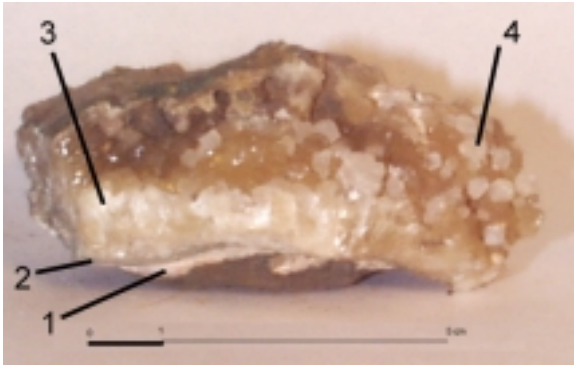
Difratograma 107: Fração S-38-1 – stellerita.

Amostra S-39.

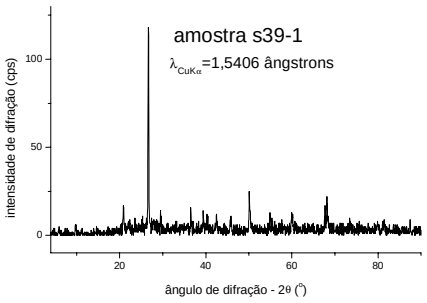
Dimensões: ~ 8cm X 6cm X 3cm.

Descrição: Porções de basalto acima e abaixo da amostra, indicando tratar-se de uma amígdala. O espaço entre as porções de basalto encontra-se preenchido por: **1.** uma camada com espessura inferior a 1 mm de material branco pulverulento (S-39-1), **2.** uma camada com espessura entre 1 e 2 mm de material compacto, levemente esverdeado, brilho vítreo, semelhante à calcedônia (S-39-2), **3.** uma camada de cristais prismáticos, com cerca de 1 a 1,5 cm de comprimento, com distribuição radial, coloração âmbar e brilho subvítreo (S-39-3) e **4.** algumas dezenas de cristais isolados, distribuídos sobre a camada anterior, tratando-se de cristais iguais, com dimensões entre 1 e 2 mm, incolores, brilho vítreo e de morfologia cúbica ou pseudo-cúbica (S-39-4).

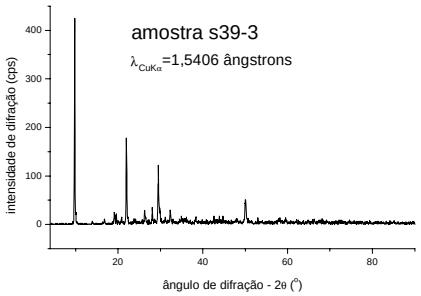
S-39-1 – Quartzo; S-39-2 – Quartzo (+ Estilbita-?); S-39-3 – Estilbita e S-39-4 – Calcita



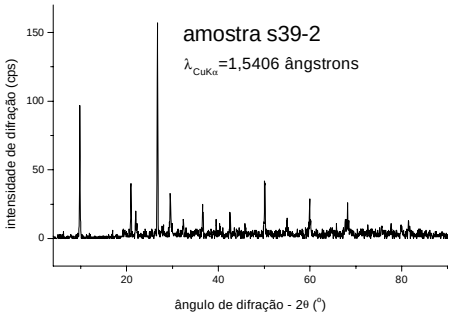
Fotografia 50: Amostra S-39.



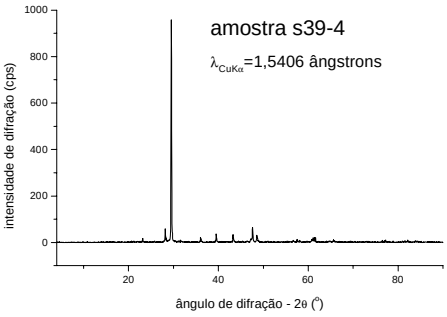
Difratograma 108: Fração S-39-1 – quartzo.



Difratograma 110: Fração S-39-3 – estilbita.



Difratograma 109: Fração S-39-2 – quartzo (+estilbita?).



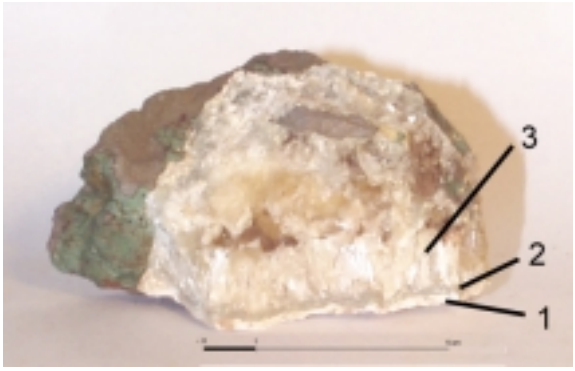
Difratograma 111: Fração S-39-4 – calcita.

Amostra S-40.

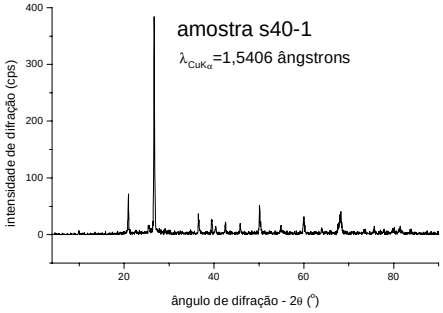
Dimensões: ~ 10cm X 5cm X 4cm.

Descrição: Fragmento de basalto e parte de uma amígdala quase totalmente preenchida por cristais. A amígdala apresenta: **1.** uma camada com aproximadamente 1 mm de espessura de material branco pulverulento, provavelmente produto de alteração (S-40-1), **2.** uma segunda camada com aproximadamente 2 mm de espessura de material compacto, levemente esverdeado, brilho vítreo, semelhante à calcedônia (S-40-2) e **3.** uma terceira camada com aproximadamente 1,5 cm de espessura de cristais prismáticos, coloração âmbar, brilho subvítreo, sendo que alguns apresentam distribuição radial (S-40-3).

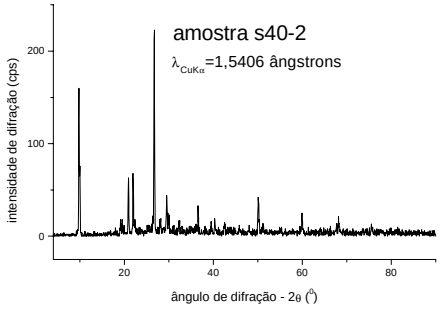
S-40-1 – Quartzo; S-40-2 – Quartzo (+ Stellerita-?) e S-40-3 – Stellerita.



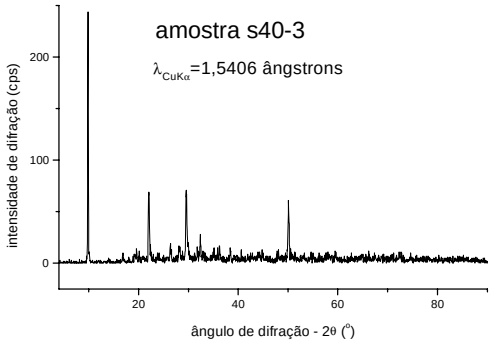
Fotografia 51: Amostra S-40.



Difratograma 112: Fração S-40-1 – quartzo.



Difratograma 113: Fração S-40-2 – quartzo (+stellerita?).



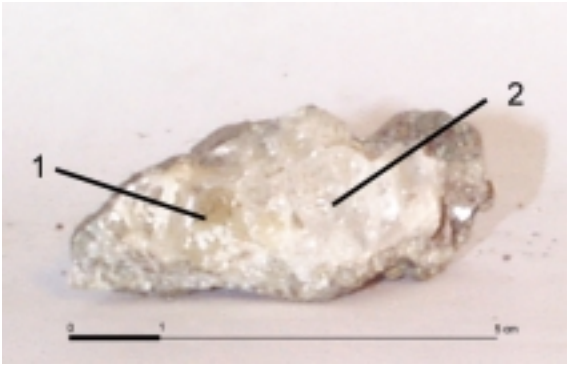
Difratograma 114: Fração S-40-3 – stellerita.

Amostra S-41.

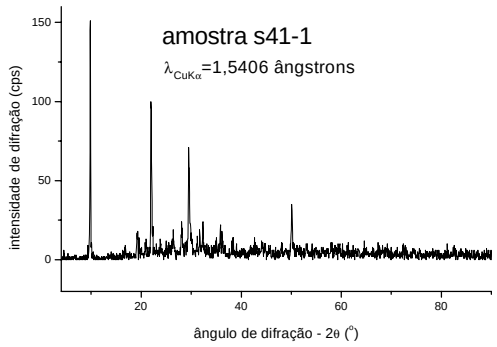
Dimensões: ~ 5cm X 4cm X 2,5cm.

Descrição: Basalto com parte de uma amígdala recoberta por: **1.** uma camada de cristais de coloração âmbar claro, brilho subvítreo, prismáticos e com distribuição radial (S-41-1), recoberta por **2.** cristais incolores, com brilho vítreo e clivagem romboédrica, identificado macroscopicamente e por reação positiva com HCl como calcita (S-41-2).

S-41-1 – Estilbita e S-41-2 – Calcita (HCl)



Fotografia 52: Amostra S-41.



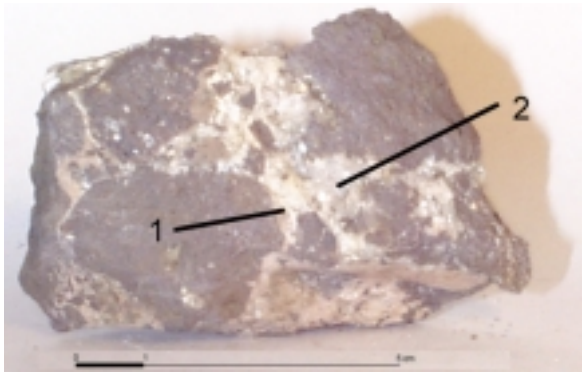
Difratograma 115: Fração S-41-1 – estilbita.

Amostra S-42.

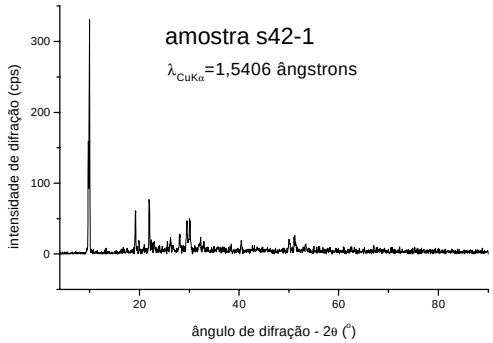
Dimensões: ~ 8cm X 7cm X 4cm.

Descrição: Fragmento de basalto com diversas fraturas preenchidas por cristais e cinco cavidades com dimensões entre 1 cm e 4 cm recobertas pelos mesmos materiais constituídos por: **1.** uma camada de cristais com dimensões de aproximadamente 1 mm, facetados, incolores e de brilho vítreo (S-42-1) acima da qual encontram-se **2.** dois cristais com dimensões de aproximadamente 10 mm X 5mm, prismáticos, coloração âmbar claro e brilho subvítreo (S-42-2).

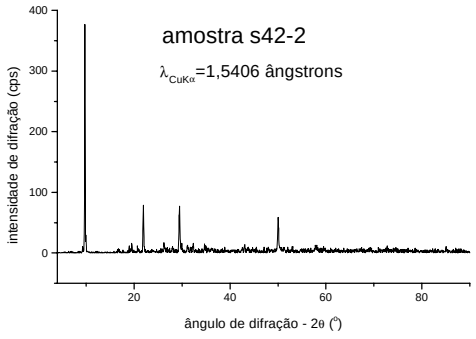
S-42-1 – Estilbita e S-42-2 – Stellerita



Fotografia 53: Amostra S-42.



Difratograma 116: Fração S-42-1 – estilbita.



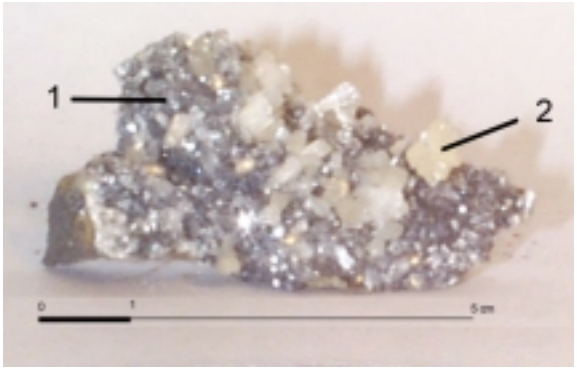
Difratograma 117: Fração S-42-2 – stellerita.

Amostra S-43.

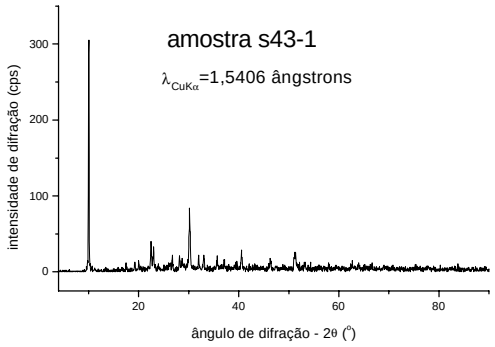
Dimensões: ~ 5cm X 3cm X 3cm.

Descrição: Basalto poroso com fraturas recobertas parcialmente por: **1.** uma camada com espessura entre 1 mm e 2 mm de cristais incolores, iguais, facetados e de brilho vítreo (S-43-1), recobertos, em algumas partes por **2.** cristais de coloração âmbar claro, alongados, com dimensões de aproximadamente 3 mm X 1 mm, brilho subvítreo, sendo que em alguns casos apresentam disposição radial (S-43-2).

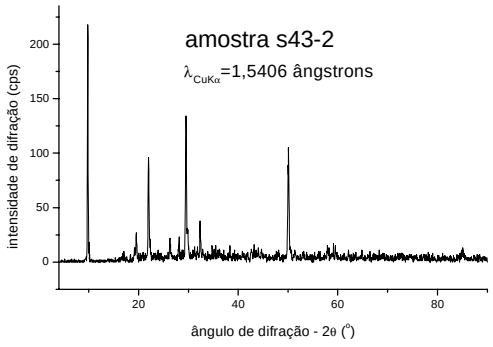
S-43-1 – Heulandita e S-43-2 – Estilbita



Fotografia 54: Amostra S-43.



Difratograma 118: Fração S-43-1 – heulandita.



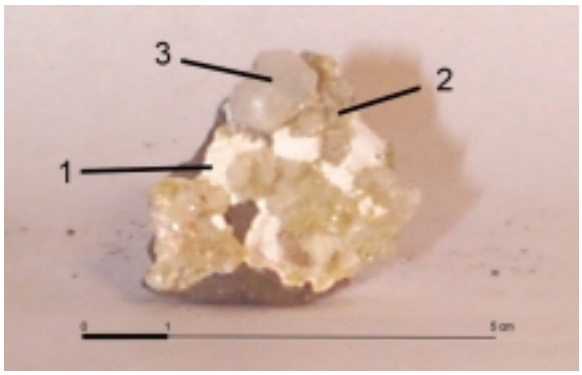
Difratograma 119: Fração S-43-2 – estilbita.

Amostra S-44.

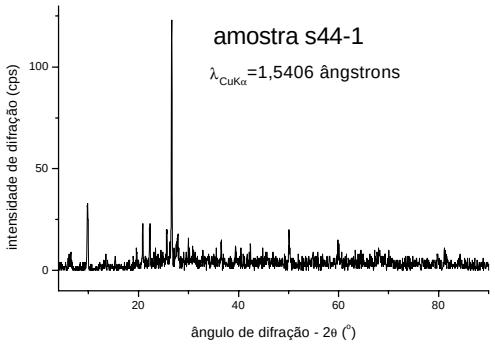
Dimensões: ~ 3cm X 3cm X 2cm.

Descrição: Fragmento de basalto com parte de sua superfície recoberta por: **1.** material branco pulverulento, provavelmente produto de alteração (S-44-1), **2.** cristais de coloração âmbar claro, recobrindo cerca de 80% da superfície, com dimensões entre 3 mm e 4 mm, iguais, brilho de vítreo a opalino (S-44-2) e **3.** um cristal com dimensões de 10 mm X 5 mm X 5 mm, brilho vítreo, incolor e com morfologia romboédrica, identificado como calcita por suas propriedades macroscópicas e por teste positivo com ácido clorídrico (S-44-3).

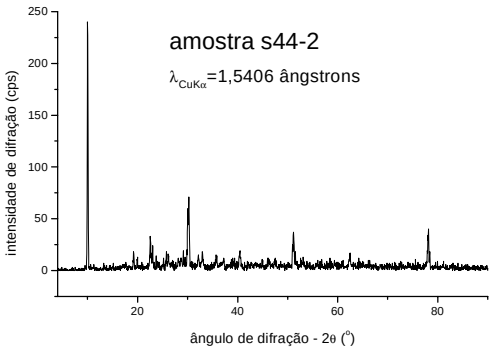
S-44-1 – Quartzo + ?; S-44-2 – Heulandita e S-44-3 – Calcita (HCl)



Fotografia 55: Amostra S-44.



Difratograma 120: Fração S-44-1 – quartzo (+ ?)



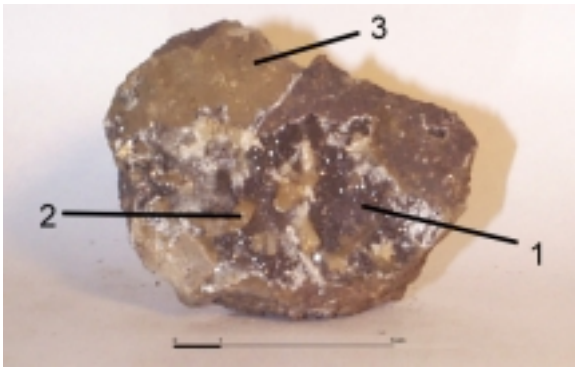
Difratograma 121: Fração S-44-2 – heulandita.

Amostra S-45.

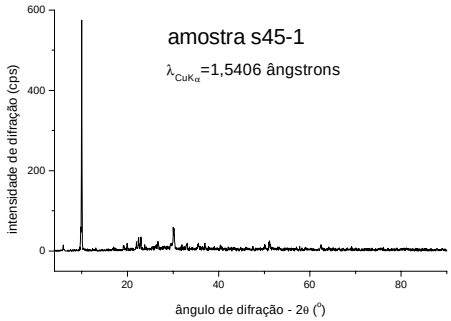
Dimensões: ~ 9cm X 7cm X 3cm.

Descrição: Basalto vesicular, aparentemente com xenólito de arenito e com cerca de 25% de sua superfície recoberta por: **1.** uma fina camada, com espessura menor que 1 mm, de material cristalino, brilho vítreo, aparentemente de coloração escura, a coloração escura parece ser devida à proximidade com o basalto (S-45-1) e **2.** em cerca de dez posições, cobrindo cerca de 30% da camada anterior, cristais de coloração âmbar claro, prismáticos, um deles com dimensões de 15 mm X 2 mm, brilho subvítreo, e em alguns pode-se observar disposição radial (S-45-2). Foi ainda preparada uma amostra correspondente ao xenólito (S-45-3).

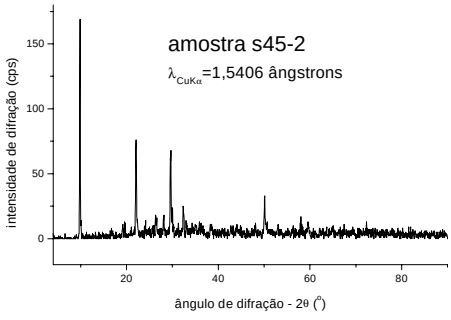
S-45-1 – Heulandita; S-45-2 – Estilbita e S-45-3 – Quartzo + ? - arenito



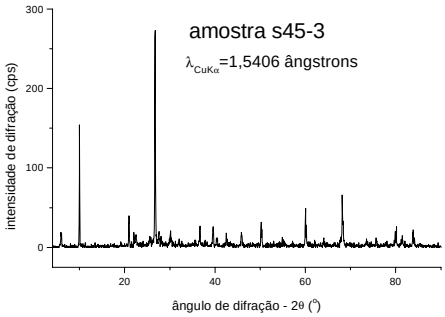
Fotografia 56: Amostra S-45.



Difratograma 122: Fração S-45-1 – heulandita.



Difratograma 123: Fração S-45-2 – estilbita.



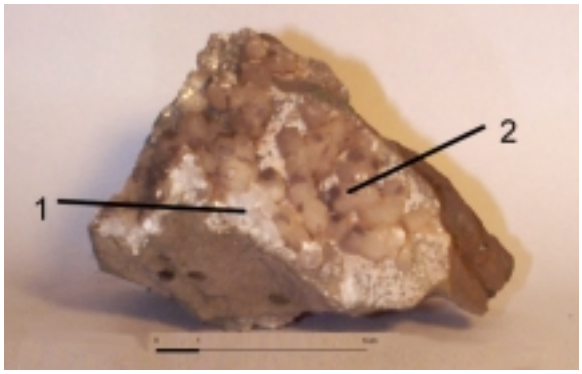
Difratograma 124: Fração S-45-3 – quartzo (arenito).

Amostra S-46.

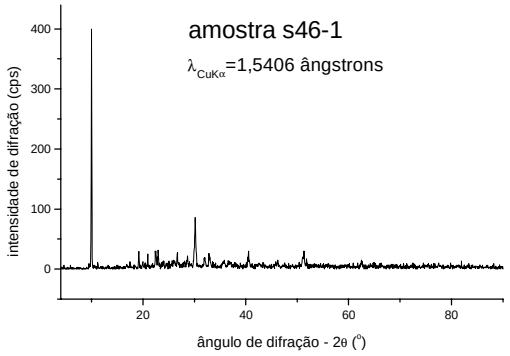
Dimensões: ~ 10cm X 8cm X 8cm.

Descrição: Basalto parcialmente recoberto por cristais. Os cristais encontram-se em duas porções da superfície do basalto. Numa delas encontra-se apenas **1.** uma camada de cristais com dimensões inferiores a 1 mm, incolores, brilho vítreo (S-46-1). Na outra porção recoberta por cristais encontra-se a camada anteriormente descrita e, recobrindo-a, **2.** uma camada de cristais iguais ou levemente alongados, com dimensões de aproximadamente 1 cm, com morfologia escalenoédrica (?) e que apresentou forte efervescência quando testada com ácido clorídrico diluído (S-46-2).

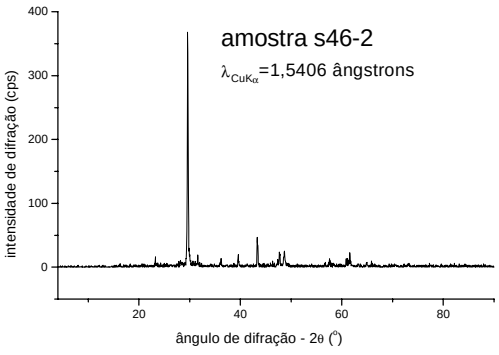
S-46-1 – Heulandita e S-46-2 – Calcita



Fotografia 57: Amostra S-46.



Difratograma 125: Fração S-46-1 – heulandita.



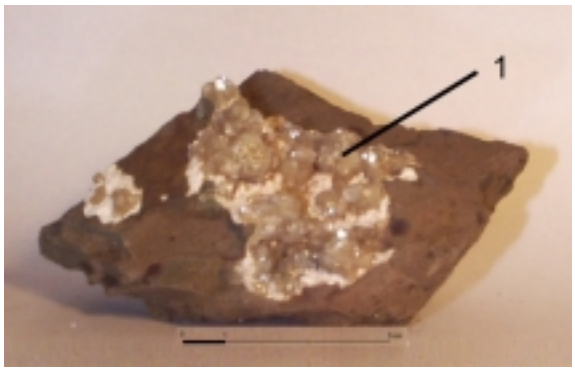
Difratograma 126: Fração S-46-2 – calcita.

Amostra S-47.

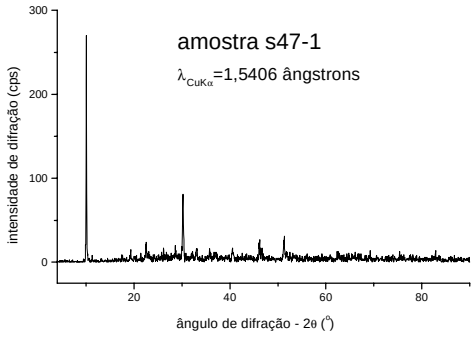
Dimensões: ~ 13cm X 11cm X 5cm.

Descrição: Basalto vesicular com parte de sua superfície recoberta por: **1.** uma camada com espessura menor que 1 mm de material branco pulverulento, provavelmente produto de alteração e **2.** uma camada de cristais com dimensões entre 2 mm e 5 mm de coloração âmbar claro, brilho vítreo a subvítreo, em alguns casos aparentemente de brilho perláceo (S-47-1). A coloração dos cristais da segunda camada parece ir tornando-se incolor ao afastar-se da interface com a primeira camada.

S-47-1 – Heulandita



Fotografia 58: Amostra S-47.



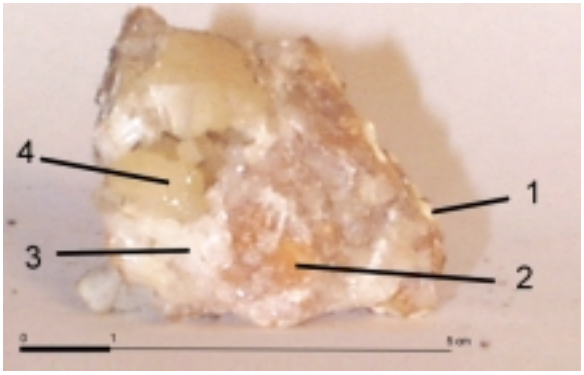
Difratograma 127: Fração S-47-1 – heulandita.

Amostra S-48.

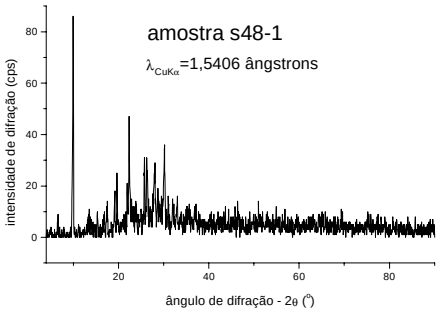
Dimensões: ~ 6cm X 4cm X 2cm.

Descrição: Resquícios de basalto, correspondente a parte de uma amígdala recoberta por: **1.** uma camada com espessura de aproximadamente 1 mm de material branco pulverulento (S-48-1), **2.** uma camada com espessura entre 1 mm e 2 mm de material cristalino e de coloração âmbar alaranjado (S-48-2), **3.** uma camada com espessura entre 1 mm e 2 mm de cristais incolores e brilho vítreo (S-48-3) e **4.** uma camada, cobrindo cerca de 50% da camada anterior, de cristais com dimensões entre 5 mm e 10 mm de coloração âmbar claro, prismáticos e com distribuição radial (S-48-4).

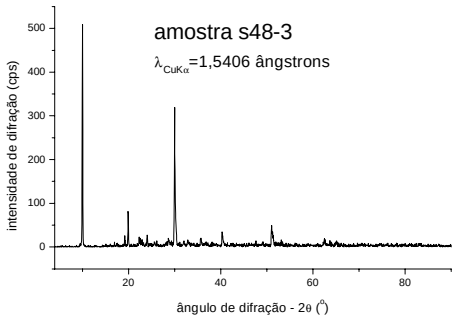
S-48-1 – Mordenita; S-48-2 – Heulandita; S-48-3 – Heulandita e S-48-4 – Stellerita



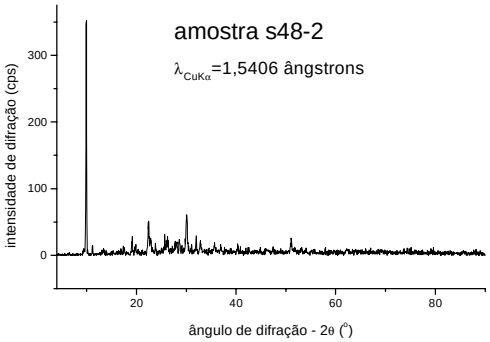
Fotografia 59: Amostra S-48.



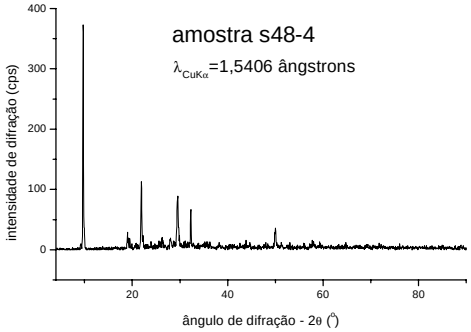
Difratograma 128: Fração S-48-1 – mordenita.



Difratograma 130: Fração S-48-3 – heulandita.



Difratograma 129: Fração S-48-2 – heulandita.



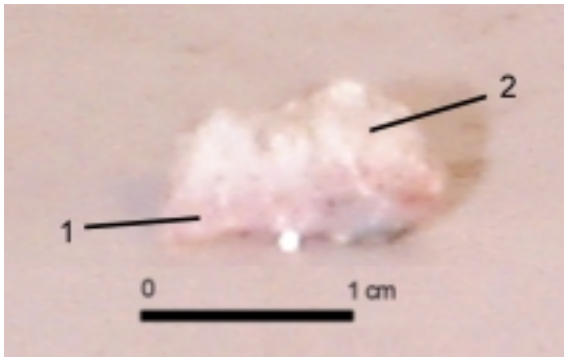
Difratograma 131: Fração S-48-4 – stellerita.

Amostra S-49.

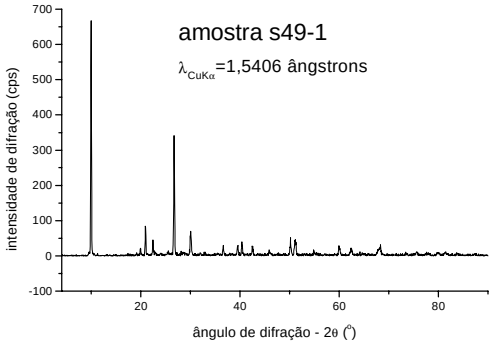
Dimensões: aproximadamente 2cm X 1cm X 1cm.

Descrição: Fragmento de amígdala recoberta por: **1.** uma camada com espessura de aproximadamente 3 mm de material cristalino compacto, de coloração rósea, brilho subvítreo (S-49-1) e **2.** uma camada com espessura de aproximadamente 5 mm de material cristalino, incolor, brilho vítreo, formando um aglomerado compacto de cristais facetados (S-49-2).

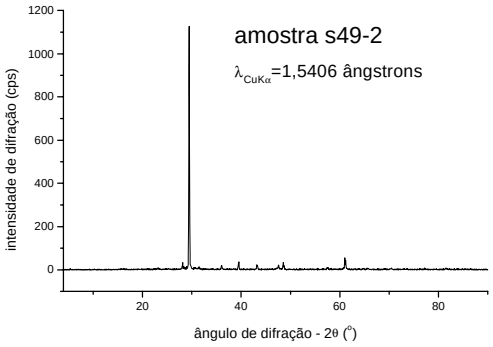
S-49-1 – Quartzo e S-49-2 – Calcita.



Fotografia 60: Amostra S-49.



Difratograma 132: Fração S-49-1 – quartzo.



Difratograma 133: Fração S-49-2 – calcita.