

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNO GUIMARÃES TITON

CONTROLES GEOQUÍMICOS E MINERALÓGICOS NA FORMAÇÃO
DE MINERAIS SECUNDÁRIOS NA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ,
NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ

CURITIBA

2019

BRUNO GUIMARÃES TITON

CONTROLES GEOQUÍMICOS E MINERALÓGICOS NA FORMAÇÃO
DE MINERAIS SECUNDÁRIOS NA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ,
NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Geologia.

Orientadora: Prof. Dra. Eleonora Maria Gouvea Vasconcellos

Coorientadora: Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T621c Titon, Bruno Guimarães

Controles geoquímicos e mineralógicos na formação de minerais secundários na Província Ígnea do Paraná, noroeste do estado do Paraná [recurso eletrônico] / Bruno Guimarães Titon, 2019.

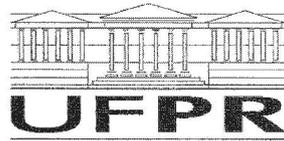
Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná

Orientadora: Prof. Dra. Eleonora Maria Gouvea Vasconcellos
Coorientadora: Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger

1. Rochas ígneas - Paraná. 2. Geoquímica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vasconcellos, Eleonora Maria Gouvea. III. Rumbelsperger, Anelize Manuela Bahniuk. IV. Título.

CDD 552.18162

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -
40001016028P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **BRUNO GUIMARÃES TITON** intitulada: **CONTROLES GEOQUÍMICOS E MINERALÓGICOS NA FORMAÇÃO DE MINERAIS SECUNDÁRIOS NA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ, NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Março de 2019.

ELEONORA MARIA GOUVÊA VASCONCELLOS
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

CAMILA WENSE DIAS DOS ANJOS
Avaliador Externo (PETROBRAS)

LEONARDO EVANGELISTA LAGOEIRO
Avaliador Interno (UFPR)

Dedico esta dissertação ao meu pai e às minhas tias-avós, que me apoiaram durante todo o tempo em que estive desenvolvendo este trabalho. Também o dedico aos meus colegas e mestres, por sua competência, atenção e ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

A jornada acadêmica em busca da especialização e contínuo aprendizado é, muitas vezes, pavimentada por percalços e dificuldades. Quando alcançamos o produto final – a dissertação de mestrado – temos uma certeza em mente: essa conquista seria inalcançável sem a constante presença e apoio de múltiplos indivíduos e instituições. Por estarem comigo em todos os momentos em que precisei e por possibilitarem a realização dessa pesquisa, agradeço imensamente...

à Petrobras que, em convênio estabelecido com a Universidade Federal do Paraná, por meio do projeto “MICROBIAL: geoquímica de carbonatos microbiais associados à precipitação de argilominerais” financiou e permitiu a realização dessa pesquisa;

à Universidade Federal do Paraná, minha *alma mater*, e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia por todo o suporte ao meu desenvolvimento como pesquisador ao longo de todos os anos em que aqui estive;

ao Lamir (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas), por ter se tornado a minha “casa” durante a realização dessa pesquisa e ademais, a todos os técnicos e funcionários que sempre estiveram dispostos a me auxiliar e vencer obstáculos juntos a mim. Ao Guilherme, Keiji, Franciele, Ivan, Flávia, Joicy, Marcelo, Adriana, Rodrigo e todos os demais que por aqui passaram durante a minha estada, vocês sabem quem são, minha indelével gratidão;

aos meus mestres, Profa. Dra. Eleonora M. G. Vasconcellos, Prof. Dr. Otávio A. B. Licht, Profa. Dra. Cristina Valle Pinto-Coelho, por sempre estarem presentes ativamente na minha formação como geólogo e pesquisador. Também os agradeço por, desde muito cedo, me ensinarem “o caminho das pedras” (leia-se rochas ígneas). Os verdadeiros mentores são aqueles que participam em todas as etapas da pesquisa, uma sorte que tive desde o início, graças a eles;

aos meus colegas e companheiros de jornada: Alexandre, Isis, Lara, Larissa, Lucas e Pamela. Sem seu contínuo apoio, suporte e, sobretudo paciência para com minhas peculiaridades, essa pesquisa não teria chegado a sua conclusão. Muito obrigado por todos os momentos que partilhamos juntos, sejam horas de análise, etapas de campo ou então períodos muito construtivos em nosso *lounge*, em frente ao laboratório;

aos demais pesquisadores e professores que engrandeceram a pesquisa por meio de suas contribuições: Profa. Dra. Edi Guimarães (UnB), Dra. Camila W. Dias dos Anjos (Cenpes), Prof. Sandro Froehner (DEA-UFPR) e Profs. Almério Barros França e Bárbara Trzaskos (DEGEOL-UFPR). Muito obrigado por me ajudarem a aprimorar este trabalho;

à minha família: meu pai e minhas tias-avós, que sempre acreditaram em mim e permitiram que eu seguisse o caminho de minha escolha. Apoio é mais que auxílio financeiro é, acima de tudo, confiança e suporte emocional para seguir em frente.

A todos que contribuíram para o meu sucesso, o meu mais sincero muito obrigado!

"To see a World in a Grain
of Sand
And a Heaven in a Wild Flower
Hold Infinity in the palm of
your hand
And Eternity in an hour."

William Blake

RESUMO

O processo de alteração das rochas se inicia quando agentes externos reagem quimicamente com seus minerais constituintes. Isso gera um ambiente distinto do qual estes foram cristalizados, modificando a assembleia mineral e formando uma nova paragênese. Os minerais que ocorrem como preenchimento de cavidades na Província Ígnea do Paraná são alvo de estudo para compreensão de diversos processos, entre eles os hidrotermais. Este trabalho propõe-se a determinar os processos geoquímicos associados à precipitação de minerais secundários. Foram utilizados dados de campo, descrições petrográficas, caracterização mineral (DRX, MEV), geoquímica (FRX, MEV/EDS, HRTEM) e isotópica para analisar as fases minerais secundárias que ocorrem nas cavidades de derrames basálticos e brechas vulcanoclásticas no noroeste do estado do Paraná. Os derrames basálticos têm espessuras entre 1 e 20 m e estão intensamente vesiculados, sobretudo na porção superior; as brechas formam depósitos vulcanoclásticos máficos (MVDs) intercalados aos derrames, sendo que os clastos basálticos que formam seu arcabouço também são intensamente vesiculados. Amígdalas e cavidades diktitaxíticas ocorrem parcial a totalmente preenchidas por minerais secundários; possuem tamanhos variados entre 0,01 mm até maiores que 20 cm. As cavidades nas rochas vulcanoclásticas possuem em seu interior matriz composta por *shards*, pisólitos de sideromelano e cristaloclastos de plagioclásio e augita; quando esse material ocorre, antecede a precipitação dos minerais secundários. Feições de coalescência e embainhamento/afunilamento (*necking*) são comuns nas amígdalas de topo de derrame. Os argilominerais identificados como preenchimento de vesículas e/ou fraturas são do grupo da esmectita: montmorilonita, saponita e nontronita (cristais com morfologias associadas a processos vulcânicos autigênicos como *cauliflower-like* e *honeycomb*); e celadonita. As zeólitas (heulandita, estilbita, laumontita, mesolita, escolecita, chabazita, clinoptilolita e analcima) ocorrem associadas entre si e aos demais minerais; controlam principalmente os teores de CaO e Na₂O no sistema hidrotermal. A heulandita é a espécie mais comum, seguida da estilbita e analcima. Calcita ocorre no centro das cavidades, sendo o último mineral a se cristalizar, ou então de maneira isolada, em cavidades monominerálicas. A correlação negativa entre Fe, Mg e o Al nos argilominerais ocorre por diferenças em sua temperatura de cristalização. A grande variação na assinatura isotópica do oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$ entre 21,11 e 27,31‰_(V-SMOW)) deve-se a mudanças consideráveis na composição isotópica do fluido durante os processos de cristalização da calcita. A mudança nos valores de carbono ($\delta^{13}\text{C}$ entre -1,90 e -19,79‰_(V-PDB)) indica uma mudança na fonte de carbono do fluido. A distribuição espacial das fases minerais encontradas é aleatória, impedindo a determinação de zonas de ocorrência para esses minerais. Queda gradativa na temperatura e evolução do fluido são responsáveis pela mudança sistemática de paragênese nas cavidades. O fluido gerador possuía assinatura alcalina da série Ca-Na, alta razão cátion/hidrogênio e temperaturas baixas a intermediárias; os minerais descritos foram formados em temperaturas entre 50 e 200°C na série Ca-Mg, transição entre as zonas da esmectita e esmectita/clorita-esmectita. Os parâmetros de controle para precipitação nesse sistema foram principalmente a temperatura devido à paragênese formada em temperaturas baixas a intermediárias e a composição química do fluido, com alta alcalinidade e baixa atividade de H⁺.

PALAVRAS-CHAVE: Vulcânicas básicas. cavidades. argilominerais. zeólitas. carbonatos. isótopos estáveis.

ABSTRACT

Rock alteration processes generally begin when external agents chemically react with its constituents. The different environment from which they were crystallized, leads to a change in mineral composition, result in in a new paragenesis. Cavity-filling minerals occur in basaltic flows in the southern part of the Parana Igneous Province. Such secondary minerals are studied to understand various processes, including hydrothermal processes. This dissertation aims to determine the geochemical processes linked to the precipitation of such minerals in cavities. Through fieldwork, petrographic descriptions, mineral characterization (XRD, SEM), geochemistry (XRF, SEM/EDS, HRTEM) and isotopic analysis, the cavity-filling minerals that occur in basaltic flows and volcanoclastic breccias were studied. The outcrops are located in the northwest portion of Parana state, Brazil. Thickness of the flows vary from 1 to 20 m and are densely vesiculated, specially in their upper section; breccias comprise mafic volcanoclastic deposits intercalated between flows. The clasts in the breccias are also densely vesiculated. Amygdales and diktytaxitic cavities are partially to totally filled with secondary minerals; their sizes range from 0,01 mm up to 20 cm. Cavities in volcanoclastic clasts are also partially filled by their own matrix, comprised of glass shards, pisolites and crystaloclasts. This material precedes the generation of secondary minerals. Amygdales in the top of flows display necking, narrowing and coalescence features. Clay minerals identified in cavities and fractures are mainly smectites: montmorillonite, saponite and nontronite, displaying autigenic volcanic morphologies such as cauliflower-like and honeycomb; and celadonite. Zeolites (heulandite, stilbite, laumontite, mesolite, scolecite, chabazite, clinoptilolite and analcime) occur together and associated with other secondary minerals; CaO and Na₂O in the hydrothermal system is controlled by zeolite precipitation. Heulandite is the most common zeolite in amygdales, followed by stilbite and analcime. Calcite appears in the center of the cavities and is the last mineral to cristalize in this sequence. The negative correlation between Fe, Mg and Al in clays is due to differences in temperatures of crystallization. The large isotopic signature range observed for oxygen in calcite ($\delta^{18}\text{O}$ 21,11 to 27,31‰_(V-SMOW)) is due to considerable changes in the isotopic composition of the fluid during calcite crystallization. The change in carbon ($\delta^{13}\text{C}$ -1,90 to -19,79‰_(V-PDB)) indicates at least two carbon sources for the hydrothermal fluid. The spacial distribution of the secondary phases is random, therefore hindering the determination of possible zones of occurrence for such secondary minerals. Gradative drops in temperature and fluid evolution were responsible for the sistematic change in the paragenesis of the cavities. The hydrothermal fluid had an alcaline signature of the Ca-Na series, high cation/hydrogen and intermediate to low temperatures. Secondary minerals studied in the region precipitated at intervals of 50 to 200°C in the Ca-Mg series, transition between smectite and smectite/chlorite-smectite zones. The main control parametres for mineral precipitation in this system were temperature, due to a mineral assemblage formed in intermediate to low temperatures and chemical composition of the fluid, presenting high alcalinity and low H⁺ activity.

Keywords: Basalts; cavities. clay minerals. zeolites. carbonates. stable isotopes.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

FIGURA 1 – a) Distribuição das três principais unidades basálticas da Província Ígnea do Paraná (LSi). 1 (*upper*) = Tipo 1 (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP); 4 (*middle*) = Tipos 2, 3 e 4 (LSi-LZr-LTi-HP), (LSi-LZr-HTi-LP) e (LSi-LZr-HTi-HP), respectivamente; 1 (*lower*) = Tipo 1 (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP). Licht (2018); **b)** e **c)** Localização da área de estudo, no noroeste do Paraná, com os pontos de afloramento visitados.....**08**

CAPÍTULO II

FIGURA 2 – Distribuição das três principais unidades basálticas da Província Ígnea do Paraná (LSi) Legenda: 1 (*upper*) = Tipo 1 (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP); 4 (*middle*) = Tipos 2, 3 e 4 (LSi-LZr-LTi-HP), (LSi-LZr-HTi-LP) e (LSi-LZr-HTi-HP), respectivamente; 1 (*lower*) = Tipo 1 (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP). Fonte: Licht (2018).....**11**

FIGURA 3 – Influência da presença e da abundância de água nos diversos estilos eruptivos (Viramonte, 2010. *In*: Licht, 2012).....**13**

FIGURA 4 – Estruturação esquemática geral de um depósito hidrovulcanoclástico da PIP (Licht, 2012).....**15**

CAPÍTULO IV

FIGURA 5 – a) Esquema mostrando tetraedro de sílica isolado e estrutura em folha formada pelo arranjo dos tetraedros de sílica (Grim, 1953); **b)** Esquema mostrando unidade octaédrica isolada e estrutura em folha formada pelas unidades octaédricas (Grim, 1953); **c)** Modelos das camadas 1:1 e 2:1. (M) sítios octaédricos, (T) sítios tetraédricos, O_b O_a e O_{oct} referem-se a posição tetraédrica basal, apical e posição octaédrica aniônica, respectivamente (Brigatti, Galan e Theng, 2006).....**34**

FIGURA 6 – Argilominerais interestratificados regulares e aleatórios. A e B representam camadas com periodicidades distintas ao longo do eixo c (Brigatti, Galan e Theng, 2006).....**35**

FIGURA 7 – a) Estrutura atômica da caulinita; b) estrutura atômica da illita; c) estrutura atômica da esmectita (Grim, 1968; Poppe <i>et al.</i> , 2001).....	38
FIGURA 8 – a) Esquema ilustrativo da estrutura atômica da kerolita e estevensita. Folhas octaédricas em meio a folhas tetraédricas, com H ₂ O adsorvido entre as camadas, na kerolita, e cátions entre as camadas, na estevensita. (Tosca e Wright, 2015).....	38
FIGURA 9 – Estrutura atômica da sepiolita (eixo de projeção 100); b) estrutura atômica da paligorskita (eixo de projeção 001) (Poppe <i>et al.</i> , 2001).....	40
FIGURA 10 – Unidades estruturais do grupo das zeólitas: a) zeólitas fibrosas; b) zeólitas com 4 anéis de tetraedros simples; c) zeólitas com 4 anéis de tetraedros duplos; d) zeólitas com 6 anéis de tetraedros (simples); e) zeólitas com seis anéis de tetraedros (duplo); f) grupo da Mordenita; g) grupo da Heulandita (Gottardi e Galli, 1985).....	42
FIGURA 11 – Diagrama ternário Na-(Ca+Mg+Sr)-K da série da Chabazita. Quadrados vermelhos representam amostras de cavidades de rochas basálticas; círculos verdes representam amostras de rochas piroclásticas diageneticamente alteradas; círculos pretos representam amostras de tufo riolíticos alterados (Passaglia <i>et al.</i> , 1990).....	44
FIGURA 12 – Diagrama ternário Na-Ca-K da série da Heulandita, o membro mais comum sendo a heulandita-Ca (Deer <i>et al.</i> , 2004).....	46
FIGURA 13 – Diagrama ternário Na-(Ca+Mg+Sr)-K da série da Clinoptilolita, o membro mais comum sendo a clinoptilolita-K (Deer <i>et al.</i> , 2004).....	47
FIGURA 14 – Composição isotópica média dos principais reservatórios de carbono da Terra (Modificado de Hoefs, 2009).....	54
FIGURA 15 – Composição isotópica média dos principais reservatórios de oxigênio da Terra (Modificado de Hoefs, 2009).....	54

CAPÍTULO V – “PROCESSOS HIDROTERMAIS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DE MINERAIS SECUNDÁRIOS (ARGILOMINERAIS, ZEÓLITAS E

CARBONATO) NA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ, NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL.”

FIGURA 1 – a) Distribuição das três principais unidades basálticas da Província Ígnea do Paraná (LSi). 1 (*upper*) = Tipo 1 (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP); 4 (*middle*) = Tipos 2, 3 e 4 (LSi-LZr-LTi-HP), (LSi-LZr-HTi-LP) e (LSi-LZr-HTi-HP), respectivamente; 1 (*lower*) = Tipo 1 (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP), Licht (2018); **b)** Localização da área de estudo, no noroeste do Paraná, com os pontos de afloramento visitados.....62

FIGURA 2 – a) Preenchimento poliminerálico de amígdalas em topo de derrame basáltico; **b)** intercalação de rochas vulcanoclásticas em meio a derrames basálticos, que atingem até 20 m de espessura em afloramento ao longo da BR-376, Mandaguari. A seta vermelha indica o terço superior do derrame basáltico, região com maior quantidade de cavidades; **c)** pegmatito básico com cavidades parcialmente preenchidas por vidro vulcânico e calcita. Notar fratura, no centro da amostra, preenchida por argilomineral (saponita); **d)** tufo-brecha maciça com arcabouço composto por clastos basálticos vesiculados e matriz composta por fragmentos de *lapilli* e cinza; **e)** peperito composto por clastos basálticos vesiculados e matriz areno-siltosa. O cimento dessa rocha é composto principalmente por carbonato e zeólitas; **f)** amígdalas menores que 10 cm preenchidas exclusivamente por argilominerais (celadonita + esmectita).....65

FIGURA 3 – Seção esquemática ilustrativa (sem escala) com os afloramentos visitados em suas respectivas altitudes e os minerais que ocorrem como preenchimento das cavidades, em basaltos e/ou rochas vulcanoclásticas e peperitos.....66

FIGURA 4 – a) Cavidade totalmente preenchida por minerais secundários. Ordem de cristalização inicia-se com esmectita, em seguida, óxidos de Fe e Mn e por fim heulandita preenche o espaço remanescente. Notar feições de descolamento dos argilominerais na parede das amígdalas; **b)** cavidade em clasto de brecha vulcanoclástica preenchido por material da matriz (pisólitos, *shards* de sideromelado e cristaloclastos) e argilominerais de cor esverdeada a castanha. Nota-se que a entrada da matriz na cavidade precede a cristalização dos argilominerais; **c)** cavidade em basalto totalmente preenchida por minerais secundários. Esmectita forma uma fina película na borda da cavidade e o espaço central é totalmente

preenchido por heulandita; **d**) cavidade em basalto de topo de derrame completamente preenchida por argilominerais. Esmectita nas bordas (castanho-claro) e celadonita no centro (verde-escuro); **e**) amígdalas em topo de derrame basáltico preenchidas por cristais de estilbita e com feições de coalescência e *necking*; **f**) amígdala em basalto com cristal de calcita poiquilítico no centro e cristais de heulandita nas bordas. O carbonato ocorre como fase final de cristalização da paragênese secundária.....69

FIGURA 5 – Histograma de frequência absoluta dos minerais secundários identificados como preenchimento de cavidades. "*Matrix*" refere-se a minerais primários (plagioclásio+piroxênio) coletados com o micro-amostrador juntamente com os minerais secundários.....70

FIGURA 6 – **a**) Padrões de difração de zeólitas cálcico-sódicas em amígdalas de topo de derrame, Cornélio Procópio; **b**) padrões de difração da apofilita e estilbita em cimento de peperitos, Bandeirantes; **c**) padrões de difração da heulandita e quartzo em amígdalas de topo de derrame, Bandeirantes; **d**) amostra contendo heulandita antes (25°C) e após o tratamento termal (450°C). A estrutura atômica colapsa, evidenciando a ocorrência da heulandita; **e**) padrões de difração da celadonita e esmectita (montmorilonita), Cornélio Procópio; **f**) padrão de difração da saponita, Apucarana.....73

FIGURA 7 – **a**) Cristais de Fe-saponita com hábito *booklet-like* associados a cristais euédricos de quartzo; **b**) capa de argilominerais com hábito *honeycomb* associados a cristais de calcita romboédrica; **c**) cristais de esmectita com hábito *cauliflower-like* associados a cristais euédricos de heulandita; **d**) cavidade diktitaxítica preenchida exclusivamente por argilominerais (celadonita+esmectita) e sem ordem de cristalização definida; **e**) fotomicrografia em MEV da imagem 4a, em que é possível observar a ocorrência de uma fina lâmina de psilomelano (Fe+Mn) entre a esmectita (borda) e a zeólita (centro); **f**) cristais de heulandita em cavidade parcialmente preenchida, com morfologia do tipo "*coffin-shape*"75

FIGURA 8 – **a**) Diagrama Al_2O_3 vs. CaO total com dois grupos distintos de minerais secundários; **b**) diagrama Al_2O_3 vs. CaO. A dispersão ocorre devido a teores variados de Ca e Al incorporados nas diferentes espécies de zeólitas; **c**) diagrama K_2O vs. CaO total com três grupos distintos de minerais secundários; **d**) diagrama K_2O vs. CaO. A dispersão ocorre devido a mudança de paragênese nas cavidades

(zeólitas com variados teores em CaO e/ou ocorrência de apofilita); **e**) diagrama Al_2O_3 vs. SiO_2 total com dois grupos distintos de minerais secundários; **f**) diagrama Al_2O_3 vs. SiO_2 . A dispersão ocorre devido a ocorrência de zeólitas com teores variados de alumínio em suas estruturas, associadas ou não a outros minerais nas amígdalas.....**80**

FIGURA 9 – Tabela paragenética dos minerais encontrados como preenchimento de cavidades em rochas no noroeste do estado do Paraná. As linhas representam a abundância da fase mineral relacionada a parâmetros físico-químicos do fluido mineralizador. Temperaturas estimadas retiradas de: Velde (1972); Chukrov *et al.* (1974); Kristmannsdóttir e Tómasson (1978); Mehegan *et al.* (1982); Robert e Goffé (1993); Inoue (1995); Hay e Sheppard (2001) e Morteani *et al.* (2010).....**83**

FIGURA 10 – Modelo petrogenético proposto para a formação das cavidades nas rochas estudadas e posterior percolação de fluidos e preenchimento com minerais secundários. Cinco estágios evolucionários (A-E) dos derrames basálticos e rochas vulcanoclásticas associadas.....**86**

CAPÍTULO VI

FIGURA 16 – **a**) Diagrama triangular composicional Al-Si-Fe obtido por análises quantitativas em argilominerais. As análises obtidas em pegmatitos se agrupam próximas ao campo da nontronita, enquanto a amostra proveniente do basalto possui componente montmorilonítico mais expressivo; **b**) diagrama triangular composicional AlAl-AlMg-FeAl obtido por análises quantitativas em argilominerais. É observado um *trend* partindo do componente FeBl para o vértice AlAl, em que os argilominerais no pegmatito são o produto de um fluido mais enriquecido em Fe e Mg enquanto nos basaltos os argilominerais tendem a ser mais aluminosos.....**99**

FIGURA 17 – **a**) Diagrama Interlayer charge vs. K. A correlação positiva evidencia a entrada de potássio, principalmente, nos sítios interfoliares para atingir estabilidade eletrônica na estrutura mineral; **b**) diagrama Al_{tot} vs. Al^{IV} . Amostras do pegmatito possuem menor teor em Al^{IV} quando comparadas com a amostra do basalto; **c**) e **d**) diagrama Al_{tot} vs. Fe^{**} e diagrama Al_{tot} vs. Mg, respectivamente. A correlação negativa entre esses elementos com o Al_{tot} ocorre devido a diferenças na temperatura de cristalização desses argilominerais.....**100**

FIGURA 18 – Mapas químicos obtidos por AEM. Cristal de celadonita (seta branca) possui altos teores em Si, K e Fe. Cristal de esmectita (seta vermelha) possui altos teores em Si, Al e Ca.....**100**

FIGURA 19 – Razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ dos cristais de calcita em cavidades das rochas no noroeste da PIP (quadrados pretos). Demais dados retirados de: Morteani *et al.*, 2009 (áreas em tons de verde); Duarte *et al.*, 2011 (losangos verdes) e Gilg *et al.*, 2013 (áreas em tons de cinza).....**104**

FIGURA 20 – a) Amostra de cavidade de topo de derrame com $\delta^{13}\text{C}$ diminuindo em direção ao centro; **b)** variação isotópica em cristal de calcita tardio (Ametista do Sul, Brasil). Notar a queda brusca de 16‰ nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na interface entre a borda e o centro do cristal (Gilg *et al.*, 2003).....**106**

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

TABELA 1 – Dados dos afloramentos estudados no noroeste do Paraná. Coordenadas em UTM SAD 69, folha 22S.....	09
---	-----------

CAPÍTULO IV

TABELA 2 – Nomes comuns para argilas (Bergaya e Lagaly, 2006).....	32
TABELA 3 – Composição química dos minerais membros do Grupo da Chabazita. Adaptado de Gottardi e Galli, 1985.....	44
TABELA 4 – Composição química dos minerais membros do Grupo da Heulandita. Adaptado de Gottardi e Galli, 1985.....	45
TABELA 5 – Composição química dos minerais membros do Grupo da Clinoptilolita. Adaptado de Gottardi e Galli, 1985.....	46

CAPÍTULO V – *“PROCESSOS HIDROTERMAIS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DE MINERAIS SECUNDÁRIOS (ARGILOMINERAIS, ZEÓLITAS E CARBONATO) NA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ, NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL.”*

TABELA 1 – Composição química do material de cavidades das rochas basálticas no noroeste do Paraná e análises químicas de basaltos maciços.....	78
--	-----------

CAPÍTULO VI

TABELA 6 – Análises químicas obtidas por AEM e expressas como fórmulas de esmectita*.....	97
TABELA 7 – Composição isotópica de C e O de cristais de calcita de vesículas e fraturas em rochas do noroeste do estado do Paraná.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

AEM – <i>Analytical Electron Microscopy</i>	Ma – Milhões de anos
afu – Átomos por fórmula unitária	MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
CTC – Capacidade de Troca Catiônica	MG – Minas Gerais
CTD – Carbono Total Dissolvido	MS – Mato Grosso do Sul
CuK α – Radiação <i>alpha</i> de Cobre	MT – Mato Grosso
DRX – Difractometria de raios X	MVD – <i>Mafic Volcanoclastic Deposits</i>
EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva	nm – Nanômetro
EUA – Estados Unidos da América	pH – Potencial Hidrogeniônico
FRX – Fluorescência de raios X	PIP – Província Ígnea do Paraná
GO – Goiás	PR – Paraná
HRTEM – <i>High-resolution Transmission Electron Microscopy</i>	rpm – Rotações por minuto
IAEA – International Atomic Energy Agency	RS – Rio Grande do Sul
IRMS – <i>Isotope-ratio Mass Spectrometry</i>	SC – Santa Catarina
ITCG – Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná	SP – São Paulo
JNC – <i>Joint Nomenclature Comittes</i>	UTM SAD 69 – <i>Universal Transverse Mercator/ South American Datum 1969</i>
LIP – <i>Large Igneous Province</i>	V-CDT – <i>Vienna Canyon Diablo Troilite standard</i>
LOI – <i>Loss on Ignition</i>	V-PDB – <i>Vienna PeeDee Belemnite standard</i>
	V-SMOW – <i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

%	–	Porcentagem	Fe	–	Ferro
°C	–	Grau centígrado	Fe ₂ O _{3tot}	–	Óxido de Ferro total
K	–	Constante de equilíbrio	FeO	–	Óxido de Ferro (II)
Å	–	Ångström	g	–	Gramma
Al	–	Alumínio	H	–	Hidrogênio
Al ₂ O ₃	–	Óxido de alumínio	H ₂	–	Gás de hidrogênio
Al ^{IV}	–	Alumínio tetraédrico	H ₂ O	–	Água
Al _{tot}	–	Alumínio total	H ₃ PO ₄	–	Ácido fosfórico
Al ^{VI}	–	Alumínio octaédrico	K	–	Potássio
Au	–	Ouro	K ₂ O	–	Óxido de potássio
Ba	–	Bário	km	–	Quilômetro
C	–	Carbono	km ²	–	Quilômetro quadrado
Ca	–	Cálcio	kV	–	Quilovolt
CaO	–	Óxido de cálcio	La	–	Lantânio
Ce	–	Cério	Li	–	Lítio
cm	–	Centímetro	m	–	Metro
Co	–	Cobalto	mA	–	Miliamper
CO	–	Monóxido de carbono	Mg	–	Magnésio
CO ₂	–	Dióxido de carbono	MgO	–	Óxido de magnésio
Cu	–	Cobre	ml	–	Mililitro
<i>d</i> ₀₀₁	–	Distância interplanar 001	mm	–	Milímetro
<i>e.g.</i>	–	<i>exempli gratia</i> ("por exemplo")	Mn	–	Manganês
F	–	Flúor	N	–	Nitrogênio
			Na	–	Sódio

Na ₂ O	–	Óxido de sódio	Th	–	Tório
Ni	–	Níquel	Ti	–	Titânio
O	–	Oxigênio	TiO ₂	–	Dióxido de titânio
P	–	Fósforo	T _{Si}	–	Fração total de sílica nos tetraedros
P ₂ O ₅	–	Pentóxido de fósforo	U	–	Urânio
Pd	–	Paládio	V	–	Vanádio
Rb	–	Rubídio	Y	–	Ítrio
Rh	–	Ródio	Zn	–	Zinco
S	–	Enxofre	Zr	–	Zircônio
Si	–	Silício	δ	–	Delta
SiO ₂	–	Óxido de silício (sílica)	Θ	–	Theta
SO ₂	–	Dióxido de enxofre	μm	–	Micrômetro
Sr	–	Estrôncio			

SUMÁRIO

1.	CAPÍTULO I	5
1.1	INTRODUÇÃO	5
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	6
1.3	JUSTIFICATIVA.....	7
1.4	OBJETIVOS	7
1.4.1	<i>Objetivos específicos</i>	7
1.5	LOCALIZAÇÃO.....	8
2.	CAPÍTULO II	10
2.1	CONTEXTO GEOLÓGICO	10
2.1.1	Província Ígnea do Paraná	10
2.1.2	<i>Hidrovolcanismo e depósitos vulcanoclásticos máficos</i>	12
2.1.3	Hidrotermalismo e minerais tardi a pós-magmáticos.....	16
2.1.3.1	<i>Minerais tardi a pós-magmáticos em cavidades de rochas basálticas</i>	18
3.	CAPÍTULO III	23
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1.1	<i>Revisão bibliográfica</i>	23
3.1.2	<i>Levantamento de campo</i>	23
3.1.3	<i>Análise petrográfica</i>	24
3.1.4	<i>Análise por difratometria de raios X</i>	24
3.1.4.1	<i>Difratometria de raios X da fração argila</i>	25
3.1.5	<i>Análise por fluorescência de raios X</i>	26
3.1.6	<i>Análise por microscopia eletrônica de varredura</i>	27
3.1.7	<i>Análise por microscopia eletrônica de transmissão</i>	28
3.1.8	<i>Espectrometria de massa de razão isotópica</i>	29
4.	CAPÍTULO IV	31
4.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
4.1.1	<i>Argilominerais</i>	31
4.1.1.1	<i>Estrutura cristalográfica dos argilominerais</i>	33
4.1.1.2	<i>Estruturas interestratificadas</i>	35
4.1.1.3	<i>Grupo da Caulinita-Serpentina</i>	36
4.1.1.4	<i>Grupo da Illita</i>	36

4.1.1.5	<i>Grupo da Esmectita</i>	37
4.1.1.6	<i>Sepiolita e Paligorskita</i>	39
4.1.2	<i>Zeólitas</i>	41
4.1.2.1	<i>Estrutura cristalográfica das zeólitas</i>	41
4.1.2.2	<i>Composição química das zeólitas</i>	42
4.1.2.3	<i>Ambientes de formação das zeólitas</i>	47
4.1.3	<i>Geoquímica Isotópica</i>	51
4.1.3.1	<i>Fracionamento isotópico</i>	51
4.1.3.1.1	<i>Reações de troca isotópica</i>	52
4.1.3.1.2	<i>Processos cinéticos isotópicos</i>	53
4.1.3.2	<i>Isótopos de carbono</i>	53
4.1.3.3	<i>Isótopos de oxigênio</i>	54
5.	CAPÍTULO V – <i>Processos hidrotermais responsáveis pela formação de minerais secundários (argilominerais, zeólitas e carbonato) na Província Ígnea do Paraná, noroeste do estado do Paraná, Brasil</i>	56
5.1	RESUMO.....	57
5.2	INTRODUÇÃO	58
5.3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.4	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	60
5.5	RESULTADOS	63
5.5.1	<i>Aspectos de campo</i>	63
5.5.2	<i>Análise petrográfica</i>	66
5.5.3	<i>Análise por difratometria de raios X</i>	70
5.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	74
5.5.5	<i>Análise por fluorescência de raios X</i>	77
5.6	DISCUSSÃO	82
5.6.1	<i>Vesiculação do derrame basáltico</i>	82
5.6.2	<i>Ordem e temperatura de cristalização dos minerais secundários</i>	83
5.7	CONCLUSÃO.....	88
5.8	AGRADECIMENTOS.....	89
5.9	REFERÊNCIAS	90
6.	CAPÍTULO VI	96
6.1	RESULTADOS COMPLEMENTARES	96

6.1.1	<i>Química mineral</i>	96
6.1.2	<i>Isótopos de C e O</i>	102
6.2	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
6.2.1	<i>Conclusões</i>	106
6.3	REFERÊNCIAS	110

1. CAPÍTULO I

1.1. INTRODUÇÃO

O processo de alteração de uma rocha se inicia quando agentes reagem quimicamente com os minerais constituintes dessa rocha. A alteração hidrotermal de um corpo rochoso ocorre quando fluidos (tardios ou externos ao sistema) percolam e reagem com os minerais formadores das rochas. Isso gera um ambiente distinto do qual estes foram cristalizados, modificando a assembleia mineral e formando uma nova paragênese, em equilíbrio com as novas condições físico-químicas impostas à rocha. As características da alteração em sistemas rochosos, associados à paragênese mineral presente refletem a evolução da temperatura e intensidade com que os processos hidrotermais ocorreram. Cavidades em derrames basálticos preenchidas por minerais tardios/secundários são descritas em inúmeros sistemas ígneos extrusivos. Seu estudo auxilia no entendimento dos diversos processos atuantes durante a evolução e interação de rochas basálticas com fluidos percolantes de origens diversas.

Estudos pioneiros sobre a distribuição espacial dos preenchimentos de cavidades em basaltos foram conduzidos por Walker (1960), na Islândia e Sukheswala *et al.* (1974), na Índia. No contexto da Província Ígnea do Paraná, minerais tardi a pós-magmáticos também foram tema de inúmeros trabalhos (Franco, 1952; Mason e Greenberg, 1953; Svisero, 1974, Murata *et al.*, 1987). O preenchimento de cavidades pode ter sua origem relacionada à cristalização tardia de fluidos magmáticos (*e.g.* Keith e Staples, 1985; Murata *et al.*, 1987; Schenato *et al.*, 2003) ou ainda, associado à percolação de fluidos pós-magmáticos com origens diversas (Innocent *et al.*, 1997; Morteani *et al.*, 2010; Hartmann *et al.*, 2012).

As rochas da Província Ígnea do Paraná (PIP) são representadas por derrames basálticos a andesi-basálticos e, subordinadamente, por efusivas ácidas, caracterizando um vulcanismo do tipo bimodal, em que vulcânicas intermediárias são mais restritas (Marques e Ernesto, 2004). As áreas de estudo deste trabalho estão localizadas no noroeste do estado do Paraná, e distam aproximadamente 300 km de Curitiba. Os afloramentos foram selecionados devido à exposição das rochas, diversidade de litologias e também ocorrência de derrames básicos intensamente

vesiculados e amigdaloidais. Os minerais que ocorrem como preenchimento de cavidades – argilominerais, carbonatos e zeólitas – são alvo de estudo para compreensão dos diversos processos, entre eles os hidrotermais e os intempéricos.

A compreensão das condições petrológicas, geoquímicas e isotópicas, assim como os condicionantes físico-químicos atuantes durante a formação de minerais tardios/secundários em sistemas magmáticos máficos contribui para o entendimento da dinâmica de tais sistemas. Os parâmetros que controlam a precipitação desses minerais em ambientes vulcânicos devem ser bem definidos, visando à definição de uma assinatura geoquímica que permita associar um determinado grupo ou determinada composição química a um ambiente geológico particular.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em seis capítulos. O **Capítulo I** refere-se à parte introdutória, especificando o tema da pesquisa, a justificativa e seus objetivos, assim como a localização da área de estudo. O **Capítulo II** trata do contexto geológico no qual a área de estudo está inserida, aspectos gerais sobre a PIP e processos hidrovulcanoclásticos que resultam em depósitos vulcanoclásticos máficos. Por fim, considerações a respeito de hidrotermalismo e minerais tardi a pós-magmáticos em cavidades basálticas. O **Capítulo III** discute e elenca os métodos utilizados para a realização deste trabalho. O **Capítulo IV** aborda a fundamentação teórica necessária para a discussão, como aspectos relacionados à composição química, estrutural e ambientes de formação mais comuns para argilominerais e zeólitas. Considerações a respeito de geoquímica isotópica também são abordadas. O **Capítulo V** refere-se ao artigo científico intitulado "***Processos hidrotermais responsáveis pela formação de minerais secundários (argilominerais, zeólitas e carbonato) na Província Ígnea do Paraná, noroeste do estado do Paraná, Brasil.***", o qual abordará partes dos resultados obtidos nesta pesquisa. Este capítulo segue as normas da revista internacional *Lithos* para o qual o artigo será submetido, após tradução. Todas as imagens e tabelas contidas neste capítulo já estão em língua inglesa. O **Capítulo VI** contém discussões a respeito de resultados complementares relacionados a química mineral e isótopos de C e O; considerações finais, englobando uma abordagem conjunta dos capítulos I, II, III, IV, V e VI, assim como as referências utilizadas nesta dissertação.

1.3 JUSTIFICATIVA

Os minerais que ocorrem como preenchimento de cavidades – argilominerais, carbonatos e zeólitas – são alvo de estudo para compreensão de diversos processos, entre eles os hidrotermais e os intempéricos. A compreensão das condições petrológicas, geoquímicas e isotópicas, assim como os condicionantes físico-químicos atuantes durante a formação de minerais tardios/secundários em sistemas magmáticos máficos contribui para o entendimento da dinâmica de tais sistemas. Também é importante entender a correlação entre essas assembleias mineralógicas, sobretudo carbonatos e argilominerais, sob o ponto de vista geoquímico, para compreensão dos parâmetros que condicionam a precipitação – conjunta ou em separado – desses minerais.

Os parâmetros que controlam a precipitação desses minerais em ambientes vulcânicos e a definição de uma assinatura geoquímica destes minerais permite associar um determinado grupo ou determinada composição química a um ambiente geológico particular. Sendo assim, é necessário um estudo sistemático das fases minerais que ocorrem como preenchimentos tardi a pós-magmáticos em ambientes vulcânicos para, dessa maneira, entender como se formam.

Sendo assim, a realização dessa pesquisa, assim como subseqüentes investigações geológicas, justifica-se para determinar a ocorrência dessas paragêneses minerais em rochas da PIP. Ainda, avaliar a distribuição, correlação e interação desses minerais com rochas ígneas típicas desse tipo de sistema – basaltos e brechas vulcanoclásticas.

1.4 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a determinação dos processos geoquímicos associados à precipitação de carbonatos, argilominerais e zeólitas, a partir da caracterização mineral, geoquímica e isotópica das fases que ocorrem nas cavidades de derrames basálticos e brechas vulcanoclásticas do noroeste do estado do Paraná.

1.4.1 *Objetivos específicos*

- Determinação dos minerais gerados em cavidades basálticas;
- Caracterização geoquímica dos minerais gerados em cavidades basálticas;
- Caracterização isotópica dos carbonatos em cavidades basálticas;

- Definição dos parâmetros físico-químicos que controlam o comportamento e precipitação dos minerais em cavidades basálticas.

1.5 LOCALIZAÇÃO

As áreas de estudo deste trabalho estão localizadas no noroeste do estado do Paraná, nos arredores dos municípios de Mandaguari e Apucarana, que distam aproximadamente 305 km de Curitiba; Sertanópolis, Cornélio Procópio e Bandeirantes, a aproximadamente 280 quilômetros da capital e também Primeiro de Maio e Bela Vista do Paraíso, a cerca de 450 quilômetros de Curitiba (Fig. 1). As áreas estão inseridas nas cartas topográficas SF-22-Y-D-II (Mandaguari), SF-22-Y-D-III (Sertanópolis), SF-22-Y-D-VI (Apucarana), SF-22-Z-C-I (Cornélio Procópio), SF-22-Z-C-I (Bandeirantes) e SF-22-Y-B-VI (Primeiro de Maio, Bela Vista do Paraíso), 1:100.000 do ITCG. Partindo de Curitiba, esses municípios são acessados pela BR-376, sentido Paranavaí e BR-369, sentido São Paulo.

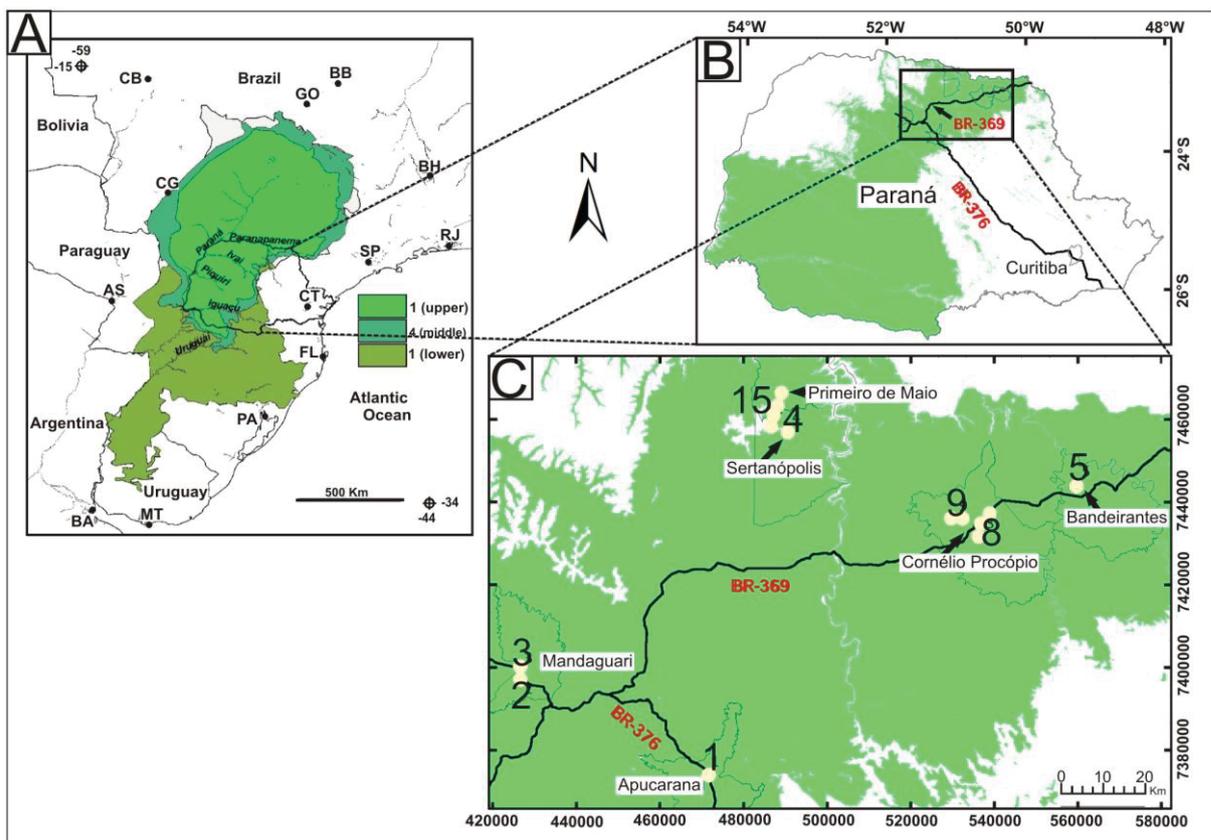


Figura 1. a) Distribuição das três principais unidades basálticas da Província Ígnea do Paraná (LSi). 1 (*upper*) = Tipo 1 (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP); 4 (*middle*) = Tipos 2, 3 e 4 (LSi-LZr-LTi-HP), (LSi-LZr-HTi-LP) e (LSi-LZr-HTi-HP), respectivamente; 1 (*lower*) = Tipo 1 (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP). Licht (2018); b) e c) Localização da área de estudo, no noroeste do Paraná, com os pontos de afloramento visitados.

Os quinze afloramentos visitados nesses municípios (Tab. 1) foram selecionados devido à exposição das rochas, descritas em pedreiras e cortes de estrada, diversidade de litologias e também ocorrência de derrames básicos

intensamente vesiculados e amigdaloidais. Foram estudados dois afloramentos ao longo da BR-376, sentido Mandaguari; um afloramento na Pedreira Tapalan, nos arredores de Apucarana; um afloramento em Sertanópolis; em Bandeirantes; e cinco afloramentos em Cornélio Procópio nas pedreiras Pedra Norte e Brita Forte e nos entornos do município. Por fim, em uma segunda etapa de campo, foram visitados dois afloramentos em Primeiro de Maio e três afloramentos em Bela Vista do Paraíso, em topos de derrames amigdaloidais.

Tabela 1. Dados dos afloramentos estudados no noroeste do Paraná. Coordenadas em UTM SAD 69, folha 22S.

Afloramento	Localização	Coordenada	Altitude (m)	Grupo geoquímico (Licht, 2018)
1	Apucarana (Pedreira Tapalan)	471375/ 7374236	793	Tipo 4
2	Mandaguari (BR-376, Km 204)	426687/ 7398561	653	Tipo 4
3	Mandaguari (BR-376, Km 203)	426778/ 7399125	684	Tipo 4
4	Sertanópolis	490907/ 7457412	513	Tipo 1 (Centro-Norte)
5	Bandeirantes	560327/ 7444306	474	Tipo 1 (Centro-Norte)
6	Cornélio Procópio	539457/ 7437854	568	Tipo 1 (Centro-Norte)
7	Cornélio Procópio	539245/ 7437210	616	Tipo 1 (Centro-Norte)
8	Cornélio Procópio (Pedreira Pedra Norte)	537139/ 7431757	585	Tipo 1 (Centro-Norte)
9	Cornélio Procópio (Pedreira Brita Forte)	530922/ 7435973	600	Tipo 1 (Centro-Norte)
10	Cornélio Procópio (Pedreira Brita Forte abandonada)	533551/ 7435994	617	Tipo 1 (Centro-Norte)
11	Primeiro de Maio	4888587/ 7464149	477	Tipo 1 (Centro-Norte)
12	Primeiro de Maio	488771/ 7465213	513	Tipo 1 (Centro-Norte)
13	Bela Vista do Paraíso	486990/ 7461398	433	Tipo 1 (Centro-Norte)
14	Bela Vista do Paraíso	486534/ 7460365	500	Tipo 1 (Centro-Norte)
15	Bela Vista do Paraíso	487389/ 7458977	505	Tipo 1 (Centro-Norte)

2. CAPÍTULO II

2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

Neste item serão discutidos aspectos referentes ao contexto geológico da área de estudo no que diz respeito à Província Ígnea do Paraná - características litológicas, geoquímicas e morfológicas. Serão também abordados os depósitos vulcanoclásticos máficos originados a partir da interação magma/água. Por fim, serão abordados aspectos relacionados aos minerais tardi a pós-magmáticos em sistemas básicos.

2.1.1 Província Ígnea do Paraná

A PIP é classificada como sendo uma *Large Igneous Province* (LIP). Esse termo é utilizado por Coffin e Eldholm (1992) para designar grandes províncias ígneas compostas por expressivo volume de rochas extrusivas e intrusivas, predominantemente máficas. A PIP tem sua origem em um grande evento magmático que precedeu a abertura do Atlântico Sul e está entre as maiores províncias de basaltos continentais do mundo (Marques e Ernesto, 2004). Os derrames que a compõem recobrem uma área de aproximadamente 1,2 milhão de km² nos estados brasileiros do PR, SC, RS, SP, MT, MS, GO e MG (Fig. 2), além de porções do Paraguai, Argentina e Uruguai (Piccirillo e Melfi, 1988). As rochas são representadas principalmente por derrames basálticos a andesi-basálticos e, subordinadamente, por efusivas ácidas, caracterizando um vulcanismo do tipo bimodal, onde vulcânicas intermediárias são restritas.

Sob o ponto de vista geoquímico, Bellieni *et al.* (1984a) dividem a PIP em dois compartimentos distintos, definidos pelo teor de TiO₂. A suíte toleítica de baixo TiO₂ (<2%) com teores baixos de Sr, P, Ba, La, Zr, Ce e Y; por outro lado, a suíte toleítica de alto TiO₂ (>2%) com teores elevados em Rb, Th e U. Posteriormente, utilizando-se de concentrações de elementos traço e sobretudo elementos incompatíveis como Sr, Zr e Y, Peate *et al.* (1992) e Peate (1997), subdividiram a PIP em seis unidades distintas ou “magmas tipo”. Os basaltos do tipo alto Ti foram divididos em 3 tipos, denominados de Urubici, Pitanga e Parapanema, enquanto os do tipo baixo Ti foram denominados de Gramado, Esmeralda e Ribeira. Licht (2018) propõe uma

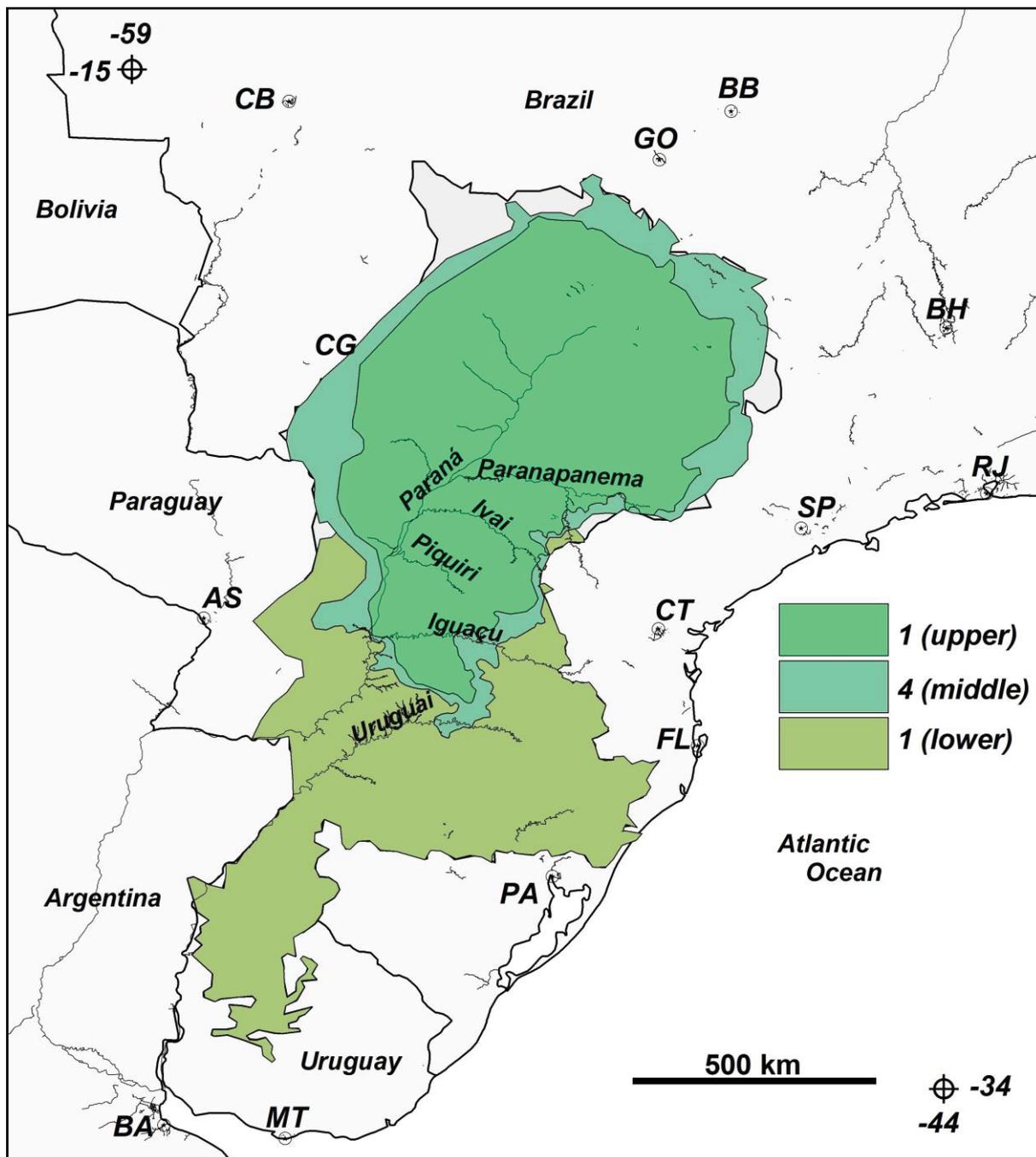


Figura 2. Distribuição das três principais unidades basálticas da Província Ígnea do Paraná (LSi) Legenda: 1 (*upper*) = Tipo 1 (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP); 4 (*middle*) = Tipos 2, 3 e 4 (LSi-LZr-LTi-HP), (LSi-LZr-HTi-LP) e (LSi-LZr-HTi-HP), respectivamente; 1 (*lower*) = Tipo 1 (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP). Fonte: Licht (2018).

divisão para os derrames que compõem a Província. Dados geoquímicos revelam *gaps* de SiO₂ (62,02%), Ti (2,8499%), Zr (522,15 ppm) e P (0,4127 %), os quais resultam em grupos com altos teores (H) e baixos teores (L) que permitem subdividir a Província em 16 grupos distintos. As rochas de baixo SiO₂ (SiO₂ < 62,02 %) formam 8 grupos e as de alto SiO₂ (SiO₂ > 62,02 %) outros 8 grupos. Segundo essa nova compartimentação, as rochas mais abundantes são classificadas nos tipos 1(LSi, LZr, LTi, LP) e 4(LSi, LZr, HTi, HP). As rochas do Tipo 1 são subdivididas

segundo critérios geográficos e posição estratigráfica em Tipo 1 Centro-Norte e Tipo 1 Sul.

A morfologia dos derrames que compõem a PIP, de maneira geral, englobam derrames do tipo *pahoehoe*, formados por injeções contínuas de lavas, resultando em um processo de inflação (Self *et al.*, 1998; Soares *et al.*, 2015). Waichel *et al.* (2006) e Waichel *et al.* (2007) identificam nas regiões de Toledo, Rio Quitéria, Ponte Queimada, Matelândia e Cascavel, na porção oeste do PR, derrames do tipo *pahoehoe* e *a'a'*, com predominância dos tipos *pahoehoe* simples e compostos, assim como peperitos gerados a partir da mistura *in situ* produzida pelo fluxo de lava sobre sedimentos inconsolidados e úmidos.

São descritas autobrechas de topo e base, brechas peperíticas intercaladas a derrames lobados e maços na região de Guarapuava (Arioli *et al.*, 2008). Também nessa região, Lopes (2008) descreve derrames lobados, brechas de fluxo e brechas com matriz arenítica. Dutra (2009) reconheceu, nas proximidades de Salto Segredo, um derrame do tipo *pahoehoe* inflado com 40 metros de espessura associado a brechas e peperitos. Em Salto do Lontra, Ferreira (2011) descreve um derrame *pahoehoe* inflado com 50 metros de espessura com ocorrência de pegmatitos básicos.

Na região da Calha de Torres, no RS, Lima *et al.* (2012) identificam três episódios vulcânicos: (1) espessos derrames *pahoehoe* (*ponded*); (2) derrames tabulares, menos espessos do que os primeiros e (3) derrames *a'a'*. Posteriormente Rossetti *et al.* (2014) propõem apenas duas unidades, sendo: (I) composta por campos de lavas *pahoehoe*, os quais recobrem os arenitos da Formação Botucatu, e (II) derrames *rubbly* simples, com núcleo maciço e topo brechado.

2.1.2 Hidrovulcanismo e depósitos vulcanoclásticos máficos

No trabalho de White e Houghton (2006), depósitos vulcanoclásticos primários são definidos como sendo “*toda a gama de produtos fragmentários depositados diretamente por erupções explosivas ou efusivas*”. As erupções magmáticas tradicionais diferem dos processos hidrovulcânicos, pois as primeiras são causadas por gases magmáticos juvenis em magmas de composição intermediária a ácida; por outro lado as explosões hidrovulcânicas ocorrem quando

magmas de composição básica interagem com fluidos externos ao sistema eruptivo (Licht, 2012). Sendo assim, o termo hidrovulcanismo abrange todos os tipos de erupção que envolvam água subterrânea ou superficial (Gill, 2010).

Licht e Arioli (2011a) propõem um modelo no qual o magma, durante sua ascensão à superfície, encontrou sedimentos incipientemente consolidados e rochas sedimentares saturadas em fluidos (rochas permo-porosas da Bacia do Paraná). Essa interação entre fluidos e magma provocou o aquecimento da água, produziu vapor e, conseqüentemente, aumento da pressão de confinamento. As mudanças no sistema eruptivo foram responsáveis pela formação de *vents* na superfície e também por explosão hidrovulcânica de grande energia (Fig. 3), ejetando materiais como sedimentos, magma e vapor d'água, durante as erupções. Esses eventos eruptivos lançaram vapor d'água associado a material areno-siltico-argiloso em suspensão e também uma combinação de clastos juvenis vesiculares com matriz areno-siltico-argilosa. Com a dispersão da pluma eruptiva na forma de fluxos formaram-se depósitos de *base surge*, queda de blocos e cinzas e *ground surge*. Devido à presença de diversos *vents* ocorreu intensa interdigitação entre derrames e depósitos hidroclásticos (Licht e Arioli 2011a).



Figura 3. Influência da presença e da abundância de água nos diversos estilos eruptivos (Viramonte, 2010. In: Licht, 2012).

Como resultado dessa complexa interação entre magma e fluidos externos, as explosões hidrovulcânicas podem gerar uma grande variedade de produtos, entre eles tefra e fluxos piroclásticos compostos por fluxos basais (*base surges*), fluxos de blocos e cinza (*ash and block flows*), queda de blocos (*falling blocks*) e depósitos de queda de cinza (*ashfallout*) (Branney e Kokelaar, 2002). Segundo Licht e Arioli (2011a), a formação de peperitos teria ocorrido por meio da interação entre derrames de lava ou fluxos hidroclásticos com águas de *playa lakes*, rios temporários e lagos vulcânicos. O sistema hidrológico também teria desempenhado papel fundamental no preenchimento de vesículas e processos de alteração hidrotermal.

Algumas características marcantes são determinadas por Licht e Arioli (2011b) no que diz respeito aos depósitos hidroclásticos descritos na PIP, como:

- os depósitos variam de poucos centímetros até 20 m de espessura e são intercalados com derrames de composição basáltica a andesi-basáltica (Fig. 4);
- a continuidade lateral dos depósitos varia de centenas de metros até alguns quilômetros e as camadas formam quedas abruptas de relevo;
- a estrutura geral dos depósitos é caótica, mal selecionada e em geral sustentada pela matriz, com clastos oligomíticos imersos em matriz ou polimíticos com fragmentos de brecha retrabalhada;
- os clastos juvenis de basalto ou andesi-basalto apresentam tamanhos variando de 0,2 - 5 cm até 80 - 100 cm de diâmetro, com forma angulosa a subarredondada. Há 10 a 50% de vesículas arredondadas ou achatadas, vazias ou preenchidas;
- a matriz é areno-siltico-argilosa com fina laminação plano-paralela horizontal ou lenticular estirada, marcada pela alternância de lâminas vermelhas e vermelhas escuras;
- matriz vítrea ocorre com frequência, fraturas subconchoidais e vesículas ameboides, que podem estar vazias ou com sílica microcristalina e que geralmente se concentram no topo da camada de hidrotufo;

- no derrame sobreposto ocorrem fraturas preenchidas por material originário da camada de hidrotufo, formando veios com zonalidade longitudinal e transversal, onde o extremo superior está preenchido por sílica, carbonatos e zeólitas.

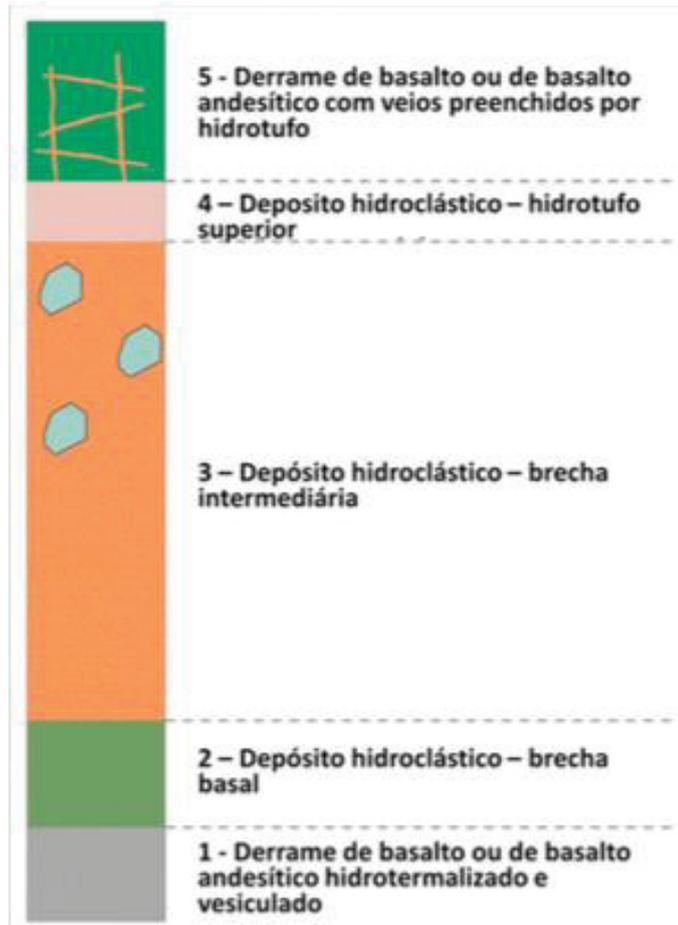


Figura 4. Estruturação esquemática geral de um depósito hidrovulcanoclástico da PIP (Licht, 2012).

Os depósitos oriundos da interação água-magma são descritos em trabalhos anteriores realizados na PIP. Silveira *et al.* (2011) descrevem uma ocorrência de hidrotufo localizada entre Coronel Vivida e Pato Branco (PR), gerada em processo hidrovulcânico. A camada tem extensa distribuição lateral e vertical e a rocha é classificada como vitroclástica, com estratificação incipiente e intercalação de níveis paralelos centimétricos. Licht e Arioli (2011b) descrevem brechas hidroclásticas, que formam depósitos de vários metros de espessura, compostos por clastos juvenis sustentados por matriz areno-siltico-argilosa. Acima da brecha hidroclástica ocorre, geralmente, uma camada de hidrotufo sem clastos juvenis, formando um depósito de até 15 metros de espessura, sobre o qual ocorrem derrames basálticos.

Valore (2017) descreve e classifica ocorrências de rochas interderrames nas regiões de Sertanópolis, Cornélio Procópio e Bandeirantes, no noroeste do PR. A

partir de estudo petrográfico foi possível a distinção de 11 litofácies interderrames, entre elas brechas basálticas oligomíticas sustentadas por clastos com gradação para rochas sedimentares interderrames e brechas basálticas clasto a matriz-sustentadas, com matriz laminada composta por cinza rica em cristaloclastos angulosos de quartzo e *shards* de sideromelano cuspados, com quantidades de clastos cristalinos de augita subédricos a euédricos. Essas brechas oligomíticas comumente são formadas por domínios ígneos de geometria original preservada, que sugerem correlação com os derrames adjacentes e são interpretadas, pelo autor, como peperitos e brechas autoclásticas. Já as brechas basálticas são interpretadas como produtos de processos hidrovulcânicos explosivos, depositados a partir de queda ou fluxo piroclásticos. Também são descritas fácies de tufo-brecha e *lapilli*-tufos mal selecionados, ricos em *shards* e clastos de basalto, assim como fácies de tufo com seleção boa a moderada, maciços ou laminados (Valore, 2017).

2.1.3 Hidrotermalismo e minerais tardi a pós-magmáticos

O processo de alteração de uma rocha se inicia quando agentes reagem quimicamente com os seus minerais constituintes (Eggleton, 1987). Em rochas basálticas o componente mais reativo é o vidro vulcânico, que se altera para palagonita; tão susceptível quanto o vidro, a olivina se transforma em saponita ou nontronita (Craig e Loughnan, 1964). Os minerais ferromagnesianos podem formar esmectita trioctaédrica; em contrapartida, plagioclásios alteram-se para esmectita dioctaédrica (Craig e Loughnan, 1964; Eggleton, 1987). A esmectita também é produto de alteração supérgena. A alteração de rochas basálticas gera nontronita ou Fe-beidelita e esmectita aluminosa é gerada pela alteração de rochas mais ácidas (Ildefonse, 1987; Patrier *et al.*, 2003).

Processos metabólicos de microorganismos também podem resultar na alteração de rochas basálticas. Rogers e Bennett (2004) descrevem a ação microbiana na dissolução de vidro vulcânico e apatita em basaltos para liberar fósforo, micronutriente utilizado por microorganismos. Ainda, Léveille *et al.* (2002) descrevem a formação de argilominerais magnesianos (kerolita) associados a basaltos. A formação desse mineral é - ao menos parcialmente - resultante de atividade microbiana nesse sistema. Os tapetes microbianos secretam substâncias extra-

poliméricas que agem como redes que capturam cátions (Mg^{2+} , Si^{4+}) e servem como locais ideais para nucleação e posterior precipitação de kerolita.

A alteração hidrotermal gera um ambiente distinto, modificando a assembleia mineral e formando uma nova paragênese, em equilíbrio com as condições físico-químicas impostas à rocha devido à atividade de tais fluidos. A assembleia mineral de ambientes vulcânicos subaéreos e influenciados por processos hidrotermais consiste geralmente em caulinita, a condições de baixo pH; ou então materiais esmectíticos em contextos neutros (pH ~7). No entanto, sistemas vulcânicos localizados em regiões tropicais e úmidas formam argilominerais com assinaturas geoquímicas mais complexas (Wohletz e Heiken, 1992; Inoue, 1995; Patrier *et al.*, 2003). Argilominerais como sepiolita, paligorskita, kerolita e esmectita magnésiana (e.g. estevensita) podem ser gerados em ambientes com alta atividade de Mg, que pode ser fornecido pela alteração de rochas ígneas básicas. A formação desses minerais nesse contexto está condicionada à alta alcalinidade, disponibilidade de Si e presença de CO_2 no sistema (Wright, 2012).

As características da alteração em sistemas rochosos, associados à paragênese mineral presente, refletem a evolução da temperatura e intensidade com que os processos hidrotermais ocorreram. Sendo assim, a definição desses parâmetros é importante sob diversos aspectos, inclusive para prospecção de mineralizações metálicas (Çelik *et al.*, 1997). Ao estudarem rochas vulcanoclásticas e derrames de lava afetados pela pluma hidrotermal de *Bouillante* (Guadeloupe), Mas *et al.* (2006), identificaram três zonas minerais distintas, resultantes de alteração hidrotermal. As paragêneses reconhecidas são compostas principalmente por quartzo (assim como outras formas de sílica), esmectita dioctaédrica, zeólitas (clinoptilolita, heulandita, estilbita, mordenita) e subordinadamente, caulinita e gipsita. Tais fases minerais são muito comuns como minerais secundários em processos de alteração hidrotermal. Segundo os autores, a ausência de argilominerais magnésianos como produtos hidrotermais ocorre devido à baixa concentração de Mg nos fluidos hidrotermais.

Os processos e produtos resultantes da interação água/rocha em sistemas hidrotermais também são estudados e descritos sob a ótica de experimentos laboratoriais. Estudos conduzidos por Kanakiya *et al.* (2017), em que basaltos foram expostos a fluidos ricos em gás carbônico por 140 dias, resultaram na precipitação

de carbonatos, zeólitas e argilominerais. No contexto de ambientes vulcânicos influenciados por processos hidrotermais, a reação mais comum ocorre quando minerais primários reagem com H_2O/CO_2 e formam carbonatos ricos em Fe e Mg e/ou aluminossilicatos (zeólitas ou argilominerais).

2.1.3.1 Minerais tardi a pós-magmáticos em cavidades de rochas basálticas

Cavidades em derrames basálticos preenchidas por minerais tardios/secundários são descritas em inúmeros sistemas ígneos extrusivos. Seu estudo auxilia no entendimento dos diversos processos atuantes durante a evolução e interação de rochas basálticas com fluidos percolantes de origens diversas.

Os minerais encontrados como preenchimento de cavidades podem ter sua origem relacionada à cristalização tardia de fluidos magmáticos (e.g. Keith e Staples, 1985; Murata *et al.*, 1987; Gomes, 1996; Schenato *et al.*, 2003). Após a cristalização das fases primárias da rocha o líquido residual tende a ficar enriquecido em H_2O , o que permite a formação de minerais hidratados nos interstícios entre minerais, vesículas e fraturas, como argilominerais e zeólitas. As fases geradas por esse processo são consideradas como formadas por cristalização tardi-magmática (Gomes, 1996). Por outro lado, uma gênese distinta pode ser atribuída à geração dessas fases minerais encontradas em cavidades. Innocent *et al.* (1997) dataram cristais de celadonita em basaltos de alto titânio da PIP, a norte da Bacia do Paraná, e baixo titânio, a sul. Os dois grupos são quimicamente distintos, podendo ser atribuídos a múltiplas fases de percolação ou ainda, fluidos com composições químicas diferentes. Os resultados de Rb/Sr revelam dois grupos de idades distintas. Idades variando entre 100-110 Ma são relacionadas a eventos hidrotermais associados à formação dos derrames basálticos, ou seja, cristalização de líquidos tardios, gerando fases hidratadas. Já cristais de celadonita com idades mais novas, variando entre 80-85 Ma podem ter sido gerados a partir de eventos hidrotermais posteriores à formação dos basaltos, nesse caso gerando minerais secundários ou pós-magmáticos. Os autores sugerem a intrusão de corpos alcalinos nas margens da bacia (e.g. Lagos, Anitápolis, Poços de Caldas) como um dos prováveis eventos que desencadeou um novo pulso hidrotermal responsável pela formação dessa nova geração de celadonita. Ao comparar as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$, os autores sugerem ainda que os fluidos hidrotermais formadores de celadonita ao norte da bacia não podem

ter sido provenientes de líquidos residuais à cristalização dos basaltos, já que os mesmos possuem razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distintas. A assinatura radiogênica de estrôncio mais próxima daquela observada na celadonita aponta para a percolação de fluidos meteóricos, aliados a posterior alteração do basalto hospedeiro (Innocent *et al.*, 1996; Innocent *et al.*, 1997).

Estudos pioneiros sobre a distribuição espacial dos preenchimentos de cavidades em basaltos da porção leste da Islândia foram conduzidos por Walker (1960). Nota-se nesse caso um padrão de zonamento da ocorrência das zeólitas, com uma zona basal definida pela ocorrência de laumontita como mineral índice, seguida por uma zona intermediária (escolécita) e uma zona superior (heulandita). O padrão de zonamento é controlado pelo aumento progressivo de profundidade e circulação dos fluidos. Posteriormente, Sukheswala *et al.* (1974), ao estudarem minerais em amígdalas de basaltos na região oeste da Índia, também reconheceram esse padrão de zonamento. Oito espécies de zeólitas foram reconhecidas, além de argilominerais, apofilita, quartzo e calcita. A geração dessas fases minerais é atribuída à circulação de fluidos hidrotermais que, ao entrarem em contato com vidro vulcânico, liberam os elementos necessários para a formação desses minerais. A sequência de cristalização nas cavidades é controlada principalmente pela temperatura do fluido; os minerais mais hidratados e com componentes voláteis (calcita e apofilita) cristalizam-se por último devido à queda de temperatura e concentração de voláteis. A atividade de Si no fluido foi o fator condicionante em relação à geração das diferentes espécies de zeólitas.

Keith e Staples (1985), ao estudarem as zeólitas e minerais associados que ocorrem em *pillow lavas* basálticas no Oregon (EUA) discorrem sobre a ausência de um padrão de zonamento para as fases minerais descritas. Isso seria atribuído a diferentes fontes do fluido hidrotermal que possibilitaram a formação desses minerais, assim como fluxos térmicos distintos. São reconhecidas variedades de zeólitas (natrolita, analcima, escolécita, mesolita, heulandita), além de esmectita, apofilita, quartzo e calcita. A formação de tais minerais, segundo dados isotópicos, está associada à percolação de fluidos que reagem com as sequências basálticas, sobretudo o vidro vulcânico, em um contexto de baixas temperaturas (60-70°C), relacionado a um evento hidrotermal subaquático ou ainda, reações com água meteórica. Pequenas diferenças na composição do fluido, temperatura, pH e

tamanho das cavidades foram parâmetros que controlaram qual espécie de zeólita foi gerada. Robert e Goffé (1993), ao estudarem derrames basálticos na França e EUA, também notaram que os minerais secundários descritos não formam nenhum padrão de zonamento nas litologias em que ocorrem. Estudos experimentais, visando compreender o processo de formação da assembleia mineral tardia - zeólitas, argilominerais e carbonatos - foram realizados a partir de diferentes temperaturas e razões rocha/fluido. Os autores afirmam que cristais de esmectita com Fe e Mg precipitam primeiro, em contato com as bordas das cavidades, devido às maiores temperaturas iniciais (140-200°C) e baixa capacidade de difusão desses elementos. Em seguida, as várias espécies de zeólitas são geradas, cada espécie controlada por mudanças na temperatura e composição química do fluido. A geração desses minerais estaria relacionada a processos hidrotermais que atuaram durante os estágios finais de cristalização dos derrames basálticos.

Triana *et al.* (2012) caracterizaram os minerais que preenchem cavidades e fraturas de basaltos na ilha de Skye, Escócia. Argilominerais como nontronita e celadonita foram as primeiras fases a serem cristalizadas, formando uma película na borda das vesículas; também nos primeiros estágios de cristalização ocorrem calcita e quartzo. Posteriormente são formadas variedades de zeólitas (estilbita, laumontita, escolecita, natrolita, analcima); as diferentes fases são controladas pela atividade de Si no fluido hidrotermal gerador desses minerais, assim como a razão Si/Al e atividade de álcalis. Gelves *et al.* (2016) descrevem a ocorrência de minerais tardi-magmáticos preenchendo cavidades de andesi-basaltos da Formação Combia, na Colômbia. A heulandita é a fase mais comum, com morfologias variando entre tabular, cúbica e do tipo *coffin-shape*. Subordinadamente são identificadas chabazita e phillipsita, assim como argilominerais (celadonita e saponita) e cristobalita.

Minerais tardi a pós-magmáticos também são encontrados na PIP. Os estudos pioneiros de Franco (1952) descrevem a ocorrência de zeólitas e demais minerais associados em muitas regiões da PIP. As zeólitas mais comuns encontradas foram heulandita, estilbita, mesolita, natrolita e laumontita. Mesolita e escolecita ocorrem associadas; a calcita se cristaliza nas cavidades após a formação das zeólitas. Trabalhos semelhantes foram realizados por Mason e Greenberg (1953), Farjallat e Suguio (1966) e Svisero (1974), que estudaram zeólitas em localidades específicas, no contexto da PIP.

Murata *et al.* (1987), ao estudarem sequências de derrames basálticos e ácidos próximos a Porto Alegre, RS, identificaram diversas espécies de zeólitas, além de quartzo, calcita e apofilita. Heulandita, escolecita, estilbita, laumontita, mesolita, mordenita, analcima, chabazita e thomsonita são descritas configurando zonas de zeolitização regionais, semelhantes àquelas descritas por Walker (1960) na Islândia. As zonas da laumontita e escolecita estão relacionadas aos derrames básicos, enquanto a zona superior (heulandita) está encaixada em rochas de composição ácida. Os autores atribuem a formação dessa assembleia mineral e o zonamento espacial a processos hidrotermais atuantes durante os estágios finais de consolidação da lava, relacionados a intenso fluxo térmico. O principal controle para a cristalização das diferentes espécies de zeólitas seria a composição das rochas hospedeiras e não condições de temperatura e pressão (Murata *et al.*, 1987).

Derrames basálticos na região de Frederico Westphalen (RS) foram estudados por Gomes (1996) que, ao analisar o preenchimento de cavidades, descreve minerais tardi-magmáticos em amígdalas na porção superior dos derrames. Argilominerais formam a camada mais externa ou então preenchem as cavidades completamente. Como sequência mais comum de preenchimento ocorrem argilominerais (esmectita e celadonita), seguidos por zeólitas (heulandita sendo a espécie mais comum) com quartzo e carbonatos de ocorrência mais restrita. Relações texturais observadas sugerem que a composição dos argilominerais nesse sistema é controlada pela velocidade de resfriamento do fluido. Nas bordas das vesículas, onde o resfriamento é mais rápido, cristalizam-se cristais de esmectita pura; no centro das cavidades, onde o resfriamento é mais lento, são gerados interestratificados de clorita/esmectita. Ainda, o nível vesicular de topo apresenta a maior variedade mineralógica devido a uma maior circulação do fluido tardi-magmático associado a temperaturas mais baixas, resultando na cristalização de diferentes espécies de zeólitas (Gomes, 1996).

Schenato *et al.* (2003) descrevem a ocorrência de minerais tardi a pós-magmáticos em um derrame basáltico de aproximadamente 45 m de espessura no sul da PIP, Rio Grande do Sul. As cavidades preenchidas se concentram principalmente na zona vesiculada superior dos derrames e são compostas por zeólitas (heulandita, mesolita/escolecita, estilbita, thomsonita e laumontita) e argilominerais (celadonita, saponita e interestratificados de clorita/saponita). A

geração dessas fases minerais está relacionada a dois eventos distintos em que o primeiro ocorre devido a mecanismos pós-magmáticos que alteram a assembleia primária da rocha e posteriormente ocorre precipitação de argilominerais tardios associados a fluidos deutéricos. Diferenças de temperatura e pressão no interior do derrame seriam responsáveis pelas diversas espécies de zeólitas encontradas.

Ao estudarem basaltos e riódacitos no sul da PIP, no Rio Grande do Sul e Uruguai, Hartmann *et al.* (2012) identificaram cavidades preenchidas de tamanhos variados, no topo e base dos derrames. Ocorrem principalmente argilominerais (esmectita, celadonita), zeólitas e quartzo (calcedônia, ametista). Sugere-se que o preenchimento dessas cavidades por minerais secundários ocorreu a partir de três eventos hidrotermais distintos. As cavidades oriundas da desgaseificação da lava durante a cristalização foram preenchidas por zeólitas; injeção e fluidização de arenitos foram responsáveis pelo segundo evento. A formação e subsequente preenchimento de geodos são atribuídos a um terceiro evento hidrotermal. Os fluidos atuantes nesses processos possuem provável origem meteórica, provenientes do Aquífero Guarani, encaixado em arenitos da Formação Botucatu, sotoposto às rochas da PIP.

3 CAPÍTULO III

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos necessários para a realização desta pesquisa englobam etapas de campo, laboratoriais e de escritório. Os procedimentos utilizados são descritos a seguir.

3.1.1 *Revisão bibliográfica*

A revisão bibliográfica abrange principalmente quatro etapas: (1) revisão sobre a Província Ígnea do Paraná, morfologia dos derrames e ocorrência de feições variolíticas; (2) levantamento bibliográfico sobre processos hidrotermais relacionados a sistemas vulcânicos máficos; (3) revisão sobre gênese, ambientes de formação e principais classes de argilominerais e zeólitas, relacionados a derrames basálticos; (4) levantamento sobre assinaturas isotópicas de carbono e oxigênio em ambientes geológicos.

3.1.2 *Levantamento de campo*

As atividades de campo foram realizadas em áreas específicas na região noroeste do estado do PR, onde são observadas exposições contínuas de derrames basálticos, assim como sequências vulcanoclásticas. Essas regiões foram selecionadas pela ocorrência de feições variolíticas em ambas as litologias. Durante as etapas de campo, amostras foram coletadas para realizar análises visando à caracterização geoquímica, mineralógica e isotópica dos minerais secundários. Também foram observados aspectos físicos relacionados às cavidades descritas, como posição no derrame, tamanho das cavidades e ocorrência de fraturas e falhas.

A primeira etapa de campo foi efetuada entre os dias 7 e 11 de agosto de 2017 por equipe de pesquisadores formada pela Profa. Dra. Eleonora M. G. Vasconcellos (UFPR - Lamir), Dr. Otávio A. B. Licht (ITCG), discente de mestrado Bruno Titon (UFPR - Lamir) e aluno de graduação Lucas Valore (UFPR - Lamir). Posteriormente, uma segunda etapa foi realizada entre os dias 24 e 27 de julho de 2018.

3.1.3 *Análise petrográfica*

A análise petrográfica das amostras é controlada principalmente pela ocorrência de cavidades parcial ou totalmente preenchidas e tem como objetivo a caracterização das fases minerais, assim como a sua relação espacial. Também são observadas feições de alteração hidrotermal nos basaltos hospedeiros dessas feições como argilização da matriz e microfenocristais ou ainda, texturas de desvitrificação. É importante a análise da ordem de precipitação desses minerais nas cavidades, já que reflete a composição do fluido gerador dessas paragêneses hidrotermais.

Para a determinação das assembleias minerais e sequências paragenéticas, bem como a descrição das rochas hospedeiras, 12 lâminas petrográficas foram confeccionadas. O preparo das amostras e confecção das lâminas delgadas foram feitos no LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas, assim como a descrição em microscópio petrográfico ZEISS, modelo *Imager. A2m* e captura de imagens efetuada com *software ImagePro-Plus*.

3.1.4 *Análise por difratometria de raios X*

As análises por DRX têm como objetivo identificar as fases minerais presentes nas cavidades dos basaltos e clastos basálticos de brechas vulcanoclásticas.

A difração de raios X é uma técnica analítica, como muitas outras, que se utiliza da interação das ondas eletromagnéticas com a amostra a ser analisada. Um feixe de raios X é incidido na amostra e a interação resultante produz o fenômeno da difração de raios X. A amostra original é moída até um pó fino e compactada em porta-amostra. Quando o feixe monocromático de raios X atinge o pó, todas as difrações possíveis ocorrem simultaneamente, contudo o detector de raios X mantém a relação geométrica apropriada para receber cada máxima de difração separadamente. Essas difrações são a representação da distância “*d*” entre os planos atômicos da estrutura atômica de um determinado mineral (Gomes, 1988). O resultado da análise é obtido sob a forma de um difratograma, relacionando a intensidade (número de contagens) em função do ângulo 2θ , que corresponde ao ângulo de incidência do feixe de raios X na amostra. Os picos que aparecem nesse

gráfico são indexados com o apropriado *hkl*, ou seja, o plano atômico responsável pela reflexão da onda eletromagnética.

Quando a análise envolve a identificação de argilominerais as amostras devem ser submetidas a três processos de preparação distintos; a secagem natural (*air-dried*), solvatação com etilenoglicol e, por fim, aquecimento até atingir o colapso das camadas expansivas. A combinação do resultado dessas três análises resulta na identificação do argilomineral. Caso as amostras já sejam conhecidas e relacionadas a um grupo específico de argilominerais, pode-se optar por eliminar um dos processos de preparação. Ainda assim, raramente deve-se deixar de realizar a análise com etilenoglicol, pois existe a possibilidade de ser identificado o argilomineral errado (Moore e Reynolds, 1997).

As amostras foram adquiridas utilizando-se micro-amostrador ou então, pulverizadas em panela revestida por carbetto de tungstênio quando possível. Ao total, 60 amostras foram preparadas em pó total, seguindo a rotina de secagem, quarteamento, moagem (30 g), colocadas em porta-amostra e em seguida analisadas *in natura*. Para diferenciação entre as zeólitas heulandita e clinoptilolita foi realizado teste de estabilidade termal (Mumpton, 1960), em que 25 amostras foram levadas à mufla (Quimis-Q318M-25T) e submetidas a temperatura de 450°C por 12 horas e, então, novamente analisadas por DRX. Todas as análises foram feitas em difratômetro de raios X, marca *PANalytical* modelo *EMPYREAN* com detector X'Celerator, o *software* para interpretação utilizado é o *X'Pert High Score Plus*, banco de dados PDF-2, com radiação $\text{CuK}\alpha$ entre 3,5 a 70° 2 θ (*step size*: 0,01°; *time per step*: 10,1s), no LAMIR.

3.1.4.1 Difractometria de raios X da fração argila

Após análise e interpretação preliminar, as amostras que indicaram presença de argilominerais foram submetidas a tratamento para concentração da fração argilosa. Cada amostra foi submetida ao seguinte procedimento: cerca de 2 g de pó seco para 40 ml de água deionizada, em *falcons* de 50 ml.

As amostras foram levadas à centrífuga por 5 minutos a 750 rpm e o sobrenadante foi novamente agitado na centrífuga por 30 minutos a 3000 rpm. Após esse procedimento o corpo de fundo resultante foi colocado em lâminas de vidro e secas ao ar (*air-dried samples*). Os seguintes parâmetros foram utilizados para

leitura no difratômetro de raios X: radiação CuK α entre 3,0 a 70° 2 Θ (*step size*: 0,01°; *time per step*: 10,1s), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A preparação das amostras para a análise da fração argila foi adaptada a partir dos procedimentos utilizados em Poppe *et al.* (2001) e Mas *et al.* (2006). Para auxiliar na identificação mineralógica, as lâminas foram submetidas a tratamentos como a solvatação com etilenoglicol e aquecimento (550°C), a fim de verificar a presença de esmectita expansiva (e.g. montmorilonita, saponita) e minerais do grupo da caulinita, respectivamente.

3.1.5 *Análise por fluorescência de raios X*

A análise por FRX determina, de maneira quantitativa, a composição química da amostra investigada e estes resultados são relacionados aos dados das fases minerais obtidas por DRX. A técnica consiste na emissão de raios X fluorescentes por elétrons excitados a partir de um feixe de raios X primário (a incidência gera uma absorção da radiação primária e emissão de radiação secundária). Ocorre a absorção de energia por um elétron de uma camada eletrônica interna, resultando em sua expulsão da estrutura atômica. O átomo tende a voltar a sua estrutura original, ou seja, o estado elementar e para isso um elétron de uma camada mais externa migra para a camada interna com vacância; como este apresenta maior energia que o outro, a diferença é liberada em um efeito fotoelétrico (Gomes, 1988).

Ao obterem-se os ângulos de reflexão e as intensidades da radiação secundária, é possível analisar quais são os elementos químicos do material analisado e sua quantidade, pois esses fatores são característicos para cada elemento. A análise quantitativa por fluorescência de raios X envolve a identificação de todas as linhas espectrais atribuindo-as aos elementos responsáveis pela sua geração (Gomes, 1988; Klein e Dutrow, 2012).

Quando possível, FRX em pérola fundida (0,9 g de amostra + 9 g de tetraborato de lítio) foi utilizada para quantificar os óxidos principais (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O_{3tot}, MgO, Na₂O, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, P₂O₅), seguido de ensaio LOI (*lost on ignition*) a 1.000°C por 2 horas, que quantifica os voláteis presentes na amostra. Devido à quantidade subordinada de amostra passível de ser coletada, nem todas puderam ser submetidas ao LOI. O total de 33 amostras foram analisadas entre as quais, duas amostras de basalto maciço, que serviram como controle e padrão para a composição química das litologias hospedeiras. As análises foram efetuadas em

espectrômetro de fluorescência de raios X, da *PANalytical*, modelo *Axios Max* e tubo de raios X de Rh do LAMIR.

3.1.6 *Análise por microscopia eletrônica de varredura*

No MEV um fino feixe de elétrons focalizados realiza uma varredura em uma área específica da amostra a ser analisada, que podem ser partículas montadas em um porta-amostras ou ainda, seções delgadas polidas do material. A resolução do MEV varia geralmente, entre 5 a 2,5 nanômetros (1 nanômetro = 10^{-6} mm). Esse equipamento é principalmente utilizado para a aquisição de dados sobre aspectos morfológicos, químicos e texturais de minerais e rochas (Klein e Dutrow, 2012).

Quando o feixe de elétrons é incidido na superfície de uma amostra, diversos tipos de sinais de radiação ocorrem e são verificados por detectores distintos. Os sinais de radiação pertinentes a estudos geológicos incluem elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ER), raios X (EDS e WDS) e catodoluminescência (CL). O detector de ES faz o imageamento superficial da amostra, dando informações topográficas e morfológicas dos minerais que compõem a amostra. A intensidade do sinal num detector do tipo ER está relacionada ao número atômico do elemento que compõe a área do material analisado. Dessa forma, feições como zoneamentos químicos ou *fronts* de reação no cristal podem ser observados (Klein e Dutrow, 2012).

Existe ainda outro sistema de detecção que pode ser acoplado ao MEV, que permite a detecção de raios X por dispersão de energia (EDS) e fornece uma análise espectral dos raios X gerados na porção da amostra diretamente sobre o feixe de elétrons. Esse detector fornece dados químicos semi-quantitativos que são utilizados para identificação e caracterização química de minerais. O EDS acoplado ao MEV tem muitas aplicações na mineralogia, incluindo informações topográficas, cristalográficas e composicionais que podem ser obtidas simultaneamente na mesma área de análise (Klein e Dutrow, 2012).

No estudo dos argilominerais o MEV torna-se imprescindível, já que esse grupo particular de minerais possui tamanho muito pequeno ($<2 \mu m$), não sendo possível a sua identificação por microscopia óptica. Informações a respeito da morfologia e composição dos argilominerais podem ser utilizadas para caracterizar o possível ambiente de formação dos mesmos.

Amostras representativas das diferentes fácies litológicas encontradas foram lavadas e secas em estufa de 50°C para subsequente imageamento e determinações químicas semi-quantitativas pontuais ao microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva acoplado (MEV-EDS). Ao todo, doze amostras foram analisadas sendo seis dos derrames basálticos, três de peperito e três de tufo-brecha. As análises foram feitas no LAMIR, em MEV modelo *JEOL 6010LA*, com EDS modelo EX-94410T1L11 com condições de aquisição de 20 kV para imageamento e determinação química. Previamente as amostras foram metalizadas com Au e Pd.

3.1.7 *Análise por microscopia eletrônica de transmissão*

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão consiste em incidir um feixe de elétrons em alta velocidade contra uma pequena quantidade do material a ser investigado. Essa técnica permite exibir imagens de padrões de difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). A preparação da amostra envolve o desbaste iônico ou o desbaste corrosivo para amostras compostas por materiais não condutores ou através de métodos eletroquímicos no caso da amostra possuir condutividade. O processo de preparação da amostra torna-a muito fina e delgada, permitindo assim que o feixe de elétrons seja transmitido através do material que está fixado em um porta-amostra centrado no feixe de elétrons (Klein e Dutrow, 2012).

O HRTEM permite o imageamento de feições texturais, cristalográficas e químicas em escalas muito pequenas (até 1 nanômetro quadrado), adicionando dados complementares àqueles obtidos por outras técnicas analíticas de imageamento. A utilização do HRTEM permite a identificação de partículas extremamente diminutas (como a identificação de minerais asbestiformes), intercrescimentos de padrões de exsolução em minerais, de empilhamento de politipos e defeitos estruturais (Klein e Dutrow, 2012). A utilização desse equipamento é de extrema importância no estudo e caracterização de argilominerais.

Foram analisadas três amostras contendo argilominerais por HRTEM, no *Centro de Instrumentación Científica, na Universidad de Granada*. As amostras foram desagregadas em moinho, solubilizadas em álcool 99,9% e levadas ao ultrassom. O *grid* utilizado para afixar as partículas (*carbon film 200 mesh - copper*)

foi posteriormente metalizado, já no porta-amostra. O equipamento utilizado para aquisição dos dados foi o *High Resolution Transmission Electron Microscope* – HAADF FEI TITAN G2, com tensão de aceleração de 300 kV para determinação química.

3.1.8 *Espectrometria de massa de razão isotópica*

A espectrometria de massa de razão isotópica (IRMS) é uma técnica analítica instrumental utilizada para obter informações a respeito de aspectos químicos e biológicos de materiais. É possível determinar a origem de substâncias orgânicas ou inorgânicas através dessa técnica devido à abundância isotópica relativa dos elementos que compõem a amostra. Os sinais isotópicos de elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre, entre outros, podem ser enriquecidos ou depletados localmente como resultado de processos termodinâmicos e cinéticos, mediados por fatores bióticos e abióticos. A razão isotópica pode ser utilizada para diferenciar materiais que apresentam composições químicas e mineralógicas idênticas em técnicas como FRX e DRX (Muccio e Jackson, 2009).

A instrumentação da IRMS é configurada para medir, com alta precisão, pequenas diferenças nas razões isotópicas de elementos como $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Durante a preparação do material para análise, as amostras são convertidas, por combustão, para gases simples como H_2 , CO_2 ou CO . Esse gás está relacionado diretamente à composição original do material e do isótopo de interesse. O equipamento mede a razão dos íons que correspondem a esses gases. Na análise da razão isotópica do carbono, por exemplo, o espectrômetro de massa monitora e mede íons com razão massa/carga (m/z) de 44, 45 e 46 que são correspondentes aos íons produzidos por moléculas de CO_2 formadas por ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , em combinações variadas. A razão isotópica obtida como resultado da análise deve ser relacionada com padrões internacionais (material primário) ou então padrões já calibrados com razões isotópicas conhecidas em relação ao material primário. Essa padronização possibilita a definição de uma escala para os isótopos que podem então ser comparados com resultados obtidos de materiais com proveniências e assinaturas isotópicas distintas (Carter e Barwick, 2011).

A espectrometria de massa de razão isotópica é utilizada para obter a assinatura isotópica de carbonatos em cavidades basálticas na área de estudo. Dessa forma é possível identificar a fonte do fluido que originou a precipitação desse

material e possíveis influências externas nesse processo, através das razões $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Foram realizadas 25 análises isotópicas em cristais de calcita que ocorrem nas cavidades (20 amostras) e fraturas (5 amostras). Devido à impossibilidade de coleta ou inexistência de carbonato nas cavidades, apenas uma amostra proveniente dos peperitos foi analisada e uma amostra das vulcanoclásticas, com as 23 remanescentes provenientes dos derrames basálticos. As análises foram feitas por reação em H_3PO_4 , em ambiente inerte, no espectrômetro de massa de razão isotópica (IRMS-*Thermo Fisher Scientific*), que utiliza a técnica *GasBench II* e seguiu a rotina analítica de Spötl e Vennemann (2003) e Paul e Skrzypek (2007). O padrão internacional de notação utilizado foi o determinado pela *Internacional Atomic Energy Agency* (IAEA), para $\delta^{13}\text{C}$, associado ao padrão fossilífero de um *Belemnite* da Formação Pee Dee (V - PDB). A notação V-SMOW foi utilizada para os dados de $\delta^{18}\text{O}$.

4. CAPÍTULO IV

4.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir serão discutidos aspectos teóricos relacionados ao grupo dos argilominerais como classificação, composição química e estrutura cristalográfica, além de seus ambientes de formação mais comuns. Também serão abordados os mesmos temas em relação ao grupo das zeólitas. Por fim, discussões pertinentes à geoquímica isotópica.

4.1.1 Argilominerais

A ciência que tem como objeto de estudo as argilas e argilominerais surgiu apenas em meados da década de 1930, quando o conceito de argilas foi estabelecido. De acordo com esse conceito, argilas são partículas microcristalinas de um pequeno grupo de minerais, definido como argilominerais (Grimm, 1968).

É de extrema importância no estudo dos argilominerais diferenciar os termos “argila” e “argilomineral” assim como demais termos utilizados (Tab. 2). De acordo com o JNC (*Joint Nomenclature Comittes*), as argilas são definidas como: “*material de origem natural composto primariamente por minerais de granulação muito fina, de caráter plástico quando hidratado e endurecido quando submetido a aquecimento.*” O tamanho das partículas que compõem a fração argila é aceito como sendo menor que $2 \mu\text{m}$ nas áreas de Geologia e Geoengenharia, embora outros ramos da ciência discordem. Por outro lado, o termo argilomineral é definido como: “*minerais do grupo dos filossilicatos responsáveis pela natureza plástica das argilas e que perdem essa característica ao serem aquecidos. Podem ter origem sintética.*” (Guggenheim e Martin, 1995).

Tabela 2. Nomes comuns para argilas (Bergaya e Lagaly, 2006).

Current names of clays	Origin ^a	Main clay mineral constituents	Remarks
Ball clay	Sedimentary	Kaolinite	Highly plastic, white burning (Grim, 1962)
Bentonite	Volcanic rock alteration or authigenic	Montmorillonite	
Bleaching earth	Acid-activated bentonite	Decomposed montmorillonite	
Common clay	Sedimentary or by weathering	Various, often illite/smectite mixed-layer minerals	General for ceramics excluding porcelain
China clay	Hydrothermal	Kaolinite	Kaolins from Cornwall plastic, white burning
Fire clay	Sedimentary	Kaolinite	Plastic, high refractoriness (Grim, 1962)
Flint clay	Sedimentary with subsequent diagenesis	Kaolinite	Non-slaking, not plastic, used for refractories (Grim, 1962; Keller, 1978, 1981, 1982)
Fuller's earth	Sedimentary, residual, or hydrothermal	Montmorillonite, sometimes palygorskite, sepiolite	
Primary kaolin	Residual or by hydrothermal alteration	Kaolinite	
Secondary kaolin	Authigenic sedimentary	Kaolinite	
Refractory clay	Authigenic sedimentary	Kaolinite	With low levels of iron, alkali and alkali earth cations for refractories (Grim, 1962)
Laponite	Synthetic	Hectorite-type smectite	
Nanoclay		Mostly montmorillonite	Superfluous term for clays used for nanocomposites

Os argilominerais são geralmente classificados como silicatos, porém sua composição química apresenta mais oxigênio, proporcionalmente, do que silício, alumínio ou magnésio. Dessa forma esses minerais podem ser considerados como hidróxidos de Si, Al ou Mg (Bergaya e Lagaly, 2006). No uso industrial, segundo Bergaya e Lagaly (2006), as argilas são classificadas em quatro tipos distintos:

- bentonitas: montmorilonita é o argilomineral mais comum;
- caolin: contém principalmente caulinita;
- paligorskita e sepiolita;
- argilas comuns: contém minerais com camadas intercaladas, variando entre illita e esmectita. Muito usadas na indústria da cerâmica.

4.1.1.1 Estrutura cristalográfica dos argilominerais

A estrutura dos argilominerais é composta essencialmente por folhas tetraédricas e octaédricas, em uma razão de 1:1 ou 2:1, tipicamente. Cada tetraedro (T) consiste em um cátion coordenado com quatro átomos de oxigênio e ligado aos tetraedros adjacentes por meio de ligações com três oxigênios, resultando em um padrão hexagonal bidimensional infinito nas direções cristalográficas *a*, *b* (Fig. 5a). Na folha octaédrica (M) as conexões entre octaedros são feitas por meio de ligações entre vértices que contêm átomos de oxigênio (Fig. 5b). Os cátions tetraédricos mais comuns são Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , já os cátions octaédricos podem ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , porém outros cátions menos comuns como Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , entre outros, podem estar presentes. As arestas livres (oxigênio apical) de todos os tetraedros da estrutura apontam para a mesma direção e conectam as folhas octaédricas com as tetraédricas (Brigatti, Galan e Theng, 2006; Dong, 2012).

Os argilominerais do tipo 1:1 possuem uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica (Fig. 5c), sendo os minerais do grupo da serpentina e caulinita os exemplos mais comuns. Nessa estrutura existem seis sítios octaédricos e quatro tetraédricos. Os argilominerais do tipo 2:1, por sua vez, são compostos por uma folha octaédrica em meio a duas folhas tetraédricas, com seis sítios octaédricos e oito tetraédricos (Fig. 5c). Exemplos dessa estrutura incluem minerais do grupo da illita e esmectita. Se todos os seis sítios octaédricos são ocupados por cátions, essa estrutura é do tipo trioctaédrica; se apenas quatro destes forem preenchidos então a estrutura é dioctaédrica (Grim, 1953; Brigatti, Galan e Theng, 2006; Dong, 2012).

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas são unidas, formando uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou carregada negativamente. A neutralidade ocorre quando:

- cátions trivalentes (Al^{3+} e Fe^{3+}) ocupam dois sítios octaédricos com vacância no terceiro;
- cátions divalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) ocupam todos os sítios octaédricos;
- folhas tetraédricas possuem Si^{4+} em todos os tetraedros.

Uma carga residual negativa ocorre quando:

- há substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros;

- há substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de menor carga, nos sítios octaédricos;
- presença de vacâncias nas estruturas tetraédricas e/ou octaédricas.

Cátions maiores como Na^+ , Ca^{2+} e K^+ adentram entre os conjuntos de camadas para balancear a carga negativa resultante da substituição de Al e Fe trivalente por Si tetravalente nos sítios tetraédricos e Mg divalente por Fe trivalente nos sítios octaédricos. Isso resulta em uma das mais importantes características dos argilominerais do tipo 2:1, já que a carga negativa induz ao preenchimento das intercâmbios por cátions que podem ser intercambiáveis (Brigatti, Galan e Theng, 2006; Dong, 2012).

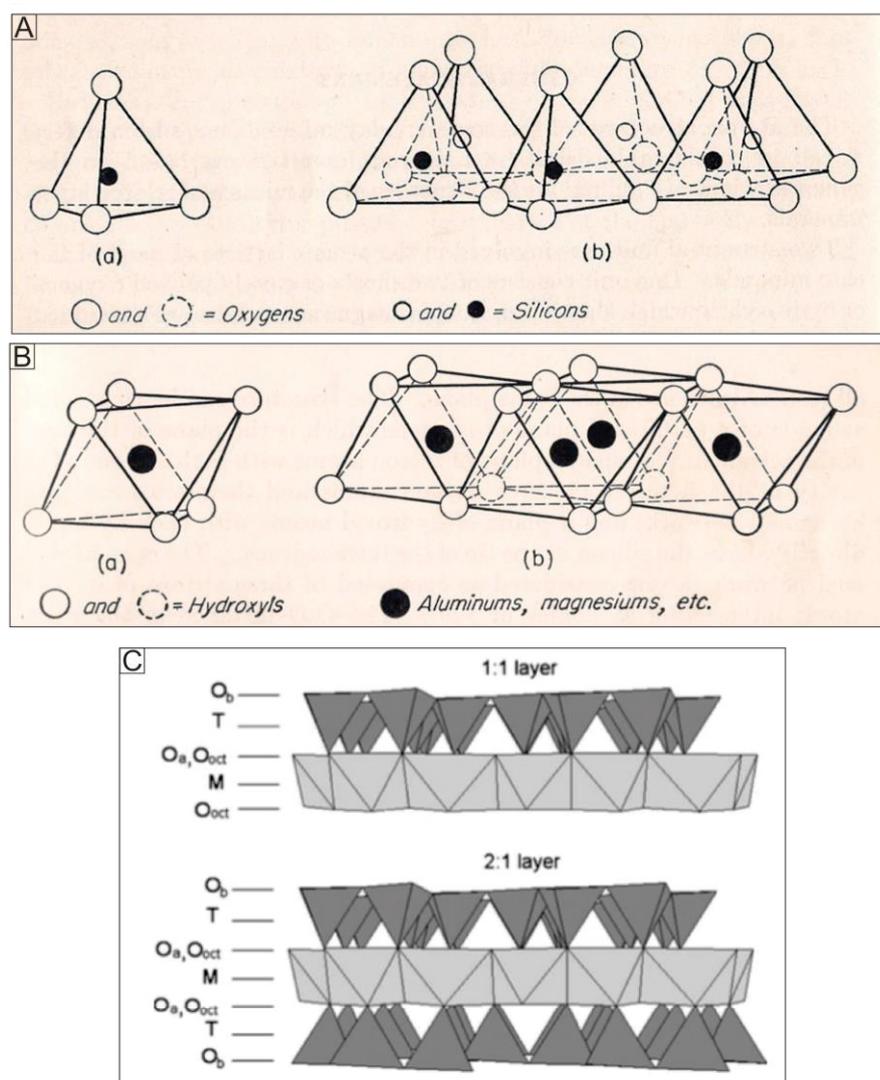


Figura 5. a) Esquema mostrando tetraedro de sílica isolado e estrutura em folha formada pelo arranjo dos tetraedros de sílica (Grim, 1953); b) Esquema mostrando unidade octaédrica isolada e estrutura em folha formada pelas unidades octaédricas (Grim, 1953); c) Modelos das camadas 1:1 e 2:1. (M) sítios octaédricos, (T) sítios tetraédricos, O_b , O_a e O_{oct} referem-se a posição tetraédrica basal, apical e posição octaédrica aniônica, respectivamente (Brigatti, Galan e Theng, 2006).

Argilominerais 2:1 de especial importância são aqueles dos grupos da esmectita e illita. Minerais do grupo da esmectita possuem uma carga negativa residual que varia entre 0,2 a 0,6, sendo responsável pela capacidade expansiva dos minerais desse grupo. Minerais do grupo da illita possuem estrutura semelhante àquela da esmectita, porém, com cargas negativas maiores (0,6 a 0,9) devido à maior substituição tetraédrica e/ou octaédrica. Como consequência dessa carga maior, existe uma atração eletrônica mais intensa dos cátions intercamadas e a base de cada camada e, dessa forma, os minerais do grupo da illita não se expandem quando hidratados (Dong, 2012).

4.1.1.2 Estruturas interestratificadas

Argilominerais interestratificados podem ser compostos por dois ou mais componentes (camadas) distintos (Fig. 6). Esses minerais podem apresentar estruturas regulares de camadas alternadas se a alternância for periódica e regular, ou ainda, estruturas aleatórias, caso o empilhamento ao longo do eixo cristalográfico *c* seja randômico (Brigatti, Galan e Theng, 2006).

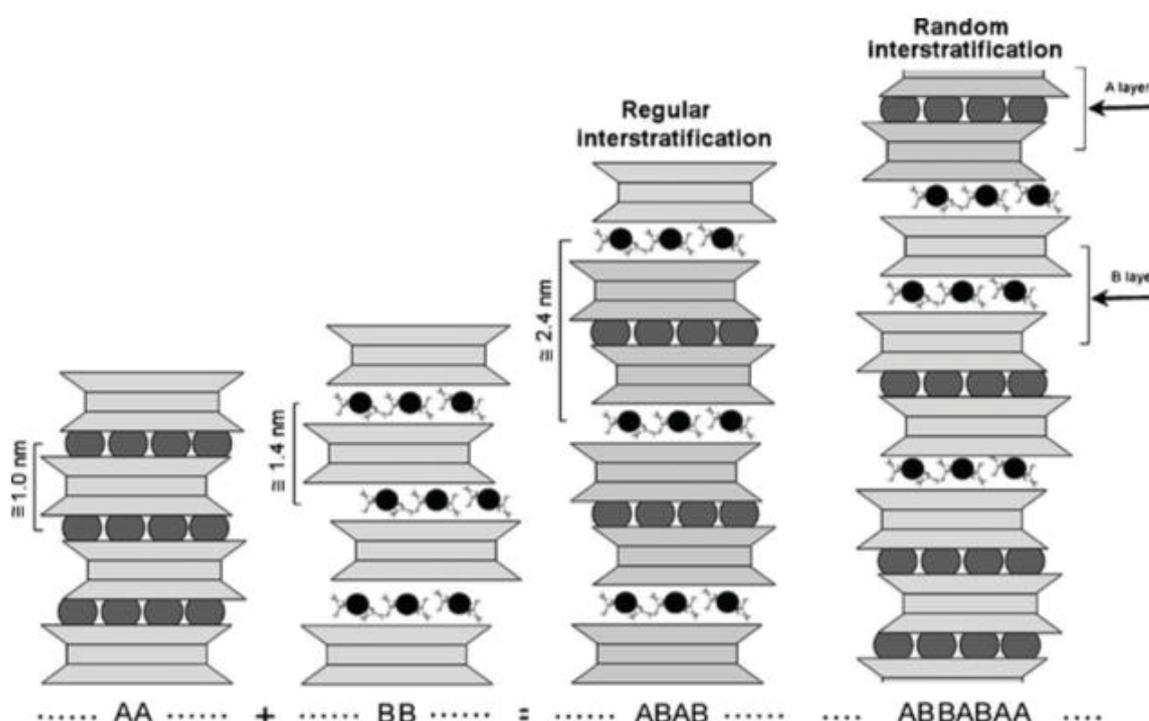


Figura 6. Argilominerais interestratificados regulares e aleatórios. A e B representam camadas com periodicidades distintas ao longo do eixo *c* (Brigatti, Galan e Theng, 2006).

As sequências regulares e periódicas são identificadas por nomes próprios. A corrensita (*high-charge corrensita*) é definida como uma sequência regular de intercalação entre camadas de vermiculita trioctaédrica com clorita; a aliettita

representa uma interestratificação regular de talco e esmectita trioctaédrica (saponita) ou vermiculita (Bailey, 1982). Para o reconhecimento e definição do caráter interestratificado desses minerais são necessárias análises específicas de posição, intensidade e largura do perfil espectral das reflexões basais (001) em DRX. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) é utilizada em conjunto com as análises mineralógicas para melhor caracterizar e definir o padrão de empilhamento em argilominerais com estruturas interestratificadas (Banfield e Bailey, 1996; Moore e Reynolds, 1997).

4.1.1.3 Grupo da Caulinita-Serpentina

O grupo da caulinita é composto por minerais dioctaédricos (caulinita, dickita, nacrita e haloisita) e também trioctaédricos, minerais do grupo da serpentina, (antigorita, crisotila e cronstedita), com configuração do tipo 1:1. As camadas que compõem a estrutura fundamental desse grupo são formadas por uma folha octaédrica ligada a uma folha tetraédrica (Fig. 7a). O alumínio ocupa os sítios dos minerais dioctaédricos, enquanto o magnésio e ferro encontra-se nessa posição nos minerais trioctaédricos. A caulinita e a haloisita apresentam estruturas simples, muito semelhantes às aquelas observadas na dickita e nacrita, porém as sequências das camadas são diferentes (Moore e Reynolds, 1997).

A caulinita é o argilomineral mais comum em solos de regiões úmidas e quentes, gerada principalmente a partir de processos intempéricos. Também pode ser gerada em ambientes hidrotermais, juntamente com outros aluminossilicatos devido, principalmente, à obliteração de feldspatos. É encontrada também como preenchimento de poros em função de processos diagenéticos e também como mineral autigênico em sequências sedimentares. Nacrita e dickita são mais restritas na natureza, sendo encontradas em ambientes hidrotermais (Moore e Reynolds, 1997).

4.1.1.4 Grupo da Ilita

Esse grupo é exclusivamente composto por minerais dioctaédricos com configuração 2:1. A estrutura da ilita é muito semelhante à da muscovita, com uma folha octaédrica em meio a duas folhas tetraédricas (Fig. 7b). A diferença entre esses minerais está no teor em silício, magnésio, ferro e água, maior na ilita, e que também possui menor conteúdo de alumínio tetraédrico e potássio entre as

camadas. Os argilominerais desse grupo possuem uma variedade de empilhamentos distintos devido a forças intercamadas em razão da presença de certos cátions (Bailey, 1980; Moore e Reynolds, 1997).

Os minerais desse grupo são formados, principalmente, a partir do intemperismo de silicatos (principalmente feldspatos) e pela alteração de outros filossilicatos (muscovita em ambientes alcalinos com alta concentração de Al e K) (Deer *et al.*, 1975). A illita também é muito comum em solos e rochas sedimentares. A partir de processos intempéricos pode-se formar argilas interestratificadas com componentes ilíticos e esmectíticos que, em ambientes sedimentares, conforme o processo de soterramento evolui, há a conversão do componente esmectítico para illita nesses minerais interestratificados. Por fim, a illita também é encontrada em contextos metamórficos e hidrotermais.

4.1.1.5 Grupo da Esmectita

Esse grupo é composto pelos minerais dioctaédricos montmorilonita, beidelita e nontronita, e trioctaédricos hectorita (Li), saponita (Mg) e sauconita (Zn). A estrutura é formada por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica com alumínio, ferro ou magnésio central (Fig. 7c). A característica distintiva desses minerais é a sua capacidade de expansão e contração sem que a sua estrutura atômica seja danificada. Quando há expansão, o cátion interfoliar pode ser trocado por outros, resultando em uma capacidade de troca catiônica (CTC) alta.

Fatores que favorecem a geração de esmectita são: a disponibilidade de cálcio, baixa quantidade de potássio e pouca drenagem (Deer *et al.*, 1975). Sequências bentoníticas compostas primariamente por esmectita formam-se a partir da alteração de cinzas vulcânicas de composição ácida, quando submetidas a processos de argilização lenta e abaixo da interface água/sedimento, em condições essencialmente anaeróbicas (Jeans *et al.*, 1982). Outro importante processo de formação desses minerais provém da alteração de vidro vulcânico com altos teores em sílica (Moore e Reynolds, 1997). No entanto esses minerais podem se cristalizar diretamente da solução, tanto em ambientes lacustres particulares com essa composição magnesianas, assim como a kerolita e a estevensita (Fig. 8). Esses minerais não são muito comuns, sendo restritos a certos ambientes com características particulares, entre as quais, altas taxas de alcalinidade. Como são minerais muito instáveis, são facilmente dissolvidos por processos diagenéticos ou

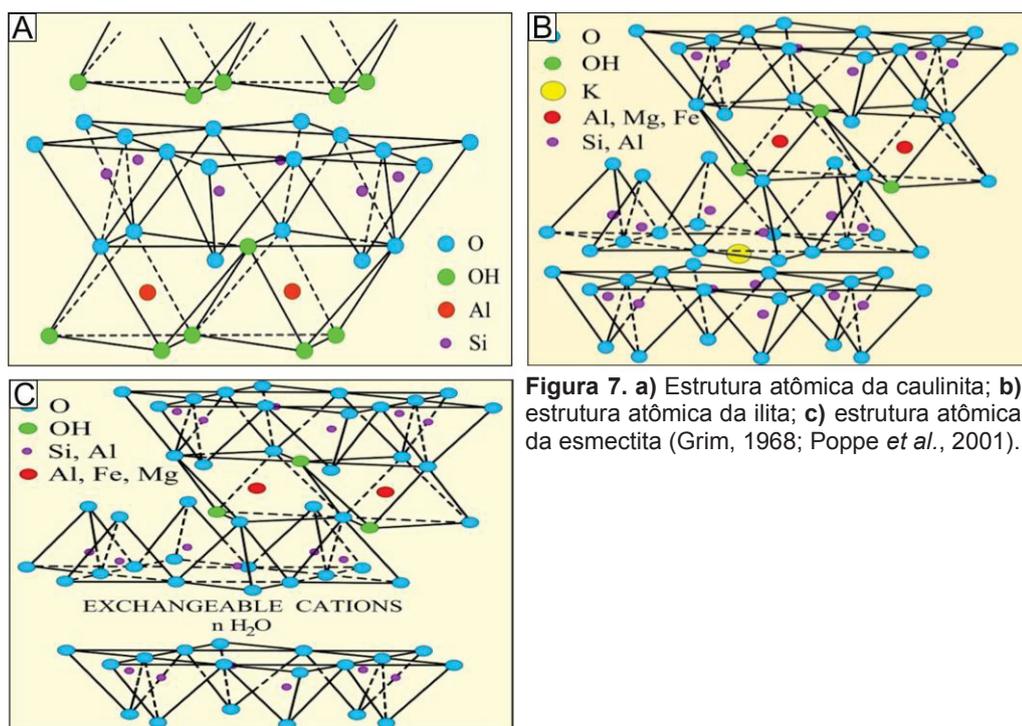


Figura 7. a) Estrutura atômica da caulinita; b) estrutura atômica da illita; c) estrutura atômica da esmectita (Grim, 1968; Poppe *et al.*, 2001).

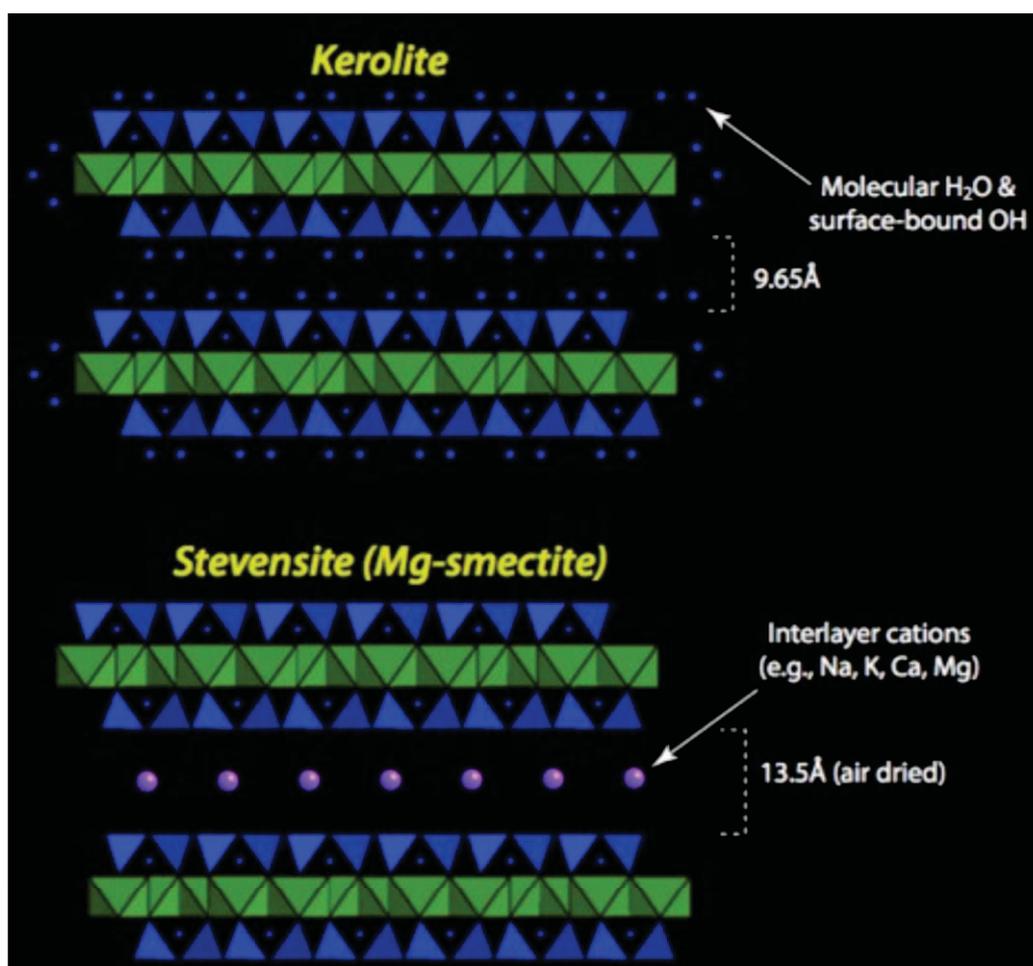


Figura 8. Esquema ilustrativo da estrutura atômica da kerolita e estevensita. Folhas octaédricas em meio a folhas tetraédricas, com H₂O adsorvido entre as camadas, na kerolita, e cátions entre as camadas, na estevensita. (Tosca e Wright, 2015).

até mesmo como resultado de mudanças nas condições físico-químicas do ambiente. A dissolução completa dessas fases minerais possui implicações reais, sobretudo na indústria do petróleo, podendo produzir porosidade secundária em rochas carbonáticas que atuam como reservatório (Tosca e Wright, 2015; Wright e Barnett, 2015).

4.1.1.6 Sepiolita e Paligorskita

Tanto sepiolita quanto paligorskita são considerados argilominerais fibrosos, e que possuem magnésio em sua composição. A paligorskita possui maior diversidade em sua estrutura atômica, menores teores de magnésio e maiores teores de alumínio que a sepiolita (Moore e Reynolds, 1997).

Ambos minerais possuem estruturas semelhantes (Figs. 9a e 9b). O tetraedro aponta na mesma direção da folha 2:1 que, por sua vez, se estende na direção do eixo *a* e tem o eixo *b* comum a três tetraedros ligados na cadeia da sepiolita e a dois tetraedros ligados na cadeia da paligorskita (Singer, 1989). Canais, semelhantes àqueles encontrados na estrutura das zeólitas, possuem cations substituíveis (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) e H_2O que ocorrem entre as folhas 2:1; outras moléculas e água adsorvida ocorrem nos vértices das folhas.

Paligorskita e sepiolita são formadas em condições alcalinas e com atividade de Si e Mg alta, para que permaneçam estáveis (Singer, 1989). Podem estar associadas a ambientes de baixa latitude e climas semi-áridos. Os maiores depósitos foram gerados originalmente em mares rasos e lagos, como sedimentos químicos, ou então pela substituição de esmectita. Ocorrem também como produto de alteração hidrotermal de materiais de origem vulcânica e em solos calcáreos por meio de cristalização direta (Callen, 1984).

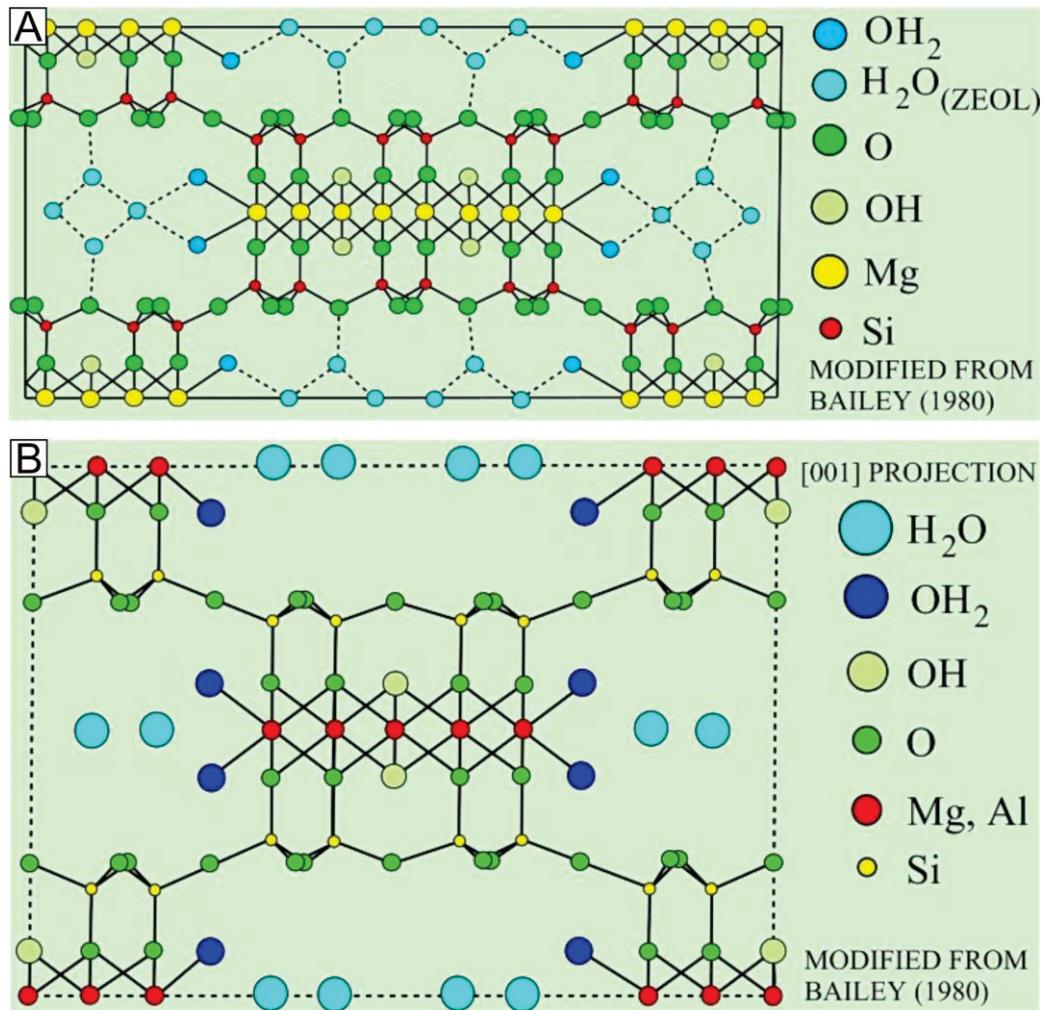


Figura 9. a) Estrutura atômica da sepiolita (eixo de projeção 100); b) estrutura atômica da palygorskita (eixo de projeção 001) (Poppe *et al.*, 2001).

4.1.2 Zeólitas

O termo "zeólita" foi utilizado pela primeira vez no século 18 (Cronstedt, 1756 *apud* Gottardi e Galli, 1985) para se referir a minerais que "ao serem aquecidos expeliam água", dessa forma dando a impressão de que estavam fervendo. O grupo das zeólitas é composto por cerca de 25 minerais que ocorrem naturalmente, com mais de 25 estruturas cristal químicas distintas. São classificados como aluminossilicatos com uma estrutura tridimensional que permite a entrada de íons com grandes dimensões, incluindo moléculas de H₂O. Há grande mobilidade nessas estruturas, o que confere às zeólitas alta CTC e desidratação reversíveis. A troca catiônica ocorre em baixas temperaturas (até 100°C) e a água absorvida é eliminada das estruturas tridimensionais a 250°C e reabsorvida em temperatura ambiente (Deer *et al.*, 2000; Gottardi e Galli, 1985).

As zeólitas são encontradas principalmente como preenchimento de cavidades e fraturas de rochas vulcânicas básicas, como cristais bem desenvolvidos; também como minerais autigênicos em rochas sedimentares. As zeólitas são, muitas vezes, constituintes principais de tufos vulcânicos alterados em antigos depósitos lacustres ou marinhos; ocorrem em rochas metamórficas de baixo grau como resultado de atividade hidrotermal ou metamorfismo de soterramento (Deer *et al.*, 2004; Gottardi e Galli, 1985).

4.1.2.1 Estrutura cristalográfica das zeólitas

A característica mais marcante na estrutura desses minerais é o esqueleto tridimensional de aluminossilicatos composto por tetraedros de silício e alumínio, nos quais cada oxigênio é compartilhado por dois tetraedros, formando canais com aberturas diferentes para cada grupo. A presença de cátions no interior dessas cavidades (Ca, Na, K e outros) compensa a carga negativa da estrutura. Os vários sistemas de canais encontrados nas zeólitas resultam das diferentes combinações de anéis de tetraedros ligados entre si; quanto mais largos são os canais, maiores são os cátions que podem ser introduzidos em sua estrutura (Gottardi e Galli, 1985; Deer *et al.*, 2000; Deer *et al.*, 2004). A partir da ligação entre os tetraedros e o número de canais na estrutura atômica desses minerais é possível classificá-los em 6 grupos distintos (Fig. 10):

- Zeólitas fibrosas (e.g. Mesolita, Escolecita);
- Zeólitas com quatro anéis de tetraedros simples (e.g. Analcima, Laumontita);
- Zeólitas com quatro anéis de tetraedros duplos (e.g. Phillipsita, Gismondina);
- Zeólitas com seis anéis de tetraedros (e.g. Chabazita, Erionita);
- Zeólitas do grupo da Mordenita;
- Zeólitas do grupo da Heulandita.

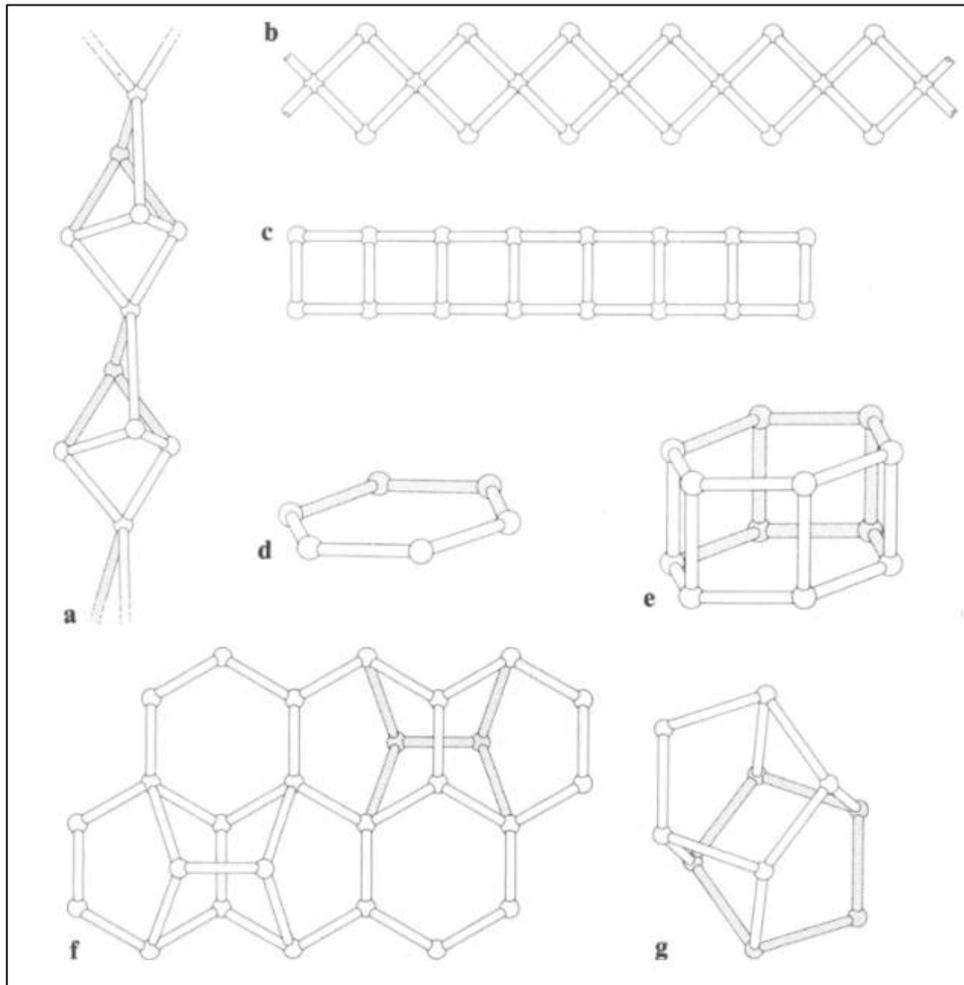


Figura 10. Unidades estruturais do grupo das zeólitas: **a)** zeólitas fibrosas; **b)** zeólitas com 4 anéis de tetraedros simples; **c)** zeólitas com 4 anéis de tetraedros duplos; **d)** zeólitas com 6 anéis de tetraedros (simples); **e)** zeólitas com seis anéis de tetraedros (duplo); **f)** grupo da Mordenita; **g)** grupo da Heulandita (Gottardi e Galli, 1985).

4.1.2.2 Composição química das zeólitas

As zeólitas formam um grupo bem definido de silicatos hidratados de alumínio e álcalis ou alcalino-terrosos, e caracterizam-se por terem a relação molecular $(Ca, Sr, Ba, Na_2, K_2)O/Al_2O_3$ igual à unidade e a relação $(Al + Si)/O$ sempre igual a 1:2 (Deer *et al.*, 2000; Deer *et al.*, 2004).

Mesolita e escolecita são membros do grupo das zeólitas fibrosas. A mesolita

é um mineral cálcico-sódico e tem como fórmula química ideal $[\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}]$. A fração total de sílica nos tetraedros (T_{Si}) é em torno de 0,600 (Ross *et al.*, 1992; Deer *et al.*, 2004). Já a escolecita é o membro mais cálcico do grupo das zeólitas fibrosas, com a seguinte fórmula química: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. A média do T_{Si} também gira em torno de 0,600; esse mineral pode apresentar até 1,36 cátions de Na por célula unitária e 0,02 cátions de K, mas essa composição é rara (Alberti *et al.*, 1982; Deer *et al.*, 2004).

A analcima faz parte do grupo das zeólitas com quatro anéis de tetraedros simples, um mineral sódico com a seguinte fórmula química ideal: $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})][\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. O Si varia entre 28,6 a 36,3 por célula unitária, com Na e H_2O balanceando a carga eletrônica do arranjo estrutural. O teor de Si nesse mineral está relacionado ao material precursor e ambiente de cristalização sendo as cavidades em rochas basálticas o local mais comum em que a analcima é encontrada; nesse caso o teor de Si gira em torno de 32. O menor teor de Si é descrito em cristais de analcima primários, ou seja, cristalizados em rochas ígneas; já o maior teor de Si é encontrado em cristais gerados a partir de processos hidrotermais em *Yellowstone National Park*, com teores em torno de 36 e pequenas quantidades de Ca (Coombs e Whetten, 1967; Gottardi e Galli, 1985; Deer *et al.*, 2004). A laumontita é o membro cálcico desse grupo, com a fórmula química $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}][\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$. Os teores de Si e Al nos tetraedros que formam os anéis são muito estáveis com T_{Si} de 0,667; pequenas quantidades de Na, K, Mg e Sr podem ocorrer na estrutura, substituindo Ca. Raramente Fe substitui Al^{IV} , conferindo tom alaranjado aos cristais. A maior variação composicional desse mineral ocorre no teor de água, que pode variar entre 14 a 16% em peso; isso permite a desidratação e reidratação total (Gottardi e Galli, 1985; Armbruster e Kohler, 1992).

A chabazita, zeólita do grupo com seis anéis de tetraedros, é na verdade uma série com cinco membros distintos (Tab. 3), embora o mineral mais comum seja a chabazita-Ca. O arranjo estrutural da chabazita permite grande variedade de composições (Fig. 11), tanto em teores de Si e Al nos tetraedros quanto os diferentes cátions que podem ser acomodados nos canais (Gottardi e Galli, 1985; Passaglia *et al.*, 1990).

Tabela 3. Composição química dos minerais membros do Grupo da Chabazita. Adaptado de Gottardi e Galli, 1985.

Chabazita-Ca	$(Ca_{0.5}, K, Na)_x(H_2O)_{12} [Al_x Si_{12-x} O_{24}] x = 2.4-5.0$
Chabazita-K	$(K, Na, Ca_{0.5})_x(H_2O)_{12} [Al_x Si_{12-x} O_{24}] x = 3.0-4.5$
Chabazita-Na	$(Na, K, Ca_{0.5})_x(H_2O)_{12} [Al_x Si_{12-x} O_{24}] x = 2.5-4.8$
Chabazita-Sr	$(Sr_{0.5}, Ca_{0.5}, K)_4(H_2O)_{12} [Al_4 Si_8 O_{24}]$
Chabazita-Mg	$(Mg_{0.5}, K, Ca_{0.5}, Na)_4(H_2O)_{10} [Al_3 Si_9 O_{24}]$

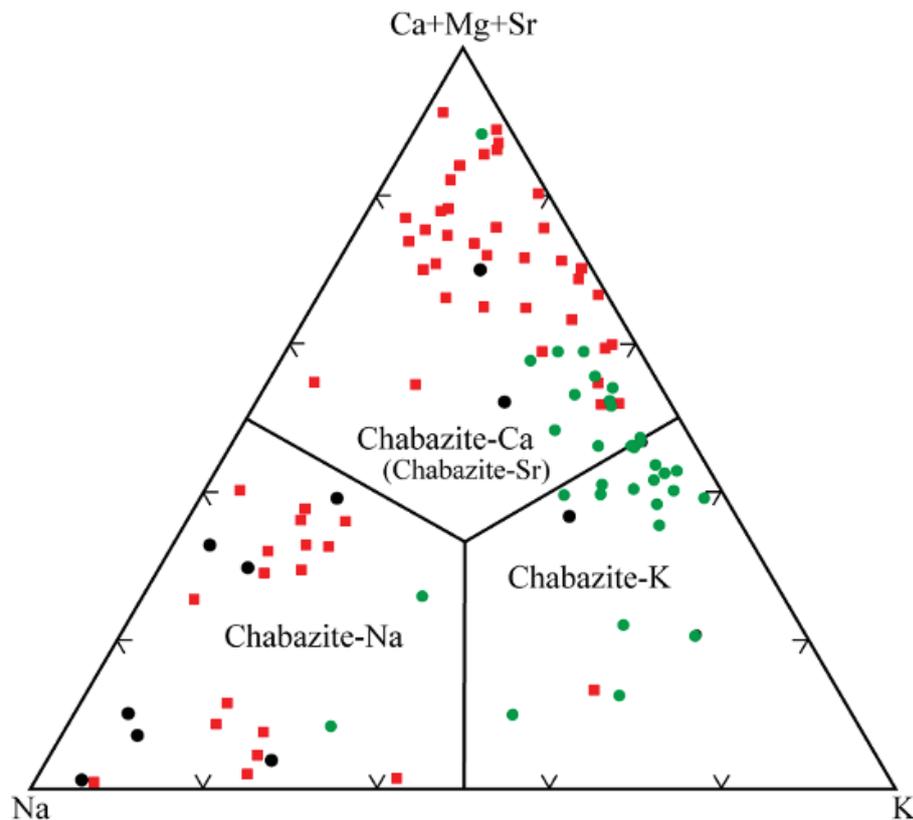


Figura 11. Diagrama ternário Na-(Ca+Mg+Sr)-K da série da Chabazita. Quadrados vermelhos representam amostras de cavidades de rochas basálticas; círculos verdes representam amostras de rochas piroclásticas diageneticamente alteradas; círculos pretos representam amostras de tufo riolítico alterado (Passaglia *et al.*, 1990).

As zeólitas do grupo da Heulandita – estilbita, clinoptilolita e heulandita – são as mais comuns, sobretudo em cavidades de rochas da PIP (*e.g.* Murata *et al.*, 1987; Schenato *et al.*, 2003; Hartmann *et al.*, 2012). A estilbita pode ter duas composições químicas: estilbita-Ca $(Ca_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{30} [Al_9 Si_{27} O_{72}]$, a variedade mais comum, e estilbita-Na $(Na, Ca_{0.5}, K)_9(H_2O)_{26} [Al_9 Si_{27} O_{72}]$. É um mineral rico em Si com T_{Si} variando entre 0,706 a 0,785. Ca e Na representam os cátions principais, K é raro. O teor de H_2O dessa série depende do número de cátions presentes nos canais estruturais. Estilbita-Ca possui entre 28 a 30 moléculas de H_2O por célula,

enquanto a estilbita-Na possui até 26 moléculas de H₂O por célula (Gottardi e Galli, 1985; Deer *et al.*, 2004).

Heulandita e clinoptilolita possuem o mesmo arranjo estrutural e formam uma série contínua, o que torna difícil a distinção entre esses minerais. Mason e Sand (1960) propuseram um limite químico para diferenciá-los, baseado em razões Si/Al e cátions alcalinos dominantes. Mumpton (1960) sugeriu que apenas a clinoptilolita permanece estável após teste térmico a 350°C, já que esse mineral possui razões Si/Al maiores e portanto é mais resistente em altas temperaturas. A série da heulandita é composta por cinco membros distintos (Tab. 4):

Tabela 4. Composição química dos minerais membros do Grupo da Heulandita. Adaptado de Gottardi e Galli, 1985.

Heulandita-Ca	$(Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{24}[[Al_9Si_{27}O_{72}]$
Heulandita-Na	$(Na, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, K)_9(H_2O)_{24}[[Al_9Si_{27}O_{72}]$
Heulandita-K	$(K, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na)_9(H_2O)_{24}[[Al_9Si_{27}O_{72}]$
Heulandita-Sr	$(Sr_{0.5}, Ca_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{24}[[Al_9Si_{27}O_{72}]$
Heulandita-Ba	$(Ba_{0.5}, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{24}[[Al_9Si_{27}O_{72}]$

A espécie mais comum é a heulandita-Ca, que ocorre geralmente em cavidades de derrames basálticos, andesíticos e também em rochas de composição riolítica. O teor de Si nesse mineral é baixo, quando comparado à clinoptilolita, com T_{Si} de até 0,800 e razão Si/Al de 4,0, utilizada para classificar o mineral como sendo heulandita. Heulandita-K é rara (Fig. 12), apenas descrita em duas localidades; os minerais dessa espécie podem conter quantidades significativas de Sr e Ba e baixos teores de Mg e Fe (Gottardi e Galli, 1985; Deer *et al.*, 2004).

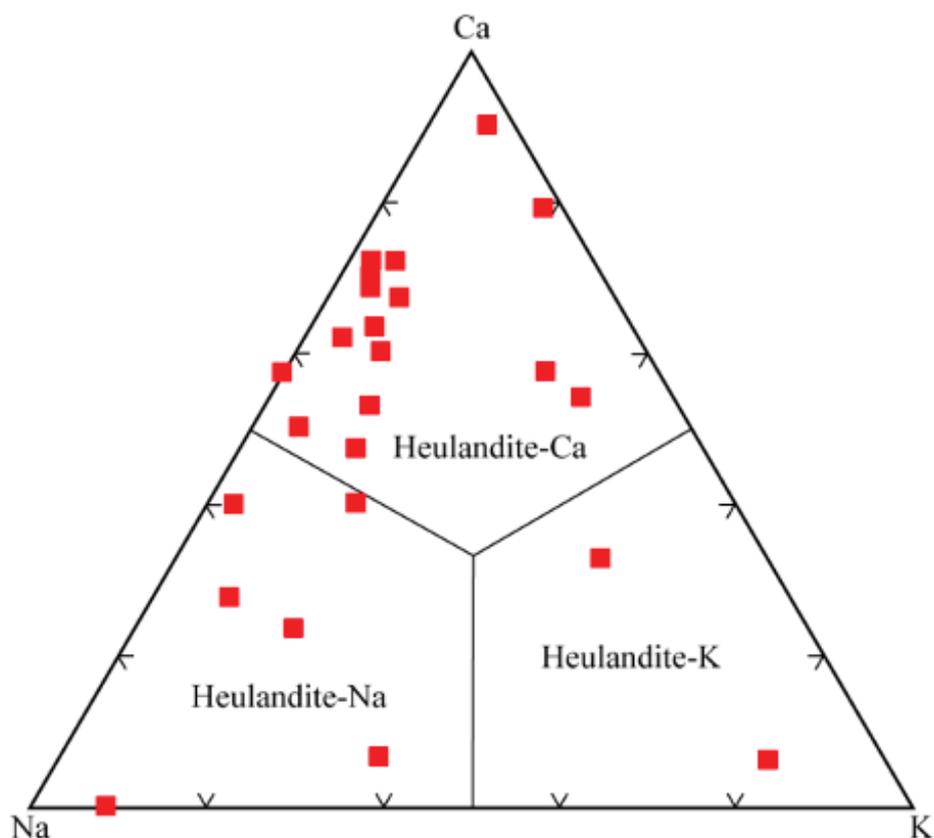


Figura 12. Diagrama ternário Na-Ca-K da série da Heulandita, o membro mais comum sendo a heulandita-Ca (Deer *et al.*, 2004).

A série da clinoptilolita é composta por três membros distintos (Tab. 5). De acordo com a classificação de Coombs *et al.* (1997), os minerais da série da clinoptilolita possuem altos teores de Si (T_{Si} maiores que 0,800) e razão Si/Al maior que 4,0. O membro mais comum é a clinoptilolita-K (Fig. 13), encontrada em ambientes marinhos e terrestres; os demais membros são comuns em ambientes hidrotermais. Pequenas quantidades de Mg podem ocorrer, assim como Fe nos sítios tetraédricos; Sr e Ba são raros em clinoptilolita (Gottardi e Galli, 1985; Deer *et al.*, 2004).

Tabela 5. Composição química dos minerais membros do Grupo da Clinoptilolita. Adaptado de Gottardi e Galli, 1985.

Clinoptilolita-K	$(K,Na,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}[Al_6Si_{30}O_{72}]$
Clinoptilolita-Na	$(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}[Al_6Si_{30}O_{72}]$
Clinoptilolita-Ca	$(Ca_{0.5},Na,K,Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}[Al_6Si_{30}O_{72}]$

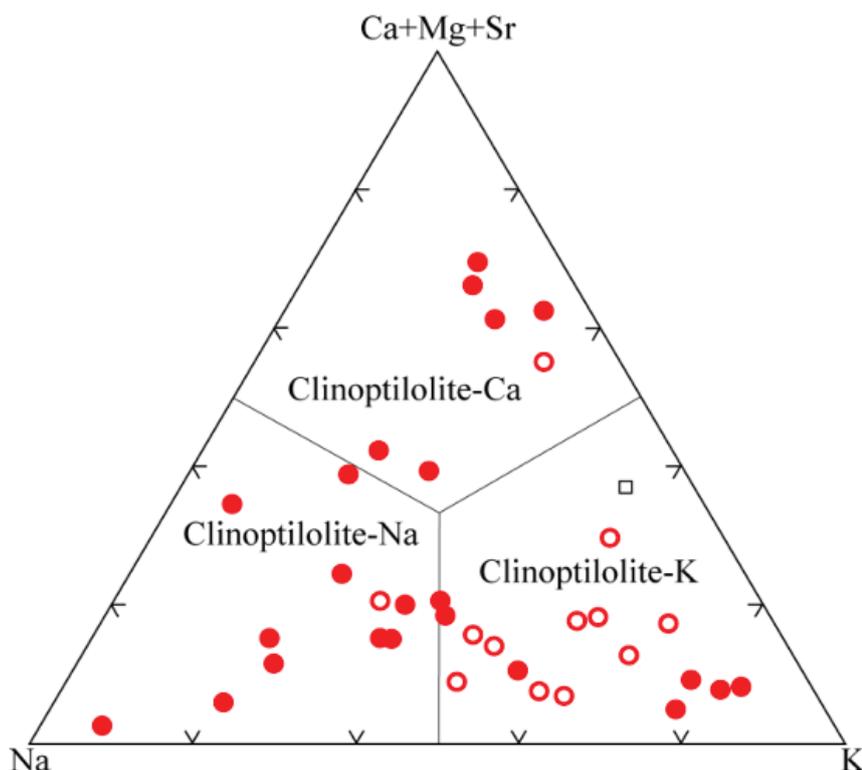


Figura 13. Diagrama ternário Na-(Ca+Mg+Sr)-K da série da Clinoptilolita, o membro mais comum sendo a clinoptilolita-K (Deer *et al.*, 2004).

4.1.2.3 Ambientes de formação das zeólitas

Os minerais do grupo das zeólitas são frequentes em ambientes geológicos diversos. Por serem aluminossilicatos hidratados, são relativamente sensíveis a mudanças de temperatura e pressão. O processo de alteração, em ambiente marinho, de vidro vulcânico de composição basáltica gera philipsita, enquanto vidros ácidos resultam em clinoptilolita. As zeólitas também podem ser geradas em ambientes áridos ou semi-áridos, em condições de pH elevado, a partir da alteração de vidro vulcânico, tufos piroclásticos e/ou rochas insaturadas em sílica (Deer *et al.*, 2000).

O ambiente mais comum de formação desses minerais são cavidades de rochas basálticas. Sugere-se que as zeólitas são o resultado da percolação de fluidos tardios em meio aos basaltos, já cristalizados. A paragênese é, em geral, composta por mais de uma espécie de zeólita e pode conter calcita. Nesse contexto, são descritas ocorrências de zeólitas em *Deccan*, na Índia (Sukheswala *et al.*, 1974), nas lavas basálticas da Islândia (Walker, 1960) e nos basaltos de *Columbia River*, EUA (Tschernich, 1972), além da PIP (Murata *et al.*, 1987).

Encontrada principalmente como preenchimento de cavidades e fraturas em corpos ígneos basálticos ou até mesmo em sequências ofiolíticas, a escolécita não é uma zeólita comum. A gênese desse mineral está relacionada a regiões afetadas

por processos hidrotermais. Em estudos na Islândia, Kristmannsdóttir e Tómasson (1978) definem uma das zonas de hidrotermalismo a partir da ocorrência de esolecita/mesolita, cristalizadas em temperaturas de 70° a 90°C, aproximadamente. Como preenchimento de cavidades foram descritas em trabalhos clássicos na Islândia (Walker, 1960; Betz, 1981) e na ilha de Skye, Escócia (Triana *et al.*, 2012). Esse mineral também pode ser gerado por meio de alteração supérgena em fraturas de rochas metamórficas como gnaisses graníticos (Weisenberger, 2009).

A mesolita tem ocorrência mais limitada, relacionada também ao preenchimento de cavidades e fraturas em rochas máficas, com provável origem hidrotermal (Gottardi e Galli, 1985). Raramente é encontrada como mineral autigênico em rochas sedimentares, como resultado de processos diagenéticos em ambiente marinho (Barnes *et al.*, 1984). As ocorrências desse mineral na Islândia, juntamente com a esolecita, indicam a provável temperatura e profundidade de formação, definindo uma zona intermediária que é sotoposta pela zona da analcima (Walker, 1960). Inúmeras ocorrências de mesolita com hábito fibroso ou acicular preenchendo cavidades em basaltos são descritas na literatura (e.g. Tschernich, 1992; Betz, 1981; Kile e Modreski, 1988).

A analcima é muito comum em diversos ambientes, porém sua gênese está relacionada à salinidade e pH altos, que podem ser alcançados por processos de evaporação em lagos e solos alcalinos e salinos (Balzar e Whittig, 1968). Pode ser gerada em ambientes sedimentares marinhos ou continentais, metamórficos de baixo grau e até mesmo a partir da cristalização magmática, porém sua gênese mais comum provém do hidrotermalismo em rochas basálticas ou então alteração de depósitos de tufo riolítico, precipitando a partir de fluidos fortemente alcalinos (Gottardi e Galli, 1985; Deer *et al.*, 2004). A laumontita ocorre como produto de alteração de rochas com plagioclásio ou de composição basáltica em temperaturas elevadas (50° a 250°C) em presença de água. Pode ocorrer também como substituição de outras zeólitas cálcicas como heulandita e estilbita. Tal mineral é descrito como preenchimento de cavidades basálticas em paragênese com quartzo, esolecita, estilbita, heulandita, chabazita e calcita (Tschernich, 1992). Utilizando dados isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$) para estimar temperaturas de formação de zeólitas, incluindo laumontita, Keith e Staples (1985) sugerem um intervalo de formação entre 60° e 70°C.

A chabazita é um mineral muito comum, gerada em ambientes sedimentares e hidrotermais. Chabazita associada a processos sedimentares é gerada pela alteração de tufos vítreos em dois ambientes distintos: zonas com drenagem normal (sistemas hidrológicos abertos) e lagos salinos (sistemas hidrológicos fechados) (Gottardi e Galli, 1985). No entanto, a grande maioria das ocorrências desse mineral estão relacionadas ao hidrotermalismo de rochas basálticas, resultando em preenchimento de cavidades, sendo as espécies mais comuns a chabazita-Ca e Na, em paragênese com analcima e heulandita. Na Islândia, Kristmannsdóttir e Tómasson (1978) sugerem uma temperatura de formação menor que 70°C para a chabazita.

Os minerais da série da heulandita são muito comuns, podendo ocorrer em rochas máficas alteradas, colunas sedimentares de bacias marginais ou ainda em cavidades de derrames basálticos. A forma de ocorrência mais comum é em veios e geodos, de diversos tipos de rocha, com provável formação por processos hidrotermais (Gottardi e Galli, 1985). A espécie mais comum é a heulandita-Ca, que ocorre pela alteração de rochas ricas em sílica ou então a partir de fluidos hidrotermais ricos em sílica. Minerais associados à heulandita nesse ambiente são analcima, chabazita, estilbita, laumontita, apofilita, calcita e quartzo (Tschernich, 1992). Em relação às espécies menos comuns, heulandita-K é descrita em uma única localidade na Itália, em que formam pequenos cristais vermelhos em basaltos alterados (Passaglia, 1969 *apud* Gottardi e Galli, 1985); heulandita-Na ocorre em diversas localidades, como em cavidades de derrames andesíticos, juntamente com mordenita, quartzo, calcita e analcima, em Idaho, EUA (Ross e Shannon, 1924). A heulandita é, provavelmente, gerada em temperaturas menores que 90°C (Kristmannsdóttir e Tómasson, 1978).

Os minerais da série da clinoptilolita são, dentre todas as zeólitas, os mais comuns e facilmente encontrados. Ocorrem em rochas e sedimentos de diversos ambientes geológicos como regiões pelágicas marinhas, acumulações continentais em bacias sedimentares, lagos salinos rasos e em seções de derrames basálticos (Deer *et al.*, 2004). Embora menos comuns que os minerais da série da heulandita, a clinoptilolita também é encontrada em cavidades de rochas máficas, sendo a clinoptilolita-K e a Na as variedades mais comuns. São descritas raras ocorrências da variedade cálcica em basaltos brechados do *Columbia River* nos EUA (Tschernich, 1972) e *Kuruma Pass*, no Japão (Koyama e Takéuchi, 1977).

A estilbita tem a sua gênese principalmente por meio de processos hidrotermais e subordinadamente a partir de metamorfismo de baixo grau, porém não ocorre associada a contextos supérgenos (Gottardi e Galli, 1985). A variedade mais comum é a estilbita-Ca, enquanto a estilbita-Na é rara. Encontrada como preenchimento de cavidades e fraturas de granitos, xistos, gnaisses ou pegmatitos, mas mais frequente em basaltos. Na Islândia, estão associadas com mesolita e escolecita (Walker, 1960) ou em regiões geotermiais ativas onde Kristmannsdóttir e Tómasson (1978) descrevem ocorrências de estilbita-Ca em profundidade de até 1.000 m e em equilíbrio com temperaturas entre 90° e 110°C. Devido ao seu alto T_{Si} esse mineral tende a se formar em basaltos toleíticos ou andesi-basaltos (Walker, 1960, Murata *et al.*, 1987). Já a estilbita-Na está associada a contribuições de fluidos com assinatura marinha. Passalia *et al.* (1978) e Di Renzo e Gabelica (1997) sugerem que teores altos de Na em cristais de estilbita estão relacionados à localidades próximas ao mar. São descritas ocorrências de estilbita sódica na ilha de *Phillip*, Austrália (Birch, 1989) e na região exposta a maré nas ilhas de *Kuiu* e *Kupreanof*, no sudeste do Alaska (Di Renzo e Gabelica, 1997).

4.1.3 Geoquímica isotópica

Isótopos são átomos de um elemento químico que possuem o mesmo número de prótons, mas massas atômicas distintas. A razão isotópica é expressa pela relação entre o isótopo mais raro e o mais abundante, de modo que os mais leves – com menor massa atômica – em geral são mais abundantes e os pesados, com maior massa, os mais raros. Torna-se imprescindível, para o estudo isotópico, o entendimento do comportamento dos elementos e seu fracionamento isotópico, com as diferenciações entre ambientes e contextos geológicos distintos (Machado, 2003).

4.1.3.1 Fracionamento isotópico

Certos elementos de número atômico baixo são formados por dois ou mais isótopos estáveis. Quando esses elementos se combinam para constituírem moléculas, seus produtos finais possuem diferenças, relacionadas aos isótopos particulares que eles contêm. Existem, por exemplo, nove variedades isotópicas de H₂O e dez variedades de CO₂, cujos pesos moleculares são distintos, devido às espécies isotópicas que os compõem (Faure, 1991). A separação de isótopos entre duas substâncias ou ainda, duas fases de uma mesma substância com razões isotópicas distintas, é chamada de fracionamento isotópico (Hoefs, 2009).

A intensidade do fracionamento isotópico irá depender de inúmeros fatores, entre eles a diferença de massa entre os isótopos, a temperatura de formação dos compostos em que ocorrem e a espécie de ligação química formada. Os elementos mais comuns submetidos ao processo de fracionamento isotópico são o hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e o enxofre, embora esse processo também seja observado em outros elementos como lítio, boro, silício, entre outros. As variações isotópicas nesses elementos tornam-se uma ferramenta muito importante no estudo de processos naturais, pois o H, C, N, O e S estão entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre, gerando fases sólidas, líquidas e gasosas. Assim, esse grupo de elementos participa de inúmeros processos geoquímicos que ocorrem na superfície do planeta e, como resultado do fracionamento de seus isótopos por esses processos, são capazes de registrar as condições ambientais no momento em que os compostos foram formados (Faure, 1991).

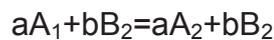
Os dois principais processos responsáveis pelo fracionamento isotópico são:

- reações de troca isotópica;

- processos cinéticos isotópicos.

4.1.3.1.1 Reações de troca isotópica

As reações de troca isotópica incluem processos com mecanismos físico-químicos muito variados, onde a distribuição isotópica muda entre substâncias distintas, fases distintas ou então, moléculas individuais. Essas reações nada mais são que um caso especial do equilíbrio químico geral, que pode ser expresso da seguinte maneira:



onde os termos subscritos indicam que as espécies A e B contêm os isótopos distintos 1 e 2, respectivamente. Nesse caso, a constante de equilíbrio (K) é expressa como:

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b}$$

onde os termos em parênteses representam as razões molares de qualquer espécie química.

A dependência de $|K|$ com a temperatura é a propriedade físico-química mais importante para estudos geológicos. Para diferentes temperaturas de formação de um composto químico a constante de equilíbrio será distinta. O fracionamento isotópico tende a zero para temperaturas muito altas, embora essa mudança não seja linear (Hoefs, 2009).

Como exemplo de fracionamento isotópico influenciado por reações de troca isotópica, citam-se os processos de evaporação–condensação, já que diferenças nas pressões de vapor de compostos isotópicos geram fracionamento significativo. Os processos de fracionamento onde os produtos são isolados dos reagentes imediatamente após a sua formação vão mostrar *trends* de composição isotópica característicos. Conforme a destilação ou condensação vai ocorrendo, o vapor ou líquido residual fica progressivamente depletado ou enriquecido em relação ao isótopo mais pesado (Hoefs, 2009).

4.1.3.1.2 Processos cinéticos isotópicos

Outro importante fenômeno responsável pelo fracionamento isotópico são os efeitos cinéticos isotópicos associados a processos unidirecionais ou incompletos como evaporação, reações de dissociação, reações mediadas por processos biológicos e difusão. Esse efeito cinético também ocorre quando a taxa de reação química muda em função da massa atômica da espécie reagente (Hoefs, 2009).

Cita-se como exemplo a abundância de isótopos estáveis de carbono que são incorporados nas plantas durante processos fotossintéticos. De maneira geral, as plantas são enriquecidas em ^{12}C em relação ao ^{13}C , pois preferem incorporar o isótopo mais leve em seus processos metabólicos. Dessa forma a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em material orgânico é significativamente diferente da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ atmosférica (Faure, 1977).

4.1.3.2 Isótopos de carbono

O carbono ocorre em inúmeros compostos na superfície do planeta, desde compostos orgânicos reduzidos até moléculas inorgânicas oxidadas como carbonatos e CO_2 atmosférico. Esse amplo espectro de compostos envolvidos em processos associados a baixas e altas temperaturas podem ser estudados em função do fracionamento isotópico do carbono (Hoefs, 2009). Segundo Meija *et al.* (2016) o elemento carbono possui dois isótopos estáveis:

- $^{12}\text{C} = 98,8922\%$;
- $^{13}\text{C} = 1,1078 \%$.

A matéria orgânica e os carbonatos sedimentares representam os dois principais reservatórios terrestres de carbono. Esses dois sistemas possuem características isotópicas muito distintas devido aos processos mencionados anteriormente. Os efeitos cinéticos resultam em uma concentração de ^{12}C na matéria orgânica sintetizada durante a fotossíntese enquanto as reações de troca isotópica no sistema carbônico inorgânico (CO_2 atmosférico, bicarbonato dissolvido e carbonatos) resultam em um enriquecimento em ^{13}C nos carbonatos (Hoefs, 2009).

A figura 14 ilustra a composição isotópica de alguns reservatórios de carbono na superfície terrestre. É possível observar que os carbonatos são enriquecidos em relação ao isótopo pesado (^{13}C), com $\delta^{13}\text{C}$ de 0 ‰, em média, e a matéria orgânica

é enriquecida em relação ao isótopo leve (^{12}C), com $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -25‰ .

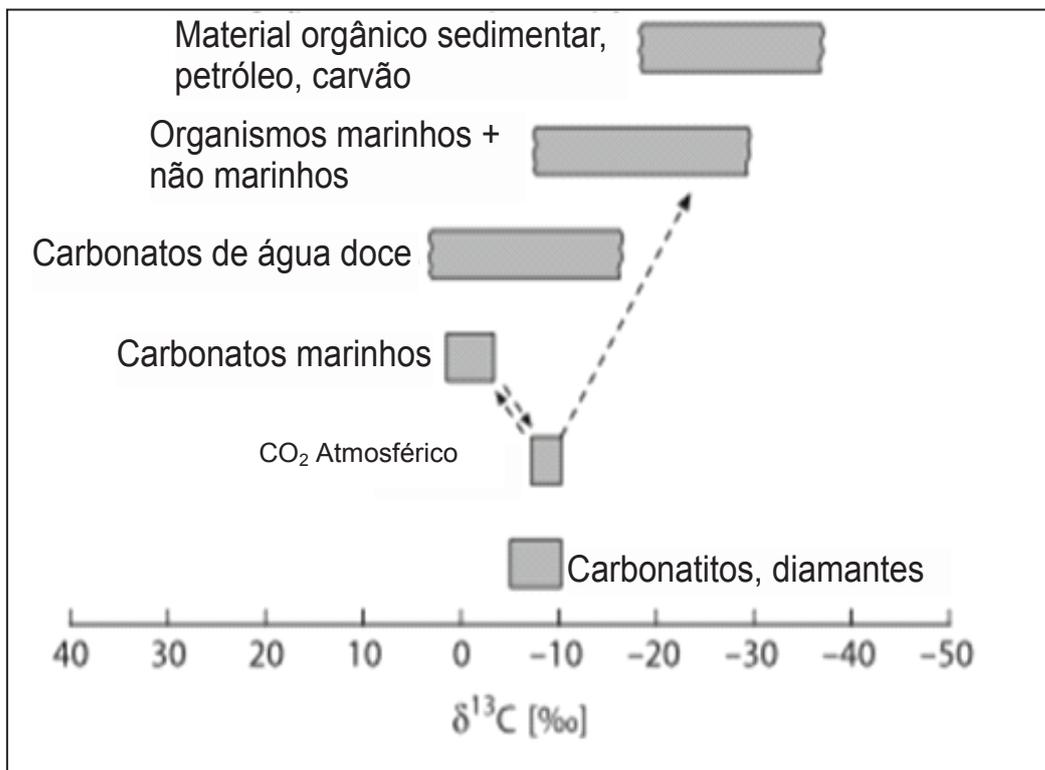


Figura 14. Composição isotópica média dos principais reservatórios de carbono da Terra (Modificado de Hoefs, 2009).

4.1.3.3 Isótopos de oxigênio

Um dos elementos mais utilizados em estudos de geoquímica isotópica, o oxigênio é o elemento mais abundante no planeta, ocorrendo em compostos sólidos, líquidos e gasosos (Hoefs, 2009). O oxigênio possui três isótopos estáveis (Meija *et al.*, 2016):

- $^{16}\text{O} = 99,757\text{‰}$;
- $^{17}\text{O} = 0,038\text{‰}$;
- $^{18}\text{O} = 0,205\text{‰}$.

A razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é determinada e utilizada devido à maior abundância e diferença de massa entre esses dois isótopos. A figura 15 mostra a composição isotópica média dos principais reservatórios de oxigênio na Terra.

O principal fator de fracionamento do oxigênio é a temperatura, que influencia diretamente em processos de evaporação, condensação e congelamento, possibilitando que os isótopos de oxigênio circulem pelos ambientes climáticos, ocorrendo o fracionamento sempre que se estiver em uma fase de transição. Em um

ambiente marinho o ^{16}O é preferencialmente evaporado e o ^{18}O permanece na fase líquida residual, enriquecendo a água no isótopo pesado. O vapor d'água quando condensa concentra o ^{18}O da fase vapor na fase condensada. Como exemplo, cita-se a água da chuva, em que o $\delta^{18}\text{O}$ é função do fracionamento do vapor d'água remanescente na nuvem (Hoefs, 2009).

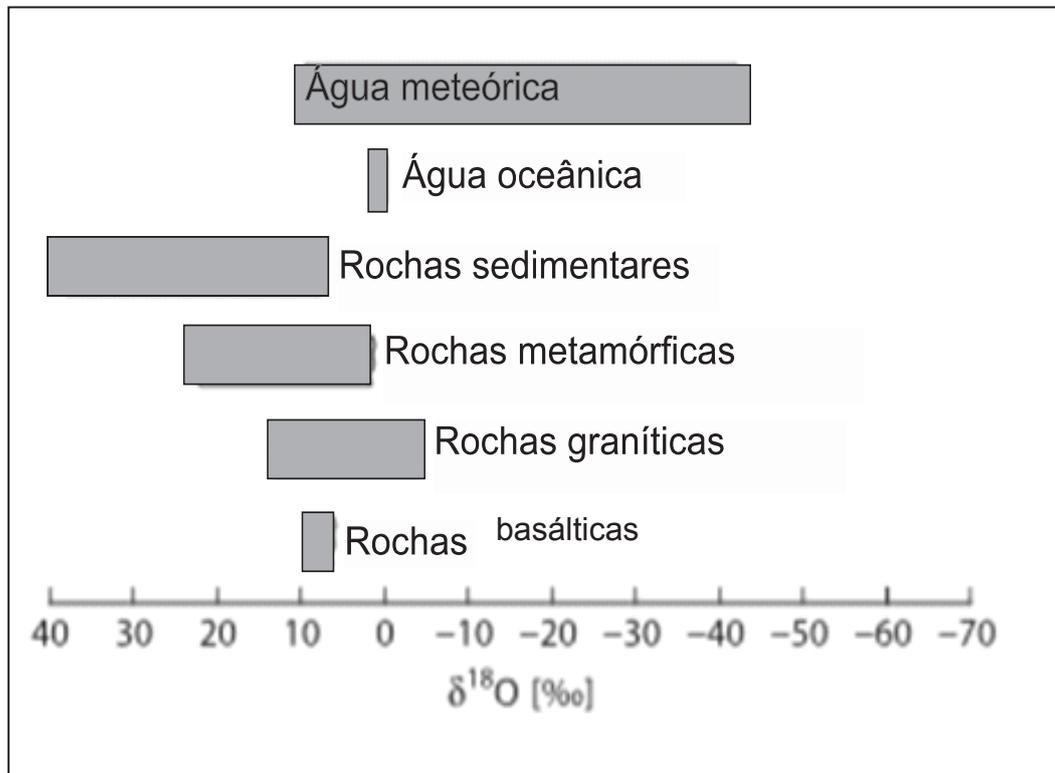


Figura 15. Composição isotópica média dos principais reservatórios de oxigênio da Terra (Modificado de Hoefs, 2009).

5 CAPÍTULO V – “PROCESSOS HIDROTERMAIS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DE MINERAIS SECUNDÁRIOS (ARGILOMINERAIS, ZEÓLITAS E CARBONATO) NA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ, NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL.”

Bruno Guimaraes Titon^{a*}, Eleonora Maria Gouvea Vasconcellos^a, Isis Armstrong Dias^a, Anelize Manuela Bahniuk^a

^aFederal University of Parana, Brazil.

*Corresponding author: Postgraduate Program in Geology; Polytechnic Centre, Federal University of Parana, Brazil.

E-mail address: btiton47@gmail.com

Phone number: [+55 \(41\) 99280-1991](tel:+5541992801991)

¹Esse capítulo, após tradução, será submetido à *Lithos*, por: Titon, B.G.; Vasconcellos, E.M.G.; Dias, I.A. Bahniuk, A.M.

5.1 RESUMO

Na região noroeste do estado do Paraná ocorrem rochas vulcanoclásticas intercaladas a derrames basálticos. Essas litologias possuem cavidades milimétricas a centimétricas densamente preenchidas por minerais pós-magmáticos secundários. Este trabalho propõe-se a determinar os processos geoquímicos associados à precipitação de tais minerais. Foram utilizados dados de campo, descrições petrográficas, caracterização mineral (DRX, MEV) e geoquímica (FRX, MEV/EDS) para analisar as fases minerais secundárias que ocorrem nas cavidades dessas litologias. Os derrames basálticos têm espessuras entre 1 e 20 m e estão intensamente vesiculados, sobretudo na porção superior; as brechas formam depósitos vulcanoclásticos máficos (MVDs) intercalados aos derrames, sendo que os clastos basálticos que formam seu arcabouço também são intensamente vesiculados. Amígdalas e cavidades diktitaxíticas estão parcial a totalmente preenchidas por minerais secundários; possuem tamanhos muito variados entre 0,01 mm até 20 cm. As cavidades nas rochas vulcanoclásticas possuem em seu interior matriz composta por *shards*, pisólitos de sideromelano e cristaloclastos de plagioclásio e augita; quando esse material ocorre, antecede a precipitação dos minerais secundários. Feições de coalescência e embainhamento/afunilamento (*necking*) são comuns nas amígdalas de topo de derrame. Os argilominerais identificados como preenchimento de vesículas e/ou fraturas são montmorilonita, saponita e nontronita com morfologias associadas a processos vulcânicos autigênicos como *cauliflower-like* e *honeycomb* e celadonita. As zeólitas (heulandita, estilbita, laumontita, mesolita, escolecita, chabazita, clinoptilolita e analcima), ocorrem associadas entre si e aos demais minerais; controlam principalmente os teores de CaO e Na₂O no sistema hidrotermal. A heulandita é a espécie mais comum, seguida da estilbita e analcima. A calcita ocorre no centro das cavidades, sendo o último mineral a se cristalizar, ou então de maneira isolada, em cavidades monominerálicas. A distribuição espacial das fases minerais encontradas é aleatória, impedindo a determinação de zonalidade de ocorrência para esses minerais. A geração das cavidades ocorreu por processos de desgaseificação do magma em temperaturas de até 1.150°C. No entanto o preenchimento desses espaços ocorreu posteriormente com a percolação de fluidos hidrotermais externos ao sistema. Queda gradativa na temperatura e evolução do fluido foram responsáveis pela mudança sistemática de paragénese nas cavidades. O fluido gerador possuía assinatura alcalina da série Ca-Na, alta razão cátion/hidrogênio e temperaturas baixas a intermediárias; os minerais descritos foram formados em temperaturas entre 50 e 200°C na série Ca-Mg, transição entre as zonas da esmectita e esmectita/clorita-esmectita. Os parâmetros de controle para precipitação nesse sistema foram principalmente a temperatura devido à paragénese formada em temperaturas baixas a intermediárias e a composição química do fluido, com alta alcalinidade e baixa atividade de H⁺.

PALAVRAS-CHAVE: Vulcânicas básicas, cavidades, geoquímica, difratometria de raios X.

5.2 INTRODUÇÃO

O processo de alteração de uma rocha se inicia quando agentes, como fluidos (tardios ou externos ao sistema), percolam e reagem com seus minerais constituintes. Isso gera um ambiente distinto do qual estes foram cristalizados, modificando a assembleia mineral e formando uma nova paragênese, em equilíbrio com as novas condições físico-químicas impostas à rocha (Inoue, 1995; Schenato *et al.*, 2003). As características da alteração em sistemas rochosos, associadas à paragênese mineral formada refletem a evolução da temperatura e a intensidade com que os processos hidrotermais ocorreram (Utada, 1980; Inoue, 1995). Cavidades em derrames basálticos preenchidas por minerais secundários são descritas em inúmeros sistemas ígneos extrusivos (Alt *et al.*, 1985; Keith e Staples, 1985; Alt *et al.*, 1986; Robert e Goffé, 1993; Morteani *et al.*, 2010; Triana *et al.*, 2012). Seu estudo auxilia no entendimento dos diversos processos atuantes durante a evolução e interação de rochas basálticas com fluidos de origens diversas.

Discussões e debates relacionados à gênese e preenchimento de cavidades em rochas basálticas consideram diversos fatores, dentre os mais importantes e discutidos estão:

- a origem e os mecanismos envolvidos no processo de formação das cavidades (Proust e Fontaine, 2007a; Duarte *et al.*, 2009;);
- a fonte dos elementos necessários para a geração da paragênese mineral formada (Alt *et al.*, 1986; Gilg *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2011);
- características físico-químicas dos fluidos que transportaram cátions ou reagiram com as rochas nas quais a precipitação desses minerais secundários ocorreu (Alt *et al.*, 1985; Pe-Piper e Miller, 2002; Triana *et al.*, 2012);
- temperatura dos fluidos hidrotermais e da precipitação dos minerais (Mehegan *et al.*, 1982; Morteani *et al.*, 2010; Triana *et al.*, 2012).

Estudos pioneiros sobre a distribuição espacial dos preenchimentos de cavidades em basaltos foram conduzidos por Walker (1960), na Islândia e Sukheswala (1974), na Índia. No contexto da Província Ígnea do Paraná (PIP), minerais tardi a pós-magmáticos também são tema de inúmeros trabalhos (Franco, 1952; Mason e Greenberg, 1953; Svisero, 1974, Murata *et al.*, 1987). A partir desses estudos, duas hipóteses são definidas, com relação ao preenchimento de cavidades em rochas básicas extrusivas: (1) origem relacionada à cristalização tardia de fluidos deutéricos (e.g. Keith e Staples, 1985; Murata *et al.*, 1987; Schenato *et al.*, 2003) ou (2) origem associada à percolação de fluidos pós-magmáticos de origens diversas (Innocent *et al.*, 1997; Morteani *et al.*, 2010; Hartmann *et al.*, 2012;)

Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo principal a caracterização e descrição da paragênese mineral descrita como preenchimento de cavidades em rochas da PIP, no noroeste do estado do Paraná, Brasil. Utilizando observações de campo, descrições petrográficas em luz transmitida e microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como análises geoquímicas qualitativas obtidas por difratometria de raios X (DRX) e quantitativas por fluorescência de raios X (FRX) e com EDS, considerações e discussões são propostas a respeito da temperatura e ordem de cristalização dos minerais secundários encontrados. Especial atenção também é dada à evolução do fluido hidrotermal responsável pelos processos descritos e a interação rocha/fluido no sistema. Os resultados e discussões são

comparados com trabalhos já realizados em áreas semelhantes ou análogas àquela estudada. As assembleias minerais (argilominerais, zeólitas e carbonato) dos derrames basálticos e rochas vulcanoclásticas são comparadas com sequências descritas e interpretadas como resultado da atuação de processos hidrotermais.

5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades de campo e amostragem foram realizadas em áreas específicas na região noroeste do estado do Paraná, sul do Brasil, onde são observadas exposições contínuas de derrames basálticos, assim como sequências vulcanoclásticas. Cerca de 40 amostras foram coletadas para realizar análises visando à caracterização mineralógica e geoquímica dos minerais secundários. Além da determinação dos minerais e descrição de suas formas e hábitos, foram também observados aspectos físicos relacionados às cavidades, como tamanho, formato, posição no derrame e ocorrência de fraturas e falhas preenchidas.

As amostras foram coletadas no topo de derrames basálticos, em tufo-brechas (cujo arcabouço é formado por clastos basálticos vesiculados) e em peperitos. Essas rochas foram selecionadas devido à grande quantidade de minerais de preenchimento, além dos afloramentos possuírem boas exposições. Para a amostragem dos derrames basálticos, especial atenção foi dada às feições de topo, já que essas porções possuem mais vesículas e amígdalas. A descrição e coleta das rochas vulcanoclásticas foi realizada nas fácies mais proximais do provável conduto vulcânico de origem (brechas e tufo-brechas), pois os clastos que as compõem possuem tamanhos maiores que 64 mm (Fisher e Schmincke, 1984) e são vesiculados. Amostras de peperito foram coletadas apenas na região de Bandeirantes, onde os minerais secundários concentram-se principalmente na matriz, mas também em cavidades de clastos basálticos.

Para a determinação das assembleias minerais e respectivas paragêneses, bem como a descrição das rochas hospedeiras, 12 lâminas petrográficas foram confeccionadas. Análise e descrição foram realizadas em microscópio petrográfico binocular ZEISS, modelo *Imager. A2m* e captura de imagens efetuada com *software ImagePro-Plus* do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná.

Determinação semi-quantitativa da composição química e aspectos morfológicos dos minerais foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva acoplado (MEV-EDS). Ao todo, doze amostras foram analisadas *in natura* sendo seis dos derrames basálticos, três de peperito e três de tufo-brecha. As análises foram feitas no LAMIR em MEV modelo *JEOL 6010LA*, com EDS modelo *EX-94410T1L11* com condições de aquisição de 20 kV para imageamento e determinação química. Previamente as amostras foram metalizadas com Au e Pd.

A caracterização qualitativa do preenchimento das cavidades foi realizada pelo método de difratometria de raios X (DRX). As amostras foram adquiridas utilizando-se micro-amostrador ou então, pulverizadas em panela revestida por carbetto de tungstênio quando possível. Ao todo, 60 amostras foram preparadas em pó total, seguindo a rotina de secagem, quarteamento, moagem (30 g) e em seguida analisadas *in natura*. Para diferenciar heulandita e clinoptilolita foi realizado teste de estabilidade termal (Mumpton, 1960), em 25 amostras, que foram levadas à mufla (Quimis-Q318M-25T) e submetidas à temperatura de 450°C por 12h e, então,

novamente analisadas por DRX. Todas as análises foram feitas no LAMIR em difratômetro de raios X, marca *PANalytical* modelo *EMPYREAN* com detector *X'Celerator*, com radiação $\text{CuK}\alpha$ entre $3,5$ a $70^\circ 2\theta$ (*step size*: $0,01^\circ$; *time per step*: $10,1\text{s}$). O *software* para interpretação utilizado foi o *X'Pert High Score Plus*, banco de dados *PDF-2*.

Amostras com argilominerais foram submetidas ao seguinte procedimento para concentração da fração argilosa: cerca de 2 g de pó seco foram adicionados a 40 ml de água deionizada, em *falcons* de 50 ml . Cada alíquota foi levada à centrífuga por 5 minutos a 750 rpm e o sobrenadante foi novamente agitado na centrífuga por 30 minutos a 3000 rpm . Após esse procedimento o corpo de fundo resultante foi colocado em lâminas de vidro e secas ao ar (*air-dried samples*). Os seguintes parâmetros foram utilizados para leitura no difratômetro de raios X: radiação $\text{CuK}\alpha$ entre $3,0$ a $70^\circ 2\theta$ (*step size*: $0,01^\circ$; *time per step*: $10,1\text{s}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA . A preparação das amostras para a análise da fração argila foi adaptada a partir de procedimentos utilizados e descritos em *Mas et al.* (2006) e *Poppe et al.* (2001). Argilominerais foram identificados pela posição da reflexão basal (d_{001}) e por tratamentos como solvatação com etilenoglicol e aquecimento a 550°C (4h). O parâmetro "*b*" (*060 reflection*) foi utilizado para diferenciar argilominerais do grupo da esmectita. Esmectita dioctaédrica possui parâmetro "*b*" (*060 reflection*) entre $1,50$ - $1,52\text{ \AA}$, enquanto em esmectita trioctaédrica esse valor está entre $1,53$ - $1,54\text{ \AA}$ (*Poppe et al.*, 2001).

As composições químicas do preenchimento das cavidades e de rocha total foram obtidas por fluorescência de raios X (FRX) em pérola fundida ($0,9\text{ g}$ de amostra + 9 g de tetraborato de lítio), acompanhada do cálculo do LOI a 1.000°C por 2h , que quantifica o somatório dos voláteis presentes na amostra. Para a preparação das amostras também foi utilizado micro-amostrador ou então, pulverização em panela revestida por carbetto de tungstênio quando possível. Devido à quantidade limitada de amostra passível de ser extraída, nem todas puderam ser submetidas à FRX. Cerca de 33 amostras foram analisadas, dentre as quais, duas amostras de basalto maciço, que serviram como controle e padrão para a composição química das litologias hospedeiras. As análises foram efetuadas no LAMIR em espectrômetro de fluorescência de raios X, da *PANalytical*, modelo *Axios Max* e tubo de raios X de Rh.

5.4 CONTEXTO GEOLÓGICO

A Província Ígnea do Paraná (PIP) é classificada como sendo uma *Large Igneous Province* (LIP). Esse termo é utilizado por *Coffin e Eldholm* (1992) para designar grandes províncias ígneas compostas por expressivo volume de rochas extrusivas e intrusivas, predominantemente máficas. A PIP tem sua origem em um grande evento magmático que precedeu a abertura do Atlântico Sul e está entre as maiores províncias de basaltos continentais do mundo (*Marques e Ernesto*, 2004). Os derrames recobrem uma área de aproximadamente $1,2$ milhão de km^2 nos estados brasileiros do PR, SC, RS, SP, MT, MS, GO e MG (Fig. 1), além de porções do Paraguai, Argentina e Uruguai (*Piccirillo e Melfi*, 1988; *Schenato et al.*, 2003; *Duarte et al.*, 2011;). As rochas são representadas principalmente por derrames basálticos a andesi-basálticos e, subordinadamente, por efusivas ácidas, caracterizando um vulcanismo do tipo bimodal, em que vulcânicas intermediárias são restritas. *Bellieni et al.* (1984a) dividem a Província em dois compartimentos distintos, definidos pelo teor de TiO_2 . A suíte toleítica de baixo TiO_2 ($<2\%$) com

teores baixos de Sr, P, Ba, La, Zr, Ce e Y; por outro lado, a suíte toleítica de alto TiO₂ (>2%) com teores elevados em Rb, Th e U. Posteriormente, utilizando-se de concentrações de elementos traço e sobretudo elementos incompatíveis como Sr, Zr e Y, Peate *et al.* (1992) e Peate (1997), subdividiram a PIP em seis unidades distintas ou “magmas tipo”. Os basaltos do tipo alto Ti foram divididos em 3 tipos, denominados de Urubici, Pitanga e Paranapanema, enquanto os do tipo baixo Ti foram denominados de Gramado, Esmeralda e Ribeira. Licht, 2018, a partir de estudo geoestatístico, propõe uma divisão para os derrames que compõem a PIP, dividindo as rochas de acordo com o teor de SiO₂ em rochas de baixo SiO₂ (<62,02%), que formam 8 grupos e rochas de alto SiO₂ (>62,02%), separadas em outros 8 grupos. Segundo essa nova compartimentação, as rochas mais abundantes são classificadas nos tipos 1 (*Low Silica*, <62,02%; *Low Zirconium*, <522,15 ppm; *Low Titanium*, <2,85%; *Low Phosphorous*, <0,413%) e 4 (*Low Silica*, <62,02%; *Low Zirconium*, <522,15 ppm; *High Titanium*, >2,85%; *High Phosphorous*, >0,413%). As rochas do Tipo 1 são subdivididas segundo critérios geográficos e posição estratigráfica em Tipo 1 Centro-Norte e Tipo 1 Sul. De acordo com esses critérios, as rochas estudadas no noroeste do Paraná são classificadas como sendo do tipo 1 Centro-Norte e tipo 4 (Fig. 1).

Os derrames Eocretáceos que compõem a PIP recobrem as sequências sedimentares da Bacia do Paraná formada por rochas sedimentares com idades desde o Paleozóico até o Mesozóico e atingem até 3.000 m de espessura (Zalan *et al.*, 1991; Mariani *et al.*, 2013). Nesse contexto estratigráfico a Província constitui o Grupo Serra Geral que, em sua máxima espessura, atinge até 1,7 quilômetros de derrames basálticos empilhados (Bellieni *et al.*, 1986). Essas lavas são sobrepostas por rochas sedimentares siliciclásticas do Grupo Bauru (Fernandes e Coimbra, 2000; Goldberg e Garcia, 2000).

A morfologia dos derrames que compõem a PIP, de maneira geral, engloba derrames do tipo *pahoehoe*, formados por injeções contínuas de lavas, resultando em um processo de inflação de acordo com modelo de Self *et al.* (1998). Derrames do tipo *pahoehoe* e *a'a'*, com predominância dos tipos *pahoehoe* simples e compostos, assim como peperitos gerados a partir da mistura *in situ* de lava e sedimentos são descritos na porção oeste do Paraná (Waichel *et al.*, 2006; Waichel *et al.*, 2007). Autobrechas de topo e base, brechas peperíticas intercaladas a derrames lobados e maços ocorrem na região de Guarapuava (Arioli *et al.*, 2008). Derrames *pahoehoe* inflados que atingem até 40 m de espessura e associados a brechas e peperitos (Dutra, 2009) ou ainda derrames *pahoehoe* inflados com 50 m de espessura e ocorrência de pegmatitos básicos são algumas das feições litológicas descritas na PIP.

Depósitos vulcanoclásticos máficos (MVD—*mafic volcanoclastic deposits*) formados pela interação água-magma ocorrem intercalados aos derrames básicos. Licht e Arioli (2011b) descrevem brechas hidroclásticas, que formam depósitos de vários metros de espessura, compostos por clastos juvenis sustentados por matriz areno-síltico-argilosa. Acima da brecha hidroclástica ocorre, geralmente, uma camada de hidrotufo sem clastos juvenis, formando um depósito de até 15 m de espessura, sobre o qual ocorrem derrames basálticos. Valore *et al.* (2017) descrevem e classificam ocorrências de rochas interderrames nas regiões de Sertanópolis, Cornélio Procópio e Bandeirantes, no noroeste do Paraná. Cerca de 11 litofácies interderrames distintas são reconhecidas, entre as quais brechas basálticas oligomíticas sustentadas por clastos, com gradação para rochas sedimentares interderrames e brechas basálticas clasto a matriz-sustentadas, com

matriz laminada composta por cinza rica em cristaloclastos angulosos de quartzo e *shards* de sideromelano cuspidos, com clastos de augita subédricos a euédricos. Essas brechas oligomíticas comumente são formadas por domínios ígneos de geometria original preservada, que sugerem correlação com os derrames adjacentes e são interpretadas como sendo peperitos e brechas autoclásticas. Já as brechas basálticas são interpretadas como produtos de processos hidrovulcânicos explosivos, depositados a partir de queda ou fluxo piroclástico. Também são descritas fácies de tufo-brecha e *lapilli*-tufo mal selecionados, ricos em *shards* e clastos de basalto, assim como fácies de tufo com seleção boa a moderada, maciços ou laminados (Valore *et al.*, 2017).

No noroeste do estado do Paraná, quinze afloramentos são descritos, nos arredores dos municípios destacados na figura 1. Os derrames basálticos tem espessuras variadas, entre 1 até 20 m e estão intensamente vesiculados, sobretudo na porção superior, além de estarem, também muito alterados, conferindo tons avermelhados às rochas. Intercalados a esses derrames são descritas rochas de origem vulcanoclástica, classificadas como brechas oligomíticas de topo de derrame laminadas e tufo-brechas maciças e ainda, brechas hidrotermais, que geralmente ocorrem na base de um derrame e possuem matriz siliciclástica e cimento composto por minerais secundários, classificadas como peperitos.

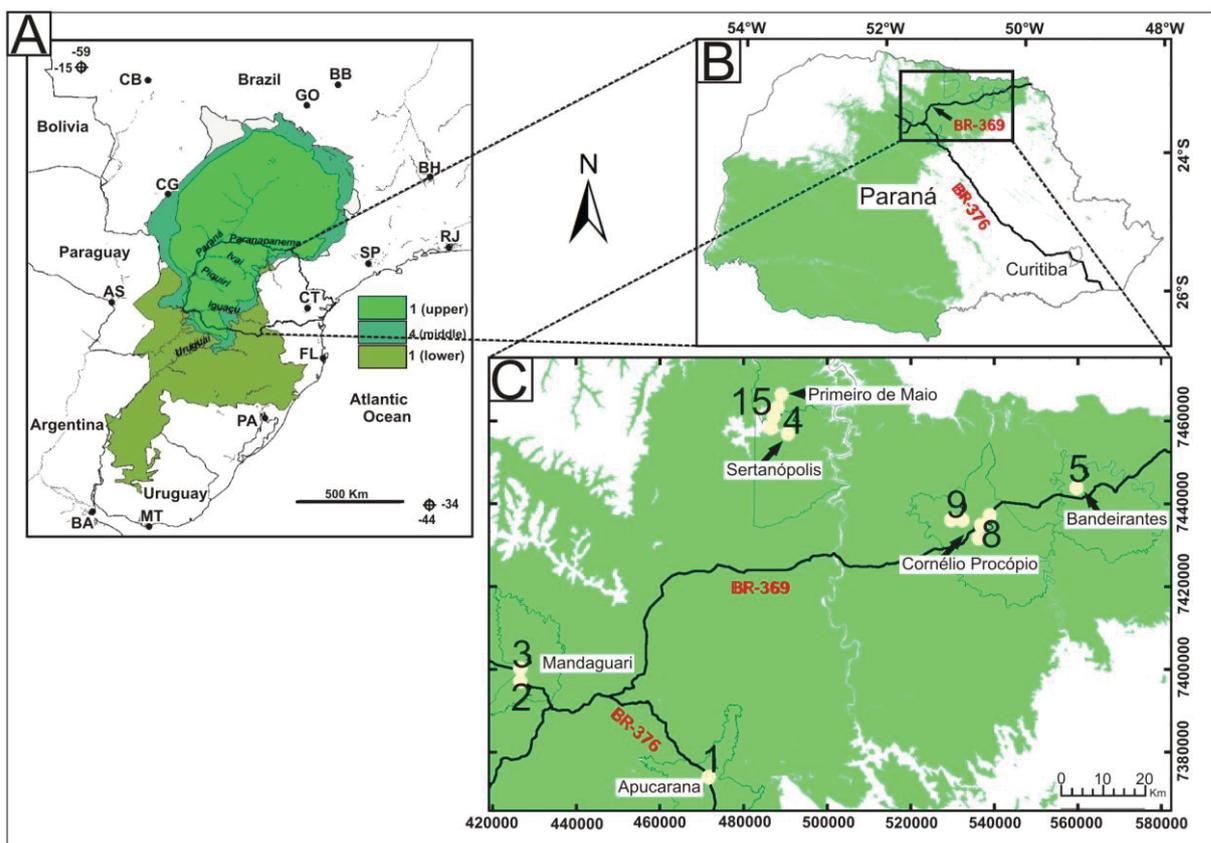


Figura 1. a) Distribuição das três principais unidades basálticas da Província Ígnea do Paraná (LSi). 1 (*upper*) = Tipo 1 (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP); 4 (*middle*) = Tipos 2, 3 e 4 (LSi-LZr-LTi-HP), (LSi-LZr-HTi-LP) e (LSi-LZr-HTi-HP), respectivamente; 1 (*lower*) = Tipo 1 (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP), Licht (2018); b) e c) Localização da área de estudo, no noroeste do Paraná, com os pontos de afloramento visitados.

5.5 RESULTADOS

5.5.1 Aspectos de campo

As rochas basálticas possuem feições típicas de derrames inflados do tipo *pahoehoe*, ou seja, base com vesículas menores que 1 cm, porção intermediária maciça e topo intensamente vesiculado (Fig. 2a), com cavidades atingindo até 40 cm de comprimento. Nota-se também que as vesículas da base dos derrames são geralmente vazias ou possuem menor proporção de minerais secundários quando comparadas àquelas descritas nos topos de derrame. Na porção intermediária dos derrames mais espessos (>5 metros) ocorrem disjunções colunares bem desenvolvidas; é nessa porção que ocorrem também fraturas preenchidas por minerais secundários, preferencialmente o carbonato predomina, juntamente com quartzo.

A ocorrência de tais feições nas porções de topo e base dos derrames deve-se a parâmetros termodinâmicos atuantes durante o processo de resfriamento (Self *et al.*, 1998; Proust e Fontaine, 2007a). As cavidades possuem dimensões e formatos muito variados e, segundo critérios descritivos, são subdivididas em dois grupos: entre 0,1 a 10 cm de comprimento e maiores que 10 cm de comprimento (raramente ocorrem cavidades com até 40 cm na forma de geodos). As cavidades estão parcial a completamente preenchidas por fases monominerálicas ou poliminerálicas, com assembleias minerais variadas. Essas feições estão alinhadas definindo estruturas de fluxo no derrame basáltico. É notável o avançado estado de intemperismo nessas rochas, por processos meteóricos, mas também devido à própria susceptibilidade à percolação de fluidos, resultante da intensa vesicularidade e, como resultado, adquirem cores que variam do castanho avermelhado ao castanho alaranjado. Os derrames basálticos descritos em campo possuem até 20 m de espessura (Fig. 2b).

São descritos também, em meio à porção maciça de um derrame em Apucarana, pegmatitos básicos (Fig. 2c). Estas rochas tem composição mineral semelhante à dos basaltos hospedeiros, porém com granulação mais grossa, com cristais atingindo até 2 cm de comprimento. A formação dessas rochas está relacionada à segregação e posterior migração de líquidos tardios e residuais geneticamente associados à rocha hospedeira, que resultam em corpos horizontais ao encontrar uma barreira rígida e formam grandes cristais de crescimento rápido e esqueléticos (Puffer e Horter, 1993; Hartley e Thordarson, 2009). As amígdalas em pegmatitos ou próximas destes são exclusivamente preenchidas por calcita ou então vidro vulcânico que forma uma cobertura na borda das vesículas.

Intercaladas aos derrames basálticos ocorrem rochas vulcanoclásticas classificadas como brechas oligomíticas de topo de derrame laminadas e tufo-brechas maciças (Fig. 2d). As brechas oligomíticas são frequentes em campo, possuem textura sustentada por clastos e ocorrem em corpos tabulares, ou então lenticulares, não ultrapassando 2 m de espessura. Os clastos do arcabouço possuem formatos variados, entre fluidais e irregulares; os fragmentos que compõem a rocha são de granulação *lapilli* e bloco, raramente maiores que 50 cm de comprimento. A matriz lamo-arenosa é mal selecionada e possui diversas variedades de zeólitas cristalizadas *in situ* como cimento (e.g. estilbita, heulandita), além de apofilita. Essas brechas hidrotermalizadas, que geralmente ocorrem na base de um derrame e possuem matriz siliciclástica, são classificadas como peperitos (Fig. 2e) e a ocorrência de minerais hidratados tardios deve-se à sua própria gênese, gerada a partir da mistura *in situ* produzida pelo fluxo de lava sobre

sedimentos inconsolidados e úmidos (Waichel *et al.*, 2007). Também são descritas camadas com espessuras métricas de tufo-brechas maciças com arcabouço de blocos basálticos intensamente variolíticos e matriz composta por fragmentos de tamanho *lapilli* e cinza. São, em geral, sustentados por matriz rica em argilominerais de cor castanha com quantidades menos expressivas de cristaloclastos de granulação equivalente a areia fina a média e *shards* cuspidos de sideromelano. As tufo-brechas são mal selecionadas e com matriz maciça e, por vezes, podem gradar para fácies de tufo laminado.

As fases minerais mais comuns descritas em campo preenchendo cavidades são: quartzo, argilominerais, zeólitas e carbonato. Os argilominerais formam uma fina película entre a borda das cavidades e os demais minerais, ou então, preenchem-nas completamente (Fig. 2f) e são de cor esverdeada, predominantemente, a castanho claro, localmente. As zeólitas são as fases predominantes no preenchimento das cavidades e também como cimento nas brechas hidrotermalizadas, possuindo hábito fibrorradiado. A distinção entre espécies de zeólita em campo é muito limitada devido ao aspecto muito semelhante entre os cristais. Com exceção da estilbita, que ocorre com hábito tabular ou gravata-borboleta (*sheaf-like*), os demais cristais de zeólitas são maciços incolores a esbranquiçados. Chabazita e heulandita possuem cor rósea muito localmente; escolecita e mesolita ocorrem indissociadas e com hábito fibroso e radiado. Em Cornélio Procópio, são descritas até 5 espécies distintas de zeólitas juntas em uma mesma cavidade (Fig. 3). O carbonato ocorre sempre como última fase de preenchimento nas cavidades e de maneira indiscriminada nas fraturas, juntamente com quartzo e apofilita. Duas espécies distintas de apofilita são observadas: cristais incolores ou esbranquiçados ou então de cor verde claro intenso e, nesse caso, aparecem exclusivamente como cimento da brecha hidrotermal, associada a cristais bem desenvolvidos e fibrorradiados de estilbita. A apofilita normalmente está entre os últimos minerais formados em cavidades, sendo muito comum (Frank, 2008).

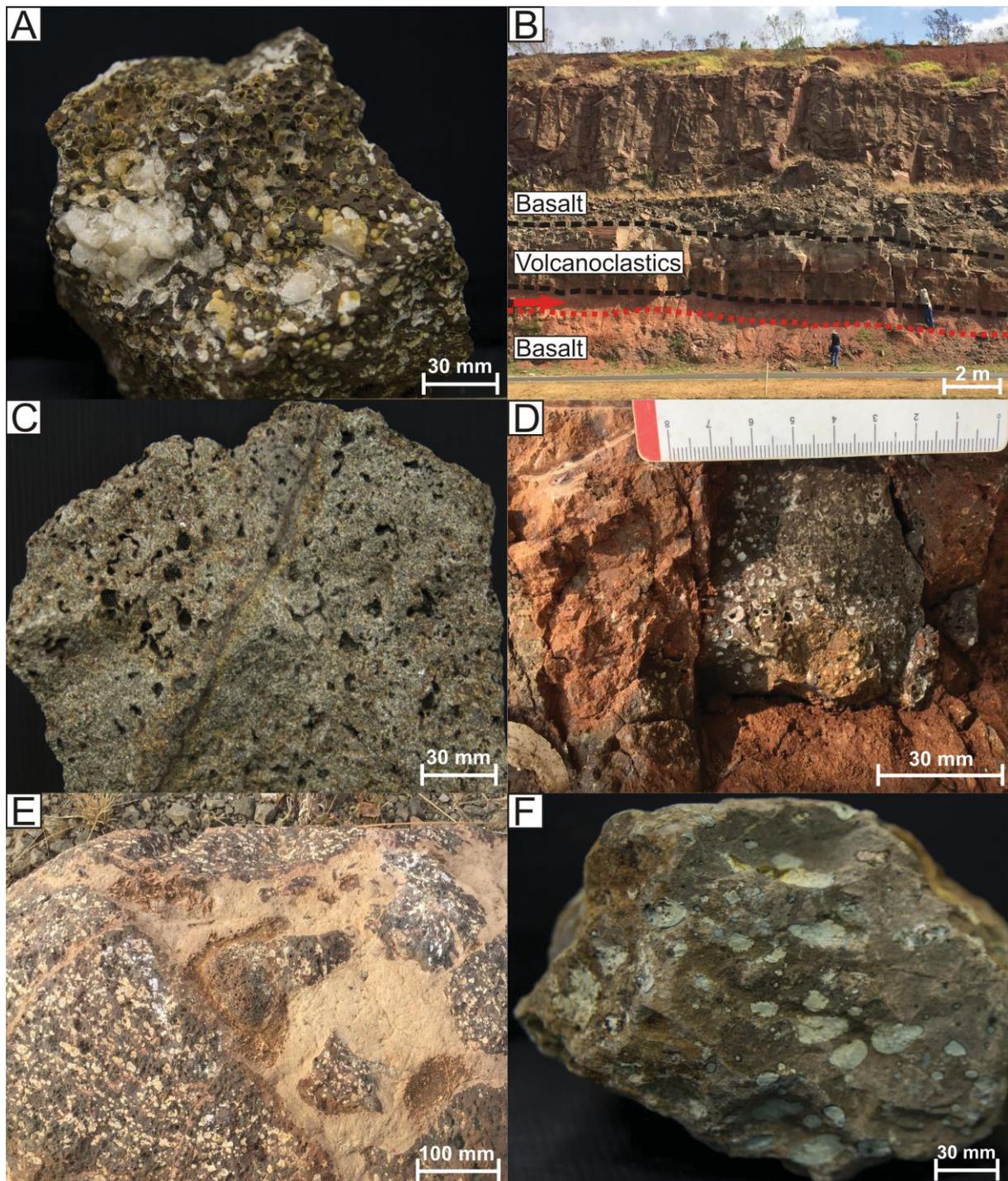


Figura 2. a) Preenchimento poliminerálico de amígdalas em topo de derrame basáltico; b) intercalação de rochas vulcanoclásticas em meio a derrames basálticos, que atingem até 20 m de espessura em afloramento ao longo da BR-376, Mandaguari. A seta vermelha indica o terço superior do derrame basáltico, região com maior quantidade de cavidades; c) pegmatito básico com cavidades parcialmente preenchidas por vidro vulcânico e calcita. Notar fratura, no centro da amostra, preenchida por argilomineral (saponita); d) tufo-brecha maciça com arcabouço composto por clastos basálticos vesiculados e matriz composta por fragmentos de *lapilli* e cinza; e) peperito composto por clastos basálticos vesiculados e matriz areno-siltosa. O cimento dessa rocha é composto principalmente por carbonato e zeólitas; f) amígdalas menores que 10 cm preenchidas exclusivamente por argilominerais (celadonita + esmectita).

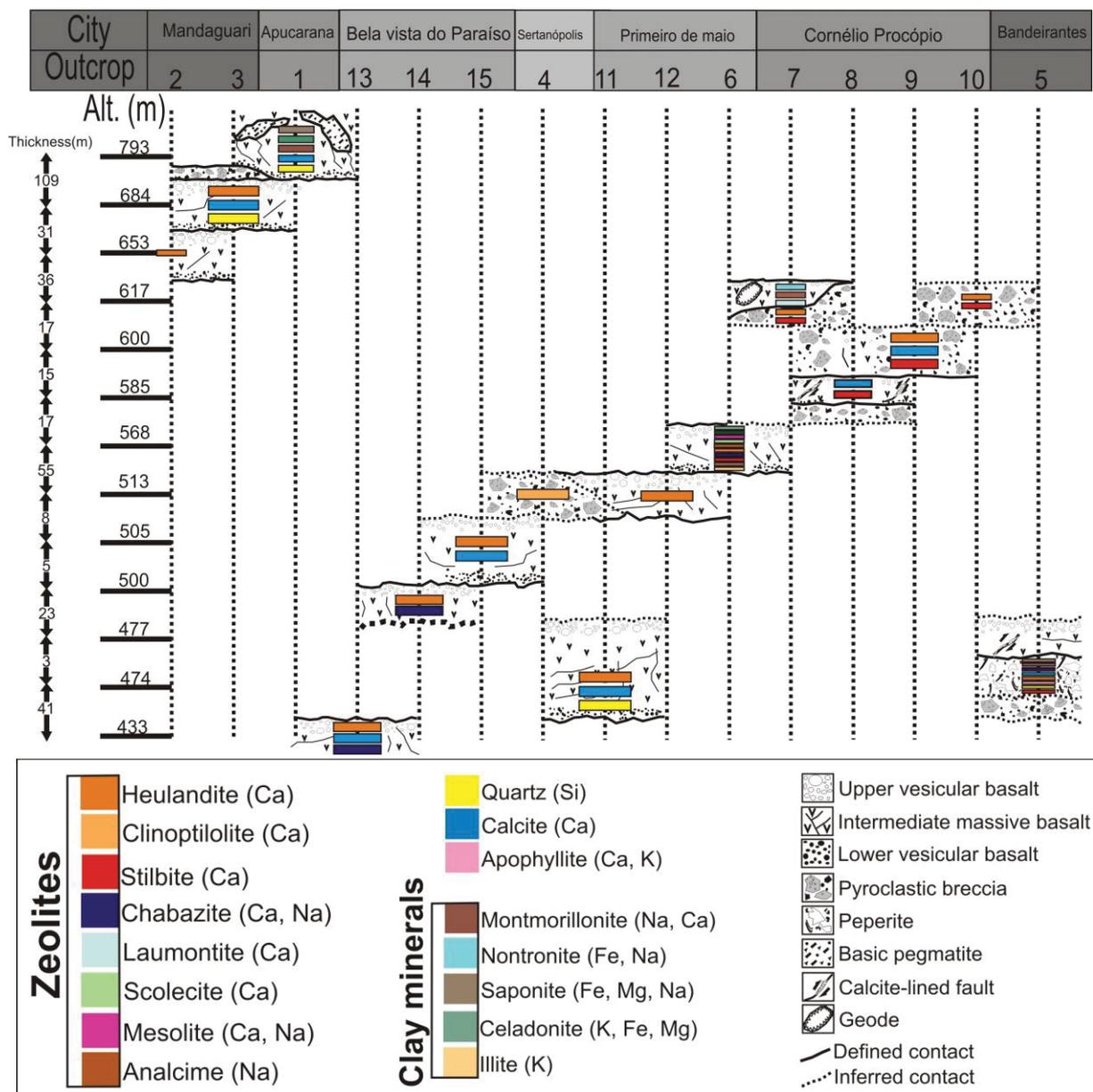


Figura 3. Seção esquemática ilustrativa (sem escala) com os afloramentos visitados em suas respectivas altitudes e os minerais que ocorrem como preenchimento das cavidades (com os respectivos elementos químicos diagnósticos) em basaltos e/ou rochas vulcanoclásticas e peperitos.

5.5.2 Análise Petrográfica

Os derrames basálticos são subdivididos em porção superior, intensamente vesiculada, e porção intermediária, maciça. A porção superior dos derrames possui entre 15% e 40% de cavidades parcial a totalmente preenchidas por minerais secundários (Fig. 4a). A granulação dos minerais primários varia de muito fina a fina com cristais atingindo até 0,6 mm de comprimento. As rochas possuem textura fanerítica equigranular fina intergranular a subofítica variando entre hipocristalina e hipohialina, com estrutura variolítica e localmente fluidal, marcada pela orientação de microfenocristais de plagioclásio. São compostas essencialmente por cristais de plagioclásio (até 40%), augita (até 15%) e minerais opacos (em torno de 10%), além de vidro vulcânico (20-40%). Plagioclásio ocorre como microfenocristais e na matriz; são subédricos a euédricos aciculares e ripiformes, possuem feição de cauda de andorinha, relacionada a processo de rápido resfriamento. Estão moderada a

intensamente saussuritizados e sericitizados, em alguns casos o plagioclásio é totalmente substituído por carbonato. Os cristais de augita são anédricos granulares e estão incipiente a moderadamente alterados para hidróxidos de ferro e argilominerais. Os minerais opacos são de difícil observação devido à intensa quantidade de vidro, porém são subédricos a euédricos quadráticos e raramente alterados para hidróxidos de ferro. O vidro é a fase mais pervasiva nessa porção dos derrames e encontra-se intensamente hidratado, resultando em processos de oxidação e argilização. Texturas de devitrificação como esferulitos e quebras perlíticas são comuns. Alteração do vidro com intensidades diferentes sugere processos de interação fluido/rocha distintos.

Por outro lado, a porção intermediária dos derrames possui até 10% de cavidades totalmente preenchidas por argilominerais. Tais cavidades são classificadas como diktitaxíticas. A assembleia mineral primária é semelhante à porção superior, porém de granulação maior, com cristais atingindo até 1,3 mm de comprimento. Textura intergranular a subofítica predomina e localmente afírica intersertal; a estrutura é maciça, com exceção das porções com cavidades diktitaxíticas. A alteração dos cristais primários é menos intensa, assim como o processo de oxidação das porções com vidro (que perfaz até 10% da rocha); nesse caso ocorre palagonitização, conferindo tons amarelados à matriz.

As brechas oligomíticas e tufo-brechas são caracterizadas em lâmina como clasto-sustentadas e com matriz de granulação areia fina e estrutura maciça. Os clastos possuem composição semelhante àquela observada nos derrames basálticos e compõem até 80% da rocha; a matriz é composta por pisólitos e *shards* de sideromelano, assim como cristaloclastos de plagioclásio e clinopiroxênio. Nota-se que a matriz ocorre no interior das cavidades dos clastos (Fig. 4b) e, nesse caso, os minerais secundários ocorrem posteriormente.

Finalmente as brechas hidrotermais, classificadas como peperitos, são compostas por clastos de composição basáltica e matriz areno-siltosa com laminação incipiente. É possível observar também no interior das cavidades dos clastos a matriz da rocha, assim como *shards* de sideromelano. A alteração da assembleia primária não é tão intensa; a cimentação desses clastos e matriz muitas vezes é feita pela ocorrência pervasiva de zeólitas, quartzo e apofilita, atingindo até 35% do volume total da rocha. Estilbita com aspecto fibrorradiado e heulandita de cor levemente rosada são as espécies de zeólita mais comuns; apofilita de cor intensamente verde ocorre exclusivamente neste litotipo.

As cavidades descritas são parcial a totalmente preenchidas (Fig. 4c) e, aquelas menores que 10 cm de comprimento são subdivididas em: cavidades diktitaxíticas e amígdalas, além de fraturas.

- As cavidades diktitaxíticas possuem tamanhos menores que 0,1 mm até 0,4 mm de comprimento e possuem formatos e limites muito irregulares, raramente são arredondadas. Podem estar associadas a cavidades maiores ou então disseminadas pela rocha. Frequentemente rochas com maior quantidade de amígdalas possuem maior quantidade de cavidades diktitaxíticas. Essas cavidades menores são preenchidas por argilominerais, principalmente. Quando totalmente preenchidas, argilominerais e heulandita ocorrem; quando parcialmente preenchidas, apenas argilominerais são reconhecidos, formando uma fina camada na borda dessas feições.
- Amígdalas total a parcialmente preenchidas por minerais secundários (Fig 4d) e matriz, no caso das rochas vulcanoclásticas; possuem tamanhos muito

variados entre 0,5 mm até maiores que 15,0 mm. Seus limites são ondulados a serrilhados e possuem formatos alongados a esféricos mais comumente, embora oblatas e ameboides também sejam descritas. Feições de coalescência e embainhamento/afunilamento (*necking*) são muito comuns nas amígdalas de topo de derrame (Fig. 4e), evidenciando o processo de ascensão e escape de voláteis, assim como a união de bolhas (Proust e Fontaine, 2007a). Frequentemente existe uma capa na interface entre essas cavidades e a matriz da rocha, formada exclusivamente por vidro vulcânico. Assim como nas cavidades diktitaxíticas, quando apenas parcialmente preenchidas, os minerais secundários formam uma película nas bordas das vesículas, muitas vezes com cristais orientados em direção ao centro. Quando totalmente preenchidas, podem apresentar zonamento de minerais em direção ao centro ou então crescimento destes de maneira indiferenciada. As tufo-brechas e os peperitos possuem amígdalas nos clastos basálticos e também na matriz, porém ambos tem os mesmos minerais como preenchimento: heulandita, estilbita, carbonato (Fig. 4f).

- Fraturas ocorrem localmente nos topos de derrames e são mais frequentes na porção maciça. São totalmente preenchidas por minerais secundários como carbonato, quartzo e apofilita. Raramente heulandita ocorre em fraturas; a variedade de apofilita é a incolor a esbranquiçada. Quando argilominerais ocorrem nas fraturas são os primeiros a se cristalizar, nas paredes dessas descontinuidades. Por vezes ocorrem fraturas conectando amígdalas com a mesma assembleia secundária e fraturas resultantes da hidratação do vidro, também gerando cristais de argilominerais. Ainda, as fraturas podem ocorrer paralelas e orientadas entre si. Suas espessuras variam entre 0,1 mm até 2,0 mm.

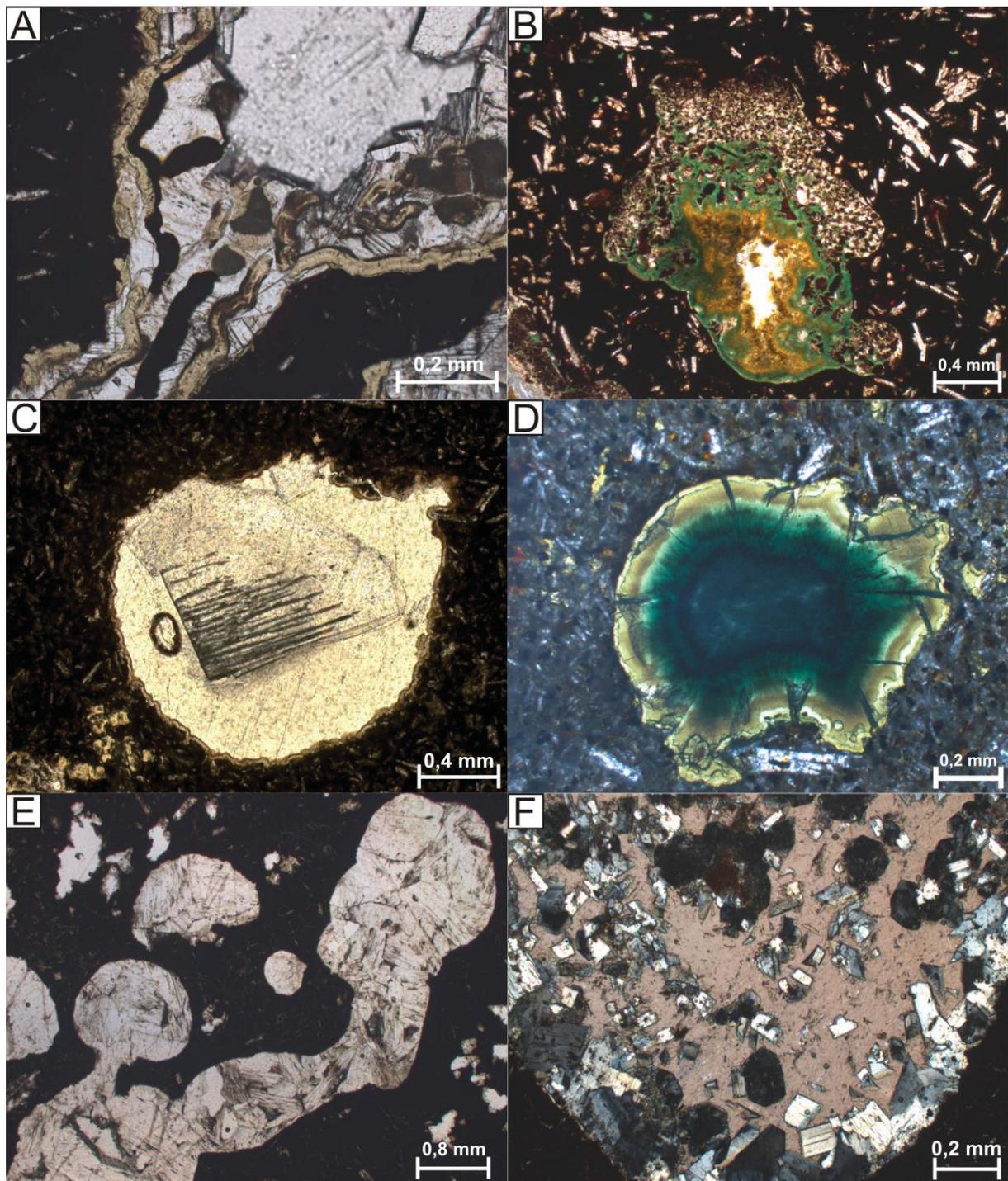


Figura 4: a) Cavidade totalmente preenchida por minerais secundários. Ordem de cristalização inicia-se com esmectita, em seguida, óxidos de Fe e Mn e por fim heulandita preenche o espaço remanescente. Notar feições de descolamento dos argilominerais na parede das amígdalas; b) cavidade em clasto de brecha vulcanoclástica preenchido por material da matriz (pisólitos, *shards* de sideromelado e cristaloclastos) e argilominerais de cor esverdeada a castanha. Nota-se que a entrada da matriz na cavidade precede a cristalização dos argilominerais; c) cavidade em basalto totalmente preenchida por minerais secundários. Esmectita forma uma fina película na borda da cavidade e o espaço central é totalmente preenchido por heulandita; d) cavidade em basalto de topo de derrame completamente preenchida por argilominerais. Esmectita nas bordas (castanho-claro) e celadonita no centro (verde-escuro); e) amígdalas em topo de derrame basáltico preenchidas por cristais de estilbita e com feições de coalescência e *necking*; f) amígdala em basalto com cristal de calcita poiquilítico no centro e cristais de heulandita nas bordas. O carbonato ocorre como fase final de cristalização da paragênese secundária.

5.5.3 Análise por difratometria de raios X

Os resultados obtidos por DRX são apresentados na figura 5, que reúne as ocorrências minerais, bem como a sua frequência, em unidades. A ocorrência mais comum é a de minerais do grupo das zeólitas, presentes na maioria dos afloramentos descritos e associadas aos demais minerais. A heulandita é a espécie mais comum, seguida da estilbita e analcima. Nos derrames descritos em Apucarana, onde ocorrem pegmatitos básicos, são descritos apenas calcita e quartzo, além de vidro vulcânico preenchendo as cavidades (Fig. 2c). Tanto a heulandita quanto a estilbita (ambas variedades cálcicas de zeólitas) ocorrem em associação com os demais minerais secundários em todas as litologias encontradas. Essas espécies são as mais comuns descritas como preenchimento de cavidades em rochas basálticas e cristalizam-se em temperaturas relativamente baixas (Walker, 1960; Kristmannsdóttir e Tómasson, 1978; Murata *et al.*, 1987; Gelves *et al.*, 2016).

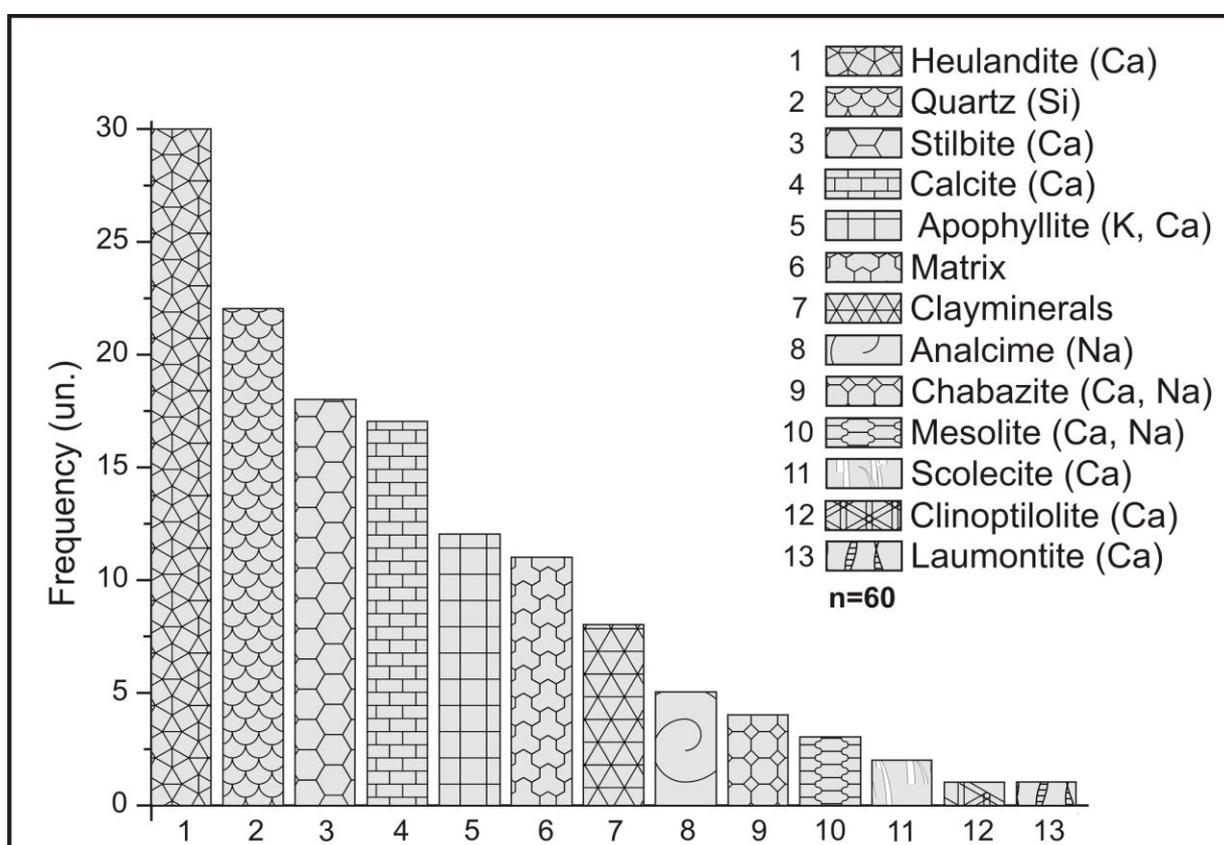


Figura 5. Histograma de frequência absoluta dos minerais secundários identificados como preenchimento de cavidades. "Matrix" refere-se a minerais primários (plagioclásio+piroxênio) coletados com o micro-amostrador juntamente com os minerais secundários.

Quartzo é o segundo mineral mais frequente como preenchimento e também ocorre associado às demais fases pós-magmáticas. As zeólitas - analcima, mesolita, scolecita e chabazita - são identificadas apenas por DRX e ocorrem subordinadamente (Fig. 6a). São descritas apenas no afloramento de topo de derrame em Cornélio Procópio, onde ocorrem associadas. Laumontita é identificada de forma subordinada também em topo de derrame, na região de Cornélio Procópio, associada à heulandita e estilbita, além de argilominerais. Essa variedade cálcica de zeólita cristaliza-se comumente em temperaturas mais altas que heulandita e estilbita (Gottardi e Galli, 1985; Inoue, 1995) e, no geodo em que foi encontrada, aparece mais próxima à borda, seguida das demais zeólitas. Apofilita ocorre exclusivamente em Bandeirantes, como cimento dos peperitos (Fig. 6b). O fluido de

sedimentos inconsolidados associados à sua gênese pode ter contribuído para a formação de grandes quantidades de apofilita, além dos outros minerais.

O grupo da heulandita (Fig. 6c) é composto por três variedades de zeólitas distintas - heulandita, estilbita e clinoptilolita - e são muito comuns como preenchimento de cavidades em derrames basálticos. No entanto, a distinção entre heulandita e clinoptilolita é muitas vezes difícil, pois os padrões de difração desses minerais são quase idênticos. Estudos conduzidos por Mumpton (1960) mostram que a heulandita ao ser submetida a temperaturas de 350°C tem sua estrutura destruída, exibindo um padrão amorfo. Por outro lado, a clinoptilolita permanece estável em temperaturas de até 700°C e não reage a temperaturas menores. Para diferenciar essas duas espécies de zeólitas, foi efetuado o teste termal definido por Mumpton (1960). Como é possível observar na figura 6d, a espécie mais comum encontrada é a heulandita. Apenas em Sertãoópolis, em uma amostra proveniente de um clasto de tufo-brecha, a clinoptilolita foi identificada. Em todas as demais amostras a zeólita que ocorre é a heulandita, já que o seu padrão de difração desaparece após o tratamento térmico. Dentre todas as espécies de zeólita, a clinoptilolita é a que possui mais altos teores de Si (T_{Si} maiores que 0,800) e razão Si/Al maior que 4,0 (Gottardi e Galli, 1985; Coombs *et al.*, 1997; Deer *et al.*, 2000). Esse enriquecimento em silício na estrutura da clinoptilolita, quando comparado ao da heulandita é aparentemente correlacionado à estabilidade termal desse mineral; é também uma provável consequência de sua origem a partir de vidro vulcânico alterado (Mumpton, 1960).

Os argilominerais identificados como preenchimento de vesículas e/ou fraturas são esmectita (montmorilonita, saponita e nontronita) e celadonita. As amígdalas descritas em Cornélio Procópio são as únicas nas quais os argilominerais ocorrem como componente exclusivo (Figs. 2f e 4d). Nos demais afloramentos, tais fases minerais formam uma fina película entre a borda das cavidades e os demais minerais. Celadonita frequentemente ocorre no centro das cavidades, precedida por esmectita. É possível identificar essas fases em análise microscópica; por DRX são identificadas devido aos seus picos característicos e comportamento após tratamento. Celadonita possui reflexão (d_{001}) característica em torno de 10,1 a 9,98 Å, e um pico não muito intenso em torno de 5 Å (Poppe *et al.*, 2001; Schenato *et al.*, 2003) e não se altera após solvatação com etilenoglicol e calcinação (Fig. 6e). A montmorilonita, membro do grupo da esmectita, tem picos bem definidos em torno de 15,0 Å (d_{001}) em condições normais, após tratamento com etilenoglicol ocorre o deslocamento para 17,0 Å e posteriormente ao teste de calcinação a 550°C esse mesmo pico desloca-se para 10 Å (Fig. 6e). O comportamento do plano $|d_{001}|$ em minerais do grupo da esmectita é idêntico, no entanto, esmectita dioctaédrica possui parâmetro "b" (060 reflection) entre 1,50-1,52 Å, enquanto na esmectita trioctaédrica esse valor é entre 1,53-1,54 Å (Poppe *et al.*, 2001; Mas *et al.*, 2006;). Sendo assim, de acordo com o padrão de difratometria o argilomineral presente assemelha-se à montmorilonita, com 060 reflection de 1,51 Å. É importante notar que os picos são largos, o que indica a ocorrência de argilominerais interestratificados (Alt *et al.*, 1986; Moore e Reynolds, 1997).

Saponita ocorre como preenchimento de fraturas em pegmatitos básicos em Apucarana. O padrão de difração é típico de argilominerais do grupo da esmectita, com picos em 14,9 Å (*air-dried*), 16,2 Å (etilenoglicol) e em torno de 10 Å (550°C). A reflexão 060 é típica de argilas trioctaédricas, com valores de 1,539 Å (Fig. 6f). Também são identificadas celadonita e montmorilonita, com plano $|d_{001}|$ em torno de 9,8 Å e reflexão 060 em torno de 1,515 Å, respectivamente. Saponita também é

identificada em Bandeirantes (Fig. 7a). Em Cornélio Procópio, foi identificada nontronita; também um membro do grupo da esmectita, a nontronita possui estrutura dioctaédrica, evidenciada pela reflexão 060 de $1,51 \text{ \AA}$ e comportamento típico de esmectita com pico em $15,06 \text{ \AA}$ (*air-dried*), $16,4 \text{ \AA}$ (etilenoglicol) e $9,97 \text{ \AA}$ (550°C). Esse mineral encontra-se na borda de um geodo de aproximadamente 40 cm de comprimento em conjunto com zeólitas identificadas como laumontita, heulandita e estilbita. Todos os argilominerais ocorrem associados ao quartzo, carbonato e zeólitas. No entanto, ocorrem nas bordas das cavidades, sugerindo que se formaram primeiro na sequência de cristalização. Também existe uma ordem de cristalização quando diferentes argilominerais ocorrem, sendo as espécies de esmectita (montmorilonita, saponita e nontronita) as primeiras a se cristalizarem e, dessa forma, localizadas nas extremidades das cavidades.

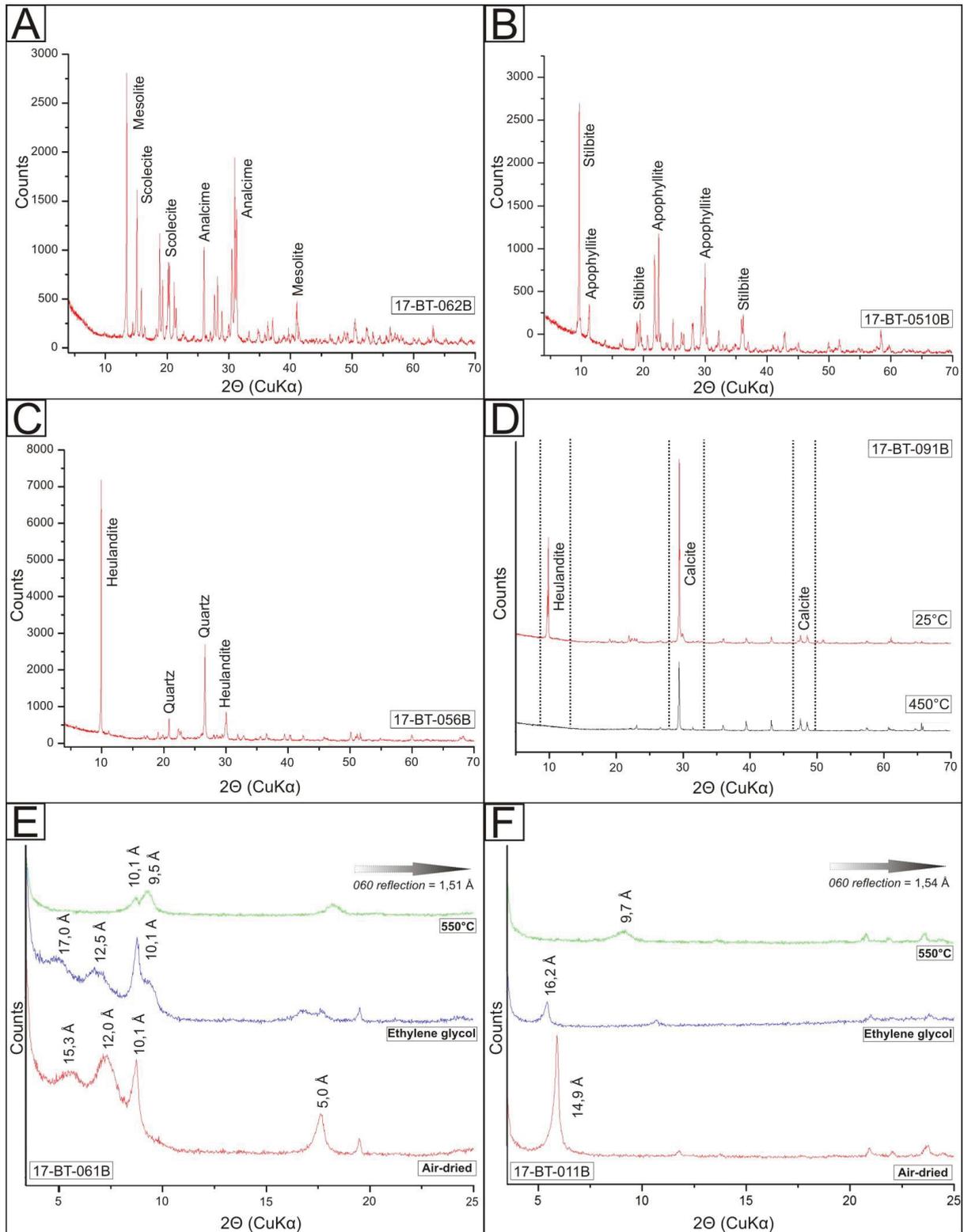


Figura 6. a) Padrões de difração de zeólitas cálcico-sódicas em amígdalas de topo de derrame, Cornélio Procópio; b) padrões de difração da apofilita e estilbita em cimento de peperitos, Bandeirantes; c) padrões de difração da heulandita e quartzo em amígdalas de topo de derrame, Bandeirantes; d) amostra contendo heulandita antes (25°C) e após o tratamento termal (450°C). A estrutura atômica colapsa, evidenciando a ocorrência da heulandita; e) padrões de difração da celadonita e esmeectita (montmorilonita), Cornélio Procópio; f) padrão de difração da saponita, Apucarana.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Argilominerais do grupo da esmectita são identificados mais próximos à borda das cavidades. Ocorrem em faixas contínuas ao longo de toda a cavidade ou então de maneira descontínua. Por vezes existe um zonamento nesses agregados de cristais, o que pode sugerir diferentes etapas de precipitação ou então gênese distintas. Possuem morfologia variando entre tabular fibrorradiado em direção ao centro das cavidades e aspecto vermiforme (Fig. 4a), associado a descolamentos desses cristais da borda das cavidades (Gilg *et al.*, 2003). Quando não há uma relação clara na ordem de cristalização, os cristais de esmectita tendem a adquirir hábitos do tipo *honeycomb* (Weaver, 1989; Çelik *et al.*, 1999), configurando uma capa que recobre os demais minerais encontrados nas cavidades (Fig. 7b), ou ainda do tipo *cauliflower-like* (Fig. 7c), morfologia típica de esmectita autigênica gerada em ambientes vulcânicos (Wan *et al.*, 2008). A esmectita possui teores de MgO: 8,07-25,30%, Al₂O₃: 2,62-11,65% FeO: 21,24-26,96% CaO: 4,36% e Na₂O: 4,29%. Celadonita também é muito comum, identificada em lâmina pelo tom verde intenso e possui teores de FeO: 31,51% K₂O: 15,97% MgO: 10,40% e Al₂O₃: 3,52%. Celadonita cristalizou antes que a esmectita em alguns momentos, porém ambas sempre precedem a formação dos demais minerais. As cavidades diktitaxíticas são majoritariamente preenchidas por argilominerais, com ordem de cristalização definida, ou então de maneira desordenada (Fig. 7d). Logo após, na sequência de cristalização das amígdalas, ocorre uma faixa predominantemente formada por óxidos de Fe e Mn (psilomelano), com teores variando entre 14,10-16,96% e 29,87-40,58%, respectivamente (Fig. 7e). Inclusões desses óxidos são encontradas em cristais de heulandita, que se formam posteriormente. As fraturas preenchidas por argilominerais contêm exclusivamente esmectita, ou então uma sequência de cristalização com esmectita e celadonita, respectivamente.

A ordem de cristalização das zeólitas é complexa e não foi identificado um padrão porque, em lâmina, no máximo duas espécies são encontradas em paragênese numa mesma amígdala. No entanto, a geração das zeólitas ocorre após a precipitação dos argilominerais. Heulandita é a espécie mais comum (Fig. 7f), ocorre com hábito tabular e granular, mas também com morfologia característica do tipo "*coffin-shape*" (Pe-Piper e Miller, 2002; Gelves *et al.*, 2016). Frequentemente os cristais de heulandita mais próximos à borda das cavidades ou fraturas possuem granulação menor que aqueles encontrados no centro. É também muito comum o crescimento radial dos cristais de heulandita em direção ao centro das amígdalas. Minerais opacos e fragmentos de agregados de esmectita, encontrados nas bordas das cavidades, são observados no interior dos cristais de heulandita, como inclusões. A heulandita é identificada em luz transmitida devido à sua baixa birrefringência, excelente clivagem em uma direção e extinção complexa. A composição química é definida por teores variados de CaO: 13,33-16,29%, K₂O: 1,96-5,32%, Na₂O: 4,03%, Al₂O₃: 14,99-15,68% e SiO₂: 65,86-67,47%. Essa espécie de zeólita pode acomodar Na₂O em sua estrutura, e heulandita-Na pode ocorrer em basaltos variolíticos (Wise, 2005); a variedade potássica é mais rara e restrita. As zeólitas não possuem feições de reação ou corrosão e são as fases minerais mais frequentemente observadas nas cavidades. Quando associadas, a estilbita sempre ocorre após a heulandita, no centro das cavidades. São cristais euédricos ripiformes a tabulares com birrefringência baixa a intermediária e, localmente, cúbicos. Estilbita encontrada como cimento das brechas possui hábito tabular grosso e menores teores de álcalis (CaO: 4,93-14,62% e Na₂O: 0,88%) enquanto aquelas encontradas no interior das cavidades dos clastos basálticos tem

formato tabular suave e cúbico, com teores maiores de álcalis (CaO: 17,10-17,80% e Na₂O: 4,00%). Teores de Al₂O₃ e SiO₂ de ambos os grupos são semelhantes, variando entre 12,94-16,56% e 53,48-68,22%, respectivamente.

O carbonato é classificado como calcita e possui teores de CaO: 49,92-65,31% e SiO₂: 0,79-5,16%. Ocorre no centro das cavidades, sendo o último mineral a se cristalizar em relação aos demais (Fig. 4f), ou então, de maneira isolada, em cavidades monominerálicas. Por vezes, a superfície dos cristais de calcita possui feições de corrosão, o que pode se dar devido a processos de reação com fluidos tardios, em que esses cristais são dissolvidos e formam nova assembleia mineral (e.g. Robert e Goffé, 1993) ou ainda, contato com fluidos supergênicos. Não há o desenvolvimento de minerais posteriores à formação da calcita nas cavidades. O quartzo é frequente e ocorre associado a todos os demais minerais secundários sem uma fase clara de cristalização; comum a todas as litologias. Possui hábito euédrico, superfícies suaves e sem indícios de reações tardias; sílica amorfa ocorre com frequência, recobrando os demais cristais, principalmente zeólitas. Sílica amorfa também é descrita em meio a cristais de carbonato, nesse caso a calcita possui hábito anédrico. É comum a ocorrência de quartzo anédrico na interface entre as bordas das cavidades e os minerais que as preenchem.

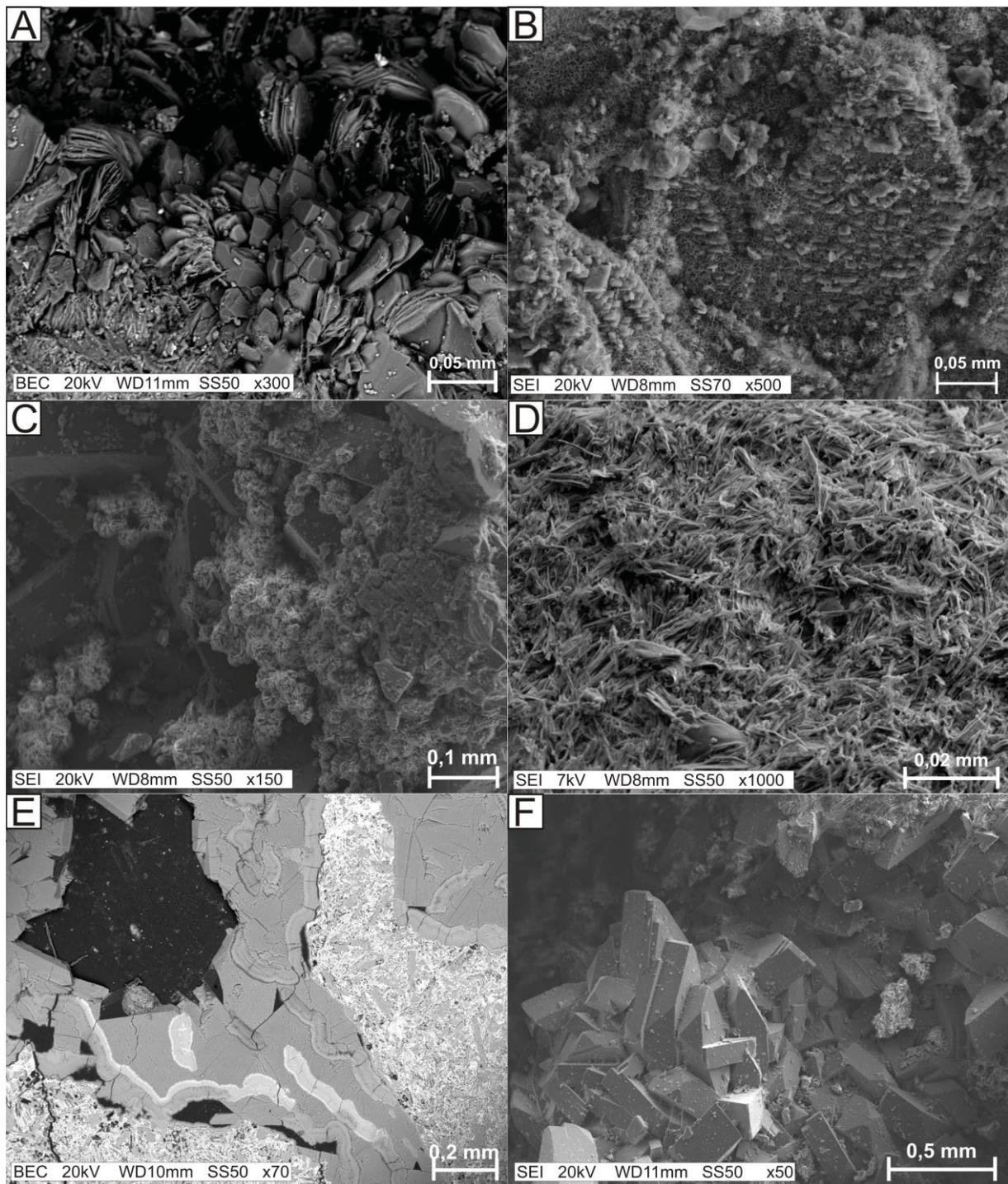


Figura 7. a) Cristais de Fe-saponita com hábito *booklet-like* associados a cristais euédricos de quartzo; b) capa de argilominerais com hábito *honeycomb* associados a cristais de calcita romboédrica; c) cristais de esmectita com hábito *cauliflower-like* associados a cristais euédricos de heulandita; d) cavidade diktitaxítica preenchida exclusivamente por argilominerais (celadonita+esmectita) e sem ordem de cristalização definida; e) fotomicrografia em MEV da imagem 4a, em que é possível observar a ocorrência de uma fina lâmina de psilomelano (Fe+Mn) entre a esmectita (borda) e a zeólita (centro); f) cristais de heulandita em cavidade parcialmente preenchida, com morfologia do tipo "coffin-shape".

5.5.5 Análise por fluorescência de raios X

Os resultados geoquímicos das amostras do material que preenche as amígdalas constam da tabela 1. Devido ao pouco volume de amostra disponível, o LOI de 17 dessas amostras não foi obtido em mufla, porém foi calculado considerando um fechamento de 100% para os dados geoquímicos. Para critério de comparação e também controle da composição química da litologia na qual as cavidades preenchidas ocorrem, duas amostras de basalto foram analisadas, tipos 1 Centro-Norte e 4 (Licht, 2018). Nota-se a diferença no que diz respeito aos teores de Fe_2O_3 e MgO , refletindo a composição de piroxênios e óxidos, minerais primários que não preenchem cavidades, e o baixo valor de LOI, já que o basalto possui paragênese mineral essencialmente anidra, não sendo o caso nos minerais secundários das amígdalas.

Dois grupos principais de minerais secundários são observados (Fig. 8a). Em uma análise de detalhe, é possível observar que o grupo com teores baixos em Al_2O_3 é representado por minerais como apofilita e calcita. Nesse caso, os teores de CaO são diretamente proporcionais ao volume de calcita nas amostras. Em contrapartida, as amostras com maiores teores de Al_2O_3 são representadas por zeólitas como estilbita, mesolita, escolecita e heulandita, que podem acomodar variados teores de Ca em suas estruturas (Gottardi e Galli, 1985; Pe-Piper e Miller, 2002). Zeólitas como estilbita e heulandita podem acomodar sódio em suas estruturas, razão pela qual formam um grupo em que CaO e Na_2O ocorrem em maior quantidade. A correlação negativa entre Al_2O_3 e CaO (Fig. 8b) diz respeito à mudança de paragênese mineral nas cavidades, em que zeólitas aluminosas dão espaço à ocorrência de carbonato. Nos basaltos hospedeiros, os teores de Al_2O_3 e CaO estão relacionados principalmente com o plagioclásio (embora o CaO também seja consumido na cristalização de piroxênio).

Os maiores teores de Na_2O estão relacionados à mesolita, escolecita e principalmente à analcima - encontradas nos derrames de Cornélio Procópio. Também podem ocorrer teores variados de Na_2O na estrutura da heulandita, sendo que a mais rica nesse óxido (4,66%) é encontrada em paragênese com as demais zeólitas ricas em Na (Tab. 1). Os demais minerais tardios são empobrecidos em sódio e possuem teores variados de Al_2O_3 (zeólitas aluminosas). Minerais com altos teores em álcalis são observados em basaltos na pedreira de Bandeirantes como cimento dos peperitos e em topos de derrames basálticos, como em Cornélio Procópio. Nos basaltos hospedeiros, os teores de Na_2O estão associados à ocorrência de plagioclásios mais alcalinos como andesina e oligoclásio. Teores variados em SiO_2 representam a ocorrência de quartzo (alto SiO_2) e zeólitas (SiO_2 intermediário) nas cavidades.

CaO e K_2O permitem discriminar três grupos de minerais distintos (Fig. 8c). Baixos teores de K_2O e CaO dizem respeito a minerais do grupo das zeólitas (e.g. estilbita, heulandita) ou então paragêneses em que a calcita ou apofilita são subordinadas (Fig. 8d). O aumento no teor de CaO ocorre proporcionalmente ao aumento de calcita como preenchimento das amígdalas e mudança gradativa na composição do fluido (consumo de álcalis e sílica). Os valores mais expressivos de K_2O são controlados exclusivamente pela ocorrência de apofilita nas amígdalas. Esse mineral, classificado como pertencente ao grupo das micas (Deer *et al.*, 2000) pode ter em sua estrutura até 6,0% de potássio, ou seja, ainda que ocorra em paragênese com outros minerais, é o principal responsável pelos altos teores de K_2O encontrados. Valores menores de K_2O estão relacionados à pequena quantidade

Tabela 1. Composição química do material de cavidades das rochas basálticas no noroeste do Paraná e análises químicas de basaltos maciços.

City	Vesicles										
	Apucarana			Mandaguari			Bandeirantes				
Sample	17-BT-012B	17-BT-014B	17-BT-015D	17-BT-031B	17-BT-032B	17-BT-051A	17-BT-051C	17-BT-051D	17-BT-052B	17-BT-053D	17-BT-054B
SiO ₂ (%)	15.85	28.29	64.57	9.36	0.08	58.23	59.23	57.65	78.48	56.73	32.49
TiO ₂	0.07	0.11	0.11	0.1	<0.01	0.01	0.4	0.01	0.05	0.03	0.04
Al ₂ O ₃	0.51	0.63	0.29	1.59	0.02	9.74	13.63	10.4	8.75	1.03	0.25
Fe ₂ O ₃ tot	0.47	0.7	0.61	0.66	0.02	0.1	2.03	0.06	0.61	0.29	0.37
MnO	0.01	0.02	0.01	0.25	0.07	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.12
MgO	0.09	0.16	0.11	0.53	0.08	0.05	0.51	<0.01	0.16	0.11	0.17
CaO	46.03	39.13	19.37	48.07	55.51	13.01	7.8	12.81	3.45	21.35	37.19
Na ₂ O	0.07	0.12	0.1	0.12	<0.01	0.76	1.33	0.75	0.95	0.3	0.03
K ₂ O	0.03	0.07	0.03	0.1	<0.01	1.46	0.34	1.36	0.4	3.73	0.02
P ₂ O ₅	0.01	0.03	0.01	0.02	<0.01	0.01	0.05	<0.01	0.01	0.01	0.01
LOI	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	16.87	15.07	N/D	N/D	N/D	N/D
Total	63.16	69.27	85.22	60.82	55.8	100.24	100.41	83.04	92.87	83.58	70.69

City	Vesicles									
	Bandeirantes									
Sample	17-BT-054D	17-BT-055B	17-BT-057B	17-BT-058B	17-BT-059B	17-BT-0510B	17-BT-0511B	17-BT-0512A	17-BT-0515A	17-BT-0514B
SiO ₂ (%)	39.35	42.09	57.36	56.72	57.03	55	51.94	54.81	52.05	52.07
TiO ₂	0.07	0.14	0.38	0.12	0.06	0.15	<0.01	0.22	0.01	<0.01
Al ₂ O ₃	1.75	1.02	14.15	15.95	15.78	9.83	0.74	2.85	0.94	0.75
Fe ₂ O ₃ tot	0.87	1.64	1.98	0.59	0.34	0.99	0.03	1.48	0.06	0.05
MnO	0.06	0.45	0.02	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
MgO	0.44	0.55	0.67	0.24	0.11	0.46	0.05	0.68	0.09	0.07
CaO	31.41	30.08	8.4	7.6	7.78	13.85	24.79	20.13	24.59	24.84
Na ₂ O	0.32	0.2	1.48	1.29	1.15	0.89	0.3	0.72	0.36	0.31
K ₂ O	2.45	0.6	0.2	0.1	0.07	1.63	4.24	3.45	4.15	4.24
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.06	0.02	0.01	0.02	<0.01	0.03	<0.01	<0.01
LOI	N/D	N/D	15.72	17.5	17.79	16.74	17.54	15.14	17.54	17.38
Total	76.78	76.8	100.43	100.13	100.13	99.59	99.65	99.56	99.79	99.73

Tabela 1. Composição química do material de cavidades das rochas basálticas no noroeste do Paraná e análises químicas de basaltos maciços (cont.).

City	Vesicles										
	Cornélio Procopío										
Sample	17-BT-062B	17-BT-062C	17-BT-063A	17-BT-063C	17-BT-071C	17-BT-081B	17-BT-081C	17-BT-082B	17-BT-101A	17-BT-101C	
SiO ₂ (%)	47.52	55.46	55.15	47.6	56.58	56.88	46.14	13.25	56.36	56.78	
TiO ₂	0.03	0.12	0.01	0.07	0.01	0.04	0.04	0.45	0.01	0.09	
Al ₂ O ₃	25.58	19.43	22.83	24.99	16.32	15.54	12.98	3.61	16.55	16.1	
Fe ₂ O ₃ tot	0.15	1.28	0.1	0.45	0.24	0.39	0.28	4.41	0.1	0.81	
MnO	< 0.01	0.04	< 0.01	0.01	< 0.01	0.01	0.06	0.7	0.01	0.02	
MgO	0.07	0.31	0.07	0.13	0.1	0.12	0.13	1.99	0.07	0.27	
CaO	8.38	4	0.16	9.05	7.85	7.91	17.04	42.2	7.97	7.32	
Na ₂ O	6.1	4.66	12.83	4.26	1.17	0.83	0.74	0.57	1.12	0.75	
K ₂ O	0.06	1.61	0.18	0.32	0.09	0.17	0.07	0.17	0.15	0.91	
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.02	
LOI	12.17	N/D	8.73	N/D	18.06	N/D	N/D	N/D	18.18	N/D	
Total	100.07	86.94	100.08	86.9	100.43	81.89	77.52	67.43	100.52	83.07	

City	Bulk rock	
	Apucarana	C. Procopío
Sample	17-BT-016A	17-BT-082C
SiO ₂ (%)	51.01	47.54
TiO ₂	3.03	1.79
Al ₂ O ₃	12.42	13.09
Fe ₂ O ₃ tot	15.13	14.92
MnO	0.21	0.17
MgO	4.37	6.81
CaO	8.23	9.52
Na ₂ O	2.51	1.72
K ₂ O	1.54	0.61
P ₂ O ₅	0.45	0.19
LOI	0.83	3.6
Total	99.75	0

de apofilita nas amígdalas ou então a outros minerais que podem acomodar K₂O em sua estrutura (analcima, estilbita e heulandita). Apofilita foi descrita somente na pedra de Bandeirantes, como preenchimento de amígdalas, mas também como

cimento dos peperitos. São cristais muito bem desenvolvidos com tamanhos de até 4,0 cm de comprimento.

Quando comparado ao SiO_2 , o Al_2O_3 tem comportamento semelhante àquele observado para o CaO , definindo dois grupos distintos (Fig. 8e). Os baixos teores em Al_2O_3 estão relacionados a minerais que não incorporam tal elemento à sua estrutura como apofilita, calcita e quartzo. Os maiores valores em Al_2O_3 (Fig. 8f) são representados pelas zeólitas aluminosas (estilbita, heulandita, mesolita, escolecita e analcima), que ocorrem junto ou não a outros minerais nas amígdalas, o que explica a grande variação nos teores de alumínio desse grupo. Quando comparado às observações petrográficas, percebe-se que o alumínio foi consumido pelas fases minerais que precipitaram antes (argilominerais e zeólitas), depletando o fluido nesse elemento. Os maiores valores de perda ao fogo ocorrem devido à maior presença de calcita como preenchimento das amígdalas, chegando até próximo de 45% quando esse mineral ocorre isoladamente.

De maneira geral, os dados químicos obtidos por FRX permitem concluir os seguintes parâmetros químico-mineralógicos:

- CaO : controlado principalmente pela ocorrência de carbonato (calcita); quando associado ao Al_2O_3 diz respeito a ocorrência de zeólitas;
- Na_2O : controlado principalmente pela ocorrência de zeólitas alcalinas (analcima e mesolita);
- K_2O : controlado exclusivamente pela ocorrência de apofilita;
- Al_2O_3 : controlado principalmente pela ocorrência de zeólitas (cálcicas ou sódicas);
- SiO_2 : com exceção da calcita, ocorre na estrutura de todos os minerais secundários descritos como preenchimento de amígdalas e fraturas ou cimento dos peperitos.

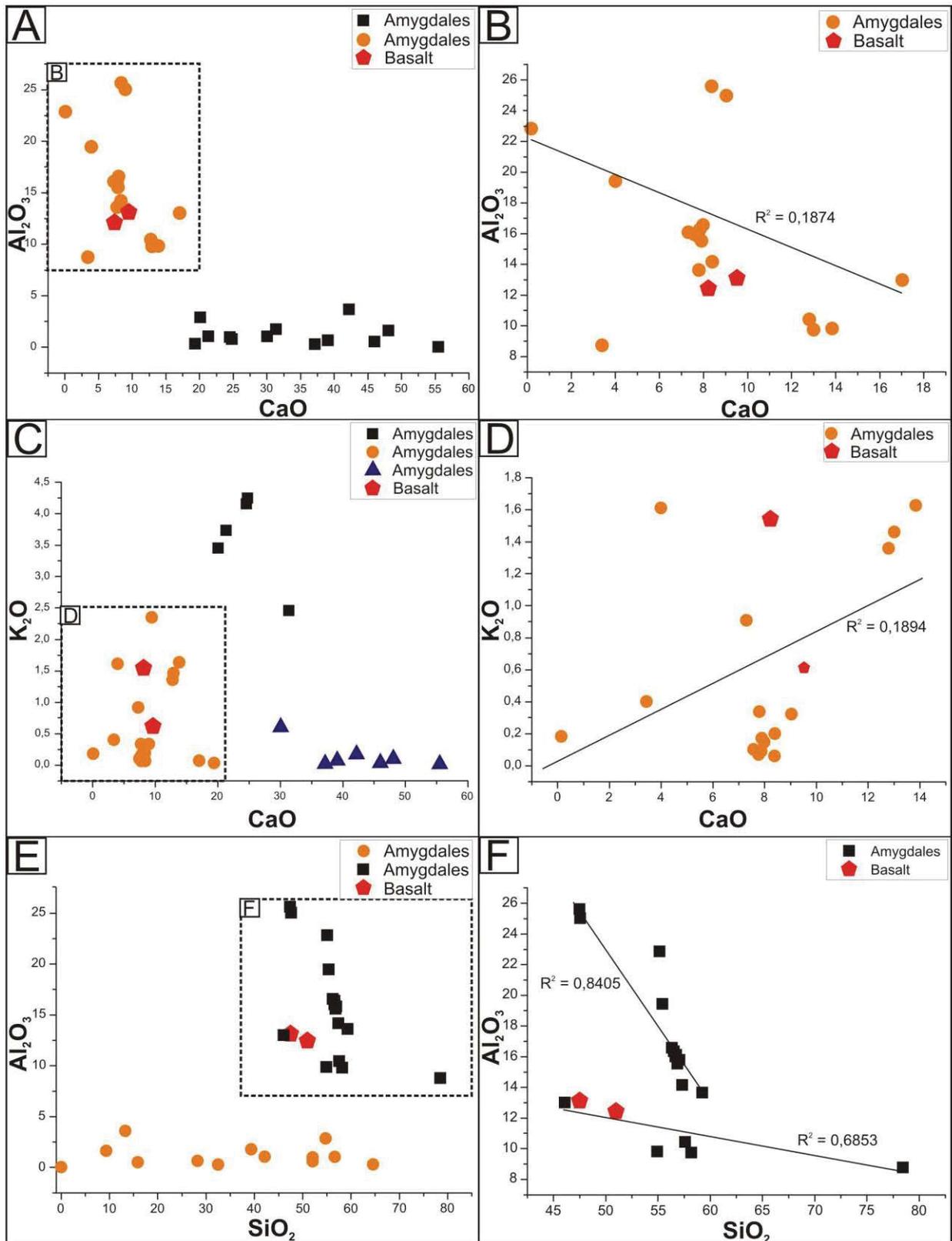


Figura 8. a) Diagrama Al_2O_3 vs. CaO total com dois grupos distintos de minerais secundários; b) diagrama Al_2O_3 vs. CaO . A dispersão ocorre devido a teores variados de Ca e Al incorporados nas diferentes espécies de zeólitas; c) diagrama K_2O vs. CaO total com três grupos distintos de minerais secundários; d) diagrama K_2O vs. CaO . A dispersão ocorre devido a mudança de paragênese nas cavidades (zeólitas com variados teores em CaO e/ou ocorrência de apofilita); e) diagrama Al_2O_3 vs. SiO_2 total com dois grupos distintos de minerais secundários; f) diagrama Al_2O_3 vs. SiO_2 . A dispersão ocorre devido a ocorrência de zeólitas com teores variados de alumínio em suas estruturas, associadas ou não a outros minerais nas amígdalas.

5.6 DISCUSSÃO

5.6.1 Vesiculação do derrame basáltico

O processo de desgaseificação de magmas basálticos é um fenômeno físico muito conhecido e está relacionado à formação de cavidades em derrames basálticos (Gilg *et al.*, 2003; Proust e Fontaine, 2007a; Duarte *et al.*, 2011). A nucleação e crescimento de bolhas em um derrame é o resultado de duas componentes principais: difusão do gás dissolvido no magma (crescimento por difusão) e a sua descompressão no interior das bolhas quando a pressão hidrostática diminui (crescimento por descompressão). Os gases vulcânicos mais comuns expelidos durante as erupções são H₂O, CO₂, SO₂ e H₂, mas H₂O e CO₂ são as fases mais predominantes (Harris e Anderson, 1983; Gerlach, 1986; Proust e Fontaine, 2007a). CO₂ possui baixa solubilidade em condições magmáticas e dessa forma a desgaseificação inicial produz bolhas ricas em CO₂, rapidamente exsolvidas durante a ascensão do magma. Em condições mais próximas à superfície a desgaseificação do magma produz bolhas ricas em H₂O (Proust e Fontaine, 2007a). Portanto, a geração de tais cavidades é o resultado da imiscibilidade de uma fase fluida de menor densidade e viscosidade que o magma basáltico. Essa fase de vapor aquoso e/ou carbônico é segregada do magma a temperaturas de até 1.150°C (Gilg *et al.*, 2003; Morteani *et al.*, 2010; Duarte *et al.*, 2011).

No entanto, outros autores sugerem processos associados a baixas temperaturas para a geração de cavidades basálticas. Duarte *et al.*, 2009 sugerem que a abertura de grandes cavidades observadas na porção uruguaia da PIP foram geradas por fraturamento rúptil em condições de baixa temperatura e consequente abertura dessas descontinuidades por dissolução do basalto alterado. Hartmann *et al.*, 2012 discutem a possibilidade de eventos distintos formarem cavidades diferentes. Desgaseificação em altas temperaturas (1.150°C) foi responsável pela geração de vesículas, enquanto processos de fluidização de arenitos e dissolução do basalto em baixas temperaturas ($\pm 100^\circ\text{C}$) foram responsáveis pela abertura de grandes geodos na PIP.

Na região noroeste do estado do Paraná, é notável a ocorrência de vesículas, no entanto, grandes geodos são raros. A formação de grandes cavidades na PIP está, muitas vezes, relacionada a processos de desgaseificação e posterior coalescência de bolhas (*e.g.* Gilg *et al.*, 2003; Proust e Fontaine, 2007a). Feições de coalescência e *necking* nas amígdalas são comuns nas áreas estudadas, assim como seus formatos alongados e ameboides sugerem certa plasticidade e menor viscosidade durante a consolidação dos derrames. As cavidades, em sua maioria, possuem tamanhos não superiores a 15,0 cm de comprimento e, portanto, sugere-se que tenham sido formadas pela desgaseificação do magma basáltico durante ascensão. A ausência de grandes geodos descritos na PIP (*e.g.* Morteani *et al.*, 2010; Hartmann *et al.*, 2012; Gilg *et al.*, 2014), talvez esteja relacionada a pouca quantidade de fases voláteis e imiscíveis no magma gerador desses derrames nessa região, ou ainda, maior densidade e viscosidade do magma, impedindo a coalescência de bolhas suficientes para formar grandes cavidades. As fraturas podem ocorrer paralelas e orientadas entre si, sugerindo que sua gênese pode ter sido durante o resfriamento da rocha (fraturas de resfriamento). Embora tais feições de fraturamento e dissolução tenham sido observadas nos basaltos, é improvável que tais processos de baixa temperatura tenham sido suficientes para gerar as cavidades descritas nessa região. A ordem de cristalização em fraturas é mais

difusa quando comparada às cavidades, mas segue a mesma ordem quando é possível identificá-la.

5.6.2 Ordem e temperatura de cristalização dos minerais secundários

Os minerais encontrados nas cavidades e fraturas de basaltos, brechas vulcanoclásticas e peperitos são principalmente argilominerais, zeólitas e carbonato. Essa assembleia mineral será descrita a seguir de acordo com a ordem de cristalização definida a partir de observações petrográficas e de campo (Fig. 9).

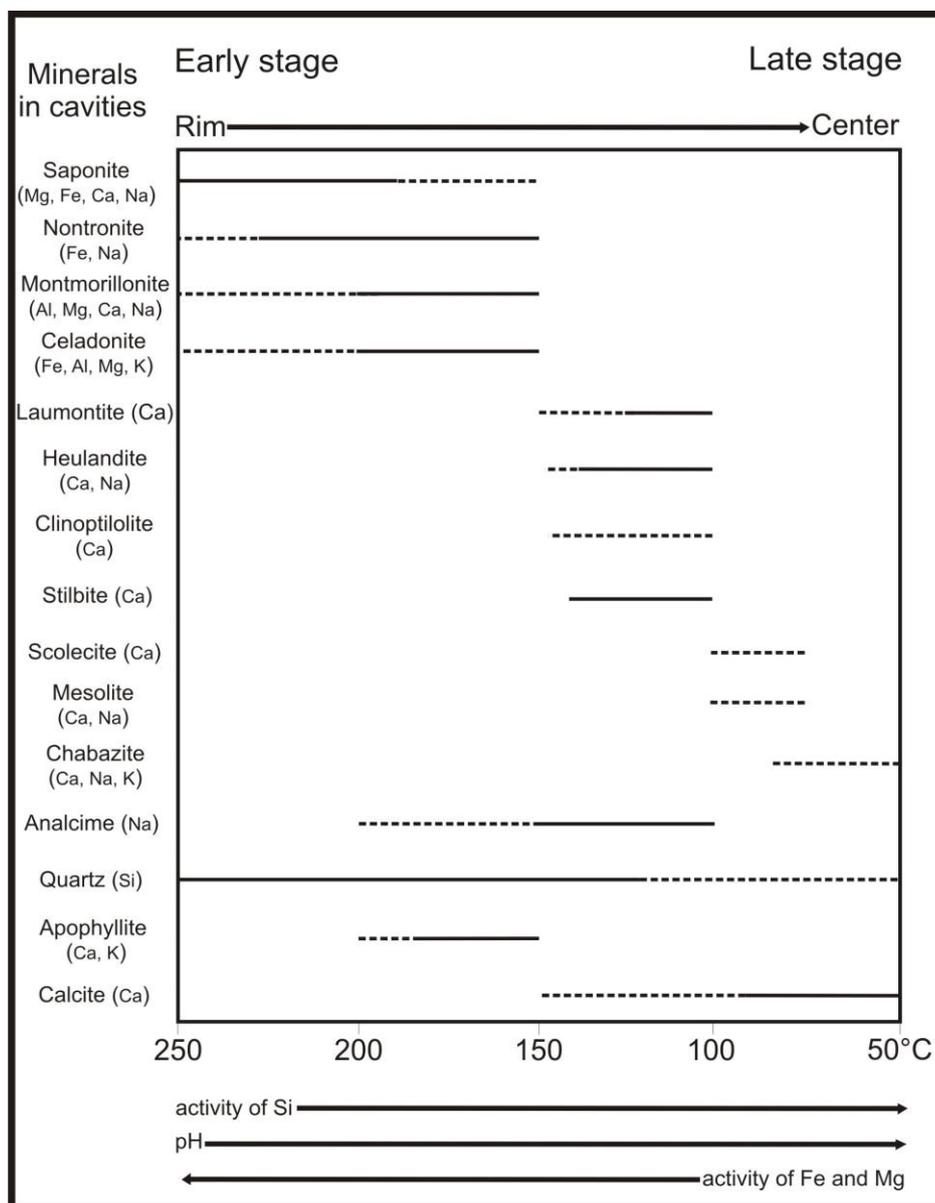


Figura 9. Tabela paragenética dos minerais encontrados como preenchimento de cavidades em rochas no noroeste do estado do Paraná. As linhas representam a abundância da fase mineral relacionada a parâmetros físico-químicos do fluido mineralizador. Temperaturas estimadas retiradas de: Velde (1972); Chukrov *et al.* (1974); Kristmannsdóttir e Tómasson (1978); Mehegan *et al.* (1982); Robert e Goffé (1993); Inoue (1995); Hay e Sheppard (2001) e Morteani *et al.* (2010).

A paragenese descrita como preenchimento das cavidades basálticas e a morfologia dos minerais são típicas de ambientes submetidos a processos hidrotermais com temperaturas baixas a intermediárias (Mehegan *et al.*, 1982; Keith e Staples, 1985; Alt *et al.*, 1986; Robert e Goffé, 1993; Pe-Piper e Miller, 2002). As assembleias minerais, assim como a sua composição química, sugerem que o fluido

mineralizador evoluiu até uma assinatura alcalina da série Ca-Na (Utada, 1980), com alta razão cátion/hidrogênio e formada em temperaturas baixas a intermediárias (50 a 150°C). Segundo Inoue (1995), a paragênese descrita, teria sido formada em temperaturas entre 50 e 200°C na série Ca-Mg, transição entre as zonas da esmectita e esmectita/clorita-esmectita. Quando se observa o comportamento da distribuição da paragênese descrita nos afloramentos, algumas características ficam evidentes (Fig. 6):

a) heulandita e estilbita são comuns à maioria das litologias descritas, mas não ocorrem nos pegmatitos básicos em Apucarana. A diminuição na variedade de minerais secundários nas cavidades dos pegmatitos pode estar relacionada à composição do fluido hidrotermal, depletado em cátions, ou ainda à temperatura do mesmo, fora do intervalo de cristalização das zeólitas (até 200°C);

b) o aparecimento de zeólitas com maior teor de Na em Cornélio Procópio sugere que nessa região o fluido responsável pela precipitação desses minerais atingiu seu ponto mais alcalino. A ocorrência desses minerais alcalinos define um fluido rico em álcalis e com pH alto (Alt *et al.*, 1986; Triana *et al.*, 2012);

c) a apofilita foi encontrada apenas em peperitos, sugerindo que a sua gênese, nesse caso, está intimamente ligada à formação da própria rocha. Cita-se também a grande atividade de Ca^{2+} e sílica no fluido responsável pela precipitação desses minerais, já que as espécies cálcicas de zeólita são as mais comuns, além da ocorrência de calcita. A grande quantidade e variedade de minerais pós-magmáticos nesse local sugere a atuação intensa de fluidos ricos nos íons formadores desses minerais (K^+ , Ca^{2+} e F^-) e variações na temperatura do fluido mineralizador em curtas distâncias.

Em contraste com os trabalhos de Walker (1960), Murata *et al.* (1987) e Sukheswala (1974), que definiram zonas de ocorrência das principais zeólitas, a distribuição espacial das fases minerais no noroeste do Paraná aparenta ser aleatória, impedindo a determinação de uma zonalidade para a formação desses minerais. Tal ausência de homogeneidade regional reflete diferentes fases de percolação de fluidos ou ainda, oscilações locais na composição e/ou temperatura do fluido hidrotermal. Os parâmetros de controle para precipitação nesse sistema parecem ser principalmente a temperatura (paragênese formada em temperaturas baixas a intermediárias) e a composição química do fluido (alta alcalinidade e baixa atividade de H^+).

Os argilominerais ocorrem preenchendo cavidades diktitaxíticas ou então na borda das vesículas maiores (Fig. 4c). Celadonita necessita de potássio para ser gerada, que pode ter sido provido pela lixiviação do vidro vulcânico e da mesóstase pela percolação de fluidos hidrotermais, em um primeiro momento preenchendo as cavidades diktitaxíticas (Duarte *et al.*, 2009). O zonamento mineralógico no interior das cavidades se dá principalmente por parâmetros físico-químicos. Essa ordem sugere diminuição na temperatura do fluido hidrotermal, conforme há a precipitação de minerais secundários. Estudos realizados por Robert e Goffé (1993) sugerem que a esmectita cristaliza-se primeiro devido às altas temperaturas iniciais do fluido (até 240°C) e também pela baixa capacidade de difusão de cátions mais pesados como Mg e Fe, resultando em fases mais ferro-magnesianas cristalizando primeiro, em detrimento de argilas mais aluminosas. A distribuição espacial e a sucessão dos minerais no interior das cavidades é interpretada como resposta a mudanças na temperatura e evolução do fluido (Robert e Goffé, 1993). Esse comportamento também é observado nos minerais secundários das rochas estudadas e, portanto,

sugere-se que tenham tido uma gênese semelhante. Outra característica é a morfologia ameboide e *cauliflower-like* da esmectita, típica de argilominerais autigênicos vulcânicos (Wan *et al.*, 2008). Schenato *et al.* (2003) sugerem que a precipitação de argilominerais pode ter ocorrido a partir de fluidos deutéricos, durante estágios tardi-magmáticos logo após a solidificação dos derrames. Essa hipótese, no entanto, é improvável já que é possível observar inclusões de esmectita no interior de cristais de zeólita gerados subsequentemente. Os minerais do grupo da zeólita cristalizam-se em temperaturas muito mais baixas do que aquelas registradas em estágios tardi-magmáticos imediatamente após a solidificação do derrame basáltico (Walker, 1960; Kristmannsdóttir e Tómasson, 1978; Gottardi e Galli, 1985).

Queda gradativa na temperatura e evolução do fluido foram responsáveis pela mudança sistemática de paragênese nas cavidades (Fig. 10). A sequência de minerais secundários, inicialmente argilominerais ricos em Mg e Fe e subsequente deposição de fases cálcicas, reflete essa evolução, com possível aumento do pH e atividade de Ca no sistema (Alt *et al.*, 1985; Alt *et al.*, 1986). A ocorrência de óxidos de Fe e Mn sugere condições oxidantes durante, pelo menos, a precipitação dos argilominerais, já que os óxidos ocorrem em paragênese com cristais de esmectita. Outro importante fator que controla a formação de diferentes espécies de zeólitas é a atividade de Si no sistema ou a razão Si/Al (Boles, 1977; Triana *et al.*, 2012). Heulandita é uma das espécies mais ricas em Si em sua estrutura e como é a fase mineral presente em maior abundância como preenchimento das cavidades, é provável que a atividade de Si no sistema no momento de sua formação tenha sido alta, com razão Si/Al alta. Em geral, o Ca é incorporado aos minerais em maiores temperaturas que o Na e K (Kotz e Purcell, 1987; Pe-Piper e Miller, 2002). Sendo assim, fluidos com maior temperatura precipitam espécies mais ricas em Ca e Si (e.g. heulandita, estilbita) e conforme há a diminuição de temperatura formam-se as espécies mais alcalinas e com razão Si/Al menor (e.g. mesolita, analcima). A variedade de espécies de zeólitas em distâncias tão curtas (até 5 espécies em uma mesma cavidade) pode ser o resultado de variações locais em temperatura ou composição do fluido (Pe-Piper e Miller, 2002). Laumontita cristaliza-se entre 100 e 120°C e é estável até 200°C (Kristmannsdóttir e Tómasson, 1978; Mehegan *et al.*, 1982), dessa forma espera-se que essa espécie tenha sido formada logo após a sequência de argilominerais, em condições com alta atividade de Ca, como é observado em Cornélio Procópio. Heulandita e estilbita raramente suportam temperaturas superiores a 120°C (Kristmannsdóttir e Tómasson, 1978; Mehegan *et al.*, 1982) então é provável que tenham precipitado em temperaturas mais baixas. Esse intervalo é considerado o mais atuante na região, baseado na ubiquidade dessas espécies nas rochas estudadas. Estilbita ocorre após a precipitação da heulandita, isso porque heulandita é uma zeólita de mais alta temperatura que a estilbita (Pe-Piper e Miller, 2002). A estilbita torna-se instável em temperaturas maiores que 150°C e transforma-se em laumontita e quartzo (Alt *et al.*, 1985). Zeólitas mais alcalinas são formadas a partir de um fluido mais evoluído, com maior atividade de Si e Ca e temperaturas mais baixas, como a analcima, que possui intervalo de estabilidade variando entre 100 e 200°C (Hay e Sheppard, 2001). A diminuição da atividade de Si no sistema reduz o campo de estabilidade da analcima e favorece a formação de natrolita (Chipera e Apps, 2001), o que não é observado na região. A precipitação de celadonita (responsável pela diminuição da razão Na/K

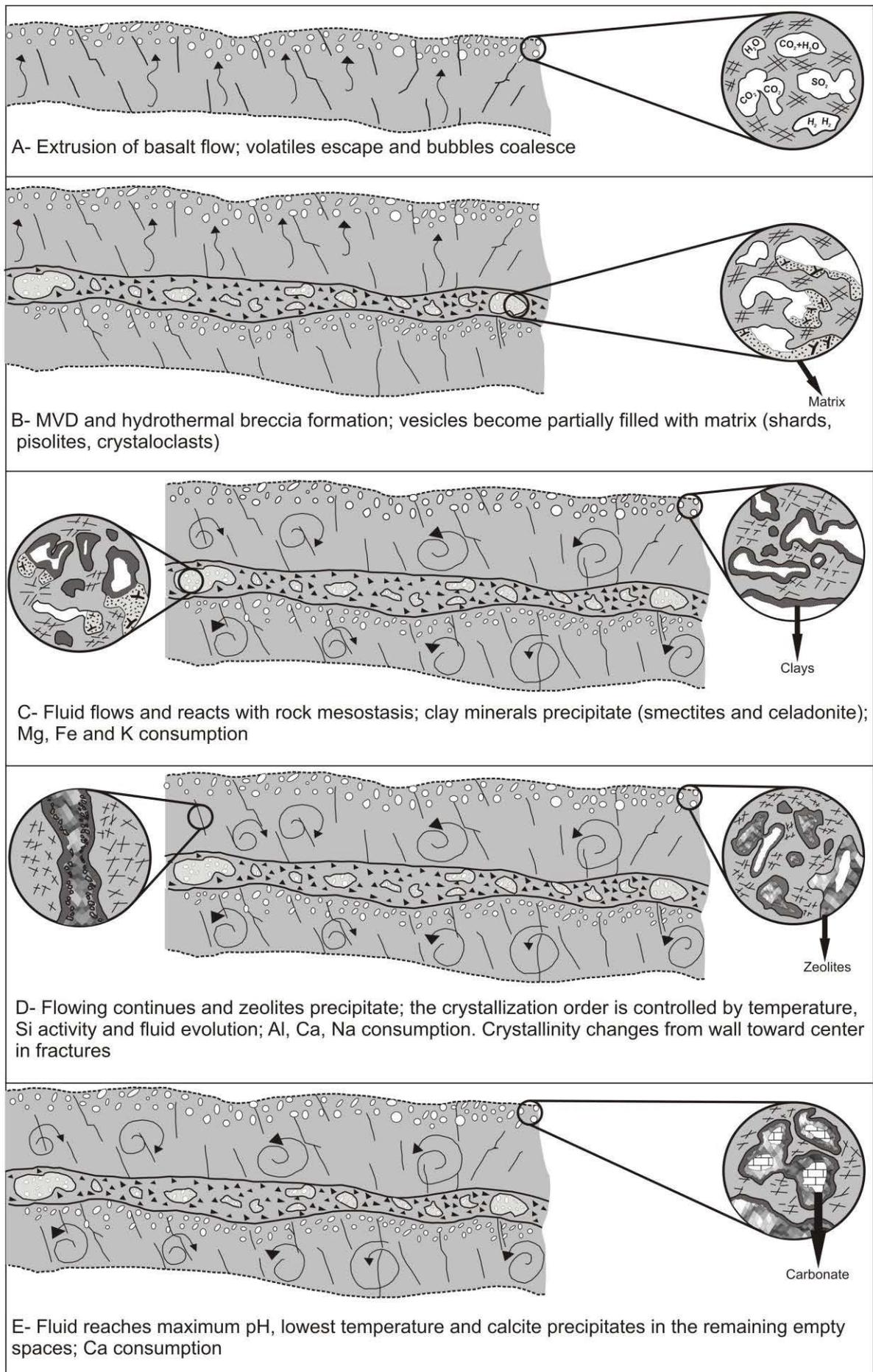


Figura 10. Modelo petrogenético proposto para a formação das cavidades nas rochas estudadas e posterior percolação de fluidos e preenchimento com minerais secundários. Cinco estágios evolucionários (A-E) dos derrames basálticos e rochas vulcanoclásticas associadas.

no fluido) associada à diminuição de temperatura (que favorece a concentração de Na no fluido) pode ter contribuído para a cristalização de analcima e demais zeólitas sódicas (Alt e Honnorez, 1984). Mesolita e escolecita ocorrem associadas comumente na PIP (e.g. Franco, 1952; Murata *et al.*, 1987) e, em regiões hidrotermais na Islândia, Kristmannsdóttir e Tómasson (1978) sugerem que esses minerais cristalizam-se entre 70 e 90°C.

O carbonato ocorre como última fase no sistema, concordando com observações de outros autores (e.g. Sukheswala, 1974; Gilg *et al.*, 2003; Morteani *et al.*, 2010;). Calcita em ambientes influenciados por processos hidrotermais pode precipitar a temperaturas inferiores a 50°C (Alt e Honnorez, 1986; Morteani *et al.*, 2010) e ocorrendo, dessa forma, tardiamente no sistema. A cristalização tardia de minerais de baixa temperatura como apofilita e calcita é indicativa da presença de água e voláteis nos estágios finais do fluido mineralizador (Sukheswala, 1974). Esse comportamento demonstra a evolução do fluido hidrotermal, cada vez mais evoluído (pH alto, temperaturas mais baixas). Outro fator importante é a composição da calcita descrita no noroeste do Paraná, com teores de até 0,5% de MgO. Valores muito baixos de magnésio na composição da calcita refletem baixas temperaturas de cristalização e fluidos depletados nesse cátion (ou seja, evoluídos) durante a precipitação do carbonato (Alt *et al.*, 1986).

Embora muito comuns como preenchimento de amígdalas, zeólitas raramente são descritas em geodos, enquanto que nestes, minerais do grupo da sílica (e.g. calcedônia, ametista) prevalecem (Duarte *et al.*, 2009). De fato, quartzo ocorre como preenchimento de cavidades, mas não é a fase mais comum. Essa diferença marcante na assembleia mineral de preenchimento reflete uma gênese distinta no que tange às amígdalas e os geodos. Nas brechas vulcanoclásticas e peperitos é comum a ocorrência de matriz no interior das cavidades dos clastos que as compõem (Fig. 4b). Nesse caso a matriz precede a formação de toda a assembleia mineral mencionada acima, sugerindo que a formação dessas rochas precedem o evento hidrotermal responsável pela cristalização dos minerais.

A ocorrência de esmectita como subproduto da hidratação intensa do vidro na mesóstase das rochas é comum na região, devido a alta interação fluido/rocha. No entanto, a presença de uma fina película de argila na borda das cavidades não pode ser associada a processos de devitrificação (Schenato *et al.*, 2003; Inoue *et al.*, 2004). Embora comum à maioria das cavidades (Fig.4c), essa película de argilominerais não é observada em todas as rochas (Fig. 4e), ou seja, a devitrificação deveria ter atuado de maneira homogênea na formação dessa feição, o que não é o caso. Outra evidência interessante é que a interface entre as cavidades e a rocha é composta por uma capa essencialmente vítrea, que não apresenta sinais de devitrificação em análise microscópica por luz transmitida. O zonamento espacial de minerais secundários em derrames basálticos descrito por diversos autores (e.g. Walker, 1960, Sukheswala, 1974; Murata *et al.*, 1987; Mehegan *et al.*, 1982) não foi reconhecido na região, ao contrário, não existe um zonamento geográfico sistemático da paragênese mineral hidrotermal (Keith e Staples, 1985; Robert e Goffé, 1993). Esse zonamento mineral, em contextos hidrotermais, está geralmente associado a um foco ou gradiente termal localizado, com fluxos de calor decrescentes conforme ocorre o distanciamento da fonte do fluido hidrotermal (Walker, 1960, Kristmannsdóttir and Tómasson, 1978; Mehegan *et al.*, 1982; Alt *et al.*, 1986). Essa situação não se aplica nesse caso, já que a temperatura necessária para a precipitação dos minerais identificados provavelmente veio do próprio fluido hidrotermal percolante. Embora a origem desse

fluido ainda seja tema de intenso debate (Gilg *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2009; Morteani *et al.*, 2010; Gilg *et al.*, 2014), algumas hipóteses podem ser definidas. A razão Sr/Sr, obtida por Gilg *et al.*, 2003 em cristais de calcita nos geodos do Grupo Serra Geral, em Ametista do Sul, sugere duas possíveis fontes para o fluido. A primeira está relacionada à reação de fluidos percolantes com arenitos do Grupo Botucatu, enquanto a segunda leva em consideração a derivação dessa assinatura a partir do fracionamento por contaminação pelo vidro intersticial nos basaltos. Morteani *et al.*, 2010 mostram que o padrão de elementos terras raras, obtidos em cristais de calcita que ocorrem em geodos no Uruguai, apontam para a precipitação desses cristais a partir de fluidos oriundos de porções intermediárias a profundas do Aquífero Guarani. Valores isotópicos de ^{18}O obtidos por Gilg *et al.*, 2014, em cristais de quartzo, se assemelham à assinatura isotópica das águas do Aquífero Guarani.

Embora especulações a respeito do momento de deposição desses minerais não possam ser feitas, é possível observar uma cronologia relativa entre as litologias. Quando ocorre matriz no interior das cavidades dos clastos que compõem as brechas vulcanoclásticas, esse material precede a formação das películas de argila ou o início da ordem de cristalização dos demais minerais. Isso sugere que, no momento de percolação de fluidos e consequente precipitação de minerais, as sequências vulcanoclásticas já estavam formadas.

5.7 CONCLUSÃO

A região estudada, no noroeste do estado do Paraná, é composta por sequências de derrames basálticos com espessuras de até 20 m e intercalação de rochas vulcanoclásticas e brechas hidrotermais. Os derrames são classificados como sendo do tipo 1 Centro-Norte (*Low Titanium*) e tipo 4 (*High Titanium*) (Licht, 2018), estão moderada a intensamente alterados e possuem textura intersertal a hipohialina. As cavidades preenchidas pelas assembleias minerais estudadas concentram-se principalmente nas porções de topo dos derrames. As brechas, classificadas como basálticas oligomíticas sustentadas por clastos, tufo-brechas e *lapilli*-tufo, formam depósitos vulcanoclásticos máficos (MVD – *mafic volcanoclastic deposits*) intercalados aos derrames, sendo que os clastos basálticos que formam o arcabouço também são intensamente vesiculados. As brechas hidrotermais ocorrem na base de derrames e possuem matriz siliciclástica, sendo classificadas como peperitos. Minerais secundários, formados tanto nas cavidades dos fragmentos que os compõem, como na matriz e cimento, ocorrem nessas rochas.

Análises por DRX e FRX, associadas à MEV/EDS permitem distinguir quatro grupos principais de minerais que preenchem as cavidades e ocorrem comumente associados:

- argilominerais (saponita, nontronita, montmorilonita, celadonita e interestratificados), preenchendo completamente as cavidades ou como uma fina película entre o limite das cavidades e os demais minerais. Possuem morfologias associadas a processos vulcânicos autigênicos como *cauliflower-like* e *honeycomb*;
- zeólitas (heulandita, estilbita, laumontita, mesolita, escolecita, chabazita, clinoptilolita e analcima), que ocorrem associadas entre si e aos demais minerais, controlam principalmente os teores de CaO e Na₂O no sistema hidrotermal;

- calcita ocorre isoladamente ou então associada às zeólitas cálcicas e/ou argilominerais. Observações petrográficas permitem estabelecer que o carbonato é o último mineral a precipitar nas cavidades, preenchendo espaços remanescentes;
- apofilita, ocorre exclusivamente nas brechas peperíticas seja como cimento ou então em fraturas.

As cavidades nas rochas vulcanoclásticas possuem em seu interior matriz composta por *shards*, pisólitos de sideromelano e cristaloclastos de plagioclásio e augita. Quando esse material ocorre, antecede a precipitação dos minerais secundários, evidenciando a formação das sequências de MVDs previamente ao evento hidrotermal responsável pela formação dos minerais secundários.

As assembleias minerais definidas, assim como a composição química das mesmas, sugerem que o fluido gerador possuía uma assinatura alcalina da série Ca-Na (Utada, 1980), com alta razão cátion/hidrogênio e formada em temperaturas baixas a intermediárias. A paragênese descrita, foi formada em temperaturas entre 50 e 200°C na série Ca-Mg, transição entre as zonas da esmectita e esmectita/clorita-esmectita (Inoue, 1995). Queda gradativa na temperatura e evolução do fluido foram responsáveis pela mudança sistemática de paragênese nas cavidades. A sequência de cristalização dos minerais, inicialmente argilominerais ricos em Mg e Fe e subsequente deposição de fases cálcicas, reflete a evolução do fluido mineralizador, com aumento do pH e atividade de Ca e Si no sistema. A distribuição espacial das fases minerais encontradas aparenta ser aleatória, impedindo a determinação de zonas de ocorrência para esses minerais. Os parâmetros de controle para precipitação nesse sistema parecem ser principalmente a temperatura devido à paragênese formada em temperaturas baixas a intermediárias e a composição química do fluido, com alta alcalinidade e baixa atividade de H⁺.

5.8 AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Projeto Microbial: geoquímica de carbonatos microbiais continentais associados à precipitação de argilominerais, uma cooperação técnico-científica entre a Universidade Federal do Paraná (UFPR) / Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) e a PETROBRAS, e financiado pela PETROBRAS S.A. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia (UFPR) e toda a equipe LAMIR, que auxiliou nas análises e na interpretação dos resultados.

5.9 REFERÊNCIAS

- Alt, J.C., Honnorez, J., 1984. Alteration of the upper oceanic crust, DSDP Site 417: mineralogy and chemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 87, 149-169;
- Alt, J.C., Laverne, C., Muehlenbachs., K., 1985. Alteration of the upper oceanic crust: mineralogy and processes in Deep Sea Drilling Project Hole 504B. Leg 83, in: Anderson., R.N., Honnorez, J., Becker, K. (Eds) *Initial Reports DSDP*. US Government Printing Office, Washington. DC., pp 217-247;
- Alt, J.C., Honnorez, J., Laverne, C., Emmermann, R., 1986. Hydrothermal alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, deep sea drilling project hole 504B: mineralogy, chemistry and evolution of seawater-basalt interactions. *Journal of Geophysical Research* 91, 309-335;
- Arioli, E.E., Licht, O.A.B., Vasconcellos, E.M.G., Bonnet, K.L., Santos, E.M., 2008. Faciologia vulcânica da Formação Serra Geral na região de Guarapuava, Paraná, in: *Anais do IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Foz do Iguaçu, Brasil;
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J., Roisenberg, A.J.R. 1984. High-Ti and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and chemical aspects bearing on their mantle origin. *Journal of Mineralogy and Geochemistry* 150, 272-306;
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J.R., Papatrechas, C., Piccirillo, E.M., Roisenberg, A., Stolfa, D., 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology* 27, 915–944;
- Boles, J.R., Coombs, D.S., 1977. Zeolite facies alterations of sandstones in the Southland Syncline, New Zealand. *American Journal of Sciences* 277, 982-1012;
- Çelik, M., Karakaya, N., Temel, A., 1999. Clay minerals in hydrothermally altered volcanic rocks, eastern Pontides, Turkey. *Clays and Clay Minerals* 47, 708–717;
- Chipera, S., Apps, J., 2001. Geochemical stability of natural zeolites, in: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45, Washington, D.C, pp. 117-161;
- Chukrov, F.V., Yermilova, L.P., Shanin, L.L., 1974. The age problem of apophyllite in late hydrothermal mineral associations. *International Geology Review* 16(4), 417-426;
- Coffin, M.F., Eldholm, O., 1992. *Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces*. Geological Society of London Special Publication 68, 17–30;
- 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., 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the

- Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canadian Mineralogist* 35, 1571-1606;
- Deer, A.A.W., Howie, R.A., Zussman, J., 2000. *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Longman Group Ltd, Lisboa;
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Vasconcellos, M.A.Z., Medeiros, J.T.N., Theye, T., 2009. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 184, 427–436;
- Duarte, L.C., Hartmann, L.A., Ronchi, L.H., Berner, Z., Theye, T., Massonne, H.J., 2011. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. *Mineralium Deposita* 46, 239–255;
- Dutra, C.R., Mesquita, M.J.M., Gomes, M.E.B., Ferreira, C.H.N., Arioli, E.E., Bongioio, E.M., 2008. Variações estruturais e texturais no Derrame Salto Segredo, Formação Serra Geral, Paraná, in: *Boletim de Resumos Expandidos do IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Foz do Iguaçu, Brasil;
- Fernandes, L.A., Coimbra, A.M., 2000. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista Brasileira de Geociências* 30(4), 717-728;
- Fisher, R.V., Schmincke, H.U., 1984. *Pyroclastic rocks*. Springer-Verlag, Berlin;
- Franco, R.R., 1952. Zeólitas dos basaltos do Brasil meridional (gênese e paragênese). *Boletim* 150, Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, *Mineralogia* 10, 53p;
- Frank, H.T., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2008. Carbonatos de Mg, Fe e Mn e outros Minerais Secundários de um Derrame de Lava Basáltico da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná, América do Sul): Descrição e Seqüência de Cristalização, in: *Anais do IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Foz do Iguaçu - PR, Brasil;
- Gelves, J.F., Gallego, G.S., Marquez, M.A., 2016. Mineralogical characterization of zeolites present on basaltic rocks from Combia geological formation, La Pintada (Colombia). *Microporous and Mesoporous Materials* 235, 9–19;
- Gerlach, T., 1986. Exsolution of H₂O, CO₂, and S during eruptive episodes of Kilauea volcano, Hawaii. *Journal of Geophysical Research* 91, 12177–85;
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I., Strieder, A.J., 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita* 38, 1009–1025;
- Gilg, H.A., Krüger, Y., Taubald, H., Van Den Kerkhof, A.M., Frenz, M., Morteani, G., 2014. Mineralisation of amethyst-bearing geodes in Ametista do Sul (Brazil) from low-temperature sedimentary brines: evidence from monophasic liquid inclusions

- and stable isotopes. *Mineralium Deposita* 49, 861–877;
- Goldberg, K., Garcia, A.J.V., 2000. Palaeobiogeography of the Bauru Group, a dinosaur-bearing Cretaceous unit, northeastern Paraná Basin, Brazil. *Cretaceous Research* 21, 241–254;
- Gottardi, G., Galli, E., 1985. *Natural Zeolites*, first ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg;
- Harris, D.M., Anderson, A.T., 1983. Concentrations, sources, and losses of H₂O, CO₂, and S in Kilauean basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 1139–50;
- Hartley, M.E., Thordarson, T., 2009. Melt segregations in a Columbia River basalt lava flow: A possible mechanism for the formation of highly evolved mafic magmas. *Lithos* 112, 434–446;
- Hartmann, L.A., Duarte, L.C., Massonne, H.J., Michelin, C., Rosenstengel, L.M., Bergmann, M., Theye, T., Pertille, J., Arena, K.R., Duarte, S.K., Pinto, V.M., Barboza, E.G., Rosa, M.L.C.C., Wildner, W., 2012. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* 54, 1–14;
- Hay, R., Sheppard, R., 2001. Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview, in: Bish, D.L., Ming, D.W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 45, Washington, D.C, pp. 217-234;
- Innocent, C., Parron, C., Hamelin, B., 1997. Rb/Sr chronology and crystal chemistry of celadonites from the Parana continental tholeiites, Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3753–3761;
- Inoue, A., 1995. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments, in: Velde, B. (Eds.), *Origin and Mineralogy of Clays* Springer-Verlag, Berlin, pp. 268-329;
- Inoue, A., Meunier, A., Beaufort, D., 2004. Illite-Smectite mixed-layer minerals in felsic volcanoclastic rocks from drill cores, Kakkonda, Japan. *Clays and Clay minerals* 52 (1), 66-84;
- Keith, T., Staples, L., 1985. Zeolites in Eocene basaltic pillow lavas of the Siletz River volcanics, central Coast Range, Oregon. *Clays and Clay Minerals* 33, 135–144;
- Kotz, J.C., Purcell, K.F., 1987. *Chemistry and Chemical Reactivity*. Saunders College Publishing, Montreal;
- Kristmannsdóttir, H., Tómasson, J., 1978. Zeolite zones in geothermal areas in Iceland, in: Sand, L.B., Mumpton, L.A. (Eds.), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, Oxford, pp. 277-284;
- Licht, O.A.B., Arioli, E.E., 2011b. Evidências de eventos explosivos – Hidrovulcanismo na Formação Serra Geral, estado do Paraná, Brasil, in: *Anais do V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Cidade de Goiás, Brasil;

- Licht, O.A.B., 2018. A revised chemo-chronostratigraphic 4D model for the extrusive rocks of the Paraná Igneous Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 355, 32–54;
- Mariani, P., Braitenberg, C., Ussami, N., 2013. Explaining the thick crust in Paraná Basin, Brazil, with satellite GOCE gravity observations. *Journal of South American Earth Sciences* 45, 209–223;
- Marques, S.L., Ernesto, M., 2004. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná, in: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Editora Beca, São Paulo, pp. 245-263;
- Mas, A., Guisseau, D., Patrier Mas, P., Beaufort, D., Genter, A., Sanjuan, B., Girard, J.P., 2006. Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 158, 380–400;
- Mason, B., Greenberg, S., 1953. Zeolites and associated minerals from southern Brazil. *Arkiv Mineralogical Geology* 1, 519-526;
- Mehegan, J.M., Robinson, P.T., Delaney, J.R., 1982. Secondary mineralization and hydrothermal alteration in the Reydarfjordur drill core, eastern Iceland. *Journal of Geophysical Research* 87, 6511–6524;
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, second ed. Oxford University Press, New York;
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gilg, H.A., 2010. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Earth Sciences* 99, 927–947;
- Mumpton, F.A., 1960. Clinoptilolite redefined. *American Mineralogist* 45, 351-369;
- Murata, K.J., Milton, L.L.F., Roisenberg, A., 1987. Distribution of zeolites in lavas of southeastern Parana Basin, state of Rio Grande Do Sul, Brazil. *The Journal of Geology* 95 (4), 455-67;
- Piccirillo, E.M., Melfi, A.J., 1988. The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic e geophysical aspects. Instituto Astronômico e Geofísico/USP, São Paulo;
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of the Parana lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55, 119-139;
- Peate, D.W., 1997. The Parana-Etendeka Province, in: Mahoney, J.J., Coffin, M.S. (Eds.), *Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic and Planetary Flood Volcanism*. American Geophysics Union 100, 217-246;
- Pe-Piper, G., Miller, L., 2002. Zeolite minerals from the North Shore of the Minas Basin, Nova Scotia. *Atlantic Geology* 38, 11–28;

- Poppe, L.J., Paskevich, V.F., Hathaway, J.C., Blackwood, D.S., 2001. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. United States Geological Survey (USGS) Open-File Rep. 01-041 88;
- Proust, D., Fontaine, C., 2007a. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná Basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine* 144, 53–65;
- Puffer, J.H., Horter, D.L., 1993. Origin of pegmatitic segregation veins within flood basalts. *Geological Society of America Bulletin* 105, 738–748;
- Robert, C., Goffé, B., 1993. Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: field observations and experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3597–3612;
- Schenato, F., Formoso, M.L.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D., Mas, A., 2003. Alteration processes of a thick basaltic lava flow of the Paraná Basin (Brazil): Petrographic and mineralogical studies. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 423–444;
- Self, S., Keszthelyi, L., Thordarson, T., 1998. The Importance of *Pahoehoe*. *Annual Review of Earth and Planetary Science* 26, 81-110;
- Sukheswala, R.N., 1974. Zeolites and associated secondary minerals in the Deccan Traps of western India. *Mineralogical Magazine* 39, 658–671;
- Svisero, D.P., 1974. Zeolites from Brazil quarry, municipio de Campinas. *Gemologia (Brasil)* 20 (40), 13- 19;
- Triana, J.M.R., Herrera, J.F.R., Ríos, C.A.R., Castellanos, O.M.A., Henao, J.A.M., Williams, C.D., Roberts, C.L., 2012. Natural zeolites filling amygdales and veins in basalts from the British Tertiary Igneous Province on the Isle of Skye, Scotland. *Earth Sciences Research Journal* 16, 41–53;
- Utada, M., 1980. Hydrothermal alteration related to igneous acidity in Cretaceous and Neogene formations of Japan. *Mining Geology Japan Special Issue* 8, 67-83;
- Valore, L.A., Licht, O.A.B., Hofig, D.F., Vasconcellos, E.M.G., Ukstins-Peate, I., Oskarsson, B.V., 2017. Mafic volcanoclastic deposits of the Parana Igneous Province and their correlation to chemostratigraphy-State of Paraná, Brasil. X Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Curitiba, Brasil, ST821;
- Velde, B., 1972. Celadonite mica: solid solution and stability. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 37, 235–247;
- Zalan, P.V., Wolf, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C., Appi, V.T., Santos-Neto, E.V., Cerqueira, J.R., Marques, A., 1991. The Paraná Basin, Brazil, in: Leighton, M.W., Kolata, D.R., Oltz, D.F., Eidel, J.J. (Eds), *Interior cratonic basins*. AAPG Memoir 51, 681–708;
- Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., 2006. Tipos de derrame e reconhecimento de estruturas nos basaltos da Formação Serra Geral-Terminologia e aspectos de

campo. Pesquisa em Geociências 33 (2), 123-133;

Waichel, B.L., Lima, E.F., Sommer, C.A., Lubachesky, R., 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: an example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159, 343-354;

Wan, S.M., Li, A.C., Xu, K.H., Yin, X.M., 2008. Characteristics of clay minerals in the northern South China Sea and its implications for evolution of East Asian monsoon since Miocene. *Journal of China University of Geosciences* 19, 23–37;

Walker, G.P.L., 1960. Zeolite zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of eastern Iceland. *Journal of Geology* 68, 515-528;

Weaver, C.E., 1989. Clays, muds and shales: Developments in Sedimentology, Volume 44, Elsevier, Amsterdam, 819 pg;

Wise, W., 2005. The Na-rich zeolites from Boron, California. *Studies in Surface Science and Catalysis* 155, 13-18.

6 CAPÍTULO VI

6.1 RESULTADOS COMPLEMENTARES

Serão relatados a seguir, resultados complementares à pesquisa, que, posteriormente, serão tema de um segundo artigo. Serão discutidos aspectos relacionados aos dados de química mineral, HRTEM e também dados isotópicos para C e O em cristais de calcita encontrados como preenchimento de cavidades.

6.1.1 Química mineral

Foram analisadas três amostras de argilominerais, com o objetivo de obter a sua composição química. As amostras *17-BT-011B* e *17-BT-013B* são provenientes de uma fratura (F) e de cavidade (C) em pegmatitos, respectivamente, localizados em Apucarana. A amostra *17-BT-061B* é proveniente de uma cavidade de topo de derrame, coletada em Cornélio Procópio. Análises por DRX apontam a ocorrência de argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita na *17-BT-011B* e *17-BT-061B*; saponita na *17-BT-013B*), assim como celadonita, nas amostras *011B* e *061B*.

As análises químicas obtidas por AEM (*analytical electron microscopy*) estão listadas na tabela 6. A área de análise possui dimensões relativamente grandes (100 x 20 nm) quando comparadas aos tamanhos médios dos cristais de argilominerais (5 a 20 nm). Há também que se considerar possíveis relações de intercrescimento entre camadas de esmectita e outras fases não cristalinas, ou ainda, estruturas interstratificadas. Sendo assim, as análises químicas obtidas podem não representar um componente esmectítico ou celadonítico puro. O seguinte critério foi utilizado para selecionar os dados correspondentes à esmectita (Güven, 1988):

- Si: 3,5 – 4,0
- $\sum^{(VI)}$: 1,95 – 2,2 ou 2,8 a 3,05
- $\sum^{(XII)}$: <0,65

onde $\sum^{(VI)}$ e $\sum^{(XII)}$ representam a soma dos cátions do sítio octaédrico e a soma dos cátions interfoliares, respectivamente.

Algumas análises possuem valores altos para cátions interfoliares, que resulta da soma dos cátions multiplicado pela sua carga (K + Na + 2Ca).

Tabela 6. Análises químicas obtidas por AEM e expressas como fórmulas de esmeccita*.

		17-BT-011B																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Tetrahedral sites	Si	3,95	3,77	3,96	3,94	4,01	4,00	4,00	3,87	3,87	3,40	3,51	3,47	3,84	3,67	3,45	3,73	3,68	3,53	3,25	3,92
	Al ^{IV}	0,05	0,23	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,13	0,13	0,59	0,49	0,53	0,16	0,33	0,54	0,27	0,32	0,47	0,75	0,08
	Al ^{VI}	0,30	0,15	0,87	0,78	0,28	0,67	0,31	0,31	0,77	0,00	0,00	0,00	0,48	0,21	0,00	0,00	0,16	0,03	0,00	0,30
Octahedral sites	Fe ^{**}	1,04	1,23	0,55	0,62	1,09	0,62	0,91	1,22	0,70	1,34	1,30	1,37	0,95	0,94	1,26	2,01	1,24	1,29	1,34	1,09
	Mg	0,46	0,50	0,40	0,53	0,54	0,43	0,44	0,50	0,60	1,05	1,03	1,06	0,69	1,21	1,21	0,34	0,89	1,10	1,34	0,55
	Σ ^{VI}	1,80	1,88	1,82	1,93	1,91	1,72	1,66	2,03	2,07	2,39	2,33	2,43	2,12	2,36	2,47	2,35	2,29	2,42	2,68	1,94
Interlayer	Ca	0,25	0,09	0,06	0,08	0,01	0,07	0,03	0,07	0,05	0,04	0,16	0,13	0,11	0,12	0,12	0,06	0,13	0,14	0,09	0,05
	Na	0,00	0,00	0,26	0,17	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03
	K	0,62	0,89	0,59	0,47	0,73	0,35	0,48	0,39	0,41	0,43	0,19	0,23	0,16	0,08	0,14	0,23	0,08	0,05	0,03	0,02
	Σ ^{XII}	1,12	1,07	0,97	0,80	0,75	0,65	0,54	0,53	0,51	0,51	0,51	0,49	0,48	0,43	0,38	0,35	0,34	0,33	0,30	0,15
		17-BT-061B																			
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Tetrahedral sites	Si	3,69	3,78	4,00	4,00	3,88	4,00	3,95	3,25	3,92	3,69	3,78	4,00	4,00	3,88	4,00	3,95	4,00	3,59	3,62	3,98
	Al ^{IV}	0,31	0,22	0,00	0,00	0,12	0,00	0,05	0,75	0,08	0,31	0,22	0,00	0,00	0,12	0,00	0,05	0,00	0,41	0,38	0,02
	Al ^{VI}	0,22	0,26	0,33	1,34	0,47	1,36	0,40	0,00	0,30	0,22	0,26	0,33	1,34	0,47	1,36	0,40	0,43	1,04	1,34	1,57
Octahedral sites	Fe ^{**}	0,79	1,13	0,62	0,10	0,91	0,26	0,96	1,34	1,09	0,79	1,13	0,62	0,10	0,91	0,26	0,96	0,83	0,78	0,58	0,25
	Mg	1,48	0,91	1,06	0,09	0,59	0,14	0,64	1,34	0,55	1,48	0,91	1,06	0,09	0,59	0,14	0,64	0,69	0,28	0,19	0,17
	Σ ^{VI}	2,49	2,30	2,01	1,53	1,97	1,76	2,00	2,68	1,94	2,49	2,30	2,01	1,53	1,97	1,76	2,00	1,95	2,10	2,11	1,99
Interlayer	Ca	0,16	0,07	0,10	0,48	0,00	0,33	0,04	0,09	0,05	0,16	0,07	0,10	0,48	0,00	0,33	0,04	0,03	0,06	0,07	0,03
	Na	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	K	0,02	0,02	0,01	0,05	0,79	0,13	0,63	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,05	0,79	0,13	0,63	0,62	0,24	0,13	0,15
	Σ ^{XII}	0,34	0,23	0,21	1,01	0,79	0,79	0,71	0,30	0,15	0,34	0,23	0,21	1,01	0,79	0,79	0,71	0,68	0,36	0,27	0,21
		17-BT-061B																			
		18	19	20	21	22															
Tetrahedral sites	Si	3,90	3,88	4,01	4,00	3,67															
	Al ^{IV}	0,10	0,12	0,00	0,00	0,33															
	Al ^{VI}	1,53	1,89	1,43	1,43	1,77															
Octahedral sites	Fe ^{**}	0,35	0,13	0,43	0,19	0,31															
	Mg	0,18	0,00	0,15	0,23	0,05															
	Σ ^{VI}	2,06	2,02	2,01	1,85	2,13															
Interlayer	Ca	0,04	0,01	0,01	0,02	0,00															
	Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00															
	K	0,03	0,04	0,03	0,00	0,00															
	Σ ^{XII}	0,11	0,06	0,05	0,04	0,00															

Normalização para 22 cargas

**Ferro total expresso como Fe³⁺

Esses valores variam entre 0,04 e 1,12 afu (átomos por fórmula unitária), sendo os mais comuns em torno de 0,55. O grande intervalo nas cargas interfoliares está, muitas vezes, relacionado com a interestratificação entre illita e esmectita, ou então pode ocorrer devido a inclusões de material amorfo nas áreas analisadas (Sanchez-Navas *et al.*, 1998). Como análises químicas por AEM envolvem áreas muito pequenas de material, a variação intensa nesses valores pode se dar também em função de heterogeneidades locais, que são comuns em cristais de esmectita de carga baixa a alta (Buatier *et al.*, 1992; Nieto *et al.*, 1996). Pontos em que o K ocorre com valores altos (até 0,79) são considerados como representativos da celadonita. Existe uma correlação positiva em relação ao potássio e ao ferro, evidenciando a presença desse argilomineral (Tab. 6).

As demais análises, que não atendem aos critérios de Güven, 1988 são interpretadas como membros intermediários do grupo da esmectita, com ocupação entre di a tri-octaédrica. Esses pontos podem representar também uma mistura de argilominerais distintos com fases amorfas (Sanchez-Navas *et al.*, 1998) ou até mesmo misturas entre cristais de esmectita e celadonita, devido ao tamanho da área analisada.

No diagrama ternário Al-Si-Fe é possível observar dois domínios principais (Fig. 16a). As análises provenientes de pegmatitos concentram-se próximas ao campo da nontronita, com teores variados de ferro, embora o argilomineral encontrado na fratura possua teores menores de ferro e maiores de silício, quando comparado com aquele encontrado na cavidade da mesma rocha. Por outro lado, nas cavidades de topo de derrame o componente montmorilonítico é o mais comum, com teores variados em alumínio. Na amostra 061B (basalto), os pontos que representam os maiores teores em ferro indicam a ocorrência de celadonita, em conjunto com a esmectita.

Os cristais de esmectita possuem alta variação composicional, principalmente em relação aos teores de Si, Mg e Fe. No diagrama ternário AlAl-AlMg-FeAl, os minerais são classificados como Fe-beidelita e beideilita (Güven, 1988). Os membros mais aluminosos (beidelita) são encontrados nas cavidades de topo de derrame e indicam uma fase hidrotermal mais evoluída e de menor temperatura. Já os argilominerais nos pegmatitos são o produto da cristalização a partir de um fluido mais primitivo, com teores maiores de ferro e magnésio, quando comparados aos

argilominerais dos basaltos. Celadonita na amostra 061B (basalto) é representada por análises com teores maiores de ferro e magnésio (Fig. 16b).

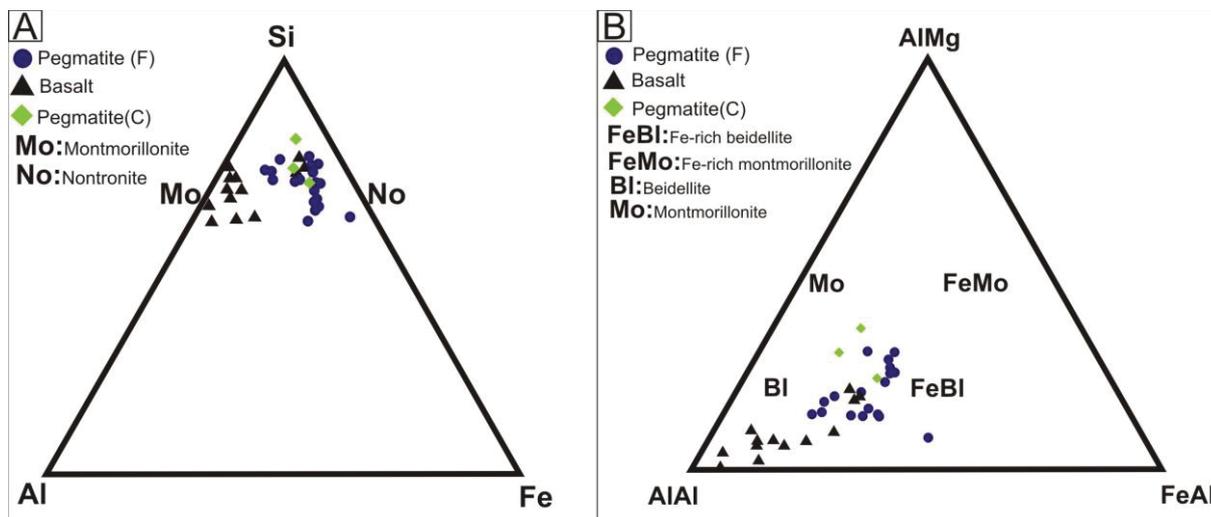


Figura 16 a) Diagrama triangular composicional Al-Si-Fe obtido por análises quantitativas em argilominerais. As análises obtidas em pegmatitos se agrupam próximas ao campo da nontronita, enquanto a amostra proveniente do basalto possui componente montmorilonítico mais expressivo; **b)** diagrama triangular composicional AlAl-FeAl-FeMg obtido por análises quantitativas em argilominerais. É observado um *trend* partindo do componente FeBI para o vértice AlAl, em que os argilominerais no pegmatito são o produto de um fluido mais enriquecido em Fe e Mg enquanto nos basaltos os argilominerais tendem a ser mais aluminosos.

Análises da amostra 061B possuem um importante componente beidelfítico, em que há a sucessiva troca de Si por Al nos tetraedros da estrutura mineral. O desequilíbrio eletrônico resultante é compensado pela entrada de cátions nos sítios interfoliares, produzindo uma carga interfoliar positiva maior (Fig. 17a). Além do potássio, como elemento responsável pelo aumento de carga interfoliar, há também uma contribuição significativa de sódio para neutralizar a carga da estrutura dos argilominerais. Em relação a esse mecanismo de substituição os intervalos variam muito, com Al^{IV} entre 0,04 a 0,75 afu.

No diagrama Al_{tot} vs. Al^{IV} , os argilominerais da cavidade de topo de derrame são os que possuem maior quantidade de alumínio no sítio tetraédrico e, conseqüentemente, em sua estrutura como um todo (Fig 17b). Nesse caso, os pontos com menos alumínio representam a celadonita. O ferro e o magnésio possuem comportamentos muitos semelhantes, quando comparados com o Al^{IV} (Figs. 17c e 17d). Os valores variam entre 0,13 a 2,01 e 0,05 a 1,48 afu, respectivamente. A correlação negativa entre esses elementos e o alumínio ocorre possivelmente por diferenças na temperatura de cristalização, já que argilominerais precipitados em temperaturas maiores possuem valores de Al_{tot} menores e, conseqüentemente o ferro e o magnésio ocuparão os sítios octaédricos com maior

facilidade. O contrário ocorre com os argilominerais formados em temperaturas mais baixas, em que os teores de Al_{tot} são maiores. Nota-se também que a amostra retirada da cavidade do pegmatito possui os maiores teores de magnésio, atingindo até 1,48 afu.

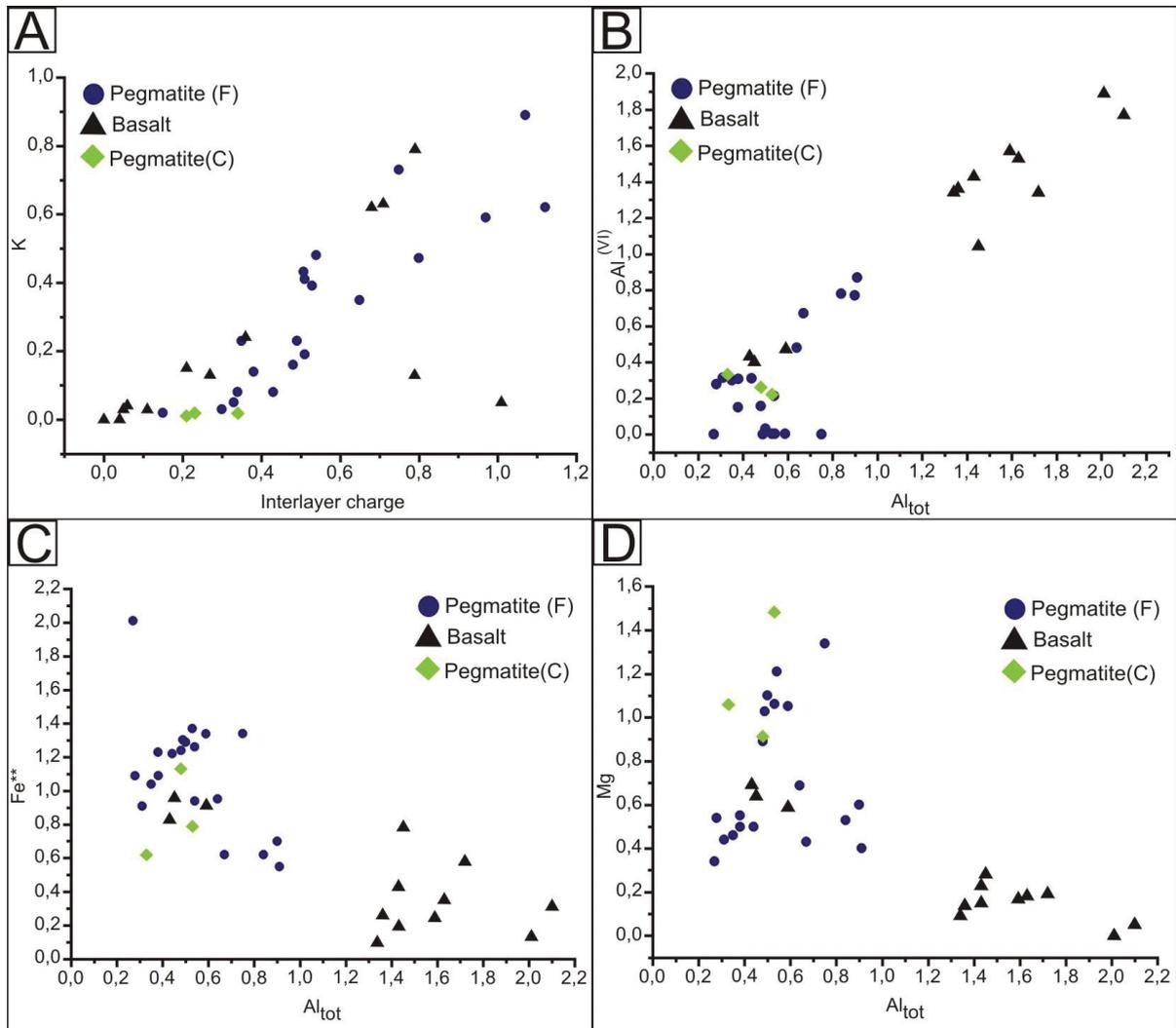


Figura 17. a) Diagrama Interlayer charge vs. K. A correlação positiva evidencia a entrada de potássio, principalmente, nos sítios interfoliares para atingir estabilidade eletrônica na estrutura mineral; b) diagrama Al_{tot} vs. Al^{IV} . Amostras do pegmatito possuem menor teor em Al^{IV} quando comparadas com a amostra do basalto; c) e d) diagrama Al_{tot} vs. Fe^{**} e diagrama Al_{tot} vs. Mg, respectivamente. A correlação negativa entre esses elementos com o Al_{tot} ocorre devido a diferenças na temperatura de cristalização desses argilominerais.

Essas observações sugerem que a temperatura de cristalização dos argilominerais encontrados nos pegmatitos foi superior àquela dos argilominerais das cavidades de topo dos derrames basálticos. As substituições químicas mencionadas anteriormente são visíveis nos mapas químicos da amostra 061B (Fig. 18). Também é possível distinguir os cristais de esmectita e celadonita com base em sua morfologia. Enquanto a celadonita possui hábito micáceo tabular típico, com teores altos em potássio, ferro e magnésio, os cristais de esmectita são anédricos com morfologia “cotton-like” e teores significativos de alumínio e cálcio.

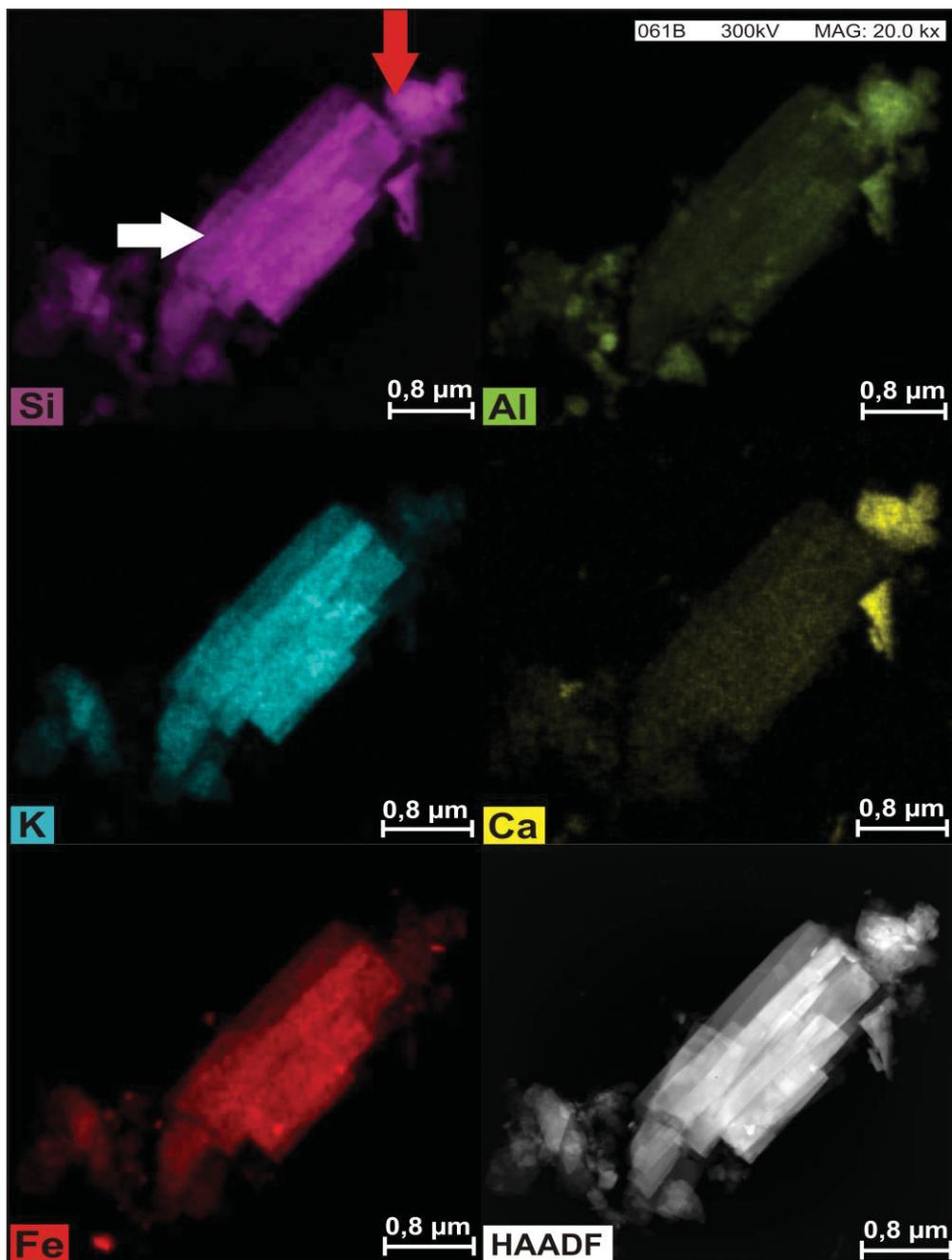


Figura 18. Mapas químicos obtidos por AEM. Cristal de celadonita (seta branca) possui altos teores em Si, K e Fe. Cristal de esmectita (seta vermelha) possui altos teores em Si, Al e Ca.

6.1.2 Isótopos de C e O

Resultados preliminares para isótopos de C e O em carbonatos de cavidades de rochas do noroeste do estado do PR são apresentados na tabela 7. Os valores são bem dispersos e, em primeira análise, não aparentam ser controlados por nenhum condicionante, já que os valores não se agrupam em relação à litologia, altitude, ou proveniência da coleta (fratura ou vesícula). Os dados indicam razão isotópica do $\delta^{18}\text{O}$ entre 21,11 e 27,31‰_(V-SMOW) e do $\delta^{13}\text{C}$ entre -1,90 e -19,79‰_(V-PDB). Quando comparados aos dados descritos na literatura (e.g. Morteani *et al.*, 2009; Duarte *et al.*, 2011; Gilg *et al.*, 2013), observa-se uma certa semelhança entre as assinaturas isotópicas, com um grande intervalo nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e dois grupos de $\delta^{13}\text{C}$, com valores depletados e enriquecidos, respectivamente (Fig. 19). Essa grande variação na assinatura isotópica do oxigênio (cerca de 6‰) sugere que a temperatura de cristalização da calcita variou bastante enquanto a composição isotópica do fluido mineralizador permaneceu constante, ou então, a temperatura permaneceu constante e a composição isotópica do fluido mudou consideravelmente. A grande variação na assinatura isotópica do carbono, no entanto, não pode ser explicada por diferenças de temperatura, mas sim por fontes distintas desse elemento; modificando, dessa forma, a assinatura do fluido mineralizador.

Gilg *et al.*, 2003, utilizando controles petrográficos na ocorrência de cristais de calcita em geodos mineralizados em Ametista do Sul, no RS, estabeleceram a geração de fases distintas desse mineral. Cristais de calcita de estágios primários, aqui determinada como calcita juvenil (*early-stage calcite*) possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de -5‰, enquanto os cristais de calcita de estágios tardios (*late-stage calcite*) possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ significativamente mais depletados, atingindo até -18‰. Os resultados obtidos no noroeste do Paraná parecem seguir o mesmo comportamento. Calcita com valores de $\delta^{18}\text{O}$ de $24,3 \pm 3,0$ é classificada como juvenil, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}$ de $23,5 \pm 1,4$ são representativos de cristais de calcita tardia. O $\delta^{13}\text{C}$, também com valores muito variados, fica em torno de -4,8‰ e -13,5‰, respectivamente. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais depletados atingem até -19,79‰ (Tab. 7). Essa mudança nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, configurando dois grupos distintos, também é identificada em geodos mineralizados em Artigas (Morteani *et al.*, 2010) e

Los Catalanes, no Uruguai (Duarte *et al.*, 2011); ambas regiões localizadas na porção austral da PIP.

Tabela 7. Composição isotópica de C e O de cristais de calcita de vesículas e fraturas em rochas do noroeste do estado do Paraná.

Sample	Locality	Lithology	Altitude (m)	Mineral (type)	Provenience	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) [‰]	$\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) [‰]
17-BT-011 A	Apucarana	Basic pegmatite	793	Calcite (late)	Vesicle/fracture	24,73	-5,99	-19,79
17-BT-012 A		Massive basalt	793	Calcite (early)	Vesicle	21,11	-9,50	-8,18
17-BT-014 A		Massive basalt	793	Calcite (early)	Vesicle	21,11	-9,50	-5,13
17-BT-015 A		Massive basalt	793	Calcite (early)	Vesicle	26,44	-4,33	-3,37
17-BT-015 B		Massive basalt	793	Calcite (early)	Vesicle	21,84	-8,79	-7,12
17-BT-015 C		Massive basalt	793	Calcite (early)	Vesicle	21,76	-8,88	-5,91
17-BT-031 A	Mandaguari	Upper basalt	684	Calcite (late)	Vesicle	23,29	-7,38	-10,52
17-BT-031 C		Upper basalt	684	Calcite (late)	Vesicle	23,15	-7,52	-9,83
17-BT-032 A		Upper basalt	684	Calcite (late)	Vesicle	22,11	-8,53	-10,33
17-BT-032 C		Upper basalt	684	Calcite (late)	Vesicle	22,24	-8,41	-10,87
17-BT-081 A	Cornélio Procopio	Pyroclastic block	585	Calcite (early)	Vesicle	25,99	-4,77	-3,20
17-BT-082 A		Massive basalt	585	Calcite (late)	Fracture	24,99	-5,73	-11,66
17-BT-091 A		Upper basalt	600	Calcite (early)	Vesicle	25,28	-5,46	-5,88
17-BT-131 C	Bela vista do Paraíso	Upper basalt	432	Calcite (early)	Vesicle	26,06	-4,70	-1,90
17-BT-132 B		Upper basalt	432	Calcite (early)	Vesicle	27,31	-3,49	-3,12
17-BT-132 C		Upper basalt	432	Calcite (early)	Vesicle	26,54	-4,24	-3,14
17-BT-141 B		Upper basalt	500	Calcite (late)	Vesicle	23,45	-7,24	-19,03
17-BT-151 B		Upper basalt	505	Calcite (early)	Vesicle	22,65	-8,01	-4,74
17-BT-151 C		Upper basalt	505	Calcite (early)	Vesicle	25,04	-5,69	-8,18
17-BT-111 B	Primeiro de Maio	Upper basalt	477	Calcite (late)	Vesicle	24,09	-6,62	-14,40
17-BT-111 C		Upper basalt	477	Calcite (late)	Vesicle	24,63	-6,09	-14,19
17-BT-054 A	Bandeirantes	Upper basalt	474	Calcite (early)	Fracture	24,99	-5,74	-3,50
17-BT-054 C		Upper basalt	474	Calcite (late)	Fracture	22,76	-7,90	-9,41
17-BT-055 C		Upper basalt	474	Calcite (early)	Fracture	24,31	-6,40	-4,32
17-BT-057 C		Peperite	474	Calcite (late)	Vesicle	23,56	-7,12	-18,77

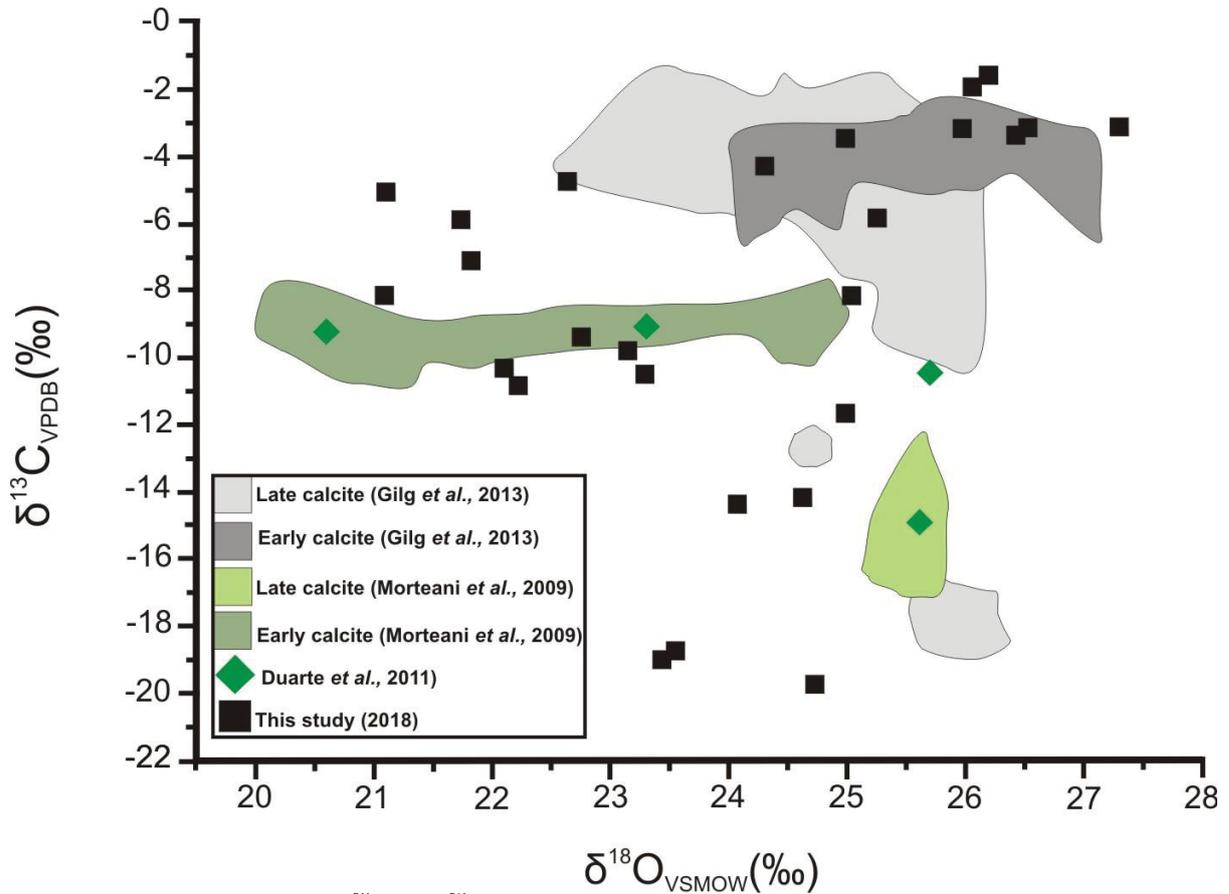


Figura 19. Razões isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ dos cristais de calcita em cavidades das rochas no noroeste da PIP (quadrados pretos). Demais dados retirados de: Morteani *et al.*, 2009 (áreas em tons de verde); Duarte *et al.*, 2011 (losangos verdes) e Gilg *et al.*, 2013 (áreas em tons de cinza).

O comportamento dos isótopos pode estar relacionado a diferentes fontes dos fluidos geradores desses minerais ou então, a processos de interação fluido-rocha levando a mudanças no sinal isotópico tanto em baixas temperaturas quanto altas (e.g. Santos e Clayton, 1995). O fluido responsável pela deposição dos minerais secundários parece ter sido pobre em CO_2 e com baixa salinidade (Juchem, 1999; Gilg *et al.*, 2003; Duarte *et al.*, 2011). Essas características são comuns em fluidos de baixa temperatura e pressão, os quais não contêm quantias consideráveis de CO_2 dissolvido (Roedder, 1984). Como os carbonatos descritos na região ocorrem como fase final de preenchimento das cavidades, a grande variação na assinatura isotópica do oxigênio (cerca de 6‰) sugere que a temperatura permaneceu relativamente constante e a composição isotópica do fluido mudou significativamente. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em cristais de calcita juvenil possuem um intervalo de variação muito grande ($24,3 \pm 3,0\text{‰}$); isso reflete mudanças progressivas nas taxas de temperatura do fluido mineralizador, ou ainda, diferentes temperaturas de cristalização dos cristais de calcita em cavidades distintas (Gilg *et al.*, 2003; Gilg *et al.*, 2014). No entanto, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ em cristais de calcita

tardia são mais concordantes ($23,5 \pm 1,4$) sugerindo que nos últimos estágios de cristalização, a temperatura variou menos.

A mudança nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos cristais de calcita, de $-4,8 \pm 3,3\text{‰}$ para $-13,5 \pm 4,0\text{‰}$, durante os estágios finais de cristalização, indica uma mudança na fonte de carbono do fluido. Nos estágios iniciais de cristalização da calcita, os valores mais pesados de $\delta^{13}\text{C}$ são compatíveis com assinaturas de carbono magmático, remobilizados da mesóstase dos basaltos, altamente reativa durante o processo de interação fluido/rocha devido à quantidade de vidro no sistema (Gilg *et al.*, 2003). Em contrapartida, o valor isotópico do carbono total dissolvido (CTD) do Aquífero Guarani, em sua porção confinada mais profunda varia entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CTD}}$ $-6,3$ a $-5,2\text{‰}$ (Kimmelman *et al.*, 1995). Portanto, se a fonte do fluido mineralizador originou-se a partir desse aquífero, é plausível que a composição isotópica de carbono das fases juvenis de calcita seja proveniente desse sistema (Morteani *et al.*, 2010). Conforme a cristalização da calcita ocorre, há o envolvimento de uma nova fonte de carbono, mais leve (com carbono orgânico oxidado) e a exaustão da fonte de carbono magmático, mais pesado. Essa contribuição de carbono mais leve no fluido que gerou os cristais de calcita tardia pode ter resultado da interação com sequências sedimentares ricas em matéria orgânica da Bacia do Paraná, sotoposta aos basaltos do Grupo Serra Geral (Gilg *et al.*, 2003; Gilg *et al.*, 2010). É importante notar que na amostra 17-BT-032, em que duas alíquotas foram analisadas (Fig. 20a), aquela mais próxima à borda da vesícula tem valores levemente mais depletados em $\delta^{13}\text{C}$ ($-10,87\text{‰}$), enquanto que no centro esse valor é de $-10,33\text{‰}$. Essa mudança não é tão expressiva quanto aquela registrada por Gilg *et al.*, 2003, obtida por meio de um perfil isotópico ao longo de um cristal de calcita (Fig. 20b). Esses dados dizem respeito à borda e ao centro dos cristais de calcita em ambos os casos e podem estar relacionados à mudança na assinatura isotópica devido à incorporação de uma nova fonte para o fluido mineralizador.

Os dados de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos no noroeste do PR, assim como aqueles descritos na literatura, associados a valores de $\delta^{34}\text{S}$ muito depletados, atingindo até $-31,5\text{‰}_{\text{V-CDT}}$. Gilg *et al.*, 2014 sugerem a ocorrência de atividade microbiana no sistema. Valores isotópicos muito baixos de ^{34}S são indicativos de processos de sulfato-redução por bactérias (*e.g.* Machel *et al.*, 1995; Ohmoto e Goldhaber, 1997). Os valores muito depletados em $\delta^{13}\text{C}$ obtidos podem estar associados a processos microbianos *in situ*, no interior das vesículas e/ou geodos dos basaltos. Registros de

atividade microbiana em basaltos são relativamente comuns (e.g. Hoffmann *et al.*, 2008; Gilg *et al.*, 2014) e portanto, a hipótese de que os valores extremamente depletados em $\delta^{13}\text{C}$ observados sejam provenientes de processos bióticos não pode ser descartada.

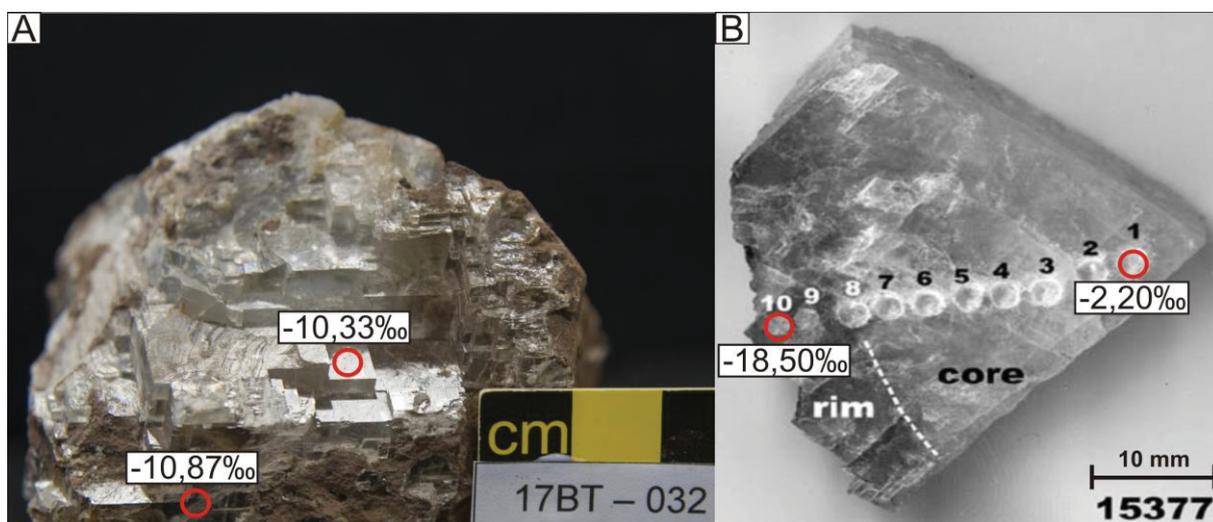


Figura 20. a) Amostra de cavidade de topo de derrame com $\delta^{13}\text{C}$ diminuindo em direção ao centro; b) variação isotópica em cristal de calcita tardio (Ametista do Sul, Brasil). Notar a queda brusca de 16‰ nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na interface entre a borda e o centro do cristal (Gilg *et al.*, 2003).

6.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista os objetivos traçados no início da pesquisa, sejam eles:

- determinação dos processos geoquímicos associados à precipitação de carbonatos, argilominerais e zeólitas, a partir da caracterização mineral, geoquímica e isotópica das fases que ocorrem nas cavidades de derrames basálticos e brechas vulcanoclásticas do noroeste do estado do PR;
- determinação dos minerais gerados em cavidades basálticas;
- caracterização geoquímica dos minerais gerados em cavidades basálticas;
- caracterização isotópica dos carbonatos em cavidades basálticas;

as conclusões obtidas são elencadas abaixo.

6.2.1 Conclusões

- As rochas estudadas no noroeste do PR são classificadas como sendo do tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) e tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP);

- Os derrames basálticos têm espessuras entre 1 e 20 m, estão intensamente vesiculados, sobretudo na porção superior, além de estarem também muito alterados, conferindo tons avermelhados às rochas;
- As rochas basálticas são derrames inflados do tipo *pahoehoe*, em que a base possui vesículas menores que 1 cm, porção intermediária maciça e topo intensamente vesiculado;
- As vesículas da base dos derrames são geralmente vazias ou possuem menor proporção de minerais secundários quando comparadas àquelas nos topos de derrame;
- As brechas formam depósitos vulcanoclásticos máficos (MVDs) intercalados aos derrames, sendo que os clastos basálticos que formam o arcabouço também são intensamente vesiculados;
- Peperitos possuem matriz siliciclástica e cimento composto por minerais secundários;
- Fraturas são totalmente preenchidas por minerais secundários (carbonato, quartzo e apofilita); ocorrem localmente nos topos de derrames e são mais frequentes na porção maciça;
- Pegmatitos básicos também ocorrem, com cavidades exclusivamente preenchidas por calcita ou então vidro vulcânico que forma uma cobertura na borda das vesículas;
- As cavidades diktitaxíticas possuem tamanhos menores que 0,1 mm até 0,4 mm de comprimento e possuem formatos e limites muito irregulares, raramente são arredondadas;
- Amígdalas são total a parcialmente preenchidas por minerais secundários e matriz, no caso das rochas vulcanoclásticas; possuem tamanhos variados entre 0,5 mm até maiores que 15,0 mm;
- Feições de coalescência e embainhamento/afunilamento (*necking*) são comuns nas amígdalas de topo de derrame;
- Os argilominerais identificados como preenchimento de vesículas e/ou fraturas são esmectita (montmorilonita, saponita e nontronita), celadonita e fases interestratificadas;
- Quando associadas, a estilbita forma-se após a heulandita, no centro das cavidades;

- Apofilita ocorre exclusivamente em Bandeirantes, como cimento dos peperitos e também em fraturas nos basaltos;
- A calcita ocorre no centro das cavidades, sendo o último mineral a se cristalizar em relação aos demais, ou então, de maneira isolada, em cavidades monominerálicas;
- CaO é controlado principalmente pela ocorrência de carbonato (calcita); quando associado ao Al₂O₃ diz respeito a ocorrência de zeólitas;
- A variação de Na₂O é controlada pela ocorrência de zeólitas alcalinas (analcima e mesolita);
- K₂O é controlado pela ocorrência de apofilita;
- Al₂O₃ é controlado principalmente pela ocorrência de zeólitas (cálcicas ou sódicas);
- SiO₂ ocorre na estrutura da maioria dos minerais secundários descritos como preenchimento de amígdalas e fraturas ou cimento dos peperitos, com exceção da calcita;
- Os argilominerais preenchem completamente as cavidades ou ocorrem como uma fina película entre o limite das cavidades e os demais minerais; possuem morfologias associadas a processos vulcânicos autigênicos como *cauliflower-like* e *honeycomb*;
- A heulandita é a espécie mais comum, seguida da estilbita e analcima;
- As zeólitas (heulandita, estilbita, laumontita, mesolita, escolecita, chabazita, clinoptilolita e analcima), ocorrem associadas entre si e aos demais minerais; controlam principalmente os teores de CaO e Na₂O no sistema hidrotermal;
- As cavidades nas rochas vulcanoclásticas possuem em seu interior matriz composta por *shards*, pisólitos de sideromelano e cristaloclastos de plagioclásio e augita; quando esse material ocorre, sempre antecede a precipitação dos minerais secundários;
- Argilominerais formados em pegmatitos são classificados como nontronita, com teores variados de Fe; nas cavidades de topo de derrame a montmorilonita é mais comum, com teores variados em Al;
- Os cristais de esmectita possuem alta variação composicional, principalmente em relação aos teores de Si, Mg e Fe;

- Argilominerais mais aluminosos são encontrados nas cavidades de topo dos derrames e indicam uma fase hidrotermal mais evoluída e de menor temperatura; argilominerais nos pegmatitos são o produto da cristalização a partir de um fluido mais primitivo, com teores maiores de Fe e Mg;
- A correlação negativa entre Fe, Mg e o Al ocorre por diferenças na temperatura de cristalização;
- A temperatura de cristalização dos argilominerais em pegmatitos foi superior àquela dos argilominerais das cavidades de topo dos derrames basálticos;
- A grande variação na assinatura isotópica do oxigênio deve-se a mudanças consideráveis na composição isotópica do fluido durante os processos de cristalização da calcita;
- A mudança nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos cristais de calcita, de $-4,8\text{‰}$ para $-13,5\text{‰}$, indica uma mudança na fonte de carbono do fluido;
- O fluido gerador possuía uma assinatura alcalina da série Ca-Na (Utada, 1980), com alta razão cátion/hidrogênio e temperaturas baixas a intermediárias;
- A paragênese mineral descrita foi formada em temperaturas entre 50 e 200°C na série Ca-Mg, transição entre as zonas da esmectita e esmectita/clorita-esmectita (Inoue, 1995);
- Queda gradativa na temperatura e evolução do fluido foram responsáveis pela mudança sistemática de paragênese nas cavidades;
- A distribuição espacial das fases minerais encontradas é aleatória, impedindo a determinação de zonas de ocorrência para esses minerais;
- Os parâmetros de controle para precipitação nesse sistema foram principalmente a temperatura (paragênese formada em temperaturas baixas a intermediárias) e a composição química do fluido (com alta alcalinidade e baixa atividade de H^+).

6.3 REFERÊNCIAS

- ALBERTI, A.; PONGILUPPI, D.; VEZZALINI, G. The crystal chemistry of natrolite, mesolite and scolecite. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatsh**, p.231-248, 1982;
- ARIOLI, E.E.; LICHT, O.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G.; BONNET, K.L.; DOS SANTOS, E.M. Faciologia vulcânica da Formação Serra Geral na região de Guarapuava, Paraná. In: IV SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 2008, Foz do Iguaçu. **Anais do IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados**, São Paulo: SBG, 2008;
- ARMBRUSTER, T.; KOHLER, T. Re - and dehydration of laumontite: a single crystal X-ray study at 100K. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatsh**, p. 385-397, 1992;
- BAILEY, S.W. Nomenclature for regular interstratification. **American Mineralogist**, v.67, p.394-398, 1982;
- BAILEY, S.W. Structure of layer silicates. In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. 1980. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980;
- BALDAR, N.A.; WHITTIG, L.D. Occurrence and synthesis of soil zeolites. **Proceedings soil science society of America**, v.32, p.235-238, 1968;
- BANFIELD, J.F.; BAILEY, S.W. Formation of regularly interstratified serpentine-chlorite minerals by inversion in long-period serpentine polytypes. **American Mineralogist**, v.81, p.79-91, 1996;
- BARNES, D.A.; BOLES, J.R.; HICKEY, J. Zeolite occurrences in Triassic-Jurassic sedimentary rocks, Baja California, Mexico. In: OLSON, D.; BISIO, A. **Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference**, Reno: Butterworths, p.905-913, 1984;
- BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 2° Ed. Netherlands: Developments in Clay Science, 2006;
- BETZ, V. Zeolites from Iceland and the Faeroes. **Mineralogical Record Magazine**, v.12, p.5-26, 1981;
- BIRCH, W.D. Zeolites of Victoria. **The Mineralogical Society of Victoria (Australia)**, Special Publications n.2, 1989;
- BRANNEY, M.J.; KOKELAAR, P. Pyroclastics density currents and the sedimentation of ignimbrites. London: **The Geological Society of London, Memoirs 27**, 2002;
- BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. 2006. **Handbook of Clay Science**. 2° Ed. Netherlands: Developments in Clay Science, 2006;
- BUATIER, M.; PEACOR, D.; O'NEIL, J. Smectite-Illite transition in Barbados accretionary wedge sediments: TEM and AEM evidence for dissolution/crystallization at low temperature. **Clays and Clay Minerals**, v.40, p. 65-80, 1992;
- CALLEN, R.A. Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age, and distribution. In: SINGER, A.; GALAN, E. **Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses**. Developments in Sedimentology, v.37, p.1-38, 1984;

- CARTER, J.F.; BARWICK, V.J. **Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry**. 1° Ed. FIRMS, 2011;
- ÇELİK, M.; KARAKAYA, N.; TEMEL, A. Clay minerals in hydrothermally altered volcanic rocks, eastern Pontides, Turkey. **Clays and Clay Minerals**, v.47(6), p.708-717, 1997;
- COFFIN, M.F.; ELDHOLM, O. Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 68, p. 17-30, 1992;
- COOMBS, D.S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the 95 Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **The Canadian Mineralogist**, v.35, p.1571-1606, 1997;
- COOMBS, D.S.; WHETTEN, J.T. Composition of analcime from sedimentary and metamorphic rocks. **Geological Society of America Bulletin**, v.78, p.269-282, 1967;
- CRAIG, D.C.; LOUGHNAN, F.C. Chemical and mineralogical transformations accompanying the weathering of basic volcanic rocks from New South Wales. **Australian Journal of Soil Research**, v. 2, p.218-234, 1964;
- DEER, A.; HOWIE, R.; WISE, W.S.; ZUSSMAN, J. **Rock Forming Minerals**. London: The Geological Society, 2004;
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução**. Lisboa: Longman Group Ltd, 2000;
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to rock-forming minerals**. London: Longman Group Ltd, 1975;
- DI RENZO, F.; GABELICA, Z. Barrerite and other zeolites from Kuiu and Kupreanof islands, Alaska. **The Canadian Mineralogist**, v.35, p.691-698, 1997;
- DONG, H. Clay-Microbe interactions and implications for environmental mitigation. **Elements**, v.8, p.113-18, 2012;
- DUARTE, L.C.; HARTMANN, L.A.; RONCHI, L.H.; BERNER, Z.; THEYE, T.; MASSONNE, H.J. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. **Mineralium Deposita**, v.46, p.239–255, 2011;
- DUTRA, C.R. **Caracterização morfológica e petrográfica do derrame Salto Segredo-Província Magmática do Paraná-PR**. 171f. Dissertação (Mestrado em Geologia exploratória), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009;
- EGGLETON, R.A.; FOUDOULIS, C.; VARKEVISSER, D. Weathering of basalt: changes in rock chemistry and mineralogy. **Clays and Clay Minerals**, v. 35(3), p.161-169, 1987;
- FARJALLAT, J.E.S.; SUGUIO, K. Observações sobre a zeolitização em basalto e arenito, Nioaque, Mato Grosso. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, v.15(3), p.51-58, 1966;

- FAURE, G. **Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students**. 2° Ed. New Jersey: Prentice Hall Inc., 1991;
- FAURE, G. **Principles of isotope geology**. 1° Ed. Santa Barbara: Smith and Wylie intermediate geology series – John Wiley & Sons, 1977;
- FERREIRA, C.H.N. **Geologia do derrame Salto do Lontra e gênese dos pegmatitos básicos associados, Província Magmática do Paraná, sudoeste do estado do Paraná**. 102f. Dissertação (Mestrado em Geologia exploratória), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011;
- FRANCO, R.R. Zeólitas dos basaltos do Brasil meridional (gênese e paragênese). **Boletim da Universidade de São Paulo – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras**, São Paulo, n 150, 1952;
- GALAN, E.; POZO, M. Palygorskite and Sepiolite Deposits in Continental Environments. Description, Genetic Patterns and Sedimentary Settings. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. 2006. **Handbook of Clay Science**. 2° Ed. Netherlands: Developments in Clay Science, 2006;
- GELVES, J.F.; SIERRA GALLEGO, G.; MARQUEZ, M.A. Mineralogical characterization of zeolites present on basaltic rocks from Combia geological formation, La Pintada (Colombia). **Microporous and Mesoporous Materials**, v.235, p.9-19, 2016;
- GILG, H.A.; MORTEANI, G.; KOSTITSYN, Y.; PREINFALK, C.; GATTER, I.; STRIEDER, A.J. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. **Mineralium Deposita**, v.38, p.1009–1025, 2003;
- GILG, H.A.; KRÜGER, Y.; TAUBALD, H.; VAN DEN KERKHOF, A.M.; FRENZ, M.; MORTEANI, G. Mineralisation of amethyst-bearing geodes in Ametista do Sul (Brazil) from low-temperature sedimentary brines: evidence from monophasic liquid inclusions and stable isotopes. **Mineralium Deposita**, v.49, p.861–877, 2014;
- GILL, R. **Igneous rocks and processes - a practical guide**. Malaysia: Wiley-Blackwell, 2010;
- GOMES, C.B. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia**. São Paulo: E. Blucher, Pró-minério, 1988;
- GOMES, M.E.B. **Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná-região de Frederico Westphalen (RS)-Brasil**. 271f. Tese (Doutorado em Geologia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996;
- GOTTARDI, G.; GALLI, E. **Natural Zeolites**. 1° Ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1985;
- GRIMM, R.E. **Clay mineralogy**. 1° Ed. New York: McGraw-Hill, 1953;
- GRIMM, R.E. **Clay mineralogy**. 2° Ed. New York: McGraw-Hill, 1968;
- GUGGENHEIN, S.; MARTIN, R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, v.43 p.255-256, 1995;
- GÜVEN, N. Smectites. In: Bailey, S.W. **Hydrous phyllosilicates**. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, v.19, p. 497-560, 1998;

HARTMANN, L.A.; DUARTE, C.L.; MASSONNE, H.J.; MICHELIN, C.; ROSENSTEGEL, L.M.; BERGMANN, M.; THEYE, T.; PERTILLE, J.; ARENA, K.R.; DUARTE, S.K.; PINTO, M.V.; BARBOZA, E.G.; ROSA, M.L.C.C.; WILDNER, W. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. **International Geology Review**, v. 54 (1), p. 1-14, 2012;

HOEFS, J. **Stable Isotope Geochemistry**. 6° Ed. Gottingen: Springer, 2009;

HOFMANN, B.A.; FARMER, J.D.; VON BLANKENBURG, F.; FALLICK, A.E. Subsurface filamentous fabrics: an evaluation of origins based on morphological and geochemical criteria, with implications for exopaleontology. **Astrobiology**, v.8, p.87–117, 2008;

ILDEFONSE, P. **Analyse pétrographique des altérations prémétéoriques et météoriques de deux roches basaltiques (basaltes de Belbex, Cantal et Hawaite de M'Bouda, Cameroun)**. 142f. Tese (Doutorado em Geologia), Université de Paris VII, Paris, França, 1987;

INNOCENT, C.; MICHARD, A.; MALENGREAU, N.; LOUBET, N.; NOACK, Y.; BENEDETTI, M.F.; HAMELIN, B. Strontium isotopic evidence for ion ex-change buffering in tropical laterites from the Parana. **Chemical Geology**, v.136, p.219-232, 1996;

INNOCENT, C.; PARRON, C.; HAMELIN, B. Rb/Sr chronology and crystal chemistry of celadonites from the Paraná continental tholeiites, Brazil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.61, p. 3753-3761,1997;

INOUE, A. Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. In: VELDE, B. **Origin and Mineralogy of Clays**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. p.268-329;

JEANS, C.V.; MERRIMAN, J.R.; MITCHELL, J.G.; BLAND, D.J. Volcanic clays in the Cretaceous of Southern England and Northern Ireland. **Clays and clay minerals**,v.17, p.105-156, 1982;

JUCHEM, P.L. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul, RS**. 239f. Tese (Doutorado em Geologia). Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999;

KANAKIYA, S.; LUDMILA, A.; ESTEBAN, L.; ROWE, M.C.; SHANE, P. Dissolution and secondary mineral precipitation in basalts due to reactions with carbonic acid. **Journal of Geophysics Research Solid Earth**, v.122 (6), p.4312-4327, 2017;

KEITH, T.E.C.; STAPLES, L.W. Zeolites in Eocene basaltic pillow lavas of the Siletz River volcanics, Central Coast Range, Oregon. **Clays and Clay Minerals**, v.33, p. 135-144, 1985;

KILE, D.E.; MODRESKI, P.J. Zeolites and related minerals from the Table Mountain lava flows near Golden Colorado. **Mineralogical Record Magazine**, v.19, p.153-184, 1988;

KIMMELMANN, A.A.; FORSTER, M.; COELHO, R. Environmental isotope and hydrogeochemical investigation of Bauru and Botucatu aquifers, Paraná Basin, Brazil, in: **Isotope Hydrology Investigations in Latin America, IAEA, Vienna, IAEA-TECDOC-835**, p.57– 74, 1995;

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23° Ed. Porto Alegre: Boorkman, 2012;

- KOYAMA, K.; TAKÉUCHI, Y. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. **Zeitschrift für Kristallographie**, v.145, p.216-239, 1977;
- KRISTMANNSDÓTTIR, H.; TÓMASSON, J. Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In: SAND, L.B.; MUMPTON, L.A. **Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use**. Oxford: Pergamon Press, p.277-284, 1978;
- LEVEILLE, R.J.; LONGSTAFFE, F.J.; FYFE, W.S. Kerolite in carbonate-rich speleothems and microbial deposits from basaltic caves, Kauai, Hawaii. **Clays and clay minerals**, v.50, p.514-524, 2002;
- LICHT, O.A.; ARIOLI, E.E. Hidrovulcanismo, um modelo eruptivo para a Formação Serra Geral. In: V SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 2011, Goiás, Brasil. **Anais do V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados**, Goiás: SBG, 2011a;
- LICHT, O.A.; ARIOLI, E.E. Evidências de eventos explosivos – Hidrovulcanismo na Formação Serra Geral, estado do Paraná, Brasil. In: V SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 2011, Goiás, Brasil. **Anais do V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados**, Goiás: SBG, 2011b;
- LICHT, O.A.B. A revised chemo-chrono-stratigraphic 4-D model for the extrusive rocks of the Paraná Igneous Province. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 32-54, 2018;
- LICHT, O.A.B. **Estudo de produtos hidrovulcânicos no sudoeste do Paraná**. Curitiba: Serviço Geológico do Paraná-MINEROPAR, 2012;
- LIMA, E.F.; WAICHEL, B.L.; ROSSETTI, L.M.M.; VIANA, A.R.; SCHERER, C.M.; BUENO, G.V.; DUTRA, G. Morphological patterns of the *pahoehoe* and *a'a'* flows of the Serra Geral Formation in the Torres Syncline (Rio Grande do Sul state, Brazil). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 42(4), p. 744-753, 2012;
- LOPES, K. **Caracterização morfológica, petrográfica e química dos derrames da Província Magmática do Paraná com ênfase para as rochas aflorantes no município de Guarapuava-PR**. 101f. Dissertação (Mestrado em Geologia exploratória), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008;
- MACHADO, M.C. **Metodologias isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em estudos geológicos e arqueológicos**. 265f. Tese (Doutorado em Geologia), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003;
- MACHEL, H.G.; KROUSE, H.R.; SASSEN, R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. **Applied Geochemistry**, v.10, p.373–389, 1995;
- MARQUES, S.L.; ERNESTO, M. **O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná**. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO-NEVES, B.B. (Ed.). *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Editora Beca, 2004.p. 245-263;
- MAS, A.; GUISSÉAU, D.; PATRIER, M.P.; BEAUFORT, D.; GENTER, A.; SANJUAN, B.; GIRARD, J.P. Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v.158, p.380–400, 2006;
- MASON, B.; GREENBERG, S. Zeolites and associated minerals from southern Brazil. **Arkiv Mineralogi och Geologi**, v.1, p. 519-526, 1953;

- MASON, B.; SAND, L.B. Clinoptilolite from Patagonia; the relationship between clinoptilolite and heulandite. **American Mineralogist**, v.45,p.341-350, 1960;
- MEIJA, J.; COPLEN, T.B.; BERGLUND, M.; BRAND, W.A.; BIÈVRE, P.; GRÖNING, M.; HOLDEN, N.E.; IRRGEHER, J.; LOSS, R.D.; WALCZK, T.; PROHASKA, T. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.88(3), p.293-306, 2016;
- MOORE, D.M.; REYNOLDS JUNIOR, R.C. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2° Ed. New York: Oxford University Press, 1997;
- MORTEANI, G.; KOSTITSYN, Y.; PREINFALK, C.; GILG, H.A. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. **International Journal of Earth Sciences**, v.99, p. 927–947, 2010;
- MUCCIO, Z.; JACKSON, P. **Isotope ratio mass spectrometry**. Analyst, v.134, p.213-222, 2009;
- MUMPTON, F.A. Clinoptilolite redefined. **American Mineralogist**, v.45,p.351-369, 1960;
- MURATA, K.J.; MILTON, L.L.F.; ROISENBERG, A. Distribution of zeolites in lavas of southeastern Parana Basin, state of Rio Grande Do Sul, Brazil. **The Journal of Geology**, v.95 (4), p. 455-67, 1987;
- NIETO, F.; ORTEGA-HUERTAS, M.N.; PEACOR, D.R.; AROSTEGUI, J. Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. **Clays and clay Minerals**, v.44, p. 304-323, 1996;
- OHMOTO, H.; GOLDBERGER, M.B. Sulfur and carbon isotopes. In: BARNES, H.L. 1997. **Geochemistry of hydrothermal ore deposits**. 3° Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997;
- PASSAGLIA, E.; GALLI, E.; LEONI, L.; ROSSI, G. The crystal chemistry of stilbites and stellerites. **Bulletin de Minéralogie**, v.101, p.368-375, 1978;
- PASSAGLIA, E.; VEZZALINI, G.; CARNEVALI, R. Diagenetic chabazites and phillipsites in Italy: crystal chemistry and genesis. **European Journal of Mineralogy**, v.2, p.827-839, 1990;
- PATRIER, P.; BEAUFORTB, D.; MASA, A.; TRAINAUC, H. Superficial clay assemblage associated with the hydrothermal activity of Bouillante (Guadeloupe, French West Indies). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v.126, p.143-156, 2003;
- PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J. The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic e geophysical aspects. São Paulo: **Instituto Astronômico e Geofísico/USP**, 1988;
- POPPE, L.J.; PASKEVICH, V.F.; HATHAWAY, J.C.; BLACKWOOD, D.S. **A laboratory manual for X-ray powder diffraction**. U.S. Geological Survey Open-File Report 01-041 88. In: <http://pubs.usgs.gov/openfile/of01-041/index.htm> (1 of 2), 2001;
- ROEDDER, E. **Fluid Inclusions**. Reviews in Mineralogy, v.12, Mineralogical Society of America, 1984;

- ROBERT, C.; GOFFÉ, B. Zeolitization of basalts in subaqueous freshwater settings: field observations and experimental study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.57, p.3597-3612, 1993;
- ROGERS, J.R.; BENNETT, F.C. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. **Chemical Geology**, v.203, p. 91–108, 2004;
- ROSS, C.S.; SHANNON, E.V. Mordenite and associated minerals from near Challis, Custer County, Idaho. **Proceedings U.S. Natural Museum**, v.64(19), p.1-19, 1924;
- ROSS, M.; FLOHR, M.J.K.; ROSS, D.R. Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group. **American Mineralogist**, v.77 p.685-703, 1992;
- ROSSETTI, M.L.; LIMA, E.F.; WAICHEL, B.L.; SCHERER, C.M.; BARRETO, C.J. Stratigraphical framework of basaltic lavas in Torres Syncline main valley, southern Paraná-Etendeka Volcanic Province. **Journal of American Earth Sciences**, v. 56, p. 409-421, 2014;
- SÁNCHEZ-NAVAZ, A.; MARTÍN-ALGARRA, A.; NIETO, F. Bacterially-mediated authigenesis of clays in phosphate stromatolites. **Sedimentology**, v.45, p. 519-533, 1998;
- SANTOS R.V.; CLAYTON R.N. Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: a study of Brazilian alkaline complexes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.59, p.1339–1352, 1995;
- SCHENATO, F.; FORMOSO, M.L.L.; DUDOIGNON. P.; MEUNIER, A.; PROUST, D.; MAS, A. Alteration processes of a thick basaltic lava flow of the Paraná Basin (Brazil): Petrographic and mineralogical studies. **Journal of South America Earth Sciences**, v.16 (5), p. 423–444, 2003;
- SELF, S.; KESZTHELYI, L.; THORDARSON, T. The Importance of Pahoehoe. **Annual Review of Earth and Planetary Science**, v. 26, p. 81-110, 1998;
- SILVEIRA, D.F.S.; LICHT, O.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G.; ARIOLI, E.E.; CHINELATTO, A.L. Caracterização petrográfica de hidrotufo vitroclástico da região de Pato Branco, Paraná. In: V SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 2011, Goiás, Brasil. **Anais do V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados**, Goiás: SBG, 2011a;
- SINGER, A. Palygorskite and sepiolite group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2° Ed. Madison: Soil Science Society of America, 1985, p.829-872;
- SOARES, J.S.; VASCONCELLOS, E.M.G.; PINTO-COELHO, C.V.; LICHT, O.A.B. Caracterização meso-microscópica e geoquímica dos pegmatitos básicos e basaltos encaixantes dos municípios de Barracão e Capanema, no sudoeste do Paraná. In: IX SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2015, Florianópolis. **Boletim de Resumos do IX Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia**, 2015, v. 1, p. 93-93;
- SUKHESWALA, R.N.; AVASIA R.K.; GANGOPADHYAY M. Zeolites and associated secondary minerals in the Deccan traps of western India. **Mineralogical Magazine**, v.39, p. 658-671, 1974;
- SVISERO, D.P. Zeolites from Brazil quarry, city of Campinas. **Gemologia (Brasil)**, v. 20 (40), p.13-19, 1974;

- TOSCA, N.J.; WRIGHT, V.P. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil. London: **The Geological Society of London, Special Publications**, 435, 2015;
- TRIANA, J.M.; HERRERA, J.F.; RÍOS, C.A.; CASTELLANOS, O.M.; HENAO, J.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Natural zeolites filling amygdales and veins in basalts from the British Tertiary Igneous Province on the Isle of Skye, Scotland. **Earth Sciences. Research Journal**, v.16(1), p.41-53, 2012;
- TSCHERNICH, R.W. Zeolites from Skookumchuck Dam, Washington. **The Mineralogical Record**, v.3, p.30-34, 1972;
- TSCHERNICH, R.W. **Zeolites of the World**. Phoenix, Arizona: Geoscience Press, 1992;
- UTADA, M. Hydrothermal alteration related to igneous acidity in Cretaceous and Neogene formations of Japan. **Mining Geology Japan Special Issue**, v.8, p. 67-83, 1980;
- VALORE, L.A. **Caracterização petrográfica de camadas interderrames e depósitos vulcanoclásticos máficos da Província Magmática do Paraná, norte do Paraná**. 113f.Trabalho de graduação (Bacharelado em Geologia), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017;
- WAICHEL, B.L.; LIMA, E.F.; SOMMER, C.A. Tipos de derrame e reconhecimento de estruturas nos basaltos da Formação Serra Geral-Terminologia e aspectos de campo. **Pesquisa em Geociências**, v. 33(2), p. 123-133, 2006;
- WAICHEL, B.L.; LIMA, E.F.; SOMMER, C.A.; LUBACHESKY, R. Peperite formed by lava flows over sediments: an example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 159, p. 343-354, 2007;
- WALKER, G.P.L. Zeolite zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of eastern Iceland. **Journal of Geology**, v.68, p. 515-528, 1960;
- WEISENBERGER, T. **Zeolite in fissures of crystalline basement rocks**. 178f. Thesis (PhD in Geology), University of Freiburg, Germany, 2009;
- WHITE, J.D.L.; HOUGHTON, B.F. Primary volcanoclastic rocks. **Geology**, v. 34, p. 677-680, 2006;
- WOHLETZ, K.; HEIKEN, G. **Volcanology and geothermal energy**. Berkeley: University of California Press, 1992;
- WRIGHT, V.P. Lacustrine carbonates in rift settings: the interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition. London: **The Geological Society of London, Special Publications 370**, 2012;
- WRIGHT, V.P.; BARNETT, A. An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. In: BOSENCE, D.W.J.; GIBBONS, K.A.; LE HERON, D.P.; MORGAN, W.A.; PRITCHARD, T.; VINING, B.A. **Microbial carbonates in space and time: implications for global exploration and production**. London: The Geological Society of London, Special Publications, 418, p.209-219, 2015.