

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Caracterização mineralógica do basalto zeolítico de Araraquara

ALEXANDRE PIMONT PENHA

Orientador: Fábio Ramos Dias de Andrade

Coorientadora: Alexandra Suhogusoff

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP. Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a) via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP
Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação: Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Penha, Alexandre Pimont
Caracterização mineralógica do basalto zeolítico de Araraquara /
Alexandre Pimont Penha – São Paulo, 2020.
41 p.: il. + anexos

Trabalho de formatura: IGc/USP
Orient.: Andrade, Fábio Ramos Dias
Co-orient: Suhogusoff, Alexandra

1. Zeólita 2. Adsorção 3. Nitrato 4. Grupo Serra Geral 5.
Mineralogia I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Caracterização mineralógica do basalto zeolítico de Araraquara

ALEXANDRE PIMONT PENHA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Coorientadora: Prof. Dra. Alexandra Suhogusoff

Monografia de Trabalho de Formatura

TF 2020/01

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Reginaldo Bertolo

Dra. Christine Laure Marie Bourotte

São Paulo
2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Fábio Ramos Dias de Andrade e Alexandra Suhogusoff por toda a atenção e participação na realização deste trabalho.

Ao Professor Reginaldo Bertolo pela disponibilidade em ensinar e por todo o aprendizado ao longo deste ano.

Ao Vinícius por me orientar no preparo das amostras no laboratório e ser tão receptivo.

Aos meus colegas de turma, em especial Karacu, Panaca, Taty, Mika, Caipi, Frigido, Gourmet, Durval, Cuvest e Escrota pelo companheirismo durante todos esses anos de curso.

E em especial aos meus quatro “pais”: minha mãe, meu pai, Tia Cida e Roberto por todo o amor e carinho de sempre.

A todos acima citados, meu muito obrigado por contribuir com a minha formação como geólogo.

RESUMO

No presente estudo, foram caracterizadas amostras de zeólitas provenientes de vesículas do basalto de Araraquara. A caracterização foi feita com base no tratamento de dados de química mineral não processados, obtidos pelo orientador em microsonda eletrônica (análises quantitativas WDS, imagens de elétrons retroespalhados) nas principais zeólitas e filossilicatos de cavidades do basalto. Foram coletados e interpretados dados de difração de raio X de minerais secundários presentes em cavidades, de concentrado de zeólita natural (basalto zeolítico) e de amostra de zeólita cubana. As amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana foram tratadas com o surfactante HDTMA-Br, tendo sido coletados dados difratométricos antes e depois do tratamento. A zeólita cubana é comercialmente utilizada e foi incluída neste estudo para fins de comparação nos ensaios de adsorção. O HDTMA-Br é um surfactante utilizado para modificar as cargas de superfície das zeólitas de negativa para positiva, possibilitando a adsorção de ânions. O concentrado zeolítico de Araraquara apresentou alta porcentagem de zeólitas em peso, sendo 23,8% de heulandita, 13,3% de natrolita e 24,5% de mesolita, minerais com potencial para adsorção de nitrato em áreas contaminadas. As zeólitas do basalto zeolítico apresentam razão catiônica Si/Al em faixa de valores entre 1,5 e 4, favorável para trocas catiônicas e adsorção. A sequência de cristalização de minerais secundários, interpretada a partir de relações texturais, é: saponita–heulandita–mordenita–mesolita–natrolita–calcedônia–apofilita–calcita. A sequência não está presente de modo completo em todas as cavidades, indicando heterogeneidade na percolação de fluidos hidrotermais pelas cavidades do basalto vesicular. A caracterização mineral representa um desenvolvimento visando a aplicação ambiental do basalto vesicular com zeólitas, que é atualmente descartado como rejeito na mineração de basalto para produção de agregados para a construção civil.

Palavras-chave: zeólita, adsorção, nitrato, Grupo Serra Geral, mineralogia.

ABSTRACT

The present study presents a mineralogical analysis of secondary minerals from vesicles in basalt samples from a quarry in Araraquara, São Paulo. The analysis comprised treatment and interpretation of previously obtained raw data of mineral chemistry of zeolites and phyllosilicates (electron microprobe quantitative analysis WDS, backscattered electron images). X-ray diffraction data were collected from secondary minerals collected in cavities, from natural zeolite concentrate (zeolitic basalt) and from a sample of zeolite from Cuba. The samples of zeolitic basalt and Cuban zeolite were treated with the surfactant HDTMA-Br, and diffractometric data were collected before and after treatment. The Cuban zeolite is commercially used and was included in this study for comparison purposes in adsorption tests. HDTMA-Br is a surfactant used to modify the surface charge of zeolites from negative to positive, allowing anion adsorption. The zeolite-concentrate from Araraquara contains 61.6 wt% of zeolites (23.8% heulandite, 13.3% natrolite, 24.5% mesolite), which are minerals with potential for nitrate adsorption. The zeolites from Araraquara have Si/Al cationic ratio in the range of 1.5 to 4, which is favorable for cationic exchange and adsorption. The sequence of crystallization of secondary minerals, interpreted based on textural relationships, is: saponite – heulandite – mordenite – mesolite – natrolite – chalcedony – apophyllite – calcite. The sequence is not fully present in all cavities, indicating heterogeneity in the percolation of hydrothermal fluids through the vesicular basalt cavities. The mineral characterization is useful to the environmental application of the zeolite-bearing vesicular basalt, which is currently discarded as waste in the basalt mining for production of aggregates for civil construction.

Keywords: zeolite, adsorption, nitrate, Serra Geral Group, mineralog

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| AGRADECIMENTOS | I |
| RESUMO | II |
| ABSTRACT | III |
| SUMÁRIO | IV |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 2 |
| 3 JUSTIFICATIVA | 2 |
| 4 FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 4.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Nitrato | 3 |
| 4.1.1 Fontes de nitrato | 4 |
| 4.1.2 Métodos de remediação de nitrato em águas subterrâneas | 6 |
| 4.2 Zeólitas | 8 |
| 4.2.1 Proveniência das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana | 8 |
| 4.2.1.1 <i>Cristalização de Zeólitas nas Vesículas do Basalto</i> | 8 |
| 4.2.2 Zeólitas naturais | 9 |
| 4.2.2.1 <i>Aplicações</i> | 10 |
| 4.2.3 Zeólitas modificadas por surfactantes (ZMS) | 11 |
| 4.2.3.1 <i>Adsorção do Surfactante na Superfície das Zeólitas</i> | 12 |
| 4.2.3.2 <i>Mecanismos de Retenção de Ânions na Superfície da Zeólita</i> | 15 |
| 4.2.3.3 <i>Adsorção de Nitrato em Zeólitas Modificadas por Surfactantes (ZMS)</i> | 16 |
| 4.2.3.4 <i>Verificação da Retenção do Surfactante na Superfície da Zeólita</i> | 17 |
| 4.2.3.5 <i>Aplicações</i> | 18 |
| 4.2.3.5.1 <i>Aplicação no tratamento de efluentes</i> | 18 |
| 4.2.3.5.2 <i>Aplicação em barreira permeável reativa (PRB)</i> | 19 |
| 4.2.3.5.3 <i>Desafios da utilização de ZMS como sorventes de contaminantes em recursos hídricos</i> | 19 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 20 |
| 5.1 Métodos de Caracterização da zeólita | 20 |
| 5.1.1. Preparação das amostras | 20 |
| 5.1.2. Caracterização mineralógica em microscópio petrográfico | 20 |
| 5.1.3. Tratamento e análise das amostras | 21 |

| | |
|---|----|
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 24 |
| 6.1. Caracterização mineralógica das amostras coletadas | 24 |
| 6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Química Mineral | 27 |
| 6.2.1. Descrição de texturas minerais a partir das imagens MEV | 27 |
| 6.2.2. Tratamento e Interpretação de dados de química mineral | 30 |
| 6.2.3. Sequência de cristalização | 33 |
| 6.3 Difração de Raio-X (DRX) | 34 |
| 7. CONCLUSÕES | 35 |
| 8 REFERÊNCIAS | 37 |
| Anexo 1 – Dados integrados de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio-x | |

1 INTRODUÇÃO

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância) publicaram em 2015 uma estimativa do acesso de água na população mundial. Segundo OMS (2015), 633 milhões de pessoas no mundo continuam sem acesso a uma fonte de água potável.

A crescente contaminação de recursos hídricos por fertilizantes químicos, o descarte de esgoto inadequado por lixo doméstico, e o despejo de efluentes industriais contribuem para a adição de oxinions como nitrato no ciclo hidrológico, inviabilizando fontes de água potável. Em concentrações superiores a 10 mg/L o nitrato-N se ingerido pode causar doenças como metahemoglobinemia e alguns tipos de câncer (Galaviz-Villa *et al.* 2010).

Segundo Suhogusoff *et al.* (2019), a introdução de tecnologias acessíveis e eficientes é essencial para a atenuação dos danos gerados pela contaminação de nitrato em águas subterrâneas e assim proteger os recursos hídricos e garantir a manutenção da saúde pública (Suhogusoff *et al.*, 2019). A zeólita é uma opção na utilização na remediação ambiental de nitrato (Guan *et al.* 2010) e suas maiores vantagens são o baixo custo e a sua grande disponibilidade em diversas regiões do mundo (Misaelides, 2011).

Zeólitas são tectossilicatos hidratados conhecidas por sua capacidade de adsorção e separação de íons e moléculas. Devido à sua alta Capacidade de Troca Catiônica (CTC), esses minerais têm sido amplamente utilizados como adsorventes de metais pesados em sua estrutura. Esses canais são ocupados por moléculas de água e cátions trocáveis.

A adsorção de ânions contaminantes nas superfícies de zeólitas naturais é inviável devido à carga superficial negativa desses minerais. Entretanto, o tratamento químico de zeólitas por surfactantes catiônicos, em especial o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br), tem sido reportado por ser eficiente na adsorção de nitrato devido à modificação de cargas superficiais do mineral.

O presente trabalho visa caracterizar as zeólitas provenientes de basaltos amigdaloidais zeolíticos da mina Cristiane (SANEM ENGENHARIA), Araraquara/SP, quando naturais e quando tratadas com HDTMA-Br, aqui denominadas organozeólitas. A caracterização será feita nos dois grupos de amostras supracitados por meio de dados de Difração de Raio-X (DRX) obtidos

neste trabalho. Para completar a caracterização também foram incorporados dados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Química Mineral em amostras da zeólita natural obtidas pelo orientador.

2 OBJETIVOS

No presente projeto foi realizado o tratamento e a interpretação de dados de DRX em zeólita natural e organozeólita tratada com HDTMA-Br, assim como a interpretação de dados de química mineral obtidos por microsonda eletrônica nos minerais heulandita, mordenita, natrolita, mesolita, apofilita, saponita, calcedônia e calcita, de cavidades de basalto de Araraquara, SP.

Este trabalho se apresenta como uma alternativa à proposta inicial desse Trabalho de Formatura, que originariamente seria a avaliação da viabilidade de adsorção de nitrato nos concentrados de zeólita tratada quimicamente com o surfactante HDTMA-Br (organozeólita), pelo método de ensaios de batelada (*batch-tests*). Pretendia-se avaliar se, mesmo com sua diversidade mineralógica, o tratamento das zeólitas naturais com o HDTMA-Br tornaria o basalto zeolítico de Araraquara/SP um material adsorvente de águas contaminadas por nitrato.

Apesar de não terem sido realizados os ensaios de adsorção previstos no projeto original, é possível avaliar de modo qualitativo a capacidade do basalto zeolítico considerando as proporções das zeólitas presentes no concentrado e conhecendo-se o desempenho de suas espécies na adsorção de nitratos, quando modificadas por HDTMA-Br. O tratamento de dados inéditos do orientador de química mineral e textura de zeólitas também será utilizado para compor a discussão.

3 JUSTIFICATIVA

O trabalho justifica-se pelo tratamento de dados inéditos, pela compilação bibliográfica e discussão das possíveis aplicações de zeólitas. A caracterização mineralógica das zeólitas de Araraquara com enfoque em adsorção de nitrato se justifica pelo desenvolvimento de tecnologias para remoção deste composto químico, considerado o poluente de maior frequência nas águas subterrâneas e que representa um desafio para a saúde pública (Bezerra *et al.*, 2017).

O estudo também visa caracterizar o basalto amigdaloidal zeolítico proveniente de Araraquara, com o intuito de aproveitá-lo. Atualmente esse material

é rejeito da mineração de basaltos para agregados, e devido à sua baixa resistência mecânica é considerado um passivo ambiental, não sendo aproveitado na construção civil.

4 FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

A fundamentação bibliográfica a seguir apresenta as propriedades fundamentais das zeólitas naturais e modificadas, e suas aplicações. Além disso, discute formas de prevenção e remediação na poluição de nitrato em recursos hídricos.

4.1 Contaminação de Recursos Hídricos por Nitrato

A Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde, dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, e limita a concentração do nitrato (como N) em 10 mg/L na água subterrânea. O consumo de água acima dessa concentração limite pode causar metahemoglobinemia e câncer (Galaviz-Villa *et al.* 2010). A metahemoglobinemia é causada pela incapacidade da hemoglobina de se ligar com o oxigênio, gerando entrega inadequada de oxigênio aos tecidos.

As formas de nitrogênio presentes nas águas subterrâneas são as seguintes: nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio molecular (N_2). Nitrito (NO_2^-) e óxido de nitrogênio (NO_x), por sua vez, são formas intermediárias no processo de oxidação e pouco estáveis, implicando em baixas concentrações na água. A forma amônia (NH_3) é altamente volátil, podendo estar dissolvida na água somente em ambiente alcalino ($\text{pH} > 9$).

Segundo Brookins (1988), o nitrato (NO_3^-), membro final do processo de nitrificação e espécie mais oxidada, está próximo ao limite superior de estabilidade da água. O nitrogênio gasoso é o composto que possui maior campo de estabilidade, e o amônio (NH_4^+) a espécie estável em meios mais redutores (Figura 1).

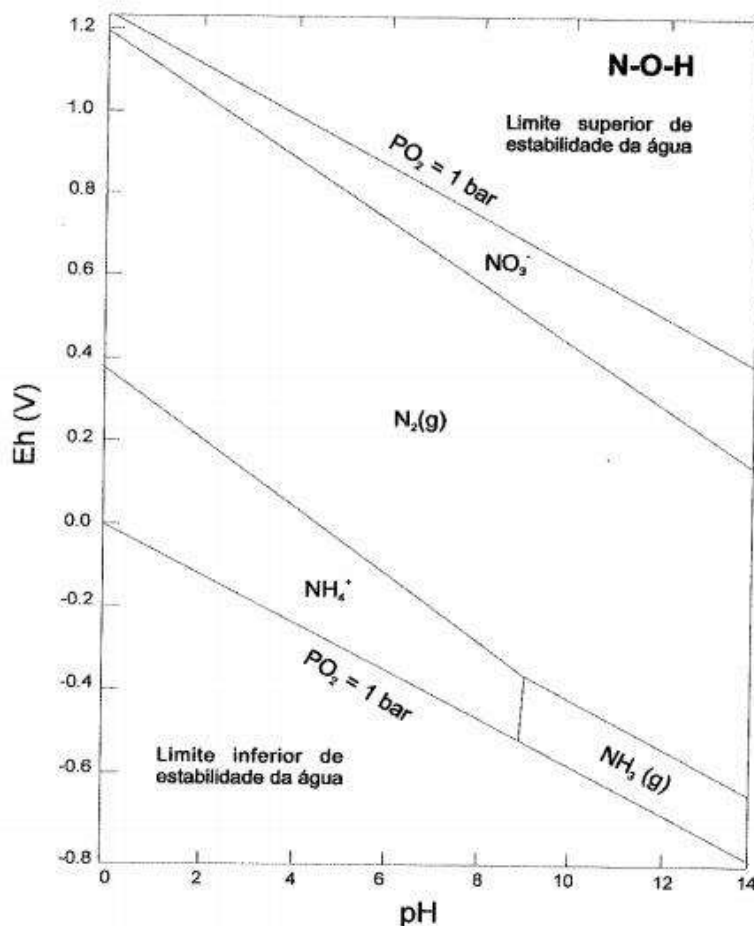


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio Eh-pH para o sistema nitrogenado a 25°C e $pN_2=0,77$ atm (Brookins, 1988).

4.1.1 Fontes de nitrato

Segundo Biguelini & Gummy (2012) um valor aproximado para a média da concentração de nitrato em água de poços artesianos é de 7,66 mg/L, muito próximo ao valor orientador de 10 mg/L em água subterrânea no Estado de São Paulo.

Devido às práticas de agricultura e queima de combustíveis fósseis no século XX, o fluxo de nitrogênio reativo foi alterado entre os diversos reservatórios envolvidos no ciclo biogeoquímico deste elemento, culminando em degradação ambiental em larga escala (USGS 2010; Garcia *et al.*, 2013). Segundo USGS (2010), as fontes antrópicas contribuem com o dobro da taxa natural de fixação de nitrogênio.

Segundo Garcia *et al.* (2013), o lançamento de NO_x na atmosfera contribui para a oxidação a NO_2 , que por sua vez reage com radicais OH^\cdot gerando ácido nítrico (HNO_3). O ácido nítrico retorna ao solo e reage com espécies básicas inertes como Al_2O_3 , liberando nitrato.

Atividades antrópicas perturbam o ciclo do nitrogênio no mundo todo (WHO, 2008). O nitrato está altamente concentrado em áreas de descarte irregular de efluentes de esgoto (Shrimali e Singh, 2001; Shin *et al.* 2015), em sistemas de saneamento *in situ*, quer por tanques sépticos ou fossas rudimentares (Varnier e Hirata, 2000), e em áreas de utilização intensiva de fertilizantes (Shrimali e Singh, 2001; Pasten-Zapata *et al.*, 2014).

A contaminação por nitrato em áreas rurais é proveniente de: manejo inadequado e intensivo de fertilizantes hidrogenados inorgânicos ou orgânicos; criação de animais e manejo impróprio de seus rejeitos, decomposição de resíduos orgânicos, fixação biológica, lagoas de efluentes, e saneamento *in situ* das residências dessas localidades (Varnier, 2019).

Segundo Garcia *et al.* (2013), o aproveitamento efetivo do fertilizante inicialmente aplicado em plantas em formação é menor que 40%. Este fertilizante nitrogenado é acumulado próximo à produção agrícola (na forma de amônio, nitrato e ureia), que possui alta solubilidade em água (Garcia *et al.*, 2013). Esses compostos dissolvem-se na água da chuva na forma de nitrato e geram grandes passivos ambientais em áreas rurais (Figura 2) (Garcia *et al.*, 2013; Varnier, 2019).

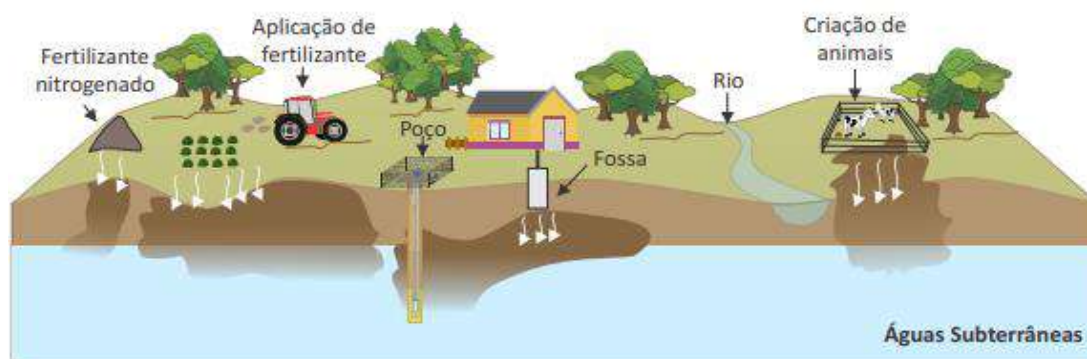


Figura 2 – Principais fontes de contaminação por nitrato na água subterrânea em áreas rurais (Varnier, 2019).

Nas áreas urbanas, são consideradas fontes de nitrato na água subterrânea: (i) disposição inadequada de resíduos sólidos (lixões e aterros sanitários mal construídos, em locais impróprios); (ii) sistemas de saneamento, como fossas sépticas e negras, bem como os vazamentos das redes de esgoto (Figura 3) (Varnier, 2019).

Os esgotos domésticos constituem em geral a principal fonte de nitrogênio em águas naturais (CETESB, 2016). Quando esse esgoto passa por uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) o processo de depuração biológico induzido

transforma compostos de nitrogênio orgânico em amônio e nitrato (Garcia *et al.*, 2013). Como resultado, esses íons são lançados diretamente nos corpos de água superficiais.

O descarte inadequado pode levar à uma remobilização de resíduos sólidos para o meio ambiente. Este processo pode ocorrer por meio da lixiviação pela água da chuva ou na forma de vazamento de efluentes líquidos, e gerar grandes passivos ambientais de compostos nitrogenados nas águas subterrâneas e superficiais (Shrimali e Singh, 2001). Alguns efluentes industriais químicos, farmacêuticos, de conservas alimentícias, entre outros também contribuem para a contaminação do solo por estes compostos (CETESB, 2016).

Os sistemas sépticos ou fossas rudimentares constituem outra importante fonte de nitrato nas águas subterrâneas. A deposição inadequada dos efluentes líquidos gera infiltração diretamente no aquífero por fossas negras escavadas até o nível freático, principalmente em regiões de comunidades marginalizadas (Figura 3) (Varnier e Hirata, 2000). É possível definir um zoneamento da série nitrogenada na pluma de contaminação destes ambientes: enquanto que próximo à fonte se acumulam as formas reduzidas (como nitrogênio orgânico e amônio), as formas mais oxidadas e móveis (como nitrato) tendem a se espalhar na pluma de contaminação (CETESB, 2016; Varnier e Hirata, 2000).



Figura 3 – Fontes potenciais de contaminação por nitrato nas águas subterrâneas em áreas urbanas (Varnier, 2019).

4.1.2 Métodos de remediação de nitrato em águas subterrâneas

Segundo Varnier (2019), a opção pela técnica mais adequada de tratamento de água depende de: (i) características do aquífero; (ii) custos de operação e manutenção do sistema; (iii) tamanho e capacidade do sistema (iv) qualidade da

água a ser tratada; e (v) finalidades de uso de água. Atualmente, as técnicas mais utilizadas para a remediação de áreas contaminadas por nitrato são divididas em dois grupos. O método *in situ* compreende as barreiras reativas, técnicas biológicas e eletroquímicas, enquanto que o método *ex situ* engloba troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise e redução catalítica (Varnier, 2019).

A característica química de alta solubilidade em água, com baixo potencial para coprecipitação ou adsorção, é uma propriedade do nitrato limitante para o uso de tecnologias corriqueiras no processo de remediação, como mudança no pH ou filtração (Cesarino, 2002). Sendo assim, desenvolveram-se nas últimas décadas aplicações técnicas para este composto mais sofisticadas (troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise, e desnitrificação química, catalítica e biológica), porém com altos custos construtivos e operativos, que também podem gerar subprodutos de maior poder contaminante (Cesarino, 2002). Segundo Cesarino (2002), um exemplo é a geração de sais orgânicos como resíduos da resina utilizada no método de troca iônica.

As barreiras reativas incluem-se nos métodos de remediação *in situ*, em que a água subterrânea contaminada por nitrato entra em contato com material permeável e reativo doador de elétrons (carbono, ferro, enxofre) posicionado em um trecho escavado do aquífero (Varnier, 2019). Essa técnica visa diminuir as concentrações conforme previsto pela Portaria MS de Consolidação nº 5/2017 no Brasil (Brasil, 2017) e é amplamente utilizada para a remediação de nitrato na América do Norte, Europa, e Oceania, em regiões industriais, residenciais, poços de abastecimento público e estações de abastecimento de esgoto (Varnier, 2019).

A desnitrificação é o processo que mais remove nitrato em sistemas de saneamento *on-site* (Suhogusoff *et al.*, 2019). Segundo Paul (2015), este processo é a redução do nitrato (NO_3^-) do solo para os gases NO , N_2O e N_2 e ocorre durante a respiração anaeróbia de agentes desnitrificantes. Estes agentes só utilizam o nitrato para este processo em condições redutoras ($\text{DO} < 2 \text{ mg/L}$ e $\text{Eh} < 250 \text{ mV}$) (Suhogusoff *et al.*, 2019). Segundo Suhogusoff *et al.* (2019), para o processo de desnitrificação também é essencial a presença de doadores de elétrons orgânicos (carbono orgânico) ou inorgânicos (H_2 , SO_4^{2-} , S_2^{2-} , FeO , Fe_2^+), a presença de bactérias heterotróficas ou autotróficas com capacidade metabólica, pH entre 5,5 e 8,0 e temperatura entre 25 e 35°C.

O baixo custo e baixa periculosidade dos materiais reativos e o baixo custo operacional são algumas vantagens do método da barreira reativa como remediação de nitrato em aquíferos rasos. Algumas das desvantagens relacionadas a esse método são: a perda da capacidade de redução do nitrato ao longo do tempo; perda de eficiência da barreira, ocasionada pela formação de biofilmes ou precipitação de sais; e manutenção de ambiente anóxico, sobretudo em aquíferos rasos (Varnier, 2019).

4.2 Zeólitas

4.2.1 Proveniência das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana

A mina Cristiane, local onde foram coletadas as amostras de basalto zeolítico para o estudo, insere-se na Bacia do Paraná, mais precisamente no Grupo Serra Geral (Rossetti *et al.*, 2017). O Grupo Serra Geral compreende basaltos toleíticos e andesitos basálticos, e, subordinadamente, riolitos e riodacitos (Milani *et al.*, 2007 e Rossetti *et al.*, 2017). Essas rochas foram formadas por intenso vulcanismo fissural que afetou as bacias cratônicas sul-americanas durante o Mesozóico (Milani *et al.*, 2007).

Em São Paulo, parte do Grupo Serra Geral se sobrepõe aos arenitos da Formação Botucatu e é sobreposto pelas rochas sedimentares dos Grupos Bauru e Caiuá (Milani *et al.*, 2007; Fernandes e Coimbra, 2000). Próximo ao contato entre o Grupo Serra Geral e a Formação Botucatu ocorrem camadas de arenito que se intercalam com os derrames basálticos (Fernandes *et al.*, 2010).

A zeólita cubana, utilizada como comparação, é um agregado zeolítico comercial formado a partir da substituição pseudomórfica de vidro vulcânico por clinoptinolita e mordenita (Orozco & Rizo, 1998).

4.2.1.1 Cristalização de Zeólitas nas Vesículas do Basalto

Weisenberger e Selbekk (2009) descrevem a presença de filossilicatos no primeiro estágio de cristalização em cavidades de basaltos na Islândia, precedendo a formação de zeólitas, de modo análogo ao observado em Araraquara. Os autores atribuem este estágio de cristalização à alteração do basalto pós-derrame, quando exposto ainda próxima à superfície. O soterramento provocado pelos derrames subsequentes leva ao aquecimento e à formação de zeólitas que preenchem as cavidades (Figura 4).

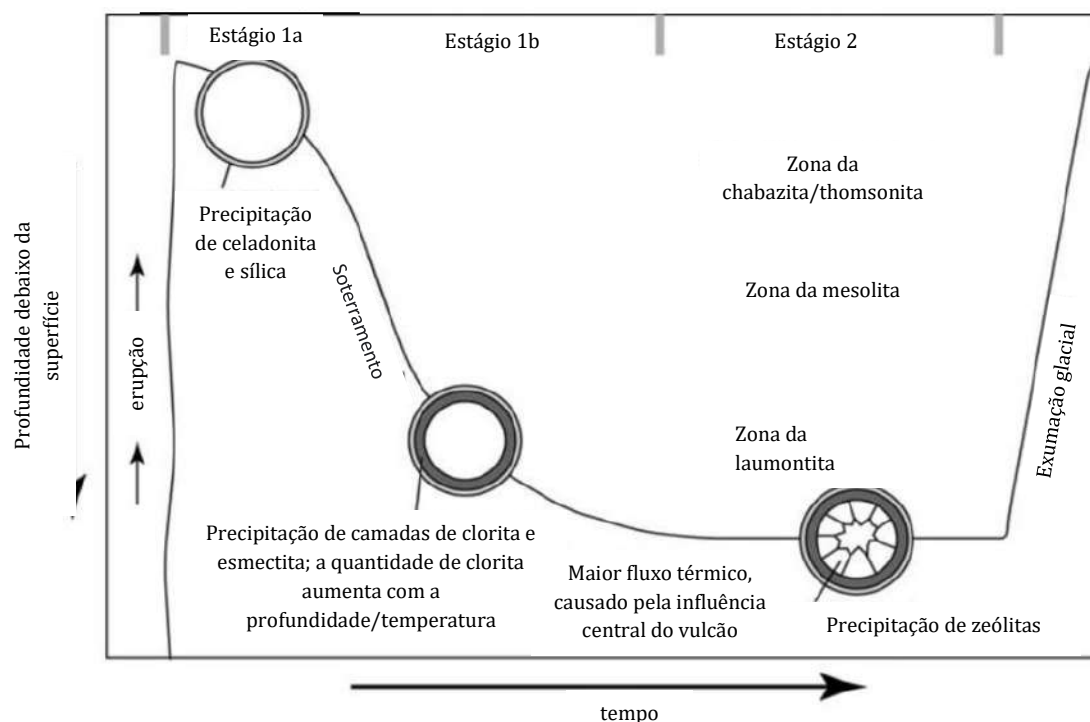


Figura 4. Sequência espacial e temporal do desenvolvimento de assembleias minerais na área de Hvalfjörður (Islândia). Segundo Weisenberger e Selbekk (2009), ocorre a precipitação de sílica e silicatos durante a cristalização do basalto pós-derrame ainda próximo à superfície; a cristalização das zeólitas só ocorre após o soterramento e consequente aumento da temperatura. Traduzido de Weisenberger & Selbekk (2009).

As amostras de zeólitas caracterizadas correspondem às mesmas descritas no trabalho de Vieira (2018), tendo sido coletadas nas vesículas e amígdalas mineralizadas de basalto, localizadas próximo ao contato dos basaltos com os arenitos da Formação Botucatu.

4.2.2 Zeólitas naturais

As zeólitas são um grupo de minerais primeiramente descritos em 1756 pelo mineralogista Freiherr Axel Frederick Cronstedt (Luz, 1995). O grupo abrange aluminossilicatos hidratados da subclasse dos tectossilicatos, cujo esqueleto é formado principalmente por tetraedros de alumina (AlO_4^{5-}) e sílica (SiO_4^{4-}), que compartilham átomos de oxigênio. Cátions relativamente grandes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e moléculas de água podem ocupar cavidades e canais estruturais das zeólitas (Wang *et al.*, 2008), que são feições típicas desse grupo de minerais.

A razão de Si/Al na estrutura cristalina é de extrema importância no balanceamento de cargas, tendo em vista que a presença de Al acarreta na deficiência de carga positiva, necessitando ser balanceada por cátions. Devido à

sua grande capacidade adsorptiva, as espécies mais ricas em alumínio são mais utilizadas na remoção de moléculas polares ou como peneiras moleculares, na indústria de refino de petróleo e gás natural (Auerbach *et al.*, 2003).

O Grupo da heulandita (código estrutural HEU) representa as zeólitas mais abundantes na natureza, sendo a clinoptinolita a variedade mais abundante no mundo (Erdem *et al.*, 2004). A clinoptinolita é definida como o mineral com a mesma tipologia de estrutura do Grupo da Heulandita (HEU) e $\text{Si/Al} > 4,0$, enquanto que a heulandita é definida como a de zeólita possuindo tipologia de estrutura distinta de heulandita (HEU) e a razão $\text{Si/Al} < 4,0$ (Armbruster, 2010). Segundo Armbruster (2010), a tipologia de estrutura de algumas heulanditas pode ser menos simétrica em comparação à clinoptinolita e sofrer um decréscimo de $C2/m$ para Cm ou $C1$ devido à troca catiônica.

Segundo Filippidis *et al.* (1996), zeólitas de baixa sílica como a natrolita mostram-se mais reativas em água destilada quando comparadas às zeólitas de alta sílica como a heulandita e clinoptinolita.

4.2.2.1. Aplicações

As zeólitas são conhecidas por sua grande superfície específica (área superficial interna somada à área superficial externa), podendo chegar a $10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Haggerty e Bowman, 1994). Segundo Bezerra *et al.* (2013), as argilas (que possuem alta superfície específica) podem atingir até $800 \text{ m}^2/\text{g}$. As maiores vantagens em relação à sua utilização são o baixo custo e sua grande disponibilidade em diversas regiões do mundo (Misaelides, 2011).

Segundo Auerbach *et al.* (2003), as zeólitas são aplicadas principalmente em três funções: (i) adsorventes, (ii) catalisadores e (iii) trocadores de íons. Outras aplicações incluem sensores, transformadores fotoquímicos orgânicos e conversores de energia solar.

- (i) *Aplicação da zeólita como adsorvente*

A aplicação como adsorvente ocorre através da remoção de íons e moléculas polares ou polarizáveis por zeólitas aluminosas. Além disso, outras aplicações são o peneiramento molecular microporoso, em que a zeólita natural separa compostos orgânicos solventes no refino do óleo na indústria do petróleo e também separa aminoácidos no tratamento do açúcar (Auerbach *et al.*, 2003).

- (ii) *Aplicação da zeólita como catalisador*

As peneiras moleculares microporosas constituídas por zeólitas possuem potencial de aplicação na área de catalisadores industriais, pois é possível ajustar suas propriedades catalíticas como seletividade e estabilidade através do controle de sua composição química (Martins, 2006). Exemplos da aplicação das zeólitas como catalisadores são nas reações inorgânicas (oxidação de H_2S , redução de NO para NH_3) e em reações orgânicas de aromatização.

- (iii) *Aplicação da zeólita como trocadora de íon*

A aplicação mais comum da zeólita sintética como trocadora de íons é na produção de detergentes (Auerbach *et al.*, 2003). São utilizadas neste caso zeólitas que possuem razão Si/Al próxima a 1, o que as torna eficientes na contenção de íons Na^+ necessários para neutralizar as unidades AlO_2^- .

A alta capacidade de troca catiônica, plasticidade, estabilidade química, resistência mecânica e condutividade térmica são características que fizeram com que zeólitas naturais e argilominerais fossem utilizados na remediação ambiental (Misaelides, 2011). Segundo Misaelides (2011), as zeólitas naturais possuem alta seletividade por íons monovalentes (especialmente Cs^+ e NH_4^+), enquanto que a seletividade por íons bivalentes (Sr^{2+} , Pb^{2+}) é menor. Zeólitas são utilizadas como trocadoras de íons na remoção de radioisótopos de Cs^+ e Sr^{2+} em efluentes radioativos e na remoção de NH_4^+ em efluentes urbanos (Auerbach *et al.*, 2003).

4.2.3 Zeólitas modificadas por surfactantes (ZMS)

Zeólitas Modificadas por Surfactantes (ZMS), também chamadas de zeólitas modificadas ou organozeólitas, possuem capacidade de selecionar cátions e ânions na água a um baixo custo, e adsorvem oxiânions (Guan *et al.*, 2010).

Diversas pesquisas envolvendo princípios químicos de adsorção de ânions (arsenato, cromato, iodatos, nitrato, antimoniato) com zeólitas naturais e organozeólitas do tipo hexadeciltrimetilamônio (HDTMA^+) (Misaelides, 1998; Haggerty & Bowman, 1994; Warchol *et al.*, 2006; Wingenfelder *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2007; Wei *et al.*, 2011; Guan *et al.*, 2010; Barczyk *et al.*, 2014) demonstram que a carga superficial positiva é suficiente para retenção de ânions. Apesar de grande parte dos estudos de adsorção serem feitos com clinoptinolita, as zeólitas heulandita

e natrolita modificadas com surfactante também são capazes de adsorver ânions (arsenato, cromato) (Macedo-Miranda & Olguin, 2007; Yusof & Malek, 2009; Badalians Gholikandi *et al.*, 2010). Segundo Badalians Gholikandi *et al.* (2010), o aumento da concentração do surfactante na superfície da natrolita permitiu a maior remoção de ânion arsenato em condições de baixa acidez.

Além do HDTMA-Br, que seria utilizado no presente estudo, é comum também a utilização do HDTMA-Cl. Entretanto, a utilização do surfactante ligado ao bromo mostrou-se mais eficiente para a adsorção de contaminantes que o surfactante ligado ao cloro (Fungaro & Magdalena, 2014).

4.2.3.1 Adsorção do Surfactante na Superfície das Zeólitas

A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de características químicas e estruturais e é conhecida como Capacidade de Troca Catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g).

O processo de adsorção do surfactante ocorre a partir de tratamento químico com aminas quaternárias de cadeia alquílica longa (por exemplo HDTMA⁺, ODTMA⁺, N-cetilpiridínio), conhecidas por sua carga permanentemente positiva de nitrogênio pentavalente e alto grau de hidrofobicidade (Figura 5) (Misaelides, 2011). O HDTMA-Br é o mais utilizado devido à sua disponibilidade, baixo custo e eficiência. Essa fixação na superfície da zeólita é governada principalmente por troca catiônica e interações hidrofóbicas (adsorção física), apesar de em alguns casos ligações covalentes também serem formadas (Swalen *et al.*, 1987).

O HDTMA-Br é constituído por moléculas orgânicas que se fixam na superfície dos minerais, aumentando assim sua afinidade superficial por cargas negativas (ânions). Em esmectitas e vermiculitas, o tratamento com HDTMA-Br produz expansão da cela unitária, pela sua entrada no espaço intercamadas (Xi, 2006). Nas zeólitas, o HDTMA-Br fixa-se apenas na superfície, aumentando a afinidade por cargas negativas na superfície das partículas; devido ao seu tamanho, o HDTMA-Br não consegue penetrar nos canais e poros das zeólitas, e estas preservam a afinidade por cargas positivas em sua superfície interna (Chen *et al.*, 1992).

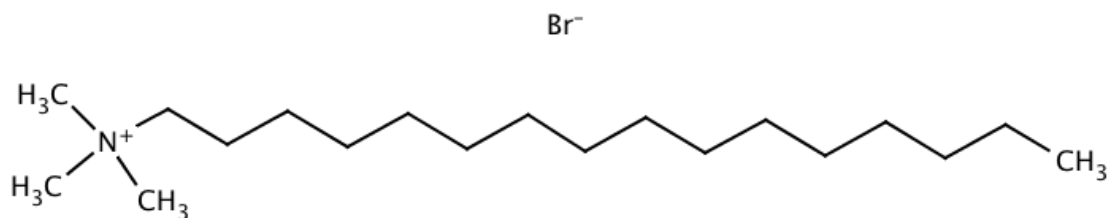


Figura 5. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br ou $C_{19}H_{42}NBr$) é um surfactante catiônico capaz de gerar troca iônica com a superfície externa de zeólitas (Haggerty, 1994), utilizado devido à sua eficiência e baixo custo.

Segundo Haggerty (1994), a concentração de surfactante utilizada no tratamento da zeólita influencia na quantidade de surfactante sorvido em sua superfície. A Concentração Micelar Crítica (CMC) é uma propriedade intrínseca do surfactante e é definida como a concentração em que se inicia o processo de formação de micelas (micelização). A micelização é a auto-organização de moléculas anfifílicas surfactantes em micelas devido à intensidade das ligações de Van der Waals, forças hidrofóbicas e interações eletrostáticas.

A adsorção do surfactante na superfície do material (Figura 6) dependerá da concentração do mesmo na solução. Segundo Guan *et al.* (2010), a CMC da adsorção de HDTMA-Br em zeólitas é de aproximadamente $0,9 \text{ mmol. L}^{-1}$ a 25°C .

Se a concentração de HDTMA (C_{HDTMA}) for menor do que de CMC, as moléculas de surfactante irão se ligar à zeólita em solução aquosa por ligações do tipo Coulomb, substituindo cátions cambiáveis como Ca^{2+} e K^+ (Guan *et al.* 2010), e formando uma monocamada ou hemi-micela (Figura 7a; Haggerty, 1994). Se a concentração de HDTMA-Br for maior que a CMC, as caudas moleculares hidrofóbicas irão se associar para formar uma dupla camada ou admicela (Figura 7b; Haggerty, 1994), devido a forças fracas de Van der Waals (Guan *et al.* 2010).

Segundo Chen *et al.* (1992), os mecanismos moleculares com que essas camadas de HDTMA-Br se formam na superfície da zeólita são de grande interesse, pois as condições da solução, a densidade de empacotamento e as cargas da camada adsorvida exercem influência na energia de adesão entre o surfactante e a superfície.

Chen *et al.* (1992) estudou o processo de adsorção de surfactantes na superfície de micas em função do tempo. Segundo o autor, os processos de adsorção do surfactante na superfície das micas variam dependendo da sua

proporção em relação à CMC, e podem ser divididos em dois estágios: um estágio inicial com adsorção de moléculas de surfactante em velocidade acelerada, seguido de um mais lento envolvendo rearranjo molecular e trocas iônicas em direção ao equilíbrio químico. Segundo Chen *et al.* (1992), a maioria dos modelos de adsorção de surfactante em superfícies de cargas opostas indicam que a densidade e a configuração das moléculas adsorventes são mais relevantes para o processo de adsorção que a carga eletrostática entre as camadas adsorvidas.

- *Formação de monocamada quando C_{HDTMA} é menor ou igual à CMC*

Segundo Chen *et al.* (1992), quando a concentração do surfactante está abaixo ou igual à CMC, a influência eletrostática desempenha um papel central na determinação do estado de equilíbrio do empacotamento das moléculas de surfactante na superfície adsorvente. Neste caso, o empacotamento molecular e as forças hidrofóbicas não são variáveis cruciais. Segundo o autor, o equilíbrio químico da adsorção, seja em monocamadas, seja em dupla camada, é atingido de forma mais rápida quando a concentração de surfactante estiver próxima à CMC.

Em surfactantes catiônicos, inicialmente o surfactante é adsorvido como dipolo na superfície de carga negativa do material. No caso do surfactante catiônico HDTM-Br, o íon Br funciona como seu contraíon, ou seja, mantém a sua neutralidade elétrica. O íon Br do surfactante e o cátion proveniente da camada superficial da zeólita fazem uma ligação iônica na camada superficial do mineral e depois se difundem através da camada hidrofóbica para a solução, deixando para trás uma ligação muito mais forte do tipo Coulomb entre a cauda do surfactante e a superfície de carga negativa do mineral adsorvente (Figura 6) (Chen *et al.*, 1992).

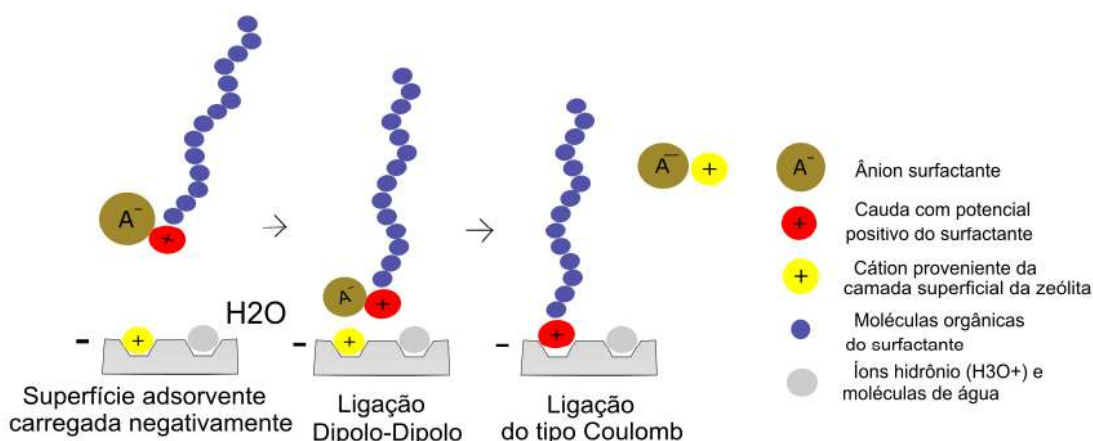


Figura 6 – Processos de adsorção de surfactantes catiônicos em superfícies carregadas negativamente em concentração abaixo da CMC. Alguns surfactantes inicialmente coadsorvem com seus contraíons via ligação dipolo-dipolo, porém o contraíon se une ao cátion da superfície adsorvente e deixa para trás uma ligação mais forte (ligação do tipo Coulomb). Adaptado de Chen *et al.* (1992) e Haggerty (1994).

- *Formação de monocamada e dupla camada quando C_{HDTMA} é maior que a CMC*

Quando a concentração do surfactante está acima da CMC, as espécies iônicas (cátions de HDTMA-Br ligados à ânions Br) tendem a se difundir e se rearranjar na região hidrofóbica superficial formada rapidamente pela fase inicial no processo adsorção (Chen *et al.*, 1992). O processo em direção ao equilíbrio químico sucede-se de forma lenta, pois moléculas de surfactantes e íons penetram a camada hidrofóbica superficial (D, que exerce repulsão sobre os mesmos), enquanto que pares de contraíons escapam da superfície (Figura 7b) (Chen *et al.*, 1992).

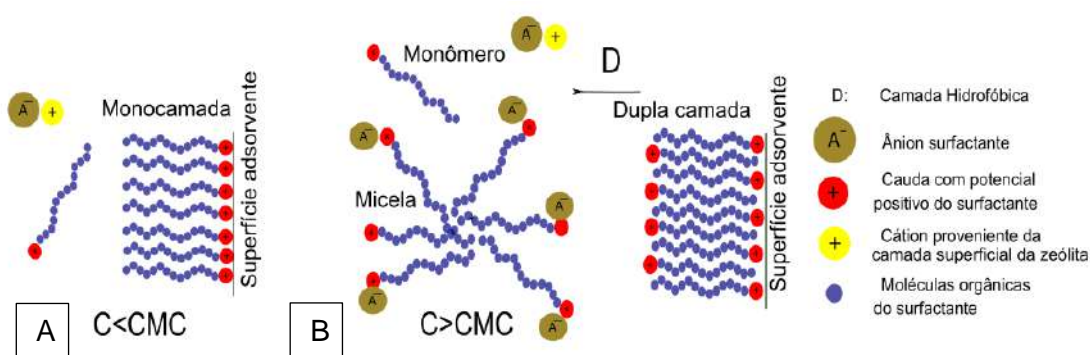


Figura 7 – Esquema de formação de monocamadas e dupla camada de surfactantes em superfície sólida dependendo da relação entre o teor de surfactante e a Concentração Micelar Crítica (CMC). Adaptado de Chen *et al.* (1992) e Haggerty (1994). Ocorre a formação de Monocamada quando $C_{\text{HDTMA}} < \text{CMC}$, enquanto que em condições $C_{\text{HDTMA}} > \text{CMC}$ é formada a dupla camada.

Segundo Stoll (2013), as soluções de HDTMA-Br são usadas em concentrações superiores que a CMC, a fim de garantir a formação de dupla camada completa, que tornará a zeólita um adsorvente versátil na remoção de ânions, cátions, e compostos orgânicos (Figura 7b)-

4.2.3.2 Mecanismos de Retenção de Ânions na Superfície da Zeólita

Segundo estudos de Misaelides (2011), Fungaro e Borrelly (2012), Barczyk *et al.*, (2014), a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva quando ocorre a formação da bicamada completa, um revestimento orgânico capaz de reter

os aniônios na sua superfície externa por troca iônica (Figura 8a). Com a formação de bicamada na superfície externa da zeólita, o conteúdo de carbono orgânico total é aumentado em 5% em massa no mineral, há mudança de condições altamente hidrofílicas para organofílicas ou hidrofóbicas (Fungaro e Borrelly, 2012) e a retenção de espécies orgânicas apolares torna-se possível (Misaelides, 2011) (Figura 8b). Ademais, a capacidade original de troca catiônica da ZMS ainda é parcialmente retida dentro de seus poros internos tendo em vista que o surfactante não consegue penetrá-los (Misaelides, 2011) (Figura 8c).

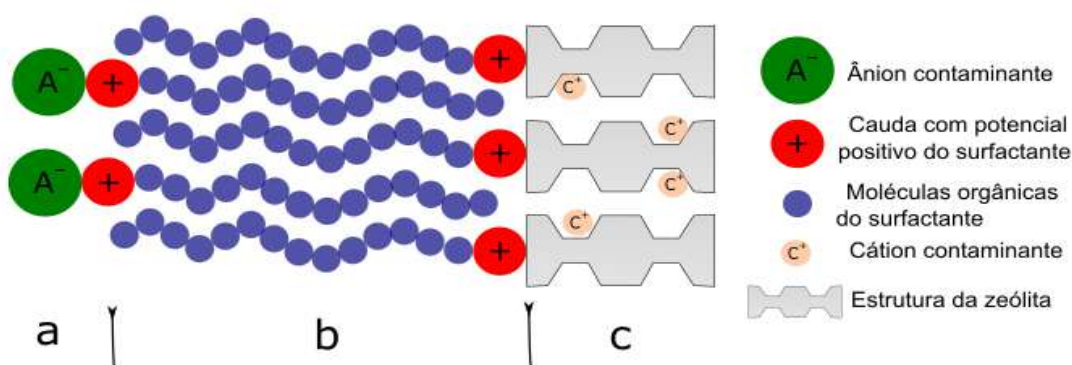


Figura 8 – Representação gráfica da adsorção do HDTMA⁺ (na forma catiônica) na superfície externa da zeólita. (a) ocorre a ligação entre o ânion contaminante e a cauda com potencial positivo do surfactante; (b) mudança na propriedade do material para organofílica ou hidrofóbica; (c) a capacidade de adsorção de cátions contaminantes dentro da estrutura da zeólita é parcialmente mantida. Adaptado de Barczyk *et al.* (2014).

A sorção do ânion na região superficial da zeólita depende da concentração inicial em solução, do tipo da zeólita e da quantidade de surfactante adsorvida (Misaelides, 2011).

4.2.3.3 Adsorção de Nitrato em Zeólitas Modificadas por Surfactantes (ZMS)

Guan *et al.* (2010) obtiveram remoção de nitrato de 8 a 18 vezes maior com zeólitas naturais modificadas com o surfactante HDTMA-Br quando comparadas a espécies não modificadas.

O estudo de adsorção de NO₃ em ZMS é baseado exclusivamente em experimentos *batch-tests* (Schick *et al.*, 2010). Segundo Schick *et al.* (2010), estes experimentos visam determinar a cinética de adsorção do íon na zeólita modificada variando-se alguns parâmetros.

Wu (2013), Zhan & Zhu (2011), Guan *et al.* (2010), Schick *et al.* (2010), analisaram-se os seguintes parâmetros: concentração inicial de nitrato no soluto;

comportamento de íons competidores na mesma concentração equimolar (Cl^- , SO_4^{4-} , HCO_3^-); tempo de reação entre a zeólita modificada e o soluto; temperatura e pH.

Outros parâmetros físico-químicos como energia livre de Gibbs, energia livre de troca e entalpia também são estudados com o intuito de obter um melhor entendimento do processo de adsorção (Zhan & Zhu, 2011). Estes parâmetros podem ser calculados por (Zhan & Zhu, 2011):

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln * Kl \text{ (Eq. I)}$$

$$\ln * Kl = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (Eq. II)}$$

Onde: ΔG° é a energia livre de Gibbs; Kl = é a constante de Langmuir (L/mol); R = é a constante do gás (8,314 J/mol*K); T é a temperatura em Kelvin; ΔH° é a variação de entalpia (kJ/mol), ΔS° é a variação de entropia (J/(mol*K)), ambas calculadas graficamente pelo intercepto da curva linear plotada de $\ln * Kl$ versus $1/T$.

Segundo Zhan & Zhu (2011), os valores negativos calculados de ΔG° (-19,6 kJ/mol, -19,9 kJ/mol e -20,0 kJ/mol para as temperaturas 288K, 298K, 308K, Eq II) indicam que a adsorção de nitrato na zeólita modificada é um processo espontâneo termodinamicamente. Ademais, o valor também negativo de ΔH° (-13,7 kJ/mol) indica que a reação de adsorção é exotérmica, e que o valor positivo de ΔS° (20,5 J/mol*K) reflete a afinidade da ZMS para com o nitrato.

Segundo Zhan & Zhu, 2011, troca aniônica e interação eletrostática são os mecanismos que mais governam a adsorção de nitrato na ZMS. A partir da variação de 0 para 0,6 mol/L de NaCl, Zhan & Zhu (2011) obtiveram uma diminuição de adsorção de nitrato em solução na ZMS de 6,56 para 0,446 mg/g, o que mostra um forte efeito da força iônica no processo.

4.2.3.4 Verificação da Retenção do Surfactante na Superfície da Zeólita

A retenção do surfactante na superfície da zeólita pode ser analisada utilizando-se termogravimetria, transformada de Fourier no infravermelho (FT-IR) e espectroscopia Raman (Guan *et al.*, 2010).

A análise termogravimétrica é um método de análise termal em que a massa de uma amostra é medida variando-se tempo e temperatura. Segundo Guan *et al.* (2010), a partir deste processo obtém-se a informação da quantidade de energia necessária para remover as moléculas de surfactante da zeólita: (i) a massa perdida abaixo de 200°C é atribuída a água adsorvida fisicamente; (ii) a massa perdida entre 200 e 300°C é atribuída a moléculas de HDTMA⁺ não adsorvidas de menor energia,

pertencentes a segunda camada ou de sites de adsorção menos estabilizados, quando a camada de surfactante cobria 50% da CTC; (iii) a massa perdida acima de 395°C ocorre em maior quantidade (o que indica uma forte ligação do surfactante com a superfície da zeólita) e pode ser interpretada como sendo da primeira camada.

A análise de espectroscopia da transformada de Fourier (FT-IR) pode ser utilizada para obter o espectro do componente orgânico na superfície da ZMS, e caracterizar se há alto ou baixo grau de interdigitamento, grau de estruturação e volume das caudas do surfactante (Guan *et al.*, 2010). A espectroscopia Raman também é utilizada para caracterizar a conformação das moléculas de surfactante na superfície da ZMS e coleta vibrações específicas correspondentes a grupos funcionais, e pode verificar se ainda há grupos adsorventes disponíveis para a adsorção de nitrato (Guan *et al.*, 2010).

4.2.3.5 Aplicações

4.2.3.5.1 Aplicação no tratamento de efluentes

Zeólitas são eficientes carreadoras de bactérias, que se adsorvem em sua superfície e aumentam a atividade de degradação do lodo nas estações de tratamento de efluentes (Princz *et al.*, 2005; Misaelides, 2011). Uma técnica para aumentar a eficiência e capacidade desse tratamento é a aplicação da zeólitas na bacia de aeração (Princz *et al.*, 2005). A adesão de bactérias na superfície das zeólitas naturais é lenta (o processo pode demorar aproximadamente uma semana), porém pode ser acelerada e ter sua eficiência aumentada se a superfície do mineral for tratada com polieletrólito ativo catiônico (Princz *et al.*, 2005).

Quando a zeólita é modificada de maneira adequada, o polieletrólito ativo catiônico fixado na superfície da zeólita oferece cargas positivas que facilitam a acumulação dos polieletrólitos produzidos pela bactéria (Princz *et al.*, 2005). Foi comprovada a sua influência em melhoria no tratamento de efluentes a partir da redução de demanda de oxigênio químico, aumento na oxidação de amônia, remoção de fosfatos e rápida decantação do lodo.

Schulze-Makuch *et al.* (2003) obtiveram uma retenção de mais de 99% de vírus e 100% de *E. coli* em um experimento de campo com zeólita modificada com HDTMA-Cl. Segundo Schulze-Makuch *et al.* (2003), as forças responsáveis pela

ligação dos patógenos incluem atração e repulsão eletrostática, forças de Van der Waals, e efeitos hidrofóbicos.

4.2.3.5.2 Aplicação em barreira permeável reativa (PRB)

Segundo USEPA (1989), a tecnologia denominada Barreira Reativa Permeável (BRP) é realizada através da colocação de meios reativos em subsuperfície para interceptar uma pluma contaminada. A PRB é um caminho de fluxo através dos meios reativos e visa transformar o(s) contaminante(s) em formas ambientalmente aceitáveis.

A BRP funciona como uma barreira para o contaminante, criada com maior permeabilidade que os materiais aquíferos circundados para tratar o fluxo de água subterrânea, sem alterar significativamente o sistema hidrogeológico (Thiruvengkatachari *et al.*, 2008).

Segundo Thiruvengkatachari *et al.* (2008), algumas das vantagens das barreiras reativas em sistemas de remediação são: a degradação ou imobilização de contaminantes *in situ* sem o manuseio do contaminante em superfície, evitando custos e outros impactos ambientais; e a independência de energia, pois o gradiente natural da água é usado para levar os contaminantes até a zona reativa.

A utilização de ZMS como sorventes em barreiras permeáveis pode oferecer vantagens em plumas de contaminantes, entre elas o retardamento da pluma de contaminação (Bowman *et al.*, 1999). As ZMS mostraram-se efetivas no tratamento de águas de campos petrolíferos por compostos orgânicos voláteis do tipo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) (Ranck *et al.*, 2005; Torabian *et al.*, 2010).

4.2.3.5.3 Desafios da utilização de ZMS como sorventes de contaminantes em recursos hídricos

Segundo Misaelides (2011), alguns desafios ainda são impostos para a utilização efetiva de ZMS em aplicações ambientais. São estes: a melhoria da estabilidade química e física a longo prazo no meio; a combinação de propriedades de sorção com a destruição de contaminantes; a consideração do tratamento, descarte ou regeneração de formas zeolíticas carregadas de contaminantes.

No caso de zeólitas saturadas em nitrato, pode ser considerada sua aplicação como nutriente em solos, caso seja lenta a liberação de nitrogênio pelas zeólitas modificadas por surfactantes. O uso de zeólitas naturais saturadas em amônia como fertilizantes já foi testado com sucesso (Wu, 2013).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os tópicos abaixo referem-se à caracterização das amostras estudadas. Foram realizadas análises de Difração de Raio-X em 4 amostras com o objetivo de verificar se o tratamento com o HDTMA-Br alteraria a estrutura mineral das zeólitas.

As amostras de basalto zeolítico foram coletadas em campo e caracterizadas em trabalhos anteriores do orientador (Vieira, 2018). Segundo Vieira (2018), foram priorizadas na coleta as amostras que possuíam maior razão zeólita/basalto.

5.1 Métodos de Caracterização da zeólita

O processo de caracterização mineralógica das amostras coletadas em campo por Vieira (2018) iniciou-se com a separação e limpeza das amostras coletadas em campo. Cada amostra foi descrita sob lupa binocular com o objetivo de identificar, através das feições externas, possíveis variedades de zeólitas. Vieira (2018) identificou as seguintes zeólitas nas amostras do basalto zeolítico de Araraquara: heulandita, gismondina, stellerita, stilbita, chabazita, natrolita, laumontita, analcima, e mesolita.

5.1.1. Preparação das amostras

O processo de caracterização das amostras iniciou-se com uma etapa de homogeneização no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) do IGc-USP, e foi baseado em Sertek (2010).

Vieira (2018) executou a homogeneização das amostras através dos seguintes passos: (1) Fragmentação com marreta; (2) Fragmentação inicial com britador primário de mandíbulas de aço de manganês; (3) Fragmentação adicional com britador secundário; (4) Quarteamento e (5) Pulverização com moinhos planetários ou de bolas. Por fim, obtiveram-se amostras pulverizadas e homogeneizadas na granulação 32 mesh.

5.1.2. Caracterização mineralógica em microscópio petrográfico

Em seguida, as amostras foram fotografadas utilizando a lupa Leica (aumento máximo de 500x): Microscópio petrográfico Leica – modelo DM750P, com recursos de luz polarizada, charriot com precisão variável (ideal para contagens), luz refletida e transmitida, luz condensada e platina móvel. Software LAS – Leica

Application Suite com módulo para análise de imagens, e câmera Leica MC170HD. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Petrografia Sedimentar do IGC-USP.

5.1.3. Tratamento e análise das amostras

- *Tratamento químico das amostras com HDTMA-Br*

A metodologia experimental foi estabelecida com base em Guan *et al.* (2010), em que os autores utilizaram soluções de HDTMA-Br para modificar as zeólitas em concentrações bem maiores que 200% da CMC com o objetivo de garantir a formação de bicamada completa na superfície das amostras.

O procedimento iniciou-se com a lavagem das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana com água ultrapura (MilliQ), que foram posteriormente secas em forno a 105°C durante 24h. Em seguida as amostras de zeólitas foram pesadas em 5,0 g de zeólitas (basalto zeolítico e zeólita cubana separadamente) em balança analítica.

Foi também pesado 2,44 g do produto HDTMA-Br (Figura 9c) com o objetivo de se obter uma solução de HDTM-Br 67 mmol. L⁻¹ em 100mL de água MilliQ para ser agitada com as amostras de zeólita (Figura 10a).

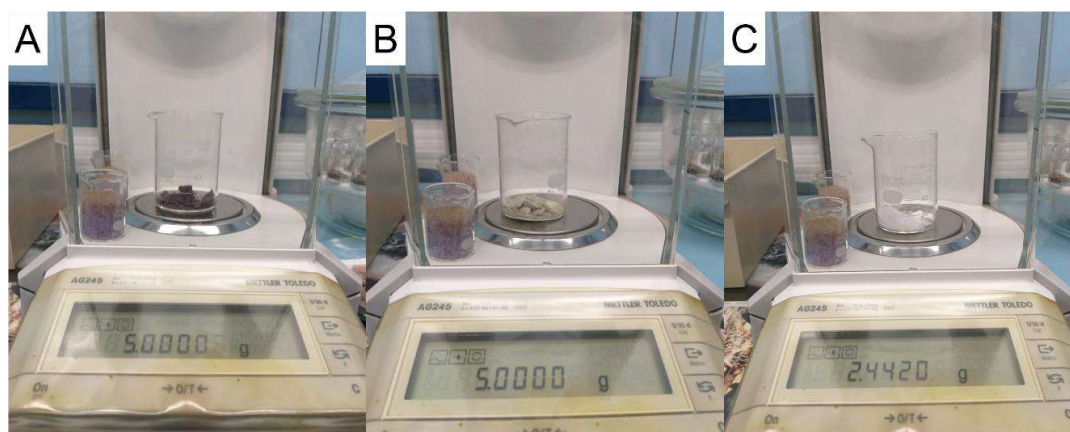


Figura 9 – (A) Pesagem de 5,0g de Basalto Amigdaloidal; (B) Pesagem de 5,0 g de Zeólita Cubana; (C) Pesagem de 2,44 g do produto HDTMA-Br.

Foram preparadas duas soluções em béquer a serem agitadas: (1) 5,0g de basalto zeolítico com 50 mL da solução com HDTMA-Br (Figura 9a); (2) 5,0 g de zeólita cubana com 50 mL da solução com HDTMA-Br (Figura 9b). As misturas foram agitadas em incubadora refrigerada com agitador magnético de aproximadamente 500 rotações por minuto durante 24 h na temperatura de 45°C (Figura 10b).

Em seguida, as soluções foram filtradas em filtro qualitativo com diâmetro de 15 cm da marca Ederol e os sólidos foram lavados três vezes com água MilliQ e colocados para secar em estufa a 105° por 24h. Após o tratamento (Figura 10c), as amostras de basalto zeolítico e de zeólita cubana foram separadas em lotes para dar sequência às análises de DRX.

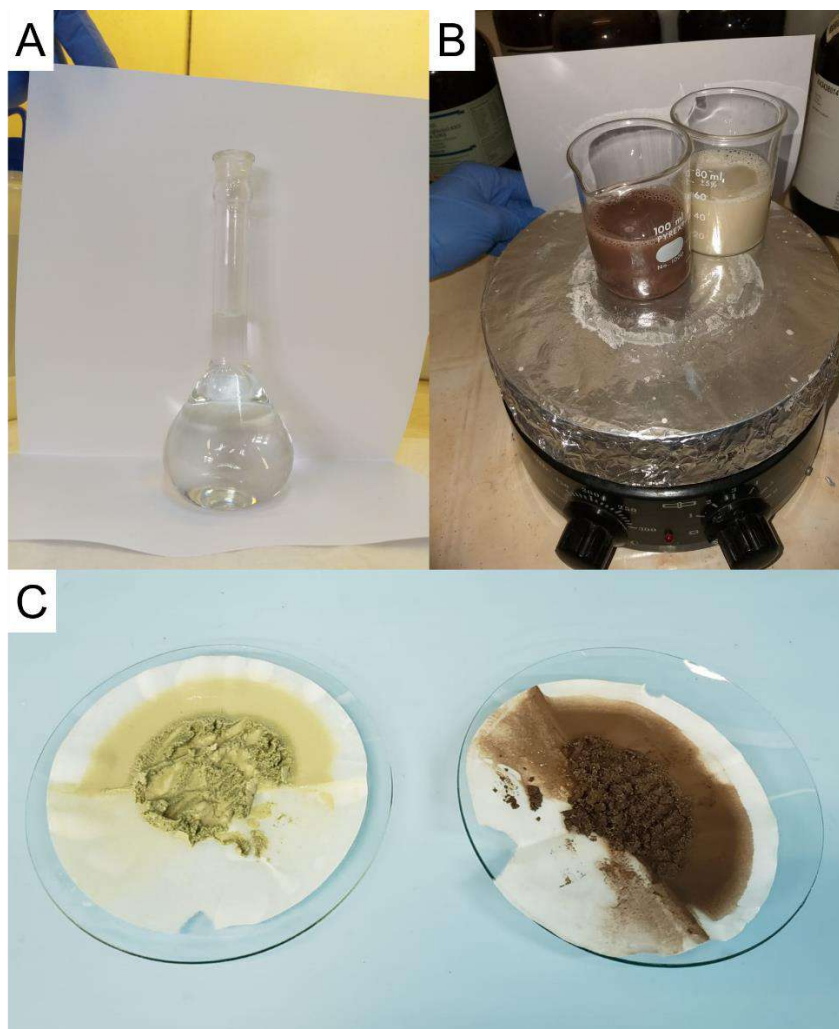


Figura 10 – Etapas da impregnação do surfactante HDTMA-Br nas amostras de basalto zeolítico (material particulado de cor marrom) e zeólita cubana (material particulado de cor bege). (A) Etapa de preparação de 100 mL de uma solução de HDTMA-Br 67 mmol. L⁻¹; (B) Etapa de agitação das amostras em agitador magnético; (C) Resultado: as amostras de zeólita cubana e basalto zeolítico após a impregnação com o produto HDTMA-Br e após as três lavagens com água MilliQ.

- *Difração de Raio-X (DRX)*

O DRX é uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. No presente trabalho, foram realizadas 4 análises de DRX com o objetivo de verificar se o produto HDTMA-Br poderia alterar a estrutura cristalina da zeólita. Caso essa alteração estrutural fosse positiva, esperaria que os difratogramas das

amostras naturais fossem diferentes dos difratogramas das amostras tratadas com o HDTMA-Br.

A difratometria de Raio-X foi feita em difratômetro Bruker D8 (Central Multiusuários Geoanalítica USP), operando com radiação Cu K α , 40 kV, 40 mA, passo angular 0,02°, velocidade de varredura 153 s/passo, no intervalo de 4 A 90 ° 2 θ . As 4 análises foram feitas em 4 amostras distintas: Amostra 1 – Basalto zeolítico natural; Amostra 2 – Zeólita cubana natural; Amostra 3 – Basalto zeolítico tratado com HDTMA-Br; e amostra 4 – Zeólita cubana tratada com HDTMA-Br. Os dados foram tratados com o programa High Score Plus 3.0 (Panalytical), com banco de dados COD (Crystallographic Open Database, Gražulis *et al.* 2009).

Segundo Bleicher (2000), para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas quando duas ondas em fase incidem em um átomo é necessário que seja obedecida a equação de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta \text{ (Eq. III)}$$

Caso a Eq. III seja satisfeita a nível atômico, ela poderá ser aplicada a nível de planos cristalinos, sendo assim possível determinar a distância interplanar de cada mineral a partir do processo físico da difração de Raio-X nestes planos. O processo de difração é elástico (não ocorre perda de energia) e mantém a mesma fase do fóton incidente após a colisão (Kahn, 2009).

O gráfico dos dados obtidos no DRX é chamado de difratograma e é plotado pela intensidade de Raios-x detectados em função do ângulo de espalhamento 2 θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada) (Bleicher, 2000). Os diferentes planos de difração presentes nos distintos minerais são únicos entre si pois: (i) suas distâncias interplanares e (ii) densidades de átomos convergem para um plano padrão difratométrico único (equivalente a uma impressão digital). Cada elétron funciona como um centro de emissão de Raios-X. (Kahn, 2009).

• *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As análises de minerais e imagens de elétrons retro-espalhados foram feitas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Núcleo de Apoio a Pesquisa Geoanalítica (IGc-USP). A microsonda utilizada é do modelo JEOL JXA-FE-8530, com canhão eletrônico suportado por Field Emission (FE). Foram adotadas as condições analíticas de 12 KV para potencial de aceleração e 10 nA para corrente e feixe eletrônico. O diâmetro do feixe incidente variou entre 40 e 150 μ m

dependendo da resistência ao feixe do mineral e do tamanho do grão. As amostras foram polidas e metalizadas com uma película de carbono de 25 nm.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite investigar a superfície de amostras sólidas por detectores de elétrons secundários, com uma resolução em geral de 2 a 5 nanômetros, porém podendo chegar a 1 nm em instrumentos de pesquisas avançadas (Dedavid *et al.*, 2007). A identificação dos elementos químicos presentes pode ser feita por elétrons retro-espalhados e espectro de energia dispersiva. Este método fornece dados a respeito da caracterização química das zeólitas e foi realizado somente nas amostras de basalto zeolítico naturais.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como resultado do presente trabalho, obtiveram-se descrições das principais zeólitas do basalto zeolítico (heulandita, natrolita e mesolita) em microscópio petrográfico, e suas estruturas cristalinas foram projetadas a partir de caracterizações mineralógicas feitas por Kenny & Ronnie (1994), Alberti (1972) e Taylor (1933) no software VESTA. Isso teve como objetivo visualizar os sítios de adsorção das zeólitas. O VESTA é um programa de visualização 3D de modelos estruturais, que projeta a estrutura cristalina do mineral a partir de inserção de fichas de informação cristalográfica (CIF, *Crystallographic Information File*) disponíveis em bases de dados como Crystallographic Open Database (COD), American Mineralogist e RRUF *sample data*.

Foram também plotados e interpretados 4 difratogramas a partir das análises em DRX das Amostras 1, 2, 3 e 4. Os resultados de MEV e química mineral representam dados inéditos do orientador e foram utilizados para compor a caracterização mineralógica das zeólitas de Araraquara. Identificaram-se por fim quatro zeólitas nas amostras estudadas: heulandita, mordenita, mesolita e natrolita.

6.1. Caracterização mineralógica das amostras coletadas

Foram identificados em microscópio petrográfico os minerais heulandita, apofilita e natrolita (Figura 11).

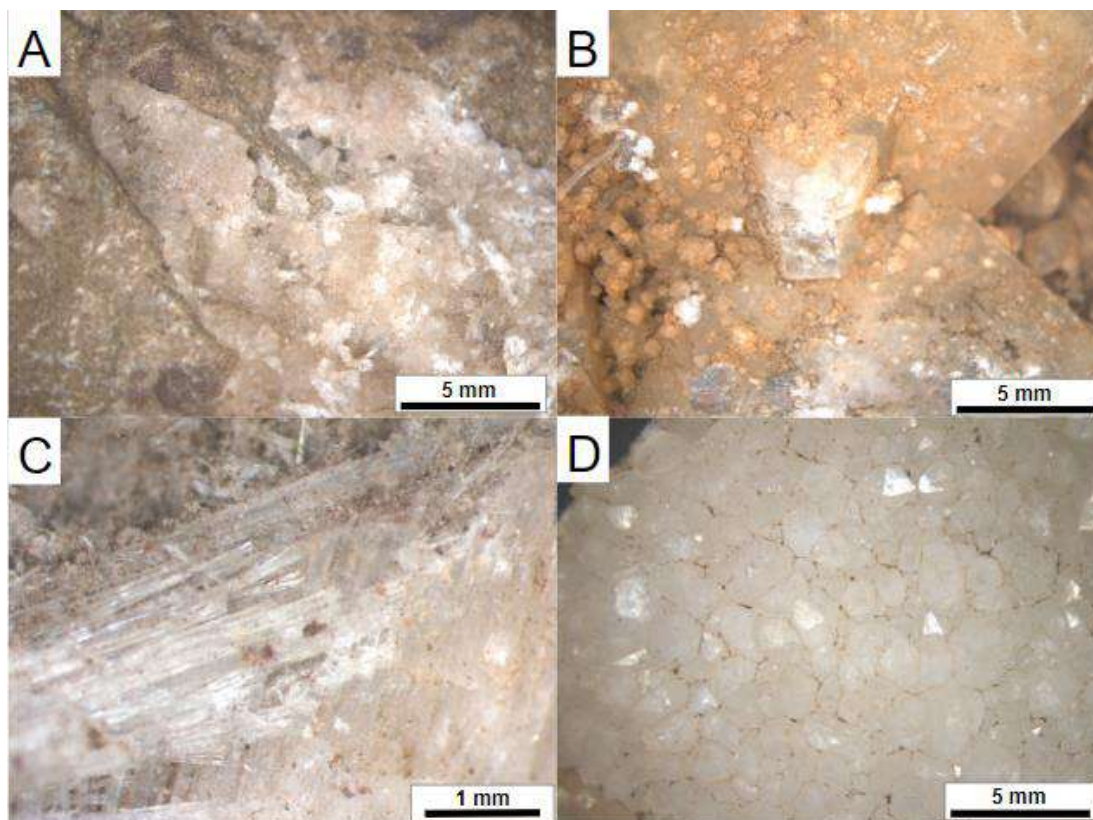


Figura 11 – Principais minerais identificados no concentrado de basalto amigdaloidal. A) amostra de heulandita. B) Amostra de apofilita. C) Amostra de natrolita. D) Amostra de heulandita.

● *Heulandita*

A heulandita é um mineral comum no grupo das zeólitas, cuja fórmula química ideal é $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e grupos espaciais Cm, C2 e C2/m (Figura 12) (Alberti, 1972). Segundo Vieira (2018), o grupo da clinoptilolita ou heulandita é o grupo de zeólitas de maior ocorrência na região de Araraquara, ocorrendo principalmente em cavidades amigdalóides e por vezes associado a cristais de calcita, laumontita e natrolita. Vieira (2018) e Wu (2013) verificaram nesse grupo o hábito placóide como principal nos minerais.

Espera-se que as caudas de HDTMA-Br tenham sido adsorvidas no lugar dos íons cálcio indicado na Figura 12.

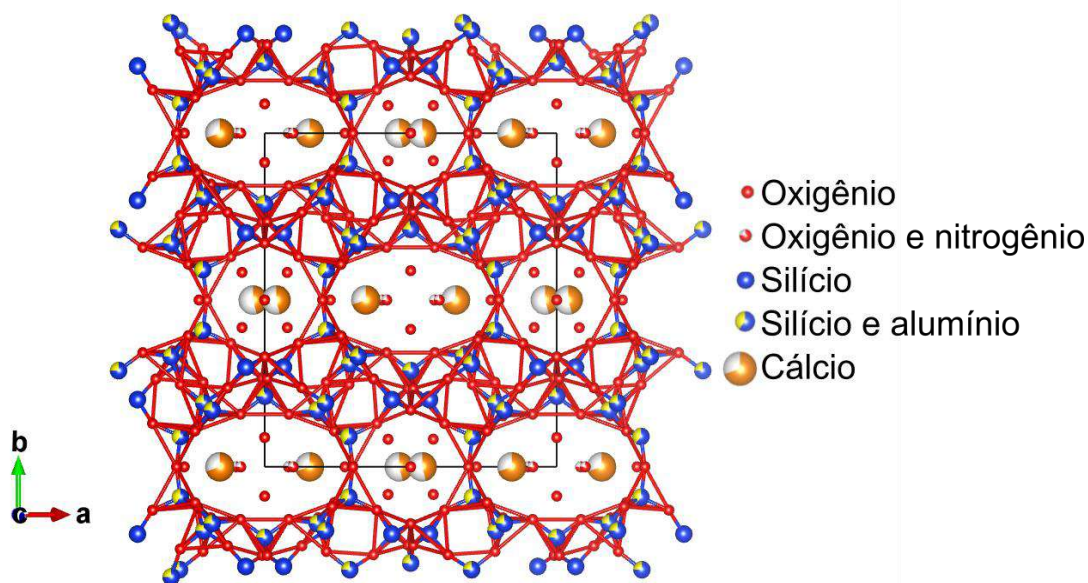


Figura 12 – Estrutura da heulandita definida por Alberti (1972) e projetada no software Vesta.

• *Natrolita e Mesolita*

A natrolita e mesolita, minerais presentes no basalto zeolítico, formam uma série mineral em que a primeira é o extremo sódico e a segunda um mineral intermediário de cálcio e sódio. A natrolita possui fórmula química $\text{Na}_2(\text{Si}_3\text{Al}_2)\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a mesolita $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_9\text{Al}_6)\text{O}_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. A natrolita é incolor, transparente, com brilho vítreo e hábito acicular nas amostras estudadas, e ocorre associada à stellerita e com o grupo da heulandita (Vieira, 2018). Este grupo mineral representa as zeólitas mais abundantes em porcentagem nas amostras de basalto zeolítico. A Figura 13 representa as estruturas cristalográficas da natrolita e mesolita plotadas no programa VESTA por Taylor (1933, Figura 13a) e Kenny & Ronnie (1994), respectivamente.

Espera-se que as caudas de HDTMA-Br tenham sido adsorvidas no lugar dos íons sódio na Figura 13a e nos lugares dos íons sódio e cálcio na Figura 13b.

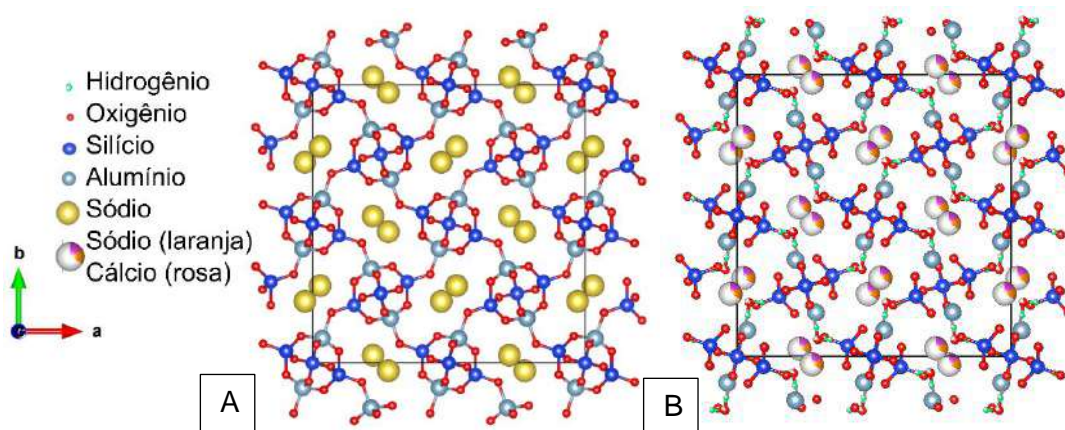


Figura 13 – A) Estrutura da natrolita definida por Taylor (1933); B) estrutura da mesolita definida por Kenny & Ronnie (1994) projetadas no software Vesta.

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Química Mineral

A incorporação dos dados de química mineral e MEV no presente trabalho se justificam por complementar o estudo mineralógico das zeólitas de Araraquara. A partir do tratamento desses dados foi possível interpretar uma sequência de cristalização para os minerais posteriores à formação do basalto, além de entender como os elementos se comportaram na evolução do fluido.

6.2.1. Descrição de texturas minerais a partir das imagens MEV

A heulandita apresenta-se como cristais euédricos na maioria das fotos, com comprimento submilimétrico a milimétrico (até 1,5mm) e normalmente em contato com o basalto (Figura 14a, b).

A mordenita, quando presente, ocorre anédrica e também em contato com o basalto (Figura 14h). É possível ver uma associação da mordenita com a heudialita próximo ao contato com a rocha máfica (Figura 16b).

A mesolita ocorre com hábito acicular, com comprimento de até 1mm, e com bordas de sobrecrecimento por natrolita (Figura 14d). A natrolita por sua vez ocorre em cristais menores, de até 500 μm , também em hábito acicular e em contato com a heudialita (Figura 14b).

A calcita em geral se apresenta prismática (Figura 165), preenchendo espaços vazios dentro de agregados de heudialita (Figura 16f).

A apofilita ocorre em cristais de até 600 μm em associação com a calcedônia, em que a primeira está sempre cristalizada nas bordas (Figura 14g) ou preenchendo espaços dentro da segunda (Figura 16c).

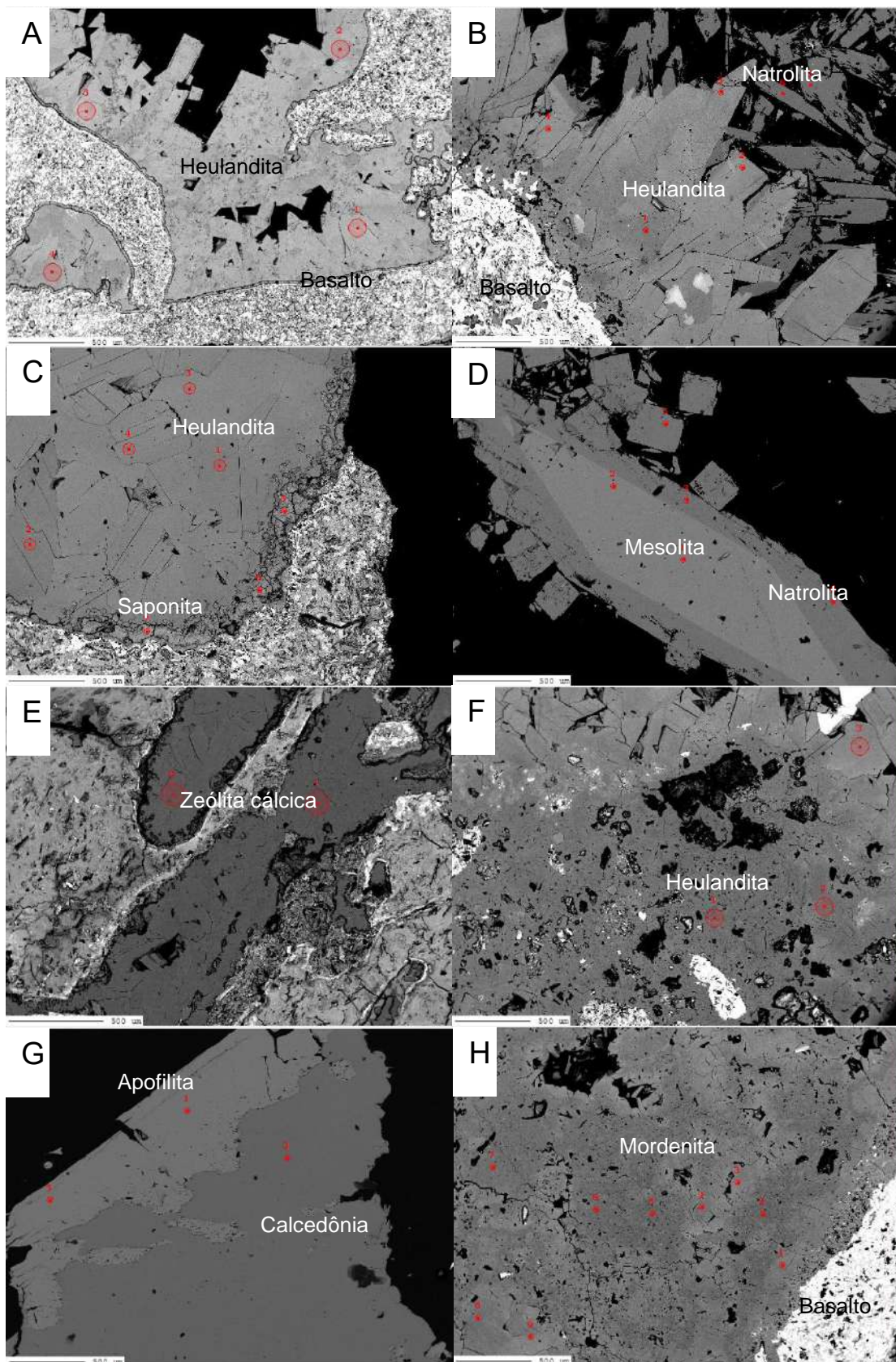


Figura 14. A. Crescimento de heulandita euédrica na borda do basalto; B. Crescimento de heulandita euédrica na borda do basalto e cristalização de Natrolita; C. Superfície de aproximadamente 100 µm de saponita entre a heulandita e o basalto; D. Sobrecrecimento 200 µm de natrolita sobre os cristais prismáticos de mesolita; E. Heulandita euédrica; F. Heulandita parcialmente corroída; G. Sobrecrecimento de apofilita na superfície da calcedônia; H. Cristais anédricos de mordenita.

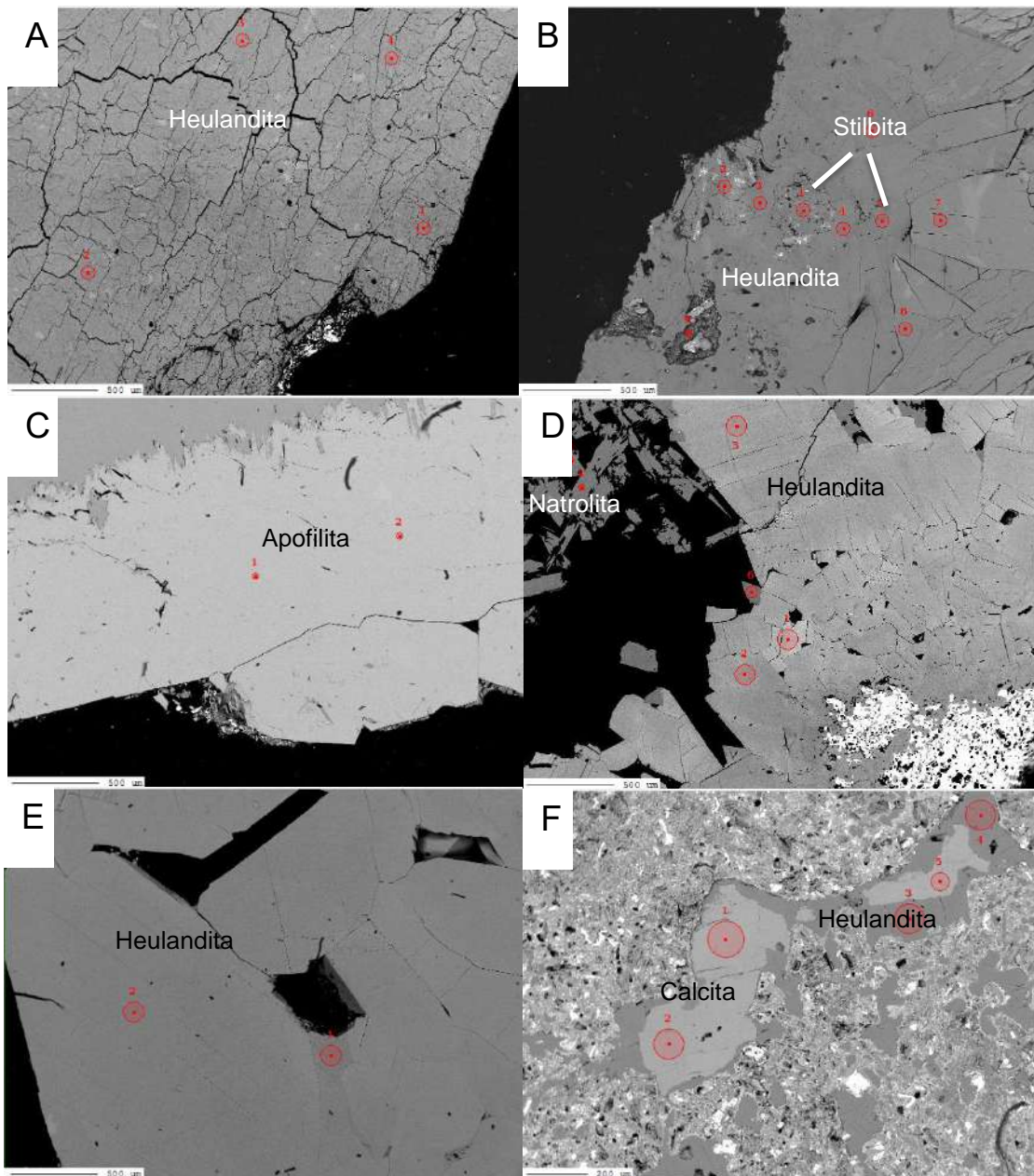


Figura 15. A. Microfraturas nos cristais de heulandita euédricos; B. Cristalização de stibinita de até 200 um em associação com a heulandita. C. Cristais de apofilita euédricos; D. Cristalização de cristais de heulandita e natrolita euédricos; E. Cristalização de heulandita euédrica; F. Sobrecrecimento de heulandita sobre minerais de calcita.

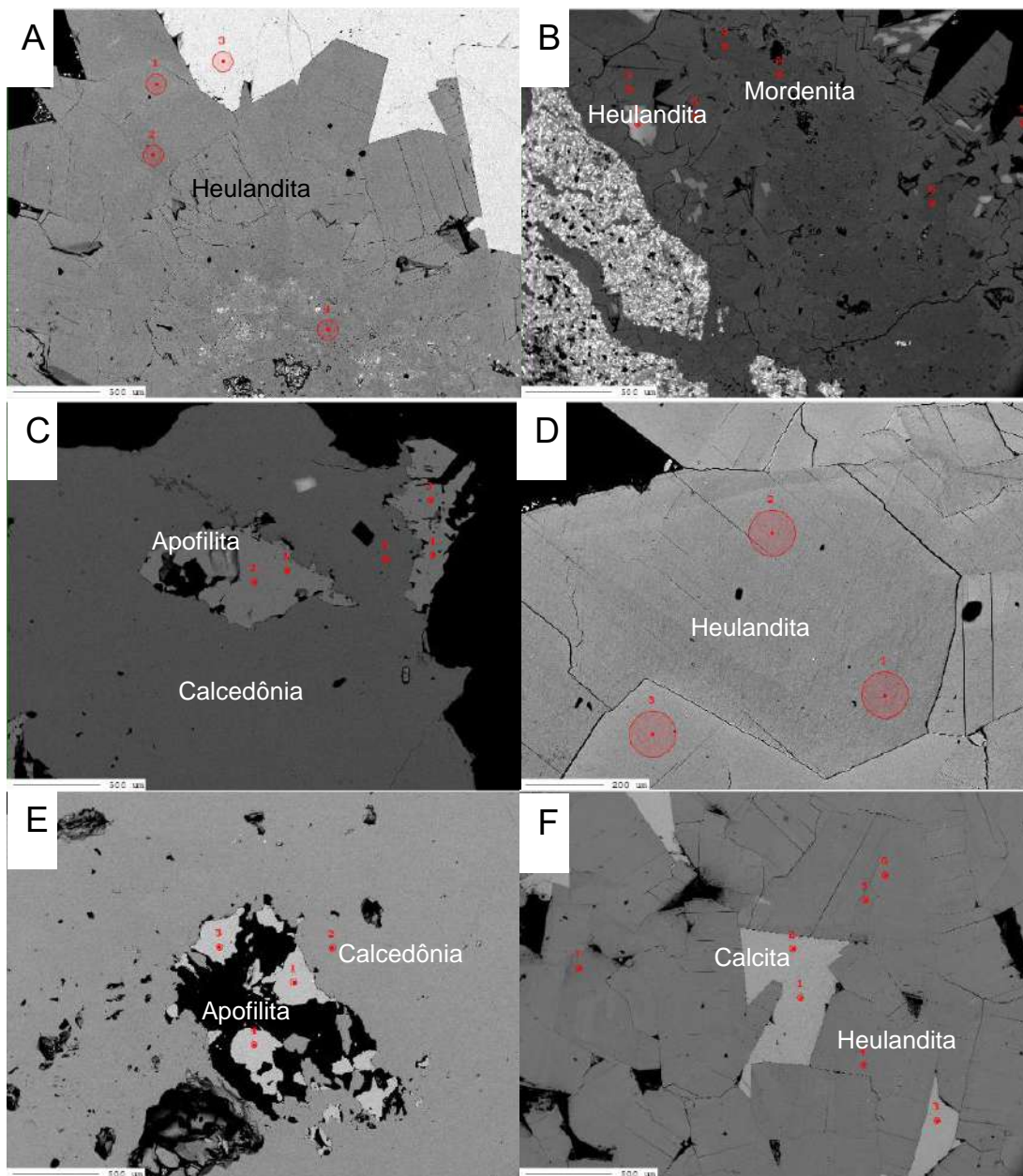


Figura 16. A. Cristais euédricos de heulandita com até 700µm de comprimento; B. Cristal de 200µm de heulandita em meio a cristais de mordenita subeuédricos a euédricos; C. Cristalização de apofilita dentro de vesículas sub milimétricas de calcedônia; D. Cristais prismáticos de heulandita. E. Cristalização de apofilita anédrica dentro de uma cavidade milimétrica de calcedônia; F. Cristal de calcita euédrico de 500 µm em meio a cristais euédricos de heulandita submilimétricos.

6.2.2. Tratamento e Interpretação de dados de química mineral

A heulandita Ca é a zeólita mais abundante; heulandita e mordenita contêm proporções catiônicas dominadas por Ca, com participação significativa de Na e K (Figura 17); as zeólitas tardias tendem a composições mais simples, com mesolita contendo Ca e Na, e natrolita contendo praticamente apenas Na; a simplificação composicional é observada também nos minerais tardios calcedônia (Si), calcita (Ca) e apofilita (Ca, K)

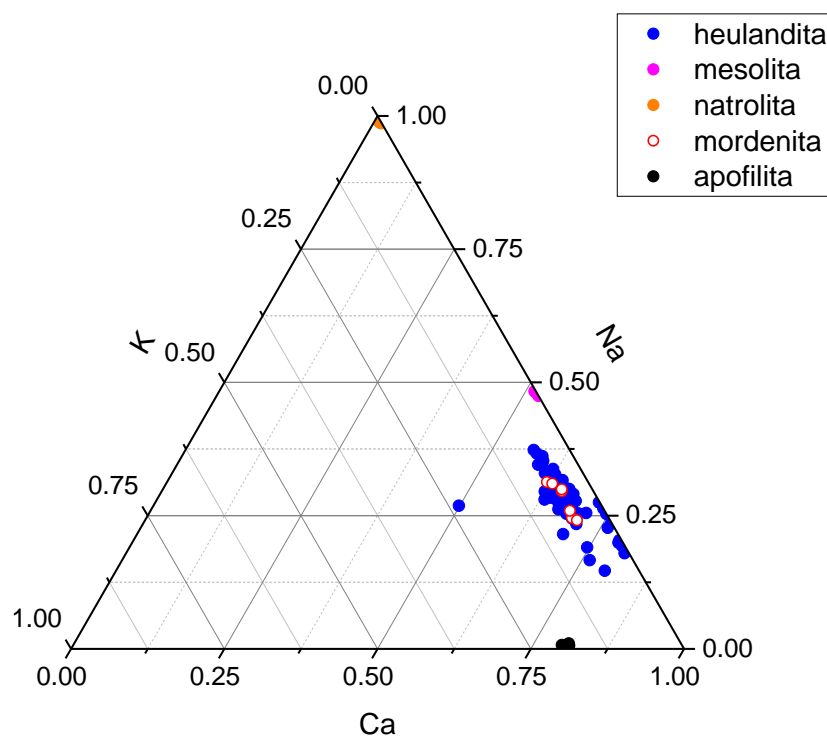


Figura 17. Proporções catiônicas de Ca, Na, K de zeólitas e apofilita das cavidades de basalto de Araraquara

A razão catiônica Si/Al varia de modo sistemático ao longo da sequência de cristalização, desde valores em torno de 4 em heulandita e mordenita, até razões em torno de 1,5 em mesolita e natrolita (Figura 18). A razão Si/Al é fator importante na capacidade de troca catiônica em zeólitas, sendo que zeólitas com baixa razão Si/Al apresentam maior CTC (Kabwadza-Corner *et al*, 2014), favorecendo, portanto, sua aplicação como adsorventes iônicos. Além disso, a razão Si/Al afeta as propriedades de superfície (Wang *et al.*, 2019), onde razões altas favorecem comportamento hidrofóbico e vice-versa. Os intervalos observados nas zeólitas de Araraquara são baixos a moderados, indicando comportamento hidrofílico.

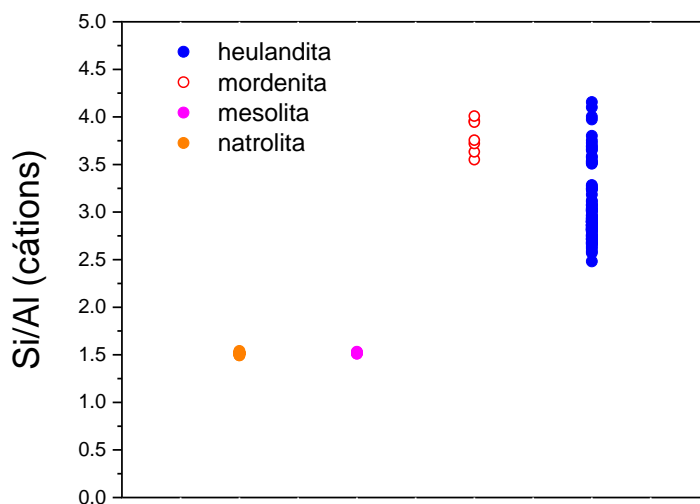


Figura 18. Relação Si/Al nas zeólitas identificadas

Os teores de elementos menores, quando plotados em gráficos de porcentagem de FeO, SrO e BaO em peso em função do teor de sílica em peso, formam grupos bem definidos para os minerais estudados. A mordenita é o mineral que apresentou maior quantidade dos elementos menores, seguida pela heulandita, apofilita, natrolita e Mesolita (Figura 19).

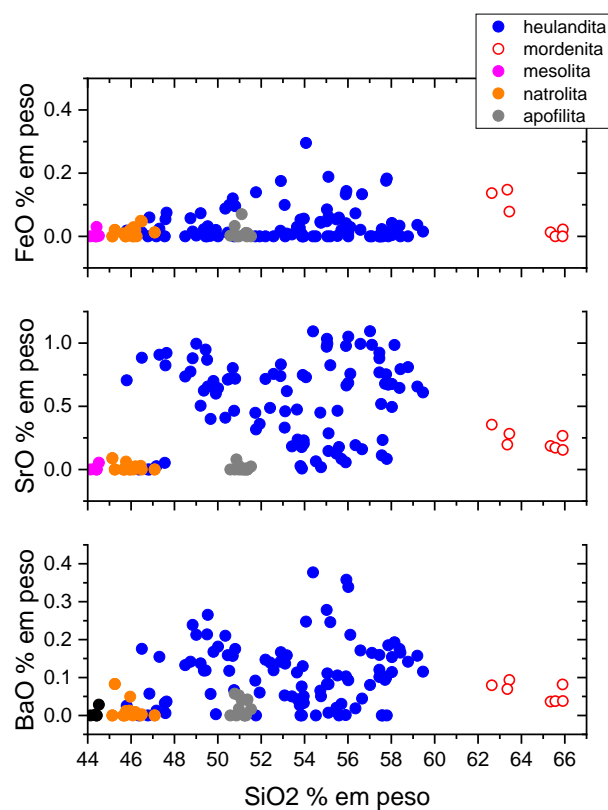


Figura 19. Porcentagem de FeO, SrO e BaO em peso nas amostras estudadas em relação ao teor de SiO_2 .

6.2.3. Sequência de cristalização

As zeólitas representam a maior variedade mineralógica no local e ocupam estágios intermediários entre os filossilicatos iniciais (saponita) e os minerais finais (calcedônia, calcita, apofilita).

A saponita é presente localmente e em contato com o basalto, o que indica que foi o primeiro mineral secundário a se cristalizar (Figura 14c). Estudos sobre sequências de cristalização de zeólitas (Weisenberger e Selbekk, 2009; Spürgin *et al.*, 2019) indicam a cristalização de heulandita em temperatura abaixo de 200°C, o que pode ser um valor aproximado da temperatura máxima de cristalização de zeólitas na região de estudo.

A mordenita também está em contato com o basalto, o que indica que foi um dos primeiros minerais a se cristalizar em regiões térmicas próximas a heulandita (Figura 14h, 15b).

Devido ao sobrecrecimento de natrolita em cristais de mesolita, interpreta-se que a primeira se cristalizou posteriormente à segunda (Figura 14d).

A calcita encontra-se preenchendo vesículas de cristais de heulandita, e foi interpretada como um dos últimos minerais a se cristalizar (Figura 15f, 16f).

A apofilita ocorre preenchendo cavidades e bordas nos agregados de calcedônia (Figura 14g, 16c e 16e), o que indica que foi cristalizada posteriormente, sendo também um dos últimos minerais a serem cristalizados.

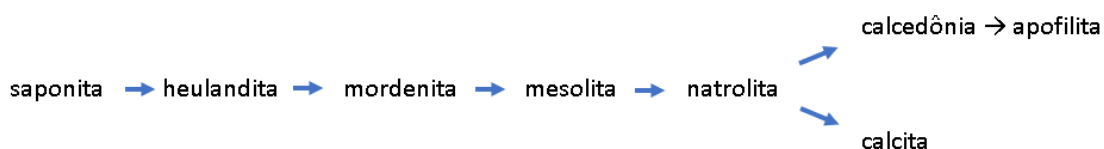


Figura 20: Esquema da sequência interpretada de cristalização de minerais secundários no basalto vesicular de Araraquara.

Os teores de elementos menores (Fe, Sr, Ba) em zeólitas diminuem ao longo da sequência de cristalização (Figura 19), sugerindo que os fluidos hidrotermais fiquem mais simples quimicamente com a diminuição de temperatura, dada a precipitação progressiva controlada pela solubilidade dos cátions em solução. Entretanto, os teores de elementos menores também variam em parte devido a estrutura do mineral. A sequência de cristalização foi interpretada levando em consideração a química mineral e a petrografia das imagens MEV (Figura 20).

6.3 Difração de Raio-X (DRX)

A composição mineralógica quantitativa da Amostra 1 (Basalto amigdaloidal natural) foi calculada com dados de DRX pelo método de Rietveld, resultando em composição com 30% de minerais primários do basalto (labradorita 8,7%, augita 21,3%) e 70% de zeólitas (heulandita-Ca 23,8%, natrolita 13,3%, stellerita 3,5%, mesolita 24,5%, stilbita-Na 4,8%) (Figura 21). O modelamento foi feito a partir de refinamento de parâmetros de cela, de orientação preferencial, do deslocamento da amostra e de fatores de escala.

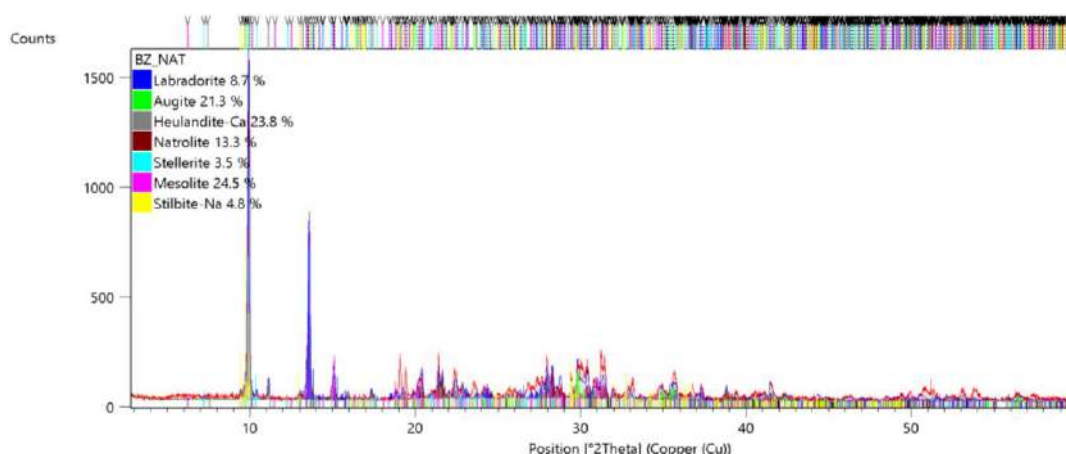


Figura 21. Análise mineralógica quantitativa da Amostra 1 realizada com dados de DRX pelo método de Rietveld.

A amostra 2 (Zeólita cubana natural) foi analisada para comparação, e é composta por clinoptilolita (79%) e mordenita (21%), conforme análise semi-quantitativa de dados difratométricos (RIR, *reference intensity ratio*) (Figura 22).

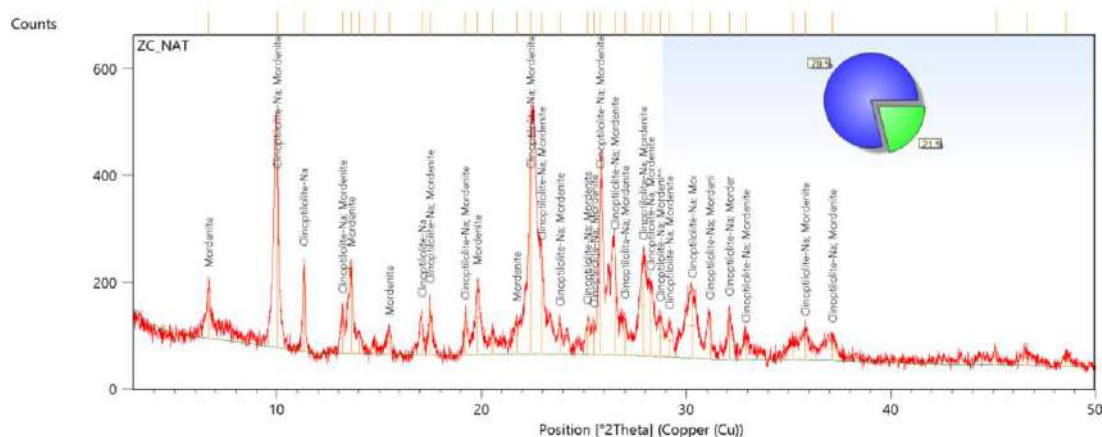


Figura 22. Análise mineralógica semi-quantitativa da Amostra 2 realizada a partir de dados difratométricos (RIR, *reference intensity ratio*).

Os dados de DRX da Amostra 3 (Basalto amigdaloidal tratado com HDTMA-Br) não implicaram em alteração da composição mineralógica original (Figura 23). A amostra 4 (Zeólita cubana tratada com HDTMA-Br), seguindo os mesmos procedimentos usados para a Amostra 3, também não apresentou mudanças em sua composição mineralógica (Figura 24).

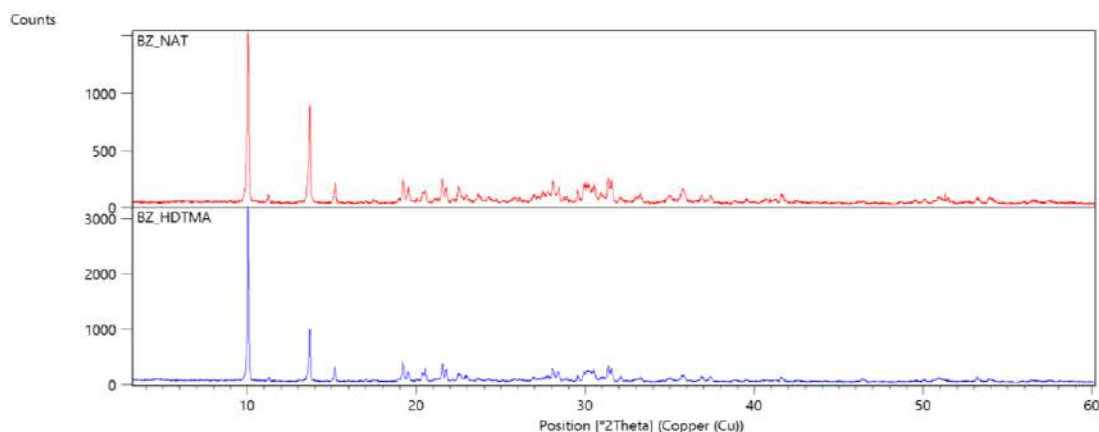


Figura 23. Análises DRX da Amostra 1 (vermelho) e da amostra 3 (azul). Não foi verificado nenhuma alteração estrutural na amostra basalto zeolítico devido ao tratamento com HDTMA-Br.

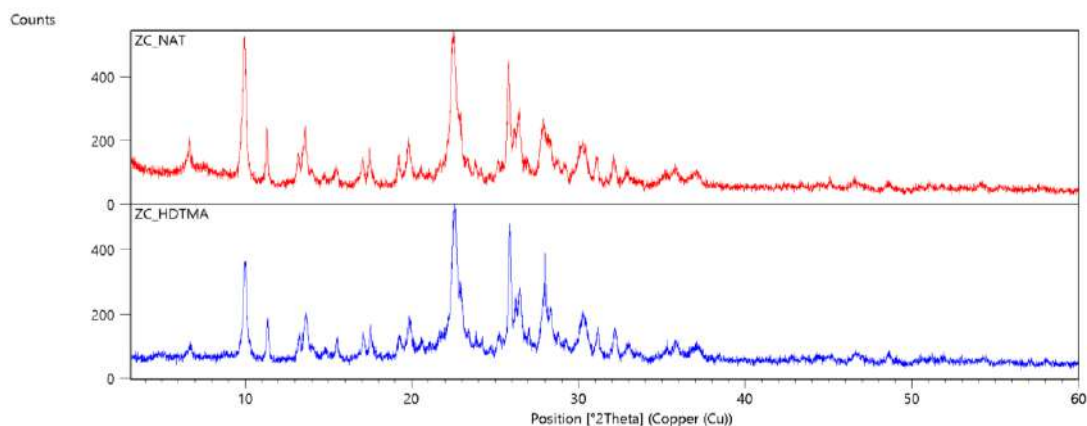


Figura 24. Análises DRX da Amostra 2 (vermelho) e da Amostra 4 (azul). Não foi verificado nenhuma alteração estrutural na amostra de zeólita cubana devido ao tratamento com HDTMA-Br.

7. CONCLUSÕES

Apesar de não terem sido realizados os ensaios de adsorção previstos no projeto original, em função da pandemia de COVID-19, é possível avaliar de modo qualitativo a capacidade do basalto zeolítico considerando as proporções das zeólitas presentes no concentrado e conhecendo-se o desempenho destas espécies de zeólitas na adsorção de nitratos, quando modificadas por HDTMA-Br.

A amostra de basalto zeolítico é composta por 30% de minerais primários do basalto (labradorita 8,7%, augita 21,3%) e 70% de zeólitas (heulandita-Ca 23,8%, natrolita 13,3%, stellerite 3,5%, mesolita 24,5%, stilbita-Na 4,8%), enquanto que a

zeólita cubana é composta por 100% de zeólitas (clinoptilolita 79% e mordenita 21%). Dessa forma, espera-se que a amostra do basalto zeolítico fosse capaz de adsorver no mínimo cerca de 30% íons nitrato em comparação à zeólita cubana. Deve-se ressaltar que a vantagem do basalto zeolítico é que ele representa um rejeito na mineração de basaltos para agregados, e, portanto, poderia ser reaproveitado.

O basalto zeolítico de Araraquara é composto principalmente pelas zeólitas heudialita e natrolita, e representa um material potencial para adsorção de nitrato em áreas contaminadas. A heudialita é do mesmo grupo estrutural que a clinoptilolita, zeólita mais abundante nas amostras de zeólita cubana. A natrolita é um mineral reativo que apesar de não ter estudos específicos sobre a adsorção de íons em sua estrutura se apresenta como um mineral em potencial para mitigação de contaminações ambientais. Os intervalos de razão Si/Al observados nas zeólitas de Araraquara são baixos a moderados, indicando comportamento hidrofílico, o que favorece a sua capacidade adsortiva.

O conjunto de dados de DRX e microsonda eletrônica tratados nesta monografia não refletem a diversidade mineralógica anteriormente descrita nos basaltos vesiculares de Araquara (Vieira, 2018). Os minerais gismondina, chabazita, laumontita e analcima antes caracterizados nas amostras de basalto zeolítico não foram identificados nas amostras analisadas no presente trabalho.

O tratamento das amostras de basalto zeolítico e zeólita cubana com o surfactante HDTMA-Br não gerou alterações significativas na estrutura química desses minerais. A identificação inequívoca de zeólitas por DRX não é trivial, dada a similaridade estrutural entre as espécies minerais.

A sequência de cristalização indicada (Figura 20) não está presente em todas as cavidades, indicando que não houve percolação homogênea de fluidos pela rocha vulcânica em todas as etapas de cristalização de minerais secundários. A temperatura máxima de cristalização das zeólitas pode ser interpretado em 200°C (Weisenberger e Selbekk, 2009; Spürgin *et al.*, 2019).

Os estudos experimentais futuros de aplicação do basalto zeolítico no tratamento de águas contaminadas deverão considerar a mobilização de cátions trocáveis contidos nos minerais do basalto zeolítico, especialmente em relação aos cátions mais solúveis: Na (natrolita, mesolita, stilbita), Ca (heulandita, stellerita, mesolita, calcita) e K (apofilita). Além disso, deverá ser considerada nas etapas

futuras de análise mineralógica a possibilidade de se utilizar padrão interno para o ajuste preciso da posição dos picos de difração, pois pequenos deslocamentos de picos causados por variações na altura da amostra em relação ao círculo focal do difratômetro são suficientes para tornar ambígua a interpretação dos difratogramas, por exemplo na distinção entre heulandita e stellerita.

8 REFERÊNCIAS

- Alberti, A. (1972). On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 18(2), 129-146.
- Armbruster, T. (2001). Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 135, pp. 13-27). Elsevier.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*: CRC press.
- Badalians Gholikandi, G., Baneshi, M. M., Dehghanifard, E., Salehi, S., & Yari, A. R. (2010). Natural zeolites application as sustainable adsorbent for heavy metals removal from drinking water. *Iranian Journal of toxicology*, 3(3), 302-310.
- Barczyk, K., Mozgawa, W., & Król, M. (2014). Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 876-882.
- Bezerra, A. D. A., da Rocha, J. C., Nogueira, E. R., Araújo, F. G. D. M., Farias, M. K., Brandão, M. G. A., & Pantoja, L. D. M. (2017). Teor de nitrato em águas subterrâneas da região metropolitana de Fortaleza, Ceará: um Alerta. *Semina: Ciências Biológicas e da Saúde*, 38(2), 129-136.
- Bezerra, F. D. O., Nunes, R. C., Gomes, A. S., Oliveira, M. G., & Ito, E. N. (2013). Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. *Polímeros*, 23(2), 223-228.
- Bleicher, L., & Sasaki, J. M. (2000). INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS-X em CRISTAIS. Universidade Federal do Ceará, 1-20.
- Bowman, R. S., Li, Z., Roy, S. J., Burt, T., Johnson, T. L., & Johnson, R. L. (1999). Surface-altered zeolites as permeable barriers for in situ treatment of contaminated groundwater (No. DE-AR21-95MC32108-02). Federal Energy Technology Center, Morgantown, WV (US); Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, PA (US).
- BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017. Diário Oficial da União: Ministério da Saúde, República Federativa do Brasil, Brasília, DF, Seção 1, Suplemento, n. 190, ANEXO 7 DO ANEXO XX e p. 360, 2017.
- Biguelini, C. P., & Gummy, M. P. (2012). Saúde ambiental: índices de nitrato em águas subterrâneas de poços profundos na região sudoeste do Paraná. *Revista faz ciência*, 14(20), 153.
- Brookins, D.G. (1998) EH - pH diagrams for geochemistry. Berlin, Springer. 176.
- CETESB (2016). Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem, Apêndice E, 30-33.
- Cesarino, A. (2002). Seleção de materiais para remediação de aquíferos contaminados por nitrato através de barreiras reativas (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

- Chen, Y. L., Chen, S., Frank, C., & Israelachvili, J. (1992). Molecular mechanisms and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 153(1), 244-265.
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdIPUCRS.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.
- Fernandes, L. A., & Coimbra, A. M. (2017). Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Revista brasileira de Geociências*, 30(4), 717-728.
- Fernandes, A. J., Maldaner, C. H., Sobrinho, J. M. A., Pressinotti, M. M. N., & Wahnfried, I. (2010). Estratigrafia dos derrames de basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto-SP) baseada na geologia física, petrografia e geoquímica. *Geologia USP. Série Científica*, 10(2), 73-99.
- Filippidis, A., Godelitsas, A., Charistos, D., Misaelides, P., & Kassoli-Fournaraki, A. (1996). The chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Science*, 11(2-4), 199-209.
- Fungaro, D. A., & Borrelly, S. I. (2012). Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, 58(345), 77-83.
- Fungaro, D. A., & Magdalena, C. P. (2014). Counterion effects on the adsorption of acid orange 8 from aqueous solution onto HDTMA-modified nanozeolite from fly ash. *Environment and Ecology Research*.
- Galaviz-Villa, I., Landeros-Sánchez, C., del Refugio Castañeda-Chávez, M., Martínez-Dávila, J. P., Pérez-Vázquez, A., Nikolskii-Gavrilov, I., & Lango-Reynoso, F. (2010). Agricultural contamination of subterranean water with nitrates and nitrites: an environmental and public health problem. *Journal of Agricultural Science*, 2(2), 17.
- Garcia, G., Cardoso, A. A., & Santos, O. A. M. D. (2013). Da escassez ao estresse do planeta: um século de mudanças no ciclo do nitrogênio. *Química Nova*, 36(9), 1468-1476.
- Gražulis S, Chateigner D, Downs RT, Yokochi AFT, Quirós M, Lutterotti L, Manakova E, Butkus J, Moeck P, Le Bail A (2009) *Crystallography*
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D., Hutson, J., ... & Ellis, A. V. (2010). Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 616-621.
- Haggerty, G. M., & Bowman, R. S. (1994). Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science & Technology*, 28(3), 452-458.
- K. Momma & F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- Kahn, H. (2009). *Técnicas de Caracterização de Materiais*. São Paulo: Escola PolitécnicaUSP. Acesso em 01 de abril de 2020, <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>.
- Kabwadza-Corner, P., Munthali, M. W., Johan, E., & Matsue, N. (2014). Comparative study of copper adsorptivity and selectivity toward zeolites. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5(07), 395.

- Li, Z., Beachner, R., McManama, Z., & Hanlie, H. (2007). Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(3), 291-297.
- Luz, A. B. D., 1994, *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Centro de Tecnologia Mineral: Série Tecnológica Mineral
- Macedo-Miranda, M. G., & Olguin, M. T. (2007). Arsenic sorption by modified clinoptilolite–heulandite rich tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 59(1-2), 131-142.
- Martins, L., & Cardoso, D. (2006). Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, 29(2), 358-364.
- Milani, E. J. (2007). The Paraná Basin: a multi-cycle sedimentary and magmatic intracratonic province of W Gondwana. In *Problems in Western Gondwana Geology, I workshop, Gramado, Brazil, extended abstracts* (Vol. 1, pp. 99-107).
- USGS (2010). *Mineral Commodities Summary 2010*. Reston, VA.
- Misaelides, P., Nikashina, V. A., Godelitsas, A., Gembitskii, P. A., & Kats, E. M. (1998). Sorption of As (V)-anions from aqueous solutions by organo-modified natural zeolitic materials. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 227(1-2), 183-186.
- Misaelides, P. "Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review." *Microporous and Mesoporous Materials* 144.1-3 (2011): 15-18.
- Nitrato nas águas subterrâneas: Desafios frente ao panorama atual (2019)
- Open Database – an open-access collection of crystal structures. *J Appl Crystallogr* 42:726–729
- Orozco, G., & Rizo, R. (1998). Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta geológica hispánica*, 33(1), 335-339.
- Pastén-Zapata, E., Ledesma-Ruiz, R., Harter, T., Ramírez, A. I., & Mahlknecht, J. (2014). Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. *Science of the Total Environment*, 470, 855-864.
- Paul, E. (Ed.). (2014). *Soil microbiology, ecology and biochemistry*. Academic press.
- Princz, P., Olah, J., Smith, S. E., Hatfield, K., & Litrico, M. E. (2005). Wastewater treatment using modified natural zeolites. In *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice* (pp. 267-282). Springer, Dordrecht.
- Ranck, J. Michael, *et al.* "BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite." *Journal of Environmental Engineering* 131.3 (2005): 434-442.
- Rossetti, L., Lima, E. F., Waichel, B. L., Hole, M. J., Simões, M. S., & Scherer, C. M. (2018). Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 355, 98-114.
- Santos, R. C. (2018). *Avaliação da potabilidade das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru provenientes de poços de soluções alternativas coletivas do município de Tupã-SP* (Master's thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná).
- Schipper, L. A., & Vojvodić-Vuković, M. (2001). Five years of nitrate removal, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall. *Water research*, 35(14), 3473-3477.
- Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., & Mangold-Callarec, C. (2010). Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3), 395-400.

- Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., & Mangold-Callarec, C. (2011). Nitrate sorption from water on a Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed column experiments. *Microporous and mesoporous materials*, 142(2-3), 549-556.
- Schulze-Makuch, D., Bowman, R. S., Pillai, S. D., & Guan, H. (2003). Field Evaluation of the Effectiveness of Surfactant Modified Zeolite and Iron-Oxide-Coated Sand for Removing Viruses and Bacteria from Ground Water. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 23(4), 68-74.
- Shrimali, M., & Singh, K. P. (2001). New methods of nitrate removal from water. *Environmental pollution*, 112(3), 351-359.
- Shin, W. J., Ryu, J. S., Lee, K. S., & Park, Y. (2015). Identification of anthropogenic contaminant sources in urbanized streams using multiple isotopes. *Environmental earth sciences*, 73(12), 8311-8324.
- Stahl, Kenny; Thomasson, Ronnie. The dehydration and rehydration processes in the natural zeolite mesolite studied by conventional and synchrotron X-ray powder diffraction Zeolites, 1994, 14, 12-17.
- Stoll, G. C. (2013). Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água.
- Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S. 2001. Utilização de modelos físico químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24 (3): 324-330.
- Suhogusoff, A. V., Hirata, R., Aravena, R., Robertson, W. D., Ferrari, L. C. K., Stimson, J., & Blowes, D. W. (2019). Dynamics of nitrate degradation along an alternative latrine improved by a sawdust permeable reactive barrier (PRB) installed in an irregular settlement in the municipality of São Paulo (Brazil). *Ecological Engineering*, 138, 310-322.
- Sullivan, E. J., Hunter, D. B., & Bowman, R. S. (1998). Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite. *Environmental science & technology*, 32(13), 1948-1955.
- Swalen, J. D., Allara, D. L., Andrade, J. D., Chandross, E. A., Garoff, S., Israelachvili, J., ... & Pease, R. (1987). Molecular monolayers and films. A panel report for the Materials Sciences Division of the Department of Energy. *Langmuir*, 3(6), 932-950.
- Taylor, W. H., Meek, C. A., & Jackson, W. W. (1933). The structures of the fibrous zeolites. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 84(1-6), 373-398.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., & Naidu, R. (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 14(2), 145-156.
- Torabian, Ali, *et al.* "Removal of petroleum aromatic hydrocarbons by surfactant-modified natural zeolite: the effect of surfactant." *CLEAN–Soil, Air, Water* 38.1 (2010): 77-83.
- USEPA, Evaluation of Groundwater Extraction Remedies, vols. 1 and 2, EPA Office of Emergency and Remedial Responses, Washington, DC, 1989.
- V. Badillo-Almaraz, P. Trocellier and I. Davila-Rangel *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 210 (2003), p. 424
- Varnier, C. (2019). Nitrato nas águas subterrâneas: Desafios frente ao panorama atual. Conselho Estadual de Recursos Hídricos Câmara Técnica de Águas Subterrâneas.

- Varnier, C., & Hirata, R. (2000). Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do Tietê-São Paulo, Brasil. Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 1-4.
- Vieira, I. S. (2018). Estudo comparativo da adsorção de Pb por concentrados de zeólitas e por basaltos zeolíticos. Monografia. São Paulo: Instituto de Geociências (USP).
- Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature*, 453(7192), 207-211.
- Warchoř, J., Misaelides, P., Petrus, R., & Zamboulis, D. (2006). Preparation and application
- Wang, C., Leng, S., Guo, H., Yu, J., Li, W., Cao, L., & Huang, J. (2019). Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment. *Applied Surface Science*, 498, 143874.
- of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides. *Journal of hazardous materials*, 137(3), 1410-1416.
- Wei, Y. X., Ye, Z. F., Wang, Y. L., Ma, M. G., & Li, Y. F. (2011). Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent ammonium exchange of modified zeolite and biological regeneration in a sequencing batch reactor process. *Environmental technology*, 32(12), 1337-1343.
- Edition, F. (2011). Guidelines for drinking-water quality. *WHO chronicle*, 38(4), 104-8.
- Weisenberger, T., & Selbekk, R. S. (2009). Multi-stage zeolite facies mineralization in the Hvalfjörður area, Iceland. *International Journal of Earth Sciences*, 98(5), 985-999.
- Wingenfelder, U., Furrer, G., & Schulin, R. (2006). Sorption of antimonate by HDTMA-modified zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 95(1-3), 265-271.
- World Health Organization. (2015). Progress on sanitation and drinking water—2015 update and MDG assessment.
- Wu, L. F. (2013). Uso de zeólitas na remoção de amônio de efluentes da indústria de reciclagem de alumínio [Dissertação de Mestrado]: Diadema, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo.
- Xi, Y. (2006). Synthesis, characterisation and application of organoclays (Doctoral dissertation, Queensland University of Technology).
- Yusof, A. M., & Malek, N. A. N. N. (2009). Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 1019-1024.
- Zhan, Y., Lin, J., & Zhu, Z. (2011). Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1972-1978.

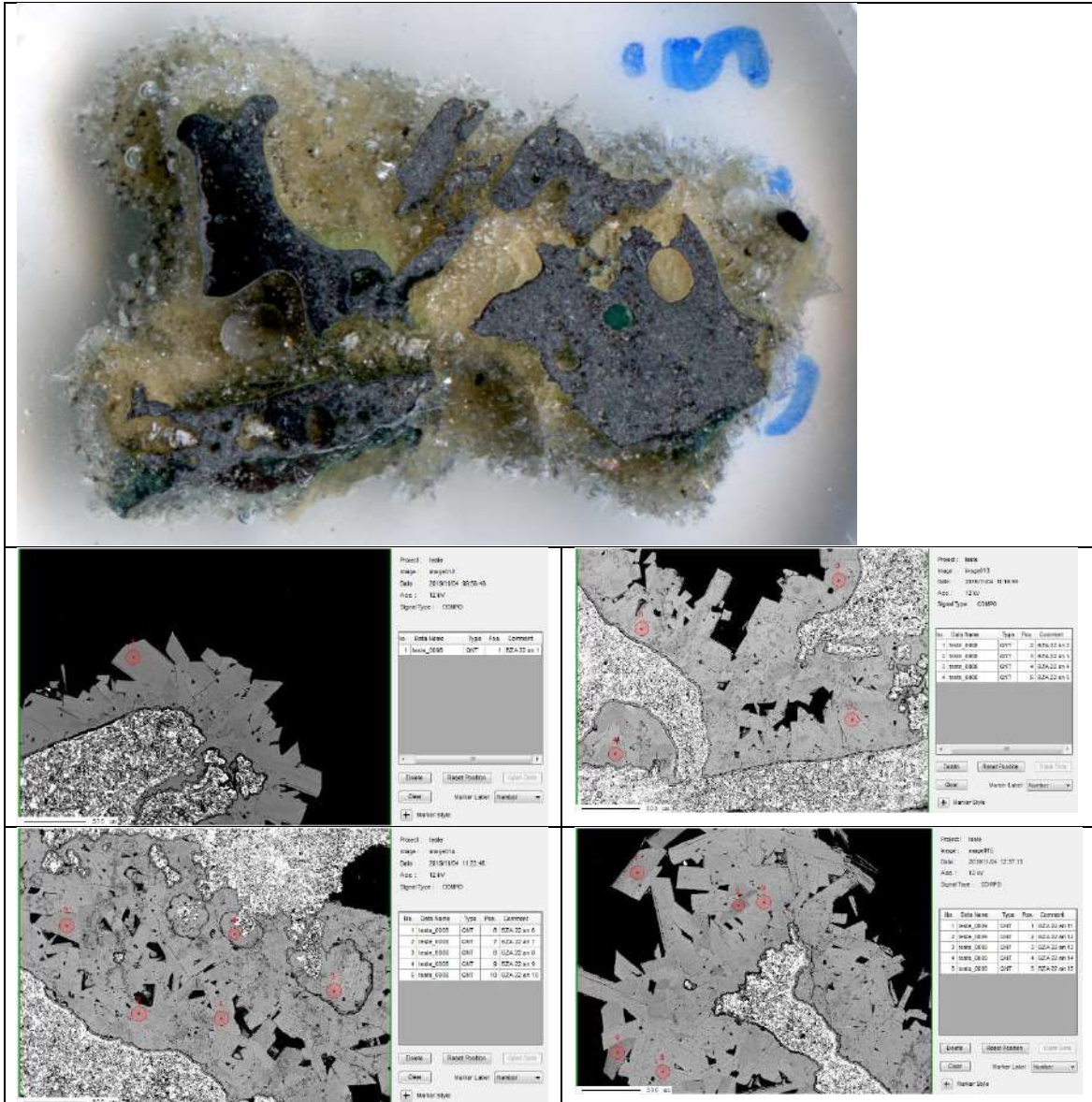
Anexo I

Dados de microsonda eletrônica:

- Proporção catiônica calculada para 36 átomos de oxigênio
- Proporção de água fixa em 12 moléculas por fórmula unitária

BZA22

Cavidade monominerálica preenchida por heulandita Ca; as variações tons de cinza na imagem de BSE resultam de variações composicionais



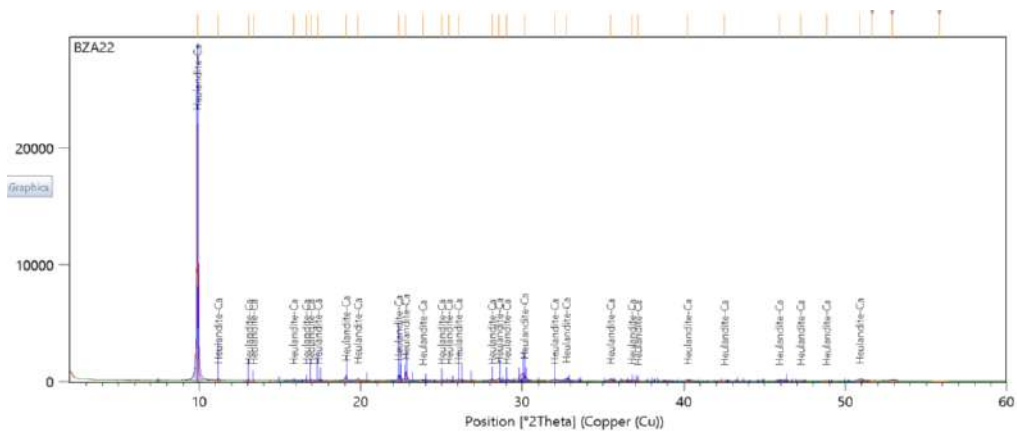
| | BZA22an1 | BZA22an2 | BZA22an3 | BZA22an4 | BZA22an5 | BZA22an6 | BZA22an7 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| SiO2 | 50.75 | 51.73 | 53.68 | 56.35 | 55.1 | 53.96 | 53.97 |
| Al2O3 | 13.32 | 13.53 | 12.7 | 12.58 | 11.25 | 13.05 | 13.02 |
| FeO | 0 | 0 | 0.0274 | 0.0726 | 0.1885 | 0 | 0.0557 |
| MnO | 0.0022 | 0.0183 | 0.0011 | 0.0346 | 0.016 | 0.0622 | 0.0293 |
| MgO | 0.0182 | 0.0251 | 0.0279 | 0.0347 | 0.0578 | 0.0145 | 0.0298 |
| CaO | 6.12 | 6.22 | 5.51 | 5.43 | 4.64 | 5.79 | 5.5 |
| SrO | 0.4649 | 0.4484 | 0.2364 | 0.1918 | 0.1457 | 0.2296 | 0.2029 |
| Na2O | 1.37 | 1.2463 | 1.35 | 1.57 | 1.63 | 1.45 | 1.66 |
| K2O | 0.2851 | 0.334 | 0.3419 | 0.3393 | 0.3861 | 0.2946 | 0.3349 |
| BaO | 0.0667 | 0.0918 | 0.0423 | 0.0184 | 0.0072 | 0.0505 | 0.0327 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0.0242 | 0.0471 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0.0149 | 0 | 0.02 | 0 | 0.0299 | 0 |
| Total: | 72.39 | 73.67 | 73.92 | 76.67 | 73.47 | 74.93 | 74.83 |
| H2O calc | 13.34 | 13.57 | 13.74 | 14.26 | 13.71 | 13.89 | 13.88 |
| Total | 85.73 | 87.24 | 87.66 | 90.93 | 87.18 | 88.82 | 88.71 |

| Cátions | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Si | 13.692 | 13.714 | 14.059 | 14.216 | 14.463 | 13.977 | 13.986 |
| Al | 4.235 | 4.227 | 3.920 | 3.740 | 3.480 | 3.984 | 3.976 |
| Fe | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 0.015 | 0.041 | 0.000 | 0.012 |
| Mn | 0.001 | 0.004 | 0.000 | 0.007 | 0.004 | 0.014 | 0.006 |
| Mg | 0.007 | 0.010 | 0.011 | 0.013 | 0.023 | 0.006 | 0.012 |
| Ca | 1.769 | 1.767 | 1.546 | 1.468 | 1.305 | 1.607 | 1.527 |
| Sr | 0.073 | 0.069 | 0.036 | 0.028 | 0.022 | 0.034 | 0.030 |
| Na | 0.717 | 0.641 | 0.685 | 0.768 | 0.829 | 0.728 | 0.834 |
| K | 0.098 | 0.113 | 0.114 | 0.109 | 0.129 | 0.097 | 0.111 |
| Ba | 0.007 | 0.010 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | 0.005 | 0.003 |
| F | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.039 | 0.000 | 0.000 |
| Cl | 0.000 | 0.007 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.013 | 0.000 |
| H2O | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 |
| O | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 |
| Si+Al | 17.927 | 17.941 | 17.979 | 17.956 | 17.943 | 17.961 | 17.962 |
| outros | 2.599 | 2.614 | 2.402 | 2.41 | 2.354 | 2.536 | 2.535 |
| heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca |

| | BZA22an8 | BZA22an9 | BZA22an10 | BZA22an11 | BZA22an12 | BZA22an13 | BZA22an14 | BZA22an15 |
|--------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| SiO2 | 51.93 | 56.65 | 55.47 | 49.21 | 53.78 | 53.42 | 49.67 | 53.87 |
| Al2O3 | 13.42 | 13.05 | 12.54 | 13.77 | 12.93 | 12.38 | 13.24 | 12.79 |
| FeO | 0 | 0.1335 | 0.0535 | 0.0729 | 0.0269 | 0.0057 | 0.0014 | 0.0079 |
| MnO | 0.0778 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0207 | 0 | 0.0309 |
| MgO | 0.0447 | 0.0249 | 0.0208 | 0.0399 | 0.0422 | 0.0007 | 0.0354 | 0.0118 |
| CaO | 5.72 | 5.63 | 5.18 | 5.78 | 5.25 | 5.51 | 5.45 | 5.67 |
| SrO | 0.3604 | 0.1604 | 0.1255 | 0.5044 | 0.2064 | 0.1825 | 0.3996 | 0.1773 |
| Na2O | 1.43 | 1.49 | 1.76 | 1.53 | 1.43 | 1.43 | 1.39 | 1.54 |
| K2O | 0.2698 | 0.4015 | 0.371 | 0.395 | 0.2875 | 0.3114 | 0.3838 | 0.2955 |
| BaO | 0.0602 | 0.0444 | 0.0201 | 0.1372 | 0.0268 | 0.05 | 0.0564 | 0.0762 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0.0166 | 0.0672 | 0.0012 | 0 | 0.0058 |
| Cl | 0 | 0.0449 | 0 | 0 | 0 | 0.0199 | 0 | 0 |
| Total: | 73.32 | 77.63 | 75.54 | 71.46 | 74.05 | 73.35 | 70.63 | 74.48 |

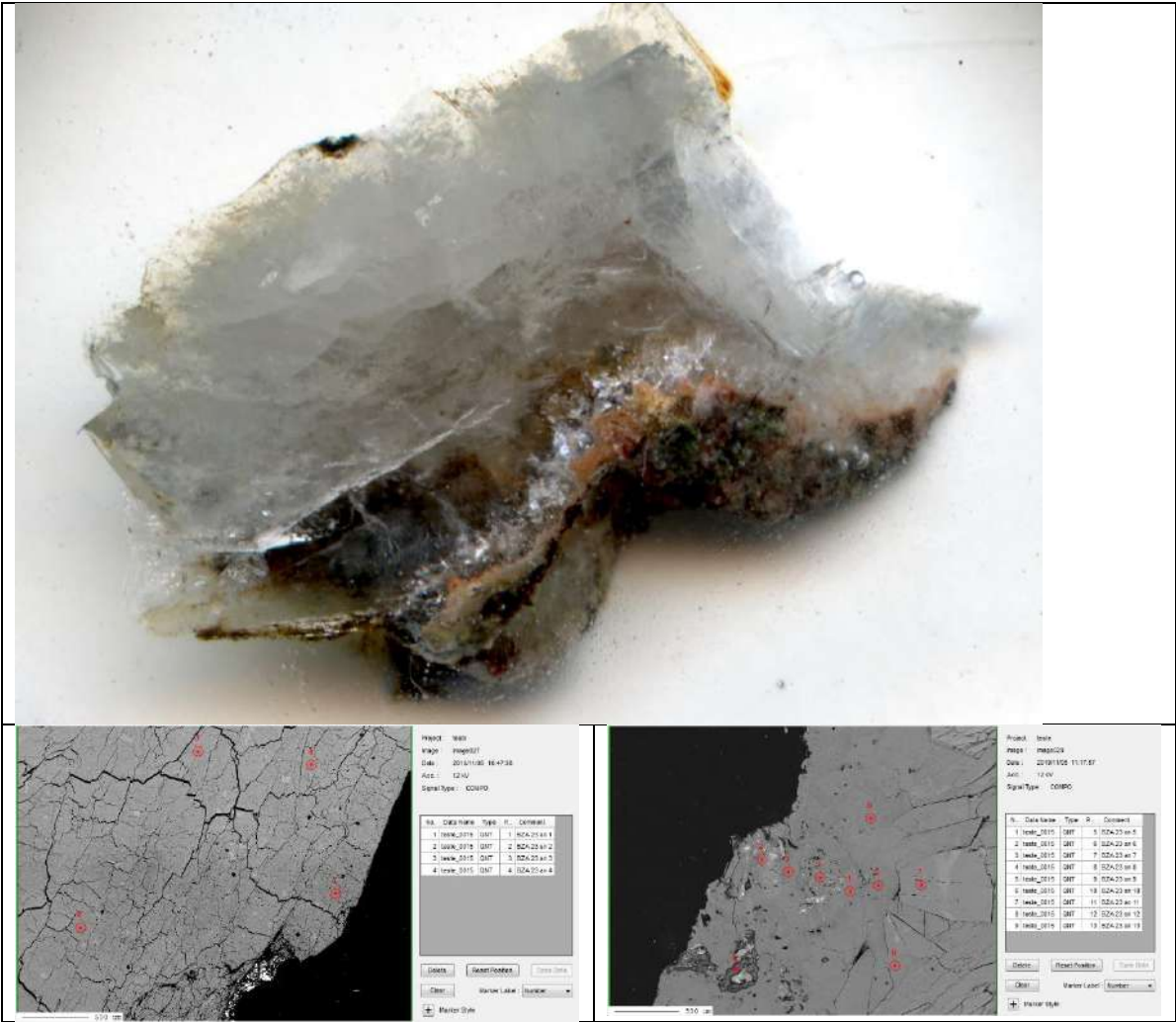
| | | | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H2O calc | 13.56 | 14.43 | 14.07 | 13.11 | 13.77 | 13.63 | 13.04 | 13.82 |
| Total | 86.88 | 92.06 | 89.61 | 84.57 | 87.82 | 86.98 | 83.67 | 88.30 |

| Cátions | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Si | 13.783 | 14.131 | 14.187 | 13.510 | 14.058 | 14.105 | 13.704 | 14.025 |
| Al | 4.198 | 3.836 | 3.780 | 4.455 | 3.983 | 3.852 | 4.305 | 3.924 |
| Fe | 0.000 | 0.028 | 0.011 | 0.017 | 0.006 | 0.001 | 0.000 | 0.002 |
| Mn | 0.017 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 0.000 | 0.007 |
| Mg | 0.018 | 0.009 | 0.008 | 0.016 | 0.016 | 0.000 | 0.015 | 0.005 |
| Ca | 1.626 | 1.505 | 1.419 | 1.700 | 1.470 | 1.559 | 1.611 | 1.581 |
| Sr | 0.055 | 0.023 | 0.019 | 0.080 | 0.031 | 0.028 | 0.064 | 0.027 |
| Na | 0.736 | 0.721 | 0.873 | 0.814 | 0.725 | 0.732 | 0.743 | 0.777 |
| K | 0.091 | 0.128 | 0.121 | 0.138 | 0.096 | 0.105 | 0.135 | 0.098 |
| Ba | 0.006 | 0.004 | 0.002 | 0.015 | 0.003 | 0.005 | 0.006 | 0.008 |
| F | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.056 | 0.001 | 0.000 | 0.005 |
| Cl | 0.000 | 0.019 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.000 |
| H2O | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 |
| O | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 |
| Si+Al | 17.981 | 17.967 | 17.967 | 17.965 | 18.041 | 17.957 | 18.009 | 17.949 |
| outros | 2.549 | 2.418 | 2.453 | 2.794 | 2.347 | 2.435 | 2.574 | 2.505 |
| heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca |



BZA23

Heulandita Ca em associação com stilbita.

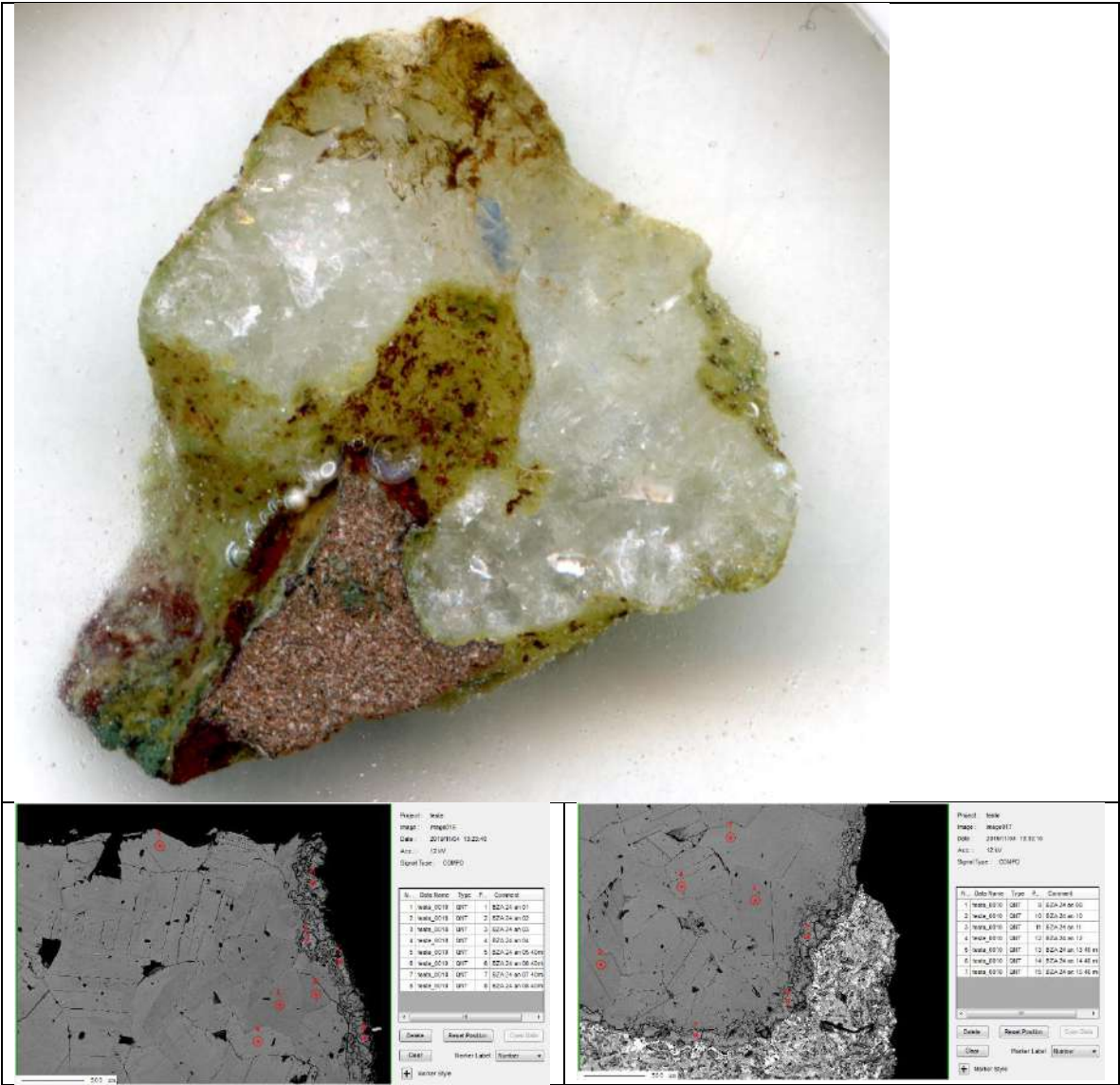


| | BZA 23 an 1 | BZA 23 an 2 | BZA 23 an 3 | BZA 23 an 4 | BZA 23 an 5 | BZA 23 an 6 | BZA 23 an 7 |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ | 53.81 | 54.76 | 54.52 | 53.88 | 54.07 | 52.91 | 55.02 |
| Al ₂ O ₃ | 16.83 | 16.64 | 16.97 | 16.83 | 15.86 | 16.03 | 15.75 |
| FeO | 0.0526 | 0.0427 | 0 | 0 | 0.2957 | 0.1751 | 0.0477 |
| MnO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.03 | 0.0366 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.079 | 0.1053 | 0.0072 |
| CaO | 7.95 | 7.74 | 7.7 | 7.58 | 5.97 | 6.25 | 6.28 |
| SrO | 0.0265 | 0.0181 | 0.0641 | 0.007 | 0.7306 | 0.831 | 0.9718 |
| Na ₂ O | 1.3094 | 1.45 | 1.52 | 1.59 | 1.46 | 1.48 | 1.53 |
| K ₂ O | 0.0944 | 0 | 0 | 0.0112 | 0.6931 | 0.4464 | 0.4863 |
| BaO | 0 | 0.0506 | 0 | 0 | 0.2475 | 0.1668 | 0.2782 |
| F | 0.0214 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0219 |
| Cl | | | | | | | |
| Total: | 80.09 | 80.69 | 80.77 | 79.9 | 79.44 | 78.44 | 80.4 |
| H ₂ O calc | 14.72 | 14.86 | 14.87 | 14.71 | 14.53 | 14.34 | 14.70 |
| Total | 94.81 | 95.55 | 95.64 | 94.61 | 93.97 | 92.78 | 95.10 |
| Cátions | | | | | | | |
| Si | 13.156 | 13.257 | 13.190 | 13.179 | 13.393 | 13.278 | 13.466 |
| Al | 4.849 | 4.748 | 4.839 | 4.851 | 4.630 | 4.741 | 4.543 |
| Fe | 0.011 | 0.009 | 0.000 | 0.000 | 0.061 | 0.037 | 0.010 |
| Mn | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 0.008 | 0.000 |
| Mg | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.029 | 0.039 | 0.003 |
| Ca | 2.082 | 2.008 | 1.996 | 1.986 | 1.584 | 1.680 | 1.647 |
| Sr | 0.004 | 0.003 | 0.009 | 0.001 | 0.105 | 0.121 | 0.138 |
| Na | 0.621 | 0.681 | 0.713 | 0.754 | 0.701 | 0.720 | 0.726 |
| K | 0.029 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.219 | 0.143 | 0.152 |
| Ba | 0.000 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.024 | 0.016 | 0.027 |
| F | 0.017 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.017 |
| Cl | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| H ₂ O | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 |
| átomos O | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 |
| soma Si Al | 18.006 | 18.005 | 18.029 | 18.030 | 18.022 | 18.019 | 18.009 |
| outros cat. | 2.747 | | | | | | |
| | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca |

| | BZA 23 an 8 | BZA 23 an 9 | BZA 23 an 10 | BZA 23 an 11 | BZA 23 an 12 | BZA 23 an 13 |
|------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 55.93 | 56.02 | 54.39 | 55.19 | 56.11 | 30.74 |
| Al2O3 | 15.42 | 15.63 | 16.1 | 16.17 | 16.41 | 10.78 |
| FeO | 0.143 | 0 | 0 | 0 | 0.0292 | 6.13 |
| MnO | 0 | 0.0099 | 0 | 0 | 0 | 0.0015 |
| MgO | 0.027 | 0.0121 | 0.0062 | 0 | 0 | 0.8673 |
| CaO | 6.17 | 6.29 | 6.41 | 6.52 | 6.53 | 2.53 |
| SrO | 0.665 | 0.6849 | 1.0928 | 0.8251 | 0.7575 | 0.1629 |
| Na2O | 1.62 | 1.67 | 1.57 | 1.58 | 1.77 | 0.2524 |
| K2O | 0.5334 | 0.4624 | 0.6396 | 0.5553 | 0.5147 | 1.0248 |
| BaO | 0.3579 | 0.3389 | 0.3771 | 0.2459 | 0.2126 | 0.0554 |
| F | 0.0608 | 0.0109 | 0.0339 | 0.0478 | 0.0311 | 0 |
| Cl | | | | | | |
| Total: | 80.93 | 81.13 | 80.62 | 81.13 | 82.37 | 52.53 |
| H2O calc | 14.82 | 14.88 | 14.67 | 14.83 | 15.07 | 14.83 |
| Total | 95.75 | 96.01 | 95.29 | 95.96 | 97.44 | 67.36 |
| Cátions | | | | | | |
| Si | 13.584 | 13.548 | 13.340 | 13.394 | 13.398 | 7.458 |
| Al | 4.414 | 4.455 | 4.654 | 4.625 | 4.618 | 3.082 |
| Fe | 0.029 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 1.244 |
| Mn | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg | 0.010 | 0.004 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.314 |
| Ca | 1.605 | 1.630 | 1.684 | 1.695 | 1.670 | 0.658 |
| Sr | 0.094 | 0.096 | 0.155 | 0.116 | 0.105 | 0.023 |
| Na | 0.763 | 0.783 | 0.747 | 0.743 | 0.819 | 0.119 |
| K | 0.165 | 0.143 | 0.200 | 0.172 | 0.157 | 0.317 |
| Ba | 0.034 | 0.032 | 0.036 | 0.023 | 0.020 | 0.005 |
| F | 0.047 | 0.008 | 0.026 | 0.037 | 0.023 | 0.000 |
| Cl | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| H2O | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 |
| soma | | | | | | |
| cations | 20.697 | 20.692 | 20.819 | 20.769 | 20.793 | 13.219 |
| soma Si Al | 17.997 | 18.002 | 17.994 | 18.019 | 18.016 | 10.540 |
| | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | heul Ca | |

BZA24

Camada inicial de filossilicato 14Å recoberta por heulandita-Ca



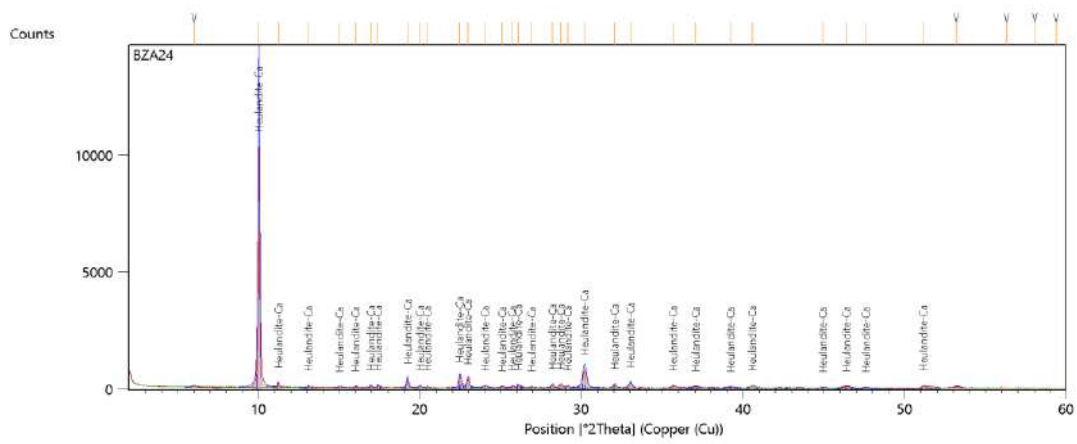
| Element | BZA 24 an 01 | BZA 24 an 02 | BZA 24 an 03 | BZA 24 an 04 | BZA 24 an 09 | BZA 24 an 10 | BZA 24 an 11 | BZA 24 an 12 |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 53.650 | 54.730 | 52.570 | 53.180 | 53.110 | 55.520 | 52.890 | 52.200 |
| Al2O3 | 15.090 | 15.350 | 15.830 | 16.660 | 15.240 | 15.350 | 16.810 | 16.660 |
| FeO | 0.030 | 0.046 | 0.000 | 0.009 | 0.000 | 0.001 | 0.018 | 0.000 |
| MnO | 0.000 | 0.012 | 0.010 | 0.001 | 0.000 | 0.013 | 0.000 | 0.000 |
| MgO | 0.027 | 0.025 | 0.008 | 0.000 | 0.000 | 0.040 | 0.000 | 0.000 |
| CaO | 6.370 | 6.430 | 6.670 | 6.910 | 6.560 | 6.430 | 6.890 | 6.990 |
| SrO | 0.474 | 0.449 | 0.756 | 0.620 | 0.460 | 0.464 | 0.739 | 0.716 |
| Na2O | 1.580 | 1.530 | 1.590 | 1.590 | 1.550 | 1.440 | 1.580 | 1.500 |
| K2O | 0.481 | 0.478 | 0.595 | 0.525 | 0.498 | 0.546 | 0.516 | 0.428 |
| BaO | 0.113 | 0.065 | 0.119 | 0.158 | 0.136 | 0.105 | 0.141 | 0.147 |
| F | 0.000 | 0.000 | 0.059 | 0.067 | 0.005 | 0.000 | 0.032 | 0.000 |
| Cl | 0.030 | 0.025 | 0.000 | 0.005 | 0.045 | 0.000 | 0.000 | 0.045 |
| Total: | 77.840 | 79.140 | 78.220 | 79.720 | 77.600 | 79.910 | 79.610 | 78.690 |
| H2O calc | 14.293 | 14.555 | 14.253 | 14.534 | 14.221 | 14.712 | 14.511 | 14.343 |
| Total | 92.133 | 93.695 | 92.473 | 94.254 | 91.821 | 94.622 | 94.121 | 93.033 |
| Cátions | | | | | | | | |
| Si | 13.507 | 13.530 | 13.271 | 13.166 | 13.438 | 13.579 | 13.114 | 13.095 |
| Al | 4.477 | 4.472 | 4.710 | 4.861 | 4.544 | 4.425 | 4.912 | 4.926 |
| Fe | 0.006 | 0.009 | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 |
| Mn | 0.000 | 0.003 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.000 |
| Mg | 0.010 | 0.009 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.000 | 0.000 |
| Ca | 1.718 | 1.703 | 1.804 | 1.833 | 1.778 | 1.685 | 1.830 | 1.879 |
| Sr | 0.069 | 0.064 | 0.111 | 0.089 | 0.067 | 0.066 | 0.106 | 0.104 |
| Na | 0.771 | 0.733 | 0.778 | 0.763 | 0.760 | 0.683 | 0.760 | 0.730 |
| K | 0.154 | 0.151 | 0.192 | 0.166 | 0.161 | 0.170 | 0.163 | 0.137 |
| Ba | 0.011 | 0.006 | 0.012 | 0.015 | 0.014 | 0.010 | 0.014 | 0.014 |
| F | 0.000 | 0.000 | 0.047 | 0.053 | 0.004 | 0.000 | 0.025 | 0.000 |
| Cl | 0.013 | 0.010 | 0.000 | 0.002 | 0.019 | 0.000 | 0.000 | 0.019 |
| H2O | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 |
| soma | | | | | | | | |
| cations | 20.724 | 20.681 | 20.882 | 20.895 | 20.762 | 20.635 | 20.903 | 20.885 |
| soma Si | | | | | | | | |
| Al | 17.984 | 18.002 | 17.981 | 18.027 | 17.982 | 18.004 | 18.027 | 18.021 |
| soma Ca | | | | | | | | |
| Na K | 2.734 | 2.667 | 2.899 | 2.866 | 2.780 | 2.628 | 2.873 | 2.864 |

| Element | BZA 24 an 05 40micras | BZA 24 an 06 40micras | BZA 24 an 07 40micras | BZA 24 an 08 40micras | BZA 24 an 13 40 micras | BZA 24 an 14 40 micras | BZA 24 an 15 40 micras |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| SiO2 | 38.85 | 37.72 | 34.01 | 34.78 | 38.13 | 37.16 | 39.78 |
| Al2O3 | 9.83 | 9.12 | 8.28 | 9.02 | 9.48 | 10.15 | 9.49 |
| FeO | 13.24 | 12.12 | 10.92 | 11.15 | 12.07 | 11.65 | 13.29 |
| MnO | 0 | 0.008 | 0 | 0 | 0.0353 | 0.0141 | 0.0074 |
| MgO | 13.46 | 12.56 | 12.55 | 12.21 | 14.77 | 12.33 | 10.81 |
| CaO | 3.21 | 3.89 | 5.02 | 5.36 | 3.97 | 2.87 | 3.06 |
| SrO | 0 | 0 | 0.0344 | 0 | 0 | 0.0133 | 0.0688 |
| Na2O | 0.4582 | 0.2748 | 0.5364 | 0.6983 | 0.1026 | 0.0262 | 0.1467 |
| K2O | 0.2985 | 0.3596 | 0.3449 | 0.0679 | 0.0733 | 0.1954 | 1.1919 |
| BaO | 0 | 0.0042 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0307 |
| F | 0 | 0.0827 | 0.0535 | 0.016 | 0 | 0 | 0.087 |
| Cl | 0.0587 | 0.044 | 0.0878 | 0 | 0.0391 | 0.0881 | 0.0731 |
| Total: | 79.4 | 76.19 | 71.84 | 73.3 | 78.68 | 74.49 | 78.03 |

| | | | | | | | |
|----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H2O calc | 21.30 | 20.43 | 19.05 | 19.54 | 21.18 | 20.21 | 20.87 |
| Total | 100.70 | 96.62 | 90.89 | 92.84 | 99.86 | 94.70 | 98.90 |

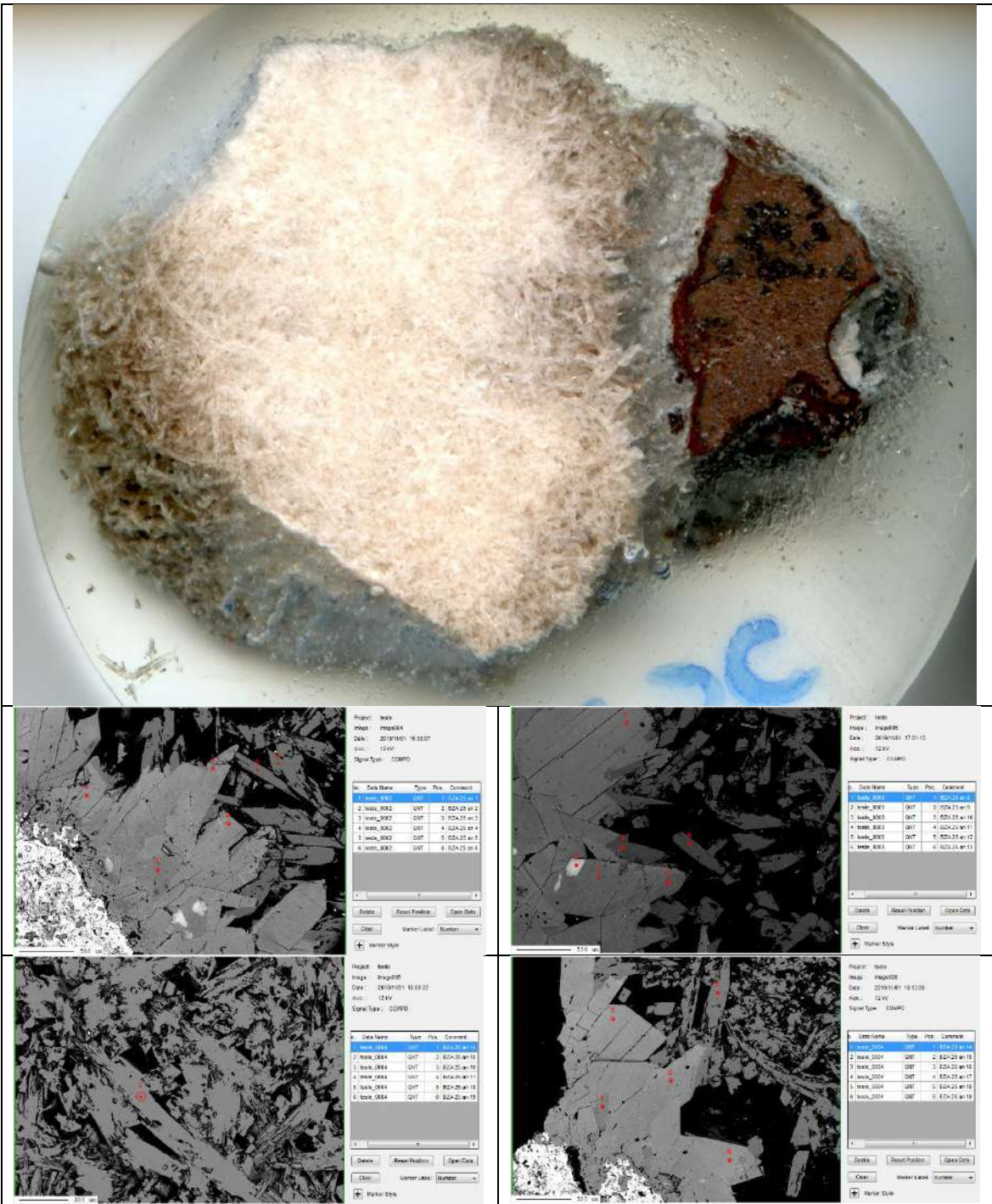
| Cátions | oxigênio = 22 | | | | | H2O= | |
|---------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si | 6.563 | 6.643 | 6.424 | 6.405 | 6.476 | 6.617 | 6.858 |
| Al | 1.957 | 1.893 | 1.843 | 1.958 | 1.898 | 2.130 | 1.928 |
| Fe | 1.870 | 1.785 | 1.725 | 1.717 | 1.714 | 1.735 | 1.916 |
| Mn | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.005 | 0.002 | 0.001 |
| Mg | 3.390 | 3.298 | 3.534 | 3.352 | 3.740 | 3.273 | 2.778 |
| Ca | 0.581 | 0.734 | 1.016 | 1.057 | 0.722 | 0.547 | 0.565 |
| Sr | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.007 |
| Na | 0.150 | 0.094 | 0.196 | 0.249 | 0.034 | 0.009 | 0.049 |
| K | 0.064 | 0.081 | 0.083 | 0.016 | 0.016 | 0.044 | 0.262 |
| Ba | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.002 |
| F | 0.000 | 0.046 | 0.032 | 0.009 | 0.000 | 0.000 | 0.047 |
| Cl | 0.017 | 0.013 | 0.028 | 0.000 | 0.011 | 0.027 | 0.021 |
| H2O | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 | 12.000 |

| | | | | | | | |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| soma cations | 14.575 | 14.528 | 14.824 | 14.754 | 14.605 | 14.358 | 14.367 |
| soma Si Al | 8.519 | 8.535 | 8.267 | 8.362 | 8.374 | 8.746 | 8.787 |
| soma Si Al Fe Mg | 13.779 | 13.619 | 13.525 | 13.431 | 13.833 | 13.756 | 13.482 |



BZA25

Cristalização de natrolita sobre a heulandita



| | BZA 25 an 1 | BZA 25 an 2 | BZA 25 an 3 | BZA 25 an 4 | BZA 25 an 8 | BZA 25 an 10 | BZA 25 an 13 | BZA 25 an 15 |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO ₂ | 58.03 | 53.92 | 56.02 | 57.71 | 57.02 | 55.05 | 57.45 | 55.03 |
| Al ₂ O ₃ | 15.78 | 17.68 | 16.61 | 16.5 | 17.22 | 17.4 | 16.8 | 17.42 |
| FeO | 0.0038 | 0 | 0.0119 | 0.0147 | 0 | 0 | 0.0031 | 0.085 |
| MnO | 0 | 0.0029 | 0 | 0.0174 | 0.0269 | 0.0188 | 0.0015 | 0.038 |
| MgO | 0.0361 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0025 | 0.0064 | 0 |
| CaO | 6.45 | 7.69 | 6.65 | 6.53 | 6.57 | 6.98 | 6.52 | 6.98 |
| SrO | 0.495 | 0.7476 | 1.0504 | 0.6789 | 1.0945 | 0.9963 | 0.9238 | 1.0342 |
| Na ₂ O | 0.9092 | 1.52 | 1.137 | 0.6633 | 1.35 | 1.46 | 1.2689 | 1.52 |
| K ₂ O | 0.4556 | 0.2883 | 0.7191 | 0.3838 | 0.5262 | 0.5404 | 0.4759 | 0.6529 |
| BaO | 0.1143 | 0.1296 | 0.0928 | 0.0938 | 0.0801 | 0.1106 | 0.1205 | 0.0822 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0627 | 0.0121 | 0.0294 | 0 |
| Cl | 0 | 0.0199 | 0.0199 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Total: | 82.27 | 82 | 82.31 | 82.59 | 83.96 | 82.58 | 83.59 | 82.84 |
| H ₂ O calc | 15.23498 | 14.93848 | 15.06507 | 15.28525 | 15.36764 | 15.06429 | 15.35898 | 15.08816 |
| Total | 97.50498 | 96.93848 | 97.37507 | 97.87525 | 99.32764 | 97.64429 | 98.94898 | 97.92816 |
| Cátions | | | | | | | | |
| Si | 13.70555 | 12.9876 | 13.38005 | 13.58514 | 13.35075 | 13.14904 | 13.45901 | 13.12347 |
| Al | 4.392188 | 5.018702 | 4.675351 | 4.577487 | 4.75162 | 4.897971 | 4.638339 | 4.895842 |
| Fe | 0.00075 | 0 | 0.002377 | 0.002894 | 0 | 0 | 0.000607 | 0.01695 |
| Mn | 0 | 0.000592 | 0 | 0.003469 | 0.005334 | 0.003803 | 0.000298 | 0.007675 |
| Mg | 0.012711 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.00089 | 0.002235 | 0 |
| Ca | 1.63202 | 1.984391 | 1.701602 | 1.646828 | 1.648032 | 1.786135 | 1.636412 | 1.783309 |
| Sr | 0.067785 | 0.104408 | 0.145464 | 0.092663 | 0.148587 | 0.137979 | 0.125484 | 0.143001 |
| Na | 0.416305 | 0.709792 | 0.526482 | 0.302713 | 0.612803 | 0.67608 | 0.576314 | 0.70275 |
| K | 0.137258 | 0.088579 | 0.219085 | 0.115246 | 0.157159 | 0.16465 | 0.142216 | 0.198612 |
| Ba | 0.010578 | 0.012232 | 0.008685 | 0.008652 | 0.007349 | 0.010351 | 0.011061 | 0.007681 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.046422 | 0.009139 | 0.021779 | 0 |
| Cl | 0 | 0.008124 | 0.008055 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| soma cations | 20.37514 | 20.9063 | 20.65909 | 20.33509 | 20.68163 | 20.8269 | 20.59198 | 20.87929 |
| soma Si Al | 18.09773 | 18.0063 | 18.0554 | 18.16263 | 18.10237 | 18.04702 | 18.09735 | 18.01931 |
| soma Ca Na K | 2.276656 | 2.899402 | 2.601318 | 2.166102 | 2.573929 | 2.776085 | 2.493722 | 2.835353 |

| | BZA 25 an 16 | BZA 25 an 17 | BZA 25 an 19 |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 55.91 | 57.76 | 57.45 |
| Al2O3 | 17.25 | 16.78 | 17.25 |
| FeO | 0.0413 | 0.1759 | 0 |
| MnO | 0 | 0.0058 | 0.0082 |
| MgO | 0 | 0.0033 | 0 |
| CaO | 6.91 | 6.41 | 6.95 |
| SrO | 0.9773 | 0.7531 | 0.7681 |
| Na2O | 1.45 | 1.3128 | 1.59 |
| K2O | 0.5135 | 0.464 | 0.4751 |
| BaO | 0.1029 | 0.099 | 0.1012 |
| F | 0.029 | 0.0087 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| Total: | 83.19 | 83.77 | 84.59 |

| | | | |
|-------------|----------|----------|----------|
| H2O calc | 15.19694 | 15.41602 | 15.50982 |
| Total | 98.38694 | 99.18602 | 100.0998 |

Cations

| | | | |
|-----|----------|----------|----------|
| Si | 13.2379 | 13.48157 | 13.32812 |
| Al | 4.813364 | 4.615678 | 4.716264 |
| Fe | 0.008177 | 0.034331 | 0 |
| Mn | 0 | 0.001147 | 0.001611 |
| Mg | 0 | 0.001148 | 0 |
| Ca | 1.752788 | 1.602852 | 1.727371 |
| Sr | 0.134166 | 0.101918 | 0.10332 |
| Na | 0.665589 | 0.594046 | 0.715129 |
| K | 0.155088 | 0.138147 | 0.140596 |
| Ba | 0.009547 | 0.009054 | 0.009199 |
| F | 0.021712 | 0.006421 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| H2O | 12 | 12 | 12 |

| | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|
| soma cations | 20.77662 | 20.57989 | 20.74161 |
| soma Si Al | 18.05126 | 18.09725 | 18.04438 |

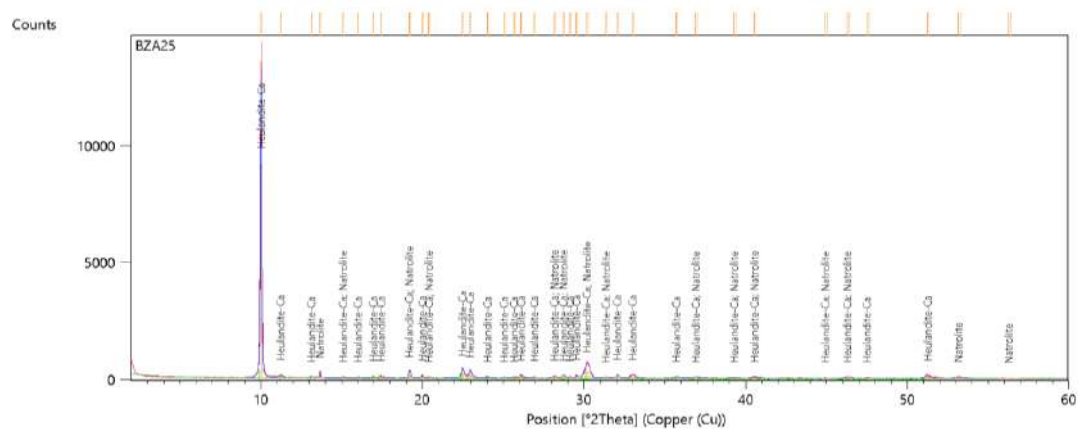
| | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|
| soma Ca Na K | 2.717178 | 2.447166 | 2.695615 |
|-----------------|----------|----------|----------|

| Element | BZA 25 an 5 | BZA 25 an 6 | BZA 25 an 11 | BZA 25 an 12 | BZA 25 an 14 | BZA 25 an 18 |
|---------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 46.45 | 46.5 | 45.93 | 46.2 | 46.08 | 46.11 |
| Al2O3 | 26.02 | 26.03 | 25.62 | 25.72 | 25.86 | 25.74 |
| FeO | 0.0488 | 0.0471 | 0.0183 | 0.0199 | 0 | 0.0286 |
| MnO | 0 | 0.0117 | 0.0138 | 0.0191 | 0.0158 | 0 |
| MgO | 0 | 0.0019 | 0 | 0.014 | 0 | 0.0239 |
| CaO | 0.1995 | 0.0142 | 0.1993 | 0.0258 | 0.2131 | 0.2164 |
| SrO | 0.0282 | 0 | 0 | 0.0245 | 0.0048 | 0 |
| Na2O | 15 | 15.37 | 14.81 | 14.79 | 14.88 | 15.15 |
| K2O | 0.0164 | 0.0467 | 0.0173 | 0.0141 | 0.0579 | 0.0277 |
| BaO | 0 | 0.0027 | 0.0124 | 0.0088 | 0 | 0.0072 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0414 | 0.0166 |
| Cl | 0.02 | 0.055 | 0.0799 | 0.035 | 0 | 0 |
| Total: | 87.78 | 88.09 | 86.7 | 86.87 | 87.15 | 87.32 |

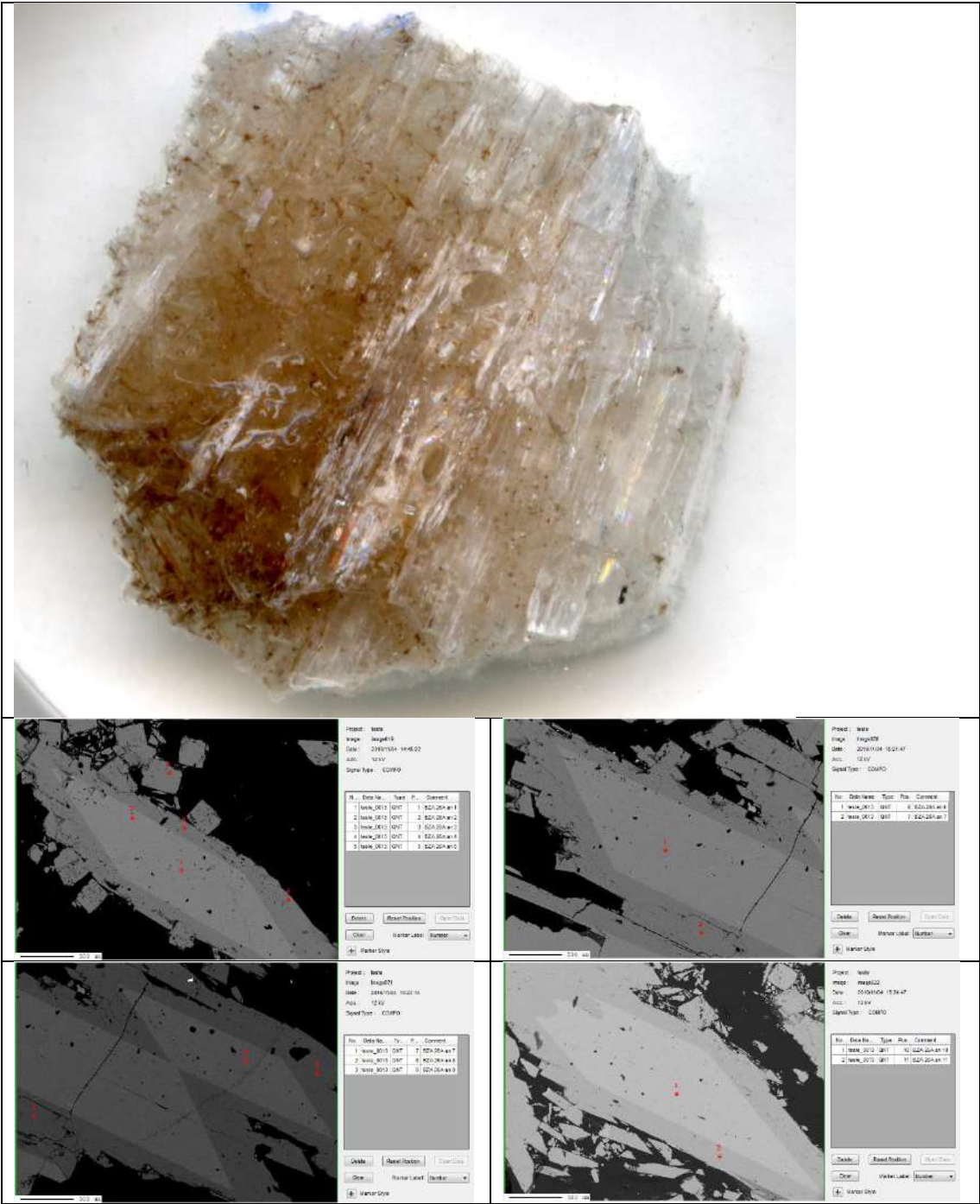
| | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| H2O calc | 13.82623 | 13.84993 | 13.64569 | 13.69849 | 13.71939 | 13.73552 |
| Total | 101.6062 | 101.9399 | 100.3457 | 100.5685 | 100.8694 | 101.0555 |

| | | | | | | |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cátions | H2O= | 9 | | | | |
| Si | 9.066276 | 9.060501 | 9.083388 | 9.101565 | 9.064094 | 9.059346 |
| Al | 5.985226 | 5.977279 | 5.971187 | 5.971386 | 5.994743 | 5.959919 |
| Fe | 0.007965 | 0.007674 | 0.003026 | 0.003278 | 0 | 0.004699 |
| Mn | 0 | 0.001931 | 0.002311 | 0.003187 | 0.002632 | 0 |
| Mg | 0 | 0.000552 | 0 | 0.004112 | 0 | 0.007 |
| Ca | 0.041717 | 0.002964 | 0.042226 | 0.005445 | 0.044907 | 0.045549 |
| Sr | 0.003191 | 0 | 0 | 0.002799 | 0.000547 | 0 |
| Na | 5.676006 | 5.80606 | 5.678254 | 5.648727 | 5.674443 | 5.770623 |
| K | 0.004083 | 0.011607 | 0.004364 | 0.003543 | 0.014528 | 0.006942 |
| Ba | 0 | 0.000206 | 0.000961 | 0.000679 | 0 | 0.000554 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.025751 | 0.010313 |
| Cl | 0.006616 | 0.018163 | 0.02678 | 0.011686 | 0 | 0 |
| H2O | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |

| | | | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| soma cations | 20.78446 | 20.86877 | 20.78572 | 20.74472 | 20.79589 | 20.85463 |
| soma Si Al | 15.0515 | 15.03778 | 15.05457 | 15.07295 | 15.05884 | 15.01927 |

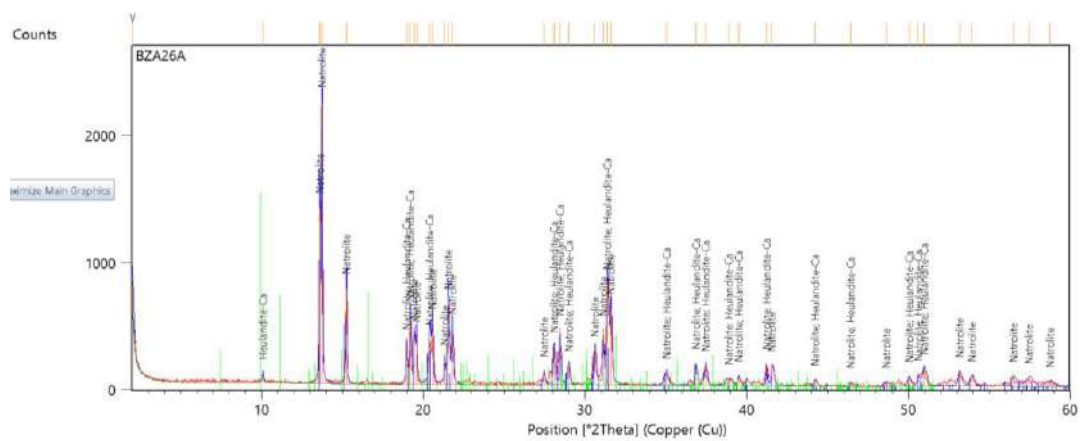


BZA 26A
Cristais de mesolita sobrecrecidos por natrolita

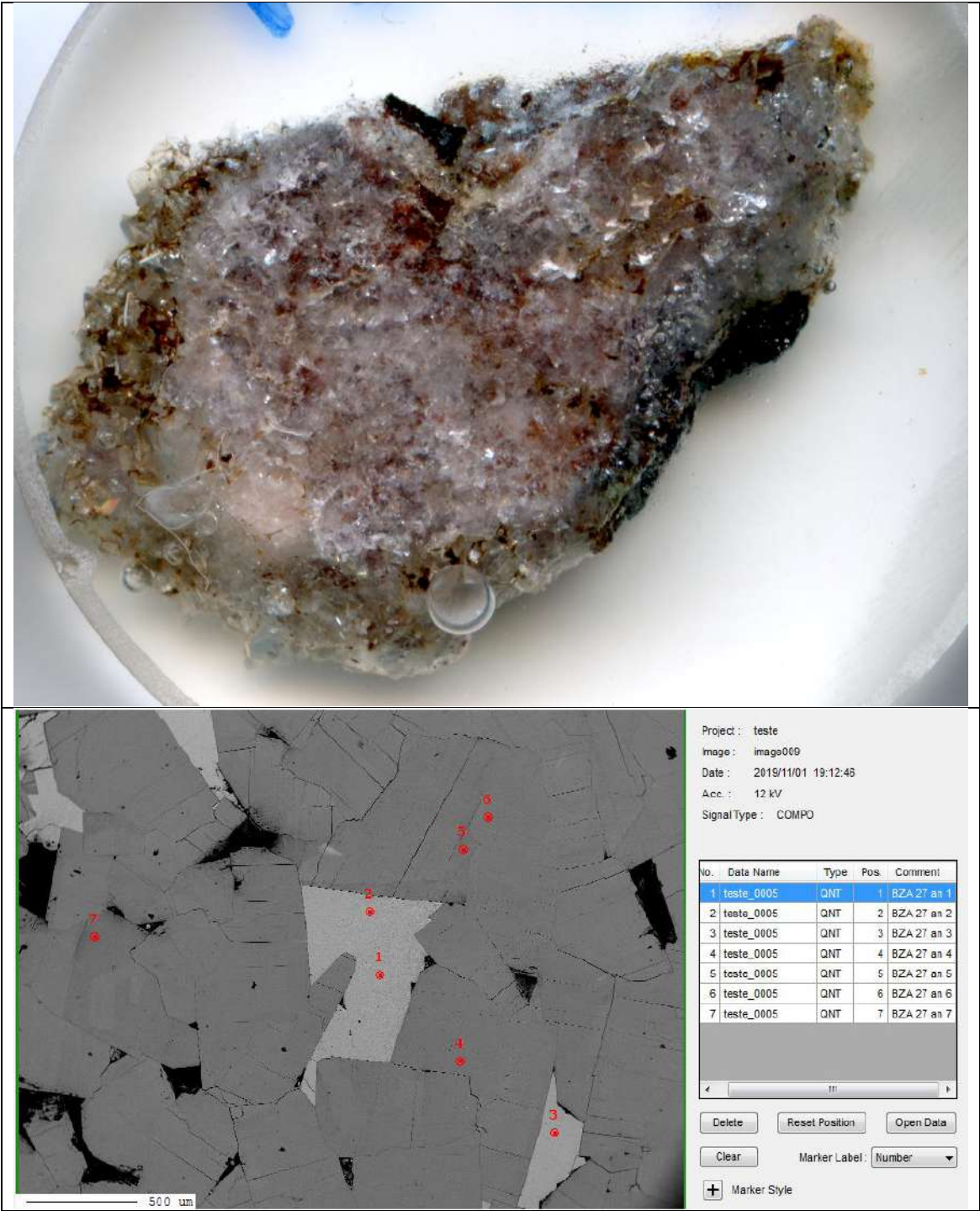


| Element | BZA 26A an 3 | BZA 26A an 4 | BZA 26A an 5 | BZA 26A an 7 | BZA 26A an 9 | BZA 26A an 11 |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| SiO ₂ | 45.74 | 45.96 | 45.77 | 46.13 | 45.73 | 46.26 |
| Al ₂ O ₃ | 25.64 | 25.33 | 25.42 | 25.91 | 25.65 | 25.77 |
| FeO | 0 | 0.0028 | 0 | 0 | 0.007 | 0 |
| MnO | 0.0489 | 0.0417 | 0 | 0 | 0.0239 | 0.0161 |
| MgO | 0.0191 | 0.0184 | 0 | 0 | 0.0027 | 0 |
| CaO | 0.1929 | 0.1641 | 0.1667 | 0.2252 | 0.2297 | 0.1038 |
| SrO | 0.0142 | 0 | 0.0621 | 0.0135 | 0 | 0.007 |
| Na ₂ O | 13.9 | 13.9 | 13.72 | 13.7 | 13.53 | 14.04 |
| K ₂ O | 0.0531 | 0.0259 | 0.0554 | 0.0531 | 0.037 | 0.0124 |
| BaO | 0.0033 | 0.0492 | 0.0118 | 0.0042 | 0 | 0.003 |
| F | 0 | 0.0223 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0.01 | 0 | 0.005 | 0.015 | 0 |
| Total: | 85.61 | 85.52 | 85.21 | 86.04 | 85.22 | 86.21 |
| H ₂ O calc | 13.54714 | 13.5296 | 13.49598 | 13.63924 | 13.51171 | 13.65721 |
| Total | 99.15714 | 99.0496 | 98.70598 | 99.67924 | 98.73171 | 99.86721 |
| oxigênio | | | | | | |
| = 30 | | | | | | |
| Cátions | | | | | | |
| Si | 9.111614 | 9.167309 | 9.152156 | 9.127252 | 9.133507 | 9.140934 |
| Al | 6.019318 | 5.954251 | 5.990294 | 6.04163 | 6.037454 | 6.001081 |
| Fe | 0 | 0.000467 | 0 | 0 | 0.001169 | 0 |
| Mn | 0.00825 | 0.007044 | 0 | 0 | 0.004043 | 0.002694 |
| Mg | 0.005672 | 0.005471 | 0 | 0 | 0.000804 | 0 |
| Ca | 0.041167 | 0.035066 | 0.035711 | 0.047736 | 0.04915 | 0.021974 |
| Sr | 0.00164 | 0 | 0.0072 | 0.001549 | 0 | 0.000802 |
| Na | 5.368121 | 5.375081 | 5.318693 | 5.255155 | 5.238929 | 5.378491 |
| K | 0.013493 | 0.00659 | 0.014131 | 0.013402 | 0.009426 | 0.003125 |
| Ba | 0.000258 | 0.003845 | 0.000925 | 0.000326 | 0 | 0.000232 |
| F | 0 | 0.014065 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0.00338 | 0 | 0.001677 | 0.005077 | 0 |
| H ₂ O | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| soma | | | | | | |
| cations | 20.56953 | 20.55512 | 20.51911 | 20.48705 | 20.47448 | 20.54933 |
| soma Si Al | 15.13093 | 15.12156 | 15.14245 | 15.16888 | 15.17096 | 15.14201 |

| Element | mesolitas | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | BZA 26A an 1 | BZA 26A an 2 | BZA 26A an 6 | BZA 26A an 8 | BZA 26A an 10 |
| SiO2 | 44.13 | 44.41 | 44.52 | 44.34 | 44.42 |
| Al2O3 | 24.78 | 24.91 | 24.66 | 24.79 | 24.68 |
| FeO | 0 | 0.0295 | 0.0017 | 0 | 0 |
| MnO | 0 | 0 | 0.0537 | 0 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaO | 8.94 | 8.63 | 8.95 | 9.07 | 8.94 |
| SrO | 0 | 0 | 0.0531 | 0.0065 | 0 |
| Na2O | 4.59 | 4.48 | 4.57 | 4.53 | 4.6 |
| K2O | 0.0155 | 0.0327 | 0.0037 | 0.0037 | 0.0092 |
| BaO | 0 | 0 | 0.0281 | 0.0017 | 0 |
| F | 0.0255 | 0 | 0 | 0.0239 | 0 |
| Cl | 0 | 0.0148 | 0.0643 | 0.0099 | 0.0149 |
| Total: | 82.48 | 82.5 | 82.91 | 82.78 | 82.66 |
| | | | | | |
| H2O calc | 13.13896 | 13.17625 | 13.19529 | 13.18483 | 13.17824 |
| Total | 95.61896 | 95.67625 | 96.10529 | 95.96483 | 95.83824 |
| | | | | | |
| Cátions | | | | | |
| Si | 9.063995 | 9.095694 | 9.105063 | 9.075449 | 9.096369 |
| Al | 5.998147 | 6.012553 | 5.943619 | 5.979695 | 5.956138 |
| Fe | 0 | 0.005052 | 0.000291 | 0 | 0 |
| Mn | 0 | 0 | 0.009301 | 0 | 0 |
| Mg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ca | 1.967185 | 1.893598 | 1.960978 | 1.988848 | 1.961322 |
| Sr | 0 | 0 | 0.006297 | 0.000771 | 0 |
| Na | 1.827708 | 1.778859 | 1.811976 | 1.797542 | 1.826231 |
| K | 0.004061 | 0.008543 | 0.000965 | 0.000966 | 0.002403 |
| Ba | 0 | 0 | 0.002252 | 0.000136 | 0 |
| F | 0.016562 | 0 | 0 | 0.015468 | 0 |
| Cl | 0 | 0.005137 | 0.022287 | 0.003434 | 0.005171 |
| H2O | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| | | | | | |
| soma cations | 18.8611 | 18.7943 | 18.84074 | 18.84341 | 18.84246 |
| soma Si Al | 15.06214 | 15.10825 | 15.04868 | 15.05514 | 15.05251 |



BZA 27
Heulandita em associação com calcita



| Element | BZA 27 an 4 | BZA 27 an 5 | BZA 27 an 6 | BZA 27 an 7 |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO2 | 57.11 | 59.46 | 57.45 | 57.53 |
| Al2O3 | 16.75 | 16.23 | 17.04 | 16.16 |
| FeO | 0 | 0.0149 | 0 | 0 |
| MnO | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0.0141 | 0.0133 | 0 | 0.0044 |
| CaO | 6.3 | 6.14 | 6.44 | 6.18 |
| SrO | 0.9864 | 0.6096 | 0.8796 | 0.5182 |
| Na2O | 1.45 | 1.71 | 1.59 | 1.85 |
| K2O | 0.5265 | 0.4551 | 0.6399 | 0.5293 |
| BaO | 0.1647 | 0.1152 | 0.1594 | 0.1067 |
| F | 0 | 0 | 0.0385 | 0 |
| Cl | 0 | 0.0399 | 0 | 0.0199 |
| Total: | 83.31 | 84.79 | 84.23 | 82.9 |

| | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| H2O calc | 15.29016 | 15.64553 | 15.43057 | 15.26343 |
| Total | 98.60016 | 100.4355 | 99.66057 | 98.16343 |

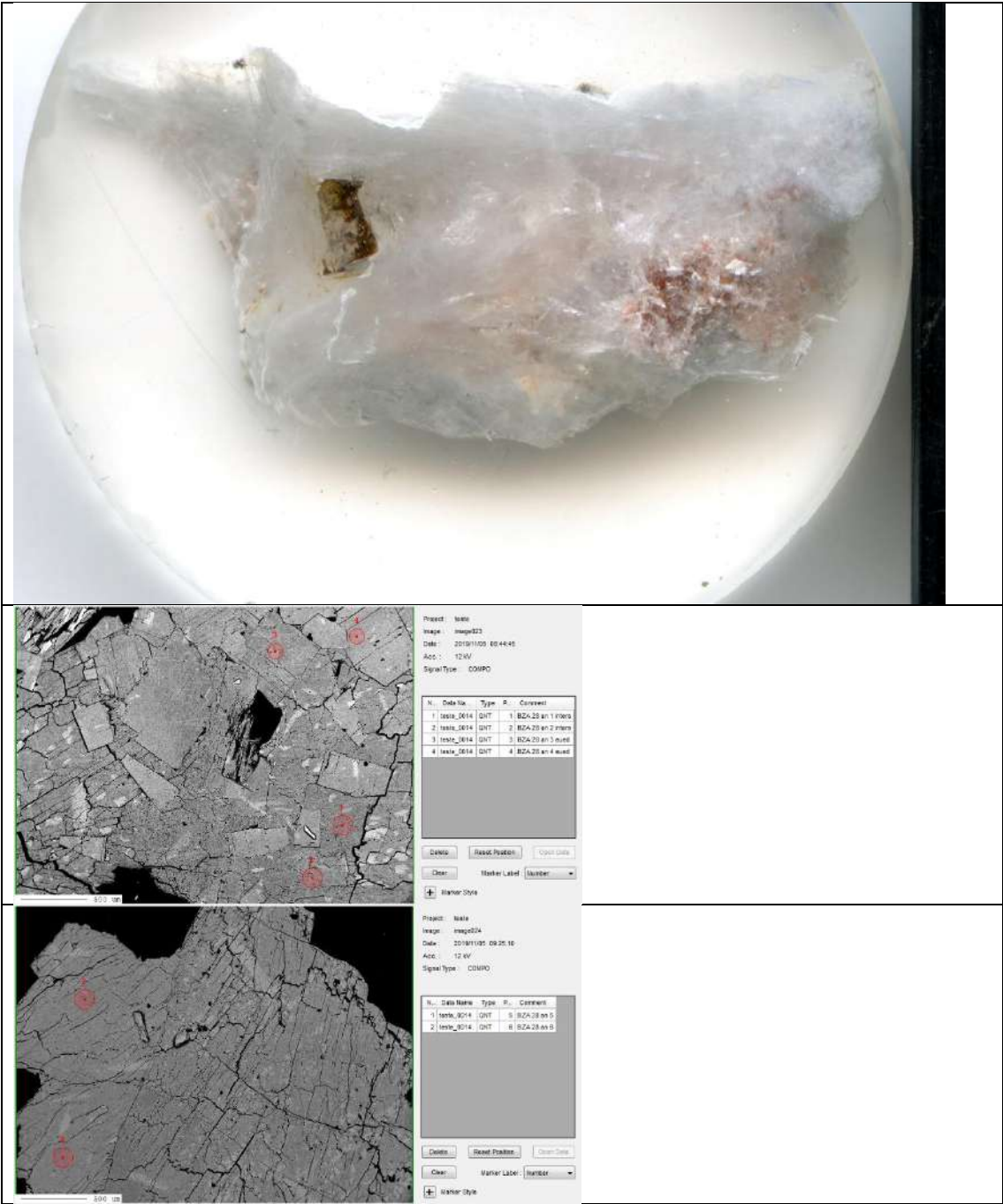
Cátions

| | | | | |
|-----|----------|----------|----------|----------|
| Si | 13.43958 | 13.67478 | 13.39657 | 13.56213 |
| Al | 4.645349 | 4.398898 | 4.682774 | 4.489573 |
| Fe | 0 | 0.002865 | 0 | 0 |
| Mn | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mg | 0.004947 | 0.00456 | 0 | 0.001546 |
| Ca | 1.588312 | 1.512814 | 1.608834 | 1.560788 |
| Sr | 0.13459 | 0.081288 | 0.118926 | 0.07083 |
| Na | 0.66153 | 0.76243 | 0.718802 | 0.8455 |
| K | 0.158045 | 0.133509 | 0.190338 | 0.159164 |
| Ba | 0.015187 | 0.010381 | 0.014564 | 0.009856 |
| F | 0 | 0 | 0.028388 | 0 |
| Cl | 0 | 0.015552 | 0 | 0.007951 |
| H2O | 12 | 12 | 12 | 12 |

| | | | | |
|--------------|----------|----------|----------|----------|
| soma cations | 20.64754 | 20.58152 | 20.73081 | 20.69939 |
| soma Si Al | 18.08493 | 18.07367 | 18.07934 | 18.0517 |

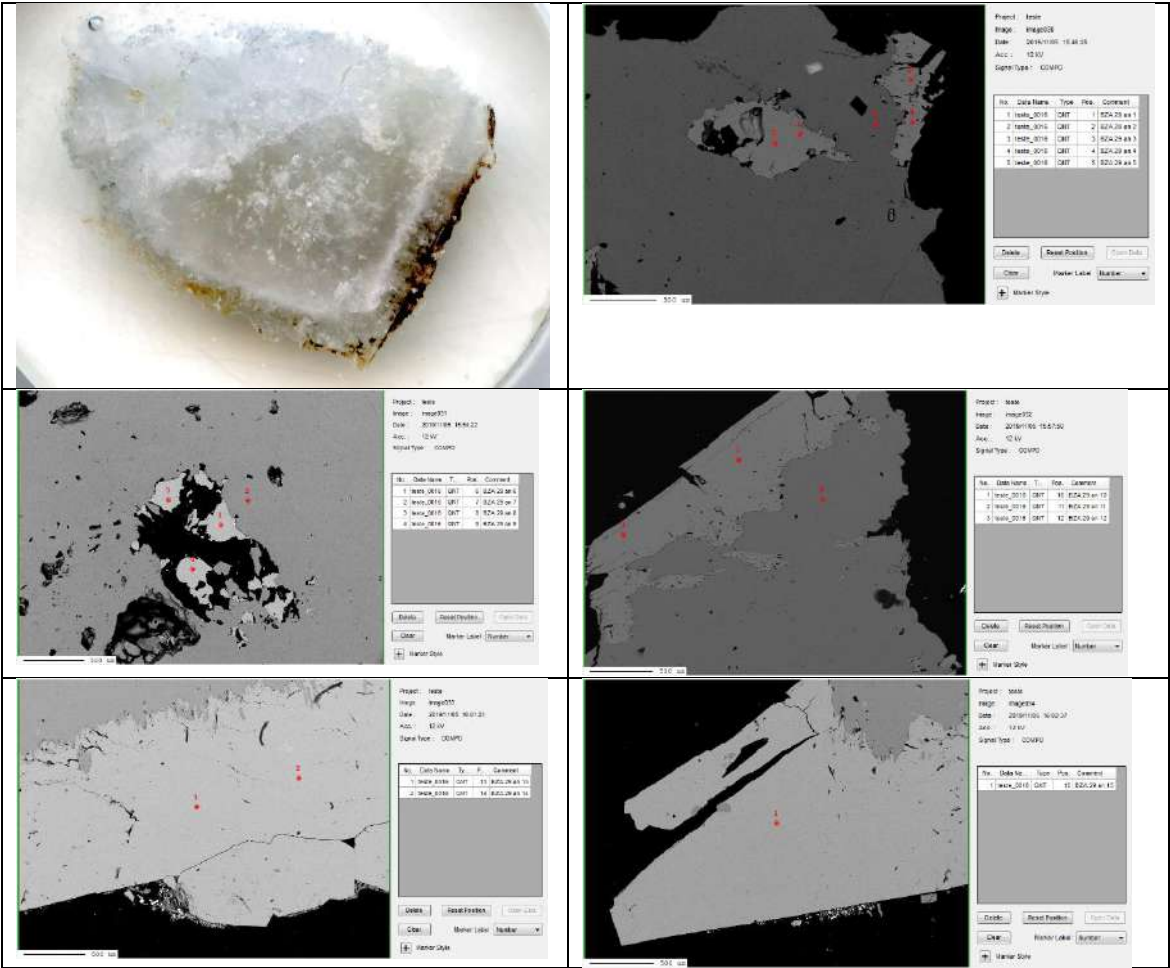
| | | | | |
|------------|----------|----------|----------|----------|
| soma Ca Na | | | | |
| K | 2.562611 | 2.504982 | 2.651464 | 2.647685 |

BZA28



| Element | BZA 28 an 1 inters | BZA 28 an 2 inters | BZA 28 an 3 eued | BZA 28 an 4 eued | BZA 28 an 5 | BZA 28 an 6 | BZA 28 an 7 |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO2 | 46.37 | 46.78 | 48.84 | 49.51 | 47.56 | 47.17 | 46.85 |
| Al2O3 | 13.86 | 14.08 | 15.09 | 14.68 | 14.23 | 13.98 | 14.63 |
| FeO | 0.0111 | 0 | 0.0149 | 0 | 0 | 0 | 0.0596 |
| MnO | 0.0063 | 0 | 0 | 0.0278 | 0 | 0.0118 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaO | 7.36 | 7.65 | 6.44 | 6.41 | 7.72 | 7.54 | 7.6 |
| SrO | 0 | 0 | 0.8797 | 0.8677 | 0.0526 | 0.0256 | 0 |
| Na2O | 1.0442 | 1.0619 | 1.68 | 1.52 | 0.9409 | 1.0023 | 1.3058 |
| K2O | 0.0276 | 0.0579 | 0.688 | 0.5101 | 0.0584 | 0.0347 | 0 |
| BaO | 0 | 0 | 0.2389 | 0.2136 | 0.0326 | 0.0123 | 0.0574 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0503 | 0.0094 | 0.1102 |
| Cl | | | | | | | |
| Total: | 68.68 | 69.64 | 73.87 | 73.74 | 70.65 | 69.79 | 70.61 |
| H2O calc | 12.61074 | 12.76481 | 13.38713 | 13.41799 | 12.93942 | 12.80755 | 12.88038 |
| Total | 81.29074 | 82.40481 | 87.25713 | 87.15799 | 83.58942 | 82.59755 | 83.49038 |
| Cátions | | | | | | | |
| Si | 13.23068 | 13.18656 | 13.12725 | 13.27673 | 13.22552 | 13.25212 | 13.08779 |
| Al | 4.660562 | 4.677394 | 4.779886 | 4.639321 | 4.663435 | 4.628676 | 4.816497 |
| Fe | 0.002648 | 0 | 0.003349 | 0 | 0 | 0 | 0.013922 |
| Mn | 0.001522 | 0 | 0 | 0.006314 | 0 | 0.002808 | 0 |
| Mg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ca | 2.249804 | 2.310227 | 1.854411 | 1.841528 | 2.299906 | 2.269409 | 2.274534 |
| Sr | 0 | 0 | 0.137094 | 0.134913 | 0.008481 | 0.00417 | 0 |
| Na | 0.577613 | 0.580314 | 0.875419 | 0.790224 | 0.507251 | 0.545916 | 0.707199 |
| K | 0.010045 | 0.020819 | 0.235882 | 0.174487 | 0.020715 | 0.012435 | 0 |
| Ba | 0 | 0 | 0.02516 | 0.022444 | 0.003552 | 0.001354 | 0.006283 |
| F | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.04423 | 0.008351 | 0.097345 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| soma cations | 20.73287 | 20.77531 | 21.03845 | 20.88596 | 20.72886 | 20.71689 | 20.90623 |
| soma Si Al | 17.89124 | 17.86395 | 17.90714 | 17.91605 | 17.88895 | 17.8808 | 17.90429 |
| soma Ca Na K | 2.837462 | 2.91136 | 3.127967 | 2.963596 | 2.839905 | 2.833284 | 2.988016 |

BZA 29
Cristais de apofilita inclusos em cavidades de calcedônia



| Element | BZA 29 an 1 | BZA 29 an 2 | BZA 29 an 3 | BZA 29 an 4 | BZA 29 an 6 | BZA 29 an 8 |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO2 | 51.53 | 51.34 | 50.97 | 50.97 | 50.58 | 51.1 |
| Al2O3 | 0.0438 | 0.0458 | 0.0516 | 0.0684 | 0.0858 | 0.2115 |
| FeO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0021 | 0.0701 |
| MnO | 0.014 | 0.0082 | 0 | 0 | 0.0077 | 0.0342 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaO | 23.66 | 23.88 | 23.63 | 23.62 | 24.02 | 23.92 |
| SrO | 0.0235 | 0 | 0.0287 | 0 | 0 | 0 |
| Na2O | 0.0377 | 0.0628 | 0.006 | 0.0387 | 0.0364 | 0.1081 |
| K2O | 4.83 | 4.89 | 4.68 | 4.58 | 4.68 | 4.57 |
| BaO | 0.0163 | 0.0407 | 0.0529 | 0.0173 | 0 | 0.0407 |
| F | 1.47 | 1.69 | 1.38 | 1.73 | 1.55 | 1.37 |
| Cl | | | | | | |
| Total: | 81.63 | 81.95 | 80.8 | 81.03 | 80.95 | 81.43 |
| H2O calc | 16.05 | 15.79 | 15.99 | 15.58 | 15.75 | 16.13 |
| Total | 97.68 | 97.74 | 96.79 | 96.61 | 96.70 | 97.56 |

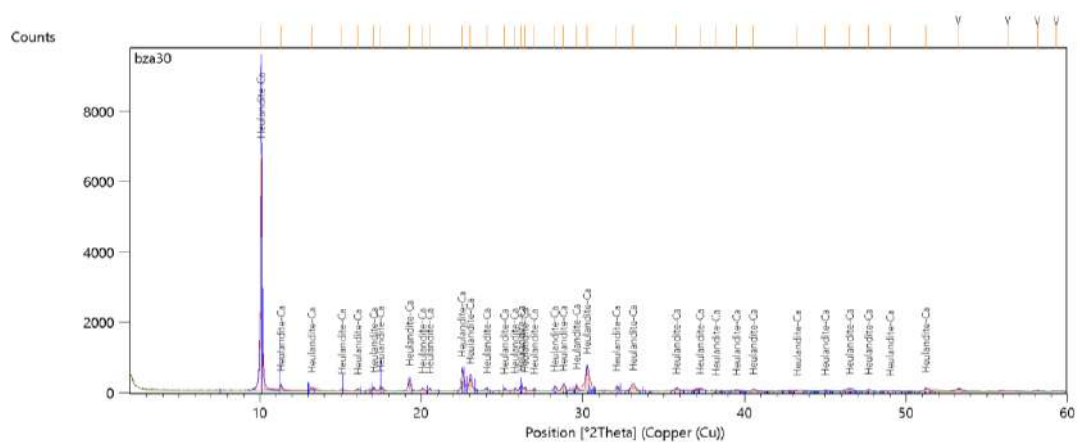
| | | | | | | |
|--------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cátions | oxigênio = 20 | | | | | |
| Si | 7.970 | 7.967 | 7.952 | 7.989 | 7.926 | 7.913 |
| Al | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.013 | 0.016 | 0.039 |
| Fe | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.009 |
| Mn | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.004 |
| Mg | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Ca | 3.920 | 3.970 | 3.950 | 3.966 | 4.033 | 3.968 |
| Sr | 0.002 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Na | 0.011 | 0.019 | 0.002 | 0.012 | 0.011 | 0.032 |
| K | 0.953 | 0.968 | 0.931 | 0.916 | 0.936 | 0.903 |
| Ba | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.001 | 0.000 | 0.002 |
| F | 0.719 | 0.829 | 0.681 | 0.857 | 0.768 | 0.671 |
| Cl | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| H2O | 8.281 | 8.171 | 8.319 | 8.143 | 8.232 | 8.329 |
| soma cations | 12.868 | 12.937 | 12.850 | 12.897 | 12.923 | 12.871 |
| soma Si Al | 7.978 | 7.976 | 7.962 | 8.002 | 7.942 | 7.951 |

| Element | BZA 29 an 9 | BZA 29 an 10 | BZA 29 an 12 | BZA 29 an 13 | BZA 29 an 14 | BZA 29 an 15 |
|----------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 50.78 | 51.3 | 51.22 | 51.37 | 50.86 | 51.24 |
| Al2O3 | 0.2599 | 0.0477 | 0.0147 | 0.0514 | 0.0437 | 0.1611 |
| FeO | 0.0327 | 0.0108 | 0.004 | 0.0093 | 0 | 0.0055 |
| MnO | 0 | 0.034 | 0 | 0.024 | 0 | 0.0368 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaO | 24.03 | 23.57 | 23.67 | 23.66 | 23.38 | 23.9 |
| SrO | 0 | 0.0086 | 0 | 0 | 0.0795 | 0 |
| Na2O | 0.167 | 0.073 | 0.0323 | 0.0541 | 0.115 | 0.1236 |
| K2O | 4.57 | 4.61 | 4.78 | 4.6 | 4.82 | 4.68 |
| BaO | 0.0571 | 0 | 0 | 0.0418 | 0 | 0 |
| F | 1.31 | 1.46 | 1.56 | 1.57 | 1.49 | 1.52 |
| Cl | | | | | | |
| Total: | 81.2 | 81.11 | 81.29 | 81.38 | 80.79 | 81.67 |
| H2O calc | 16.14 | 15.98 | 15.85 | 15.88 | 15.82 | 15.98 |
| Total | 97.34 | 97.09 | 97.14 | 97.26 | 96.61 | 97.65 |

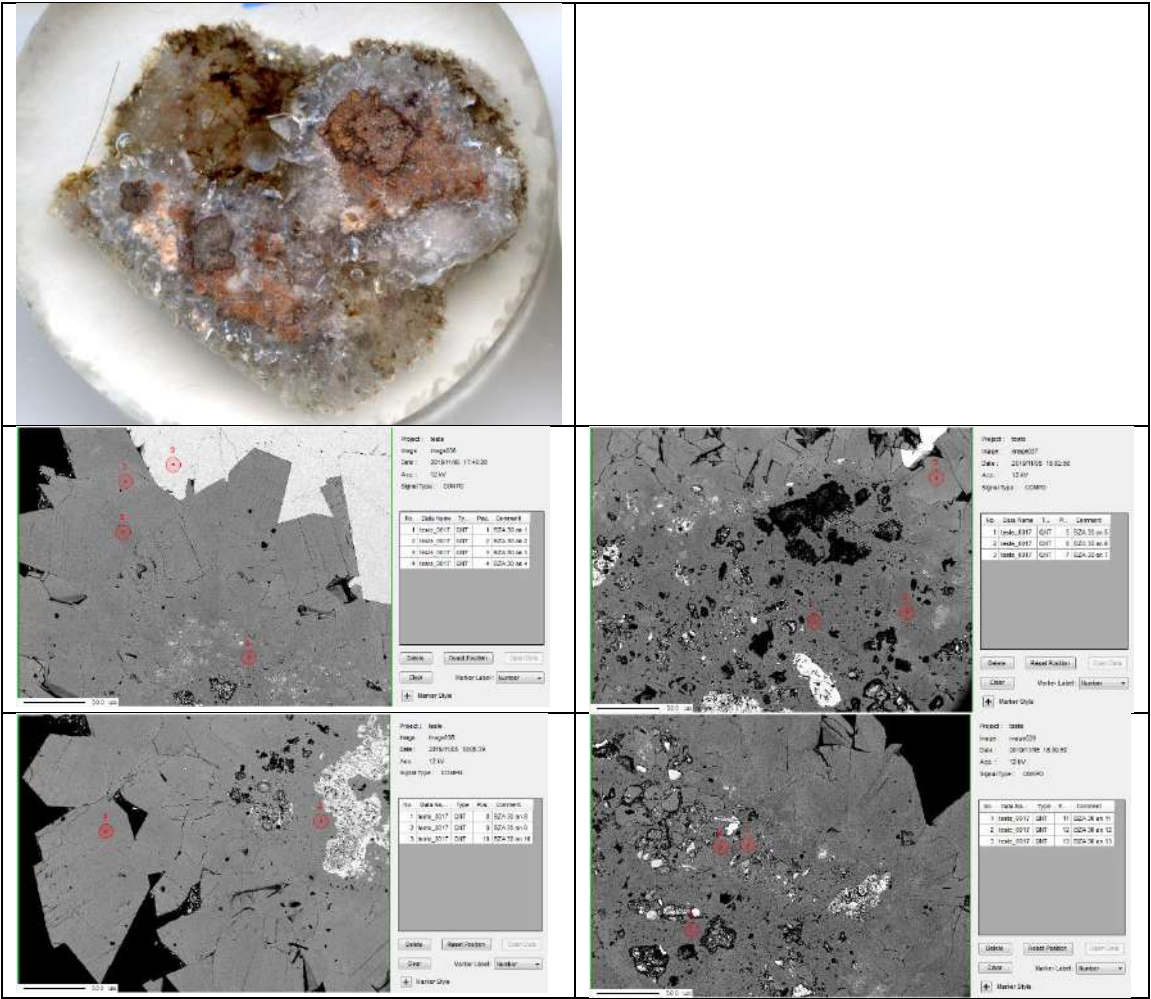
| Cátions | H2O= | 8 | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Si | 7.884 | 7.973 | 7.976 | 7.981 | 7.964 | 7.938 |
| Al | 0.048 | 0.009 | 0.003 | 0.009 | 0.008 | 0.029 |
| Fe | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| Mn | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.005 |
| Mg | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Ca | 3.997 | 3.925 | 3.949 | 3.938 | 3.922 | 3.966 |
| Sr | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.000 |
| Na | 0.050 | 0.022 | 0.010 | 0.016 | 0.035 | 0.037 |
| K | 0.905 | 0.914 | 0.949 | 0.912 | 0.963 | 0.925 |
| Ba | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.000 |
| F | 0.643 | 0.718 | 0.768 | 0.771 | 0.738 | 0.745 |
| Cl | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| H2O | 8.357 | 8.282 | 8.232 | 8.229 | 8.262 | 8.255 |

| | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| soma cations | 12.891 | 12.849 | 12.887 | 12.864 | 12.899 | 12.901 |
| soma Si Al | 7.932 | 7.982 | 7.978 | 7.991 | 7.972 | 7.967 |

| Element | BZA 29 an 5 | BZA 29 an 7 | BZA 29 an 11 |
|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| SiO ₂ | 99.6 | 100.6 | 99.78 |
| Al ₂ O ₃ | 0.0846 | 0.0582 | 0.0261 |
| FeO | 0.0292 | 0.0116 | 0.036 |
| MnO | 0 | 0.02 | 0 |
| MgO | 0.0189 | 0.0072 | 0 |
| CaO | 0.0115 | 0.0572 | 0 |
| SrO | 0 | 0.0168 | 0 |
| Na ₂ O | 0.0211 | 0 | 0.0275 |
| K ₂ O | 0.0164 | 0.0112 | 0 |
| BaO | 0.0886 | 0.0073 | 0.0215 |
| F | 0.037 | 0.0145 | 0 |
| Cl | | | |
| Total: | 99.91 | 100.8 | 99.89 |
| | | | |
| soma | | | |
| cations | 1.002 | 1.001 | 1.001 |
| soma Si Al | 1.000 | 1.000 | 1.000 |



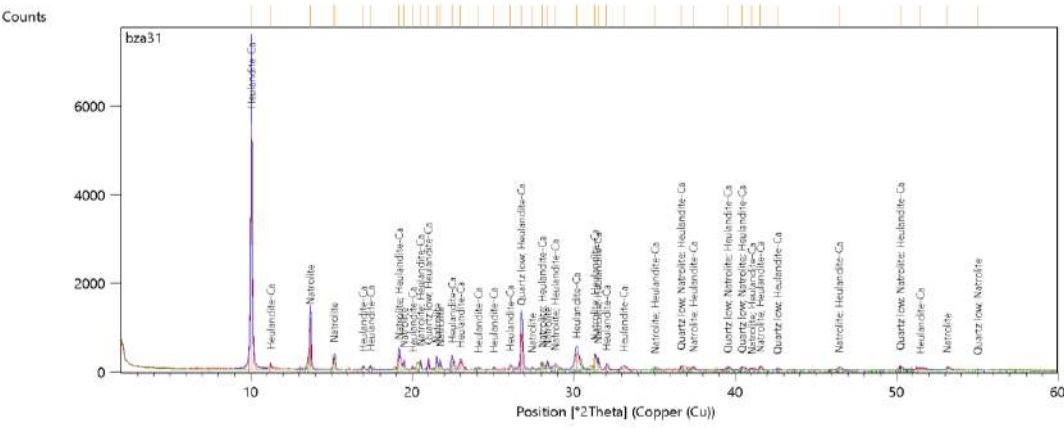
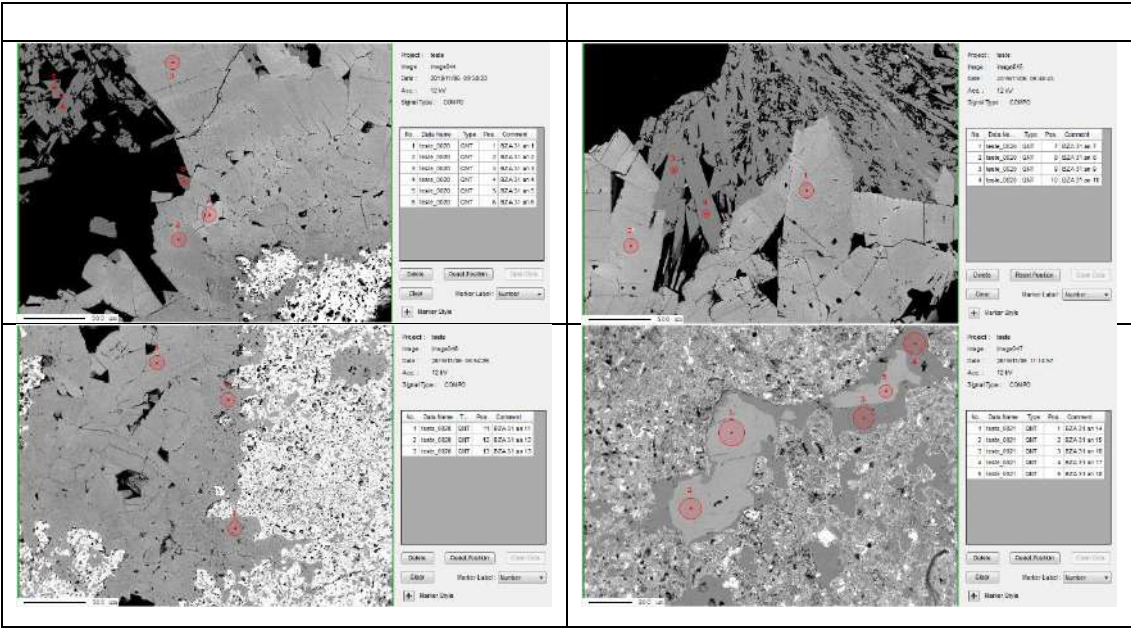
BZA 30
Cristais de heudialita



| Element | BZA 30 an 1 | BZA 30 an 2 | BZA 30 an 4 | BZA 30 an 5 | BZA 30 an 6 | BZA 30 an 7 | BZA 30 an 8 |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ | 49.8 | 50.01 | 55.9 | 55.7 | 55.11 | 50.46 | 49.01 |
| Al ₂ O ₃ | 15.41 | 14.55 | 12.84 | 12.95 | 13.22 | 14.93 | 14.8 |
| FeO | 0.0167 | 0 | 0.1328 | 0.0201 | 0.0617 | 0.0113 | 0.0024 |
| MnO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0095 |
| MgO | 0 | 0 | 0.0842 | 0.0444 | 0.0135 | 0.0136 | 0.0175 |
| CaO | 6.73 | 6.3 | 5.5 | 5.52 | 6.02 | 6.56 | 6.29 |
| SrO | 0.7004 | 0.6426 | 0.0567 | 0.0837 | 0.286 | 0.7104 | 0.9953 |
| Na ₂ O | 1.66 | 1.57 | 1.52 | 1.59 | 1.55 | 1.57 | 1.59 |
| K ₂ O | 0.4081 | 0.4989 | 0.426 | 0.3848 | 0.3467 | 0.566 | 0.4942 |
| BaO | 0.1677 | 0.1813 | 0.0011 | 0.0303 | 0.0823 | 0.1589 | 0.2126 |
| F | 0 | 0 | 0.0635 | 0.0399 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | | | | | | | |
| Total: | 74.89 | 73.74 | 76.53 | 76.36 | 76.69 | 74.98 | 73.42 |
| H ₂ O calc | 13.63381 | 13.47065 | 14.22338 | 14.20022 | 14.19615 | 13.66589 | 13.34077 |
| Total | 88.52381 | 87.21065 | 90.75338 | 90.56022 | 90.88615 | 88.64589 | 86.76077 |
| Cátions | | | | | | | |
| Si | 13.14309 | 13.35838 | 14.14147 | 14.11386 | 13.96836 | 13.28602 | 13.21872 |
| Al | 4.792928 | 4.580258 | 3.828054 | 3.867145 | 3.948903 | 4.632736 | 4.704316 |
| Fe | 0.003685 | 0 | 0.028092 | 0.004259 | 0.013077 | 0.002488 | 0.000541 |
| Mn | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.00217 |
| Mg | 0 | 0 | 0.031756 | 0.016773 | 0.005101 | 0.005338 | 0.007037 |
| Ca | 1.902853 | 1.802849 | 1.490622 | 1.498482 | 1.634682 | 1.850433 | 1.817512 |
| Sr | 0.107177 | 0.099523 | 0.008317 | 0.012297 | 0.042031 | 0.108452 | 0.155649 |
| Na | 0.849346 | 0.813027 | 0.745478 | 0.781081 | 0.761649 | 0.801412 | 0.8314 |
| K | 0.137386 | 0.169988 | 0.137468 | 0.124375 | 0.112093 | 0.190096 | 0.170026 |
| Ba | 0.017342 | 0.018976 | 0.000109 | 0.003008 | 0.008174 | 0.016394 | 0.022468 |
| F | 0 | 0 | 0.050796 | 0.03197 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| soma cations | 20.95381 | 20.843 | 20.41137 | 20.42128 | 20.49406 | 20.89337 | 20.92984 |
| soma Si | | | | | | | |
| Al | 17.93602 | 17.93864 | 17.96953 | 17.98101 | 17.91726 | 17.91875 | 17.92303 |
| soma Ca | | | | | | | |
| Na K | 3.014104 | 2.904363 | 2.413749 | 2.436017 | 2.563729 | 2.972125 | 3.004092 |

| Element | BZA 30 an 9 | BZA 30 an 10 | BZA 30 an 11 | BZA 30 an 12 | BZA 30 an 13 |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 55.59 | 49.44 | 50.69 | 50.8 | 57.6 |
| Al2O3 | 12.66 | 14.91 | 15.26 | 14.8 | 12.21 |
| FeO | 0.0591 | 0 | 0.12 | 0.0956 | 0 |
| MnO | 0.0305 | 0 | 0.0053 | 0.0063 | 0.0011 |
| MgO | 0.0351 | 0.0132 | 0.0021 | 0.0379 | 0.046 |
| CaO | 5.3 | 6.49 | 6.73 | 6.59 | 5.28 |
| SrO | 0.1772 | 0.9486 | 0.8029 | 0.7181 | 0.2328 |
| Na2O | 1.74 | 0.7819 | 1.52 | 1.46 | 1.71 |
| K2O | 0.399 | 0.5041 | 0.4978 | 0.5179 | 0.4912 |
| BaO | 0 | 0.1186 | 0.157 | 0.1752 | 0 |
| F | 0.0219 | 0 | 0.0935 | 0.0081 | 0.0081 |
| Cl | | | | | |
| Total: | 76.01 | 73.21 | 75.88 | 75.21 | 77.59 |
| H2O calc | 14.1304 | 13.38188 | 13.77752 | 13.71138 | 14.45312 |
| Total | 90.1404 | 86.59188 | 89.65752 | 88.92138 | 92.04312 |
| Cations | | | | | |
| Si | 14.15558 | 13.29373 | 13.23844 | 13.33116 | 14.33991 |
| Al | 3.799224 | 4.72472 | 4.69677 | 4.577161 | 3.582364 |
| Fe | 0.012584 | 0 | 0.026206 | 0.020978 | 0 |
| Mn | 0.006578 | 0 | 0.001172 | 0.0014 | 0.000232 |
| Mg | 0.013325 | 0.005291 | 0.000818 | 0.014828 | 0.017073 |
| Ca | 1.445869 | 1.869541 | 1.883006 | 1.852728 | 1.40825 |
| Sr | 0.026163 | 0.14789 | 0.12158 | 0.109264 | 0.033604 |
| Na | 0.858991 | 0.407594 | 0.769603 | 0.742789 | 0.825332 |
| K | 0.129602 | 0.1729 | 0.165836 | 0.173364 | 0.155988 |
| Ba | 0 | 0.012496 | 0.016066 | 0.018015 | 0 |
| F | 0.017634 | 0 | 0.077215 | 0.006721 | 0.006377 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| soma cations | 20.44792 | 20.63416 | 20.9195 | 20.84169 | 20.36275 |
| soma Si | | | | | |
| Al | 17.95481 | 18.01845 | 17.93521 | 17.90833 | 17.92228 |
| soma Ca | | | | | |
| Na K | 2.47395 | 2.615711 | 2.956908 | 2.910988 | 2.440247 |

BZA 31
Heudialita em associação com calcita



| Element | BZA 31 an 1 | BZA 31 an 2 | BZA 31 an 3 | BZA 31 an 7 | BZA 31 an 8 | BZA 31 an 11 | BZA 31 an 12 |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 47.64 | 47.59 | 46.5 | 45.8 | 47.31 | 51.76 | 53.08 |
| Al2O3 | 15.14 | 15.43 | 15.35 | 15.66 | 15.23 | 13.43 | 13.86 |
| FeO | 0.0747 | 0.054 | 0.0122 | 0.0178 | 0.0241 | 0.1392 | 0.0994 |
| MnO | 0.007 | 0 | 0 | 0.0062 | 0.042 | 0 | 0.0303 |
| MgO | 0.0044 | 0 | 0 | 0 | 0.0065 | 0.1262 | 0.0661 |
| CaO | 6.41 | 6.4 | 6.68 | 6.85 | 6.51 | 5.49 | 5.61 |
| SrO | 0.9217 | 0.8234 | 0.8838 | 0.7057 | 0.9074 | 0.3174 | 0.3313 |
| Na2O | 1.63 | 1.68 | 1.73 | 1.63 | 1.68 | 1.54 | 1.7 |
| K2O | 0.4954 | 0.5411 | 0.4676 | 0.3019 | 0.5671 | 0.4304 | 0.4532 |
| BaO | 0.0363 | 0.0061 | 0.1756 | 0.0252 | 0.1545 | 0 | 0.0527 |
| F | 0 | 0 | 0.0023 | 0.0242 | 0 | 0.0777 | 0.0443 |
| Cl | | | | | | | |
| Total: | 72.37 | 72.52 | 71.8 | 71.02 | 72.43 | 73.31 | 75.32 |
| | | | | | | | |
| H2O calc | 13.13649 | 13.17457 | 12.97896 | 12.87308 | 13.1094 | 13.5208 | 13.88888 |
| Total | 85.50649 | 85.69457 | 84.77896 | 83.89308 | 85.5394 | 86.8308 | 89.20888 |
| | | | | | | | |
| Cátions | | | | | | | |
| Si | 13.04902 | 12.99765 | 12.89136 | 12.80173 | 12.98541 | 13.77456 | 13.75148 |
| Al | 4.887223 | 4.966441 | 5.015152 | 5.158519 | 4.926436 | 4.21201 | 4.23167 |
| Fe | 0.017109 | 0.012332 | 0.002828 | 0.00416 | 0.005531 | 0.030976 | 0.021533 |
| Mn | 0.001624 | 0 | 0 | 0.001468 | 0.009763 | 0 | 0.006648 |
| Mg | 0.001797 | 0 | 0 | 0 | 0.00266 | 0.050069 | 0.02553 |
| Ca | 1.880988 | 1.872627 | 1.984011 | 2.051236 | 1.914281 | 1.565228 | 1.557053 |
| Sr | 0.14638 | 0.130391 | 0.142065 | 0.114369 | 0.144407 | 0.048975 | 0.049765 |
| Na | 0.86557 | 0.889543 | 0.929823 | 0.883282 | 0.893965 | 0.794534 | 0.853839 |
| K | 0.17309 | 0.188511 | 0.165359 | 0.10764 | 0.198551 | 0.146105 | 0.149767 |
| Ba | 0.003896 | 0.000653 | 0.019075 | 0.00276 | 0.016616 | 0 | 0.00535 |
| F | 0 | 0 | 0.002016 | 0.021389 | 0 | 0.065385 | 0.036291 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | | | | | | | |
| soma cations | 21.0267 | 21.05815 | 21.14967 | 21.12517 | 21.09763 | 20.62245 | 20.65263 |
| soma Si | | | | | | | |
| Al | 17.93624 | 17.9641 | 17.90651 | 17.96025 | 17.91185 | 17.98657 | 17.98315 |
| | | | | | | | |
| soma Ca | | | | | | | |
| Na K | 3.071721 | 3.081724 | 3.240333 | 3.159288 | 3.17048 | 2.604911 | 2.641303 |

| Element | BZA 31 an 13 | BZA 31 an 16 | BZA 31 an 17 |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 48.74 | 52.41 | 50.53 |
| Al2O3 | 14.58 | 14.48 | 15.01 |
| FeO | 0.057 | 1.52 | 0.0994 |
| MnO | 0.0181 | 0.0178 | 0.0343 |
| MgO | 0 | 0.3952 | 0.0294 |
| CaO | 6.06 | 5.68 | 7.87 |
| SrO | 0.7741 | 0.4874 | 0.717 |
| Na2O | 1.7 | 1.69 | 1.44 |
| K2O | 0.4293 | 2.23 | 0.5485 |
| BaO | 0.1414 | 0.1395 | 0.1176 |
| F | 0.0483 | 0 | 0 |
| Cl | | | |
| Total: | 72.54 | 79.05 | 76.41 |

| | | | |
|----------|----------|----------|----------|
| H2O calc | 13.20926 | 14.17044 | 13.83197 |
| Total | 85.74926 | 93.22044 | 90.24197 |

Cátions

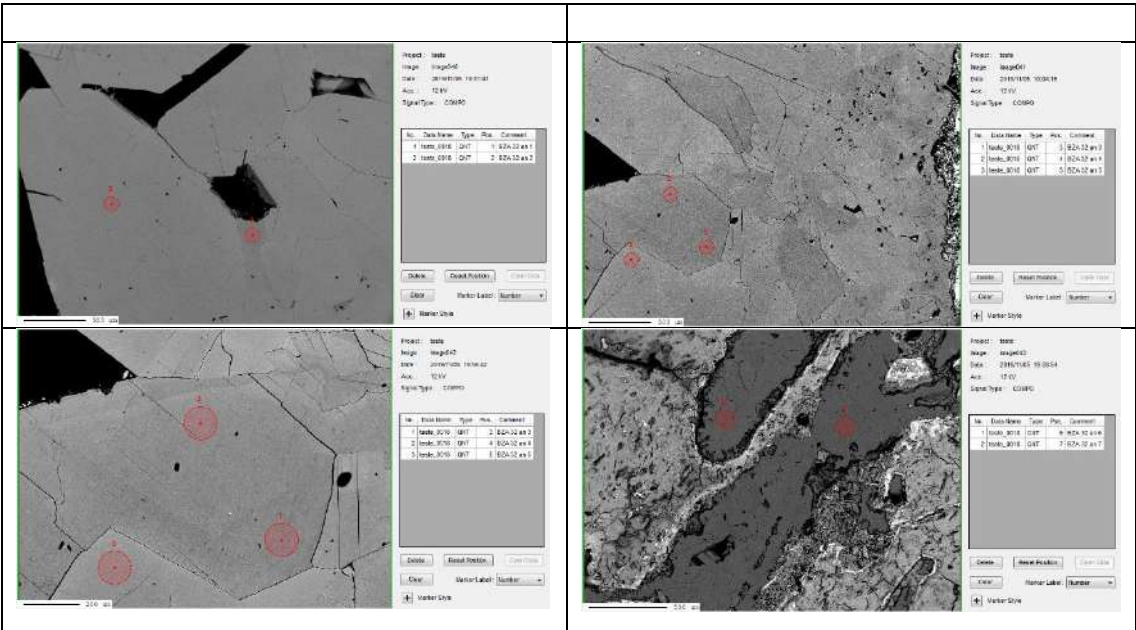
| | | | |
|-----|----------|----------|----------|
| Si | 13.27677 | 13.30811 | 13.14471 |
| Al | 4.680526 | 4.333123 | 4.601637 |
| Fe | 0.012983 | 0.322737 | 0.021622 |
| Mn | 0.004176 | 0.003828 | 0.007557 |
| Mg | 0 | 0.149604 | 0.011402 |
| Ca | 1.768486 | 1.545157 | 2.193301 |
| Sr | 0.122262 | 0.071759 | 0.108145 |
| Na | 0.897768 | 0.83195 | 0.726227 |
| K | 0.149168 | 0.722298 | 0.182007 |
| Ba | 0.015092 | 0.01388 | 0.011987 |
| F | 0.041604 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 |
| H2O | 12 | 12 | 12 |

| | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|
| soma cations | 20.92723 | 21.30245 | 21.00859 |
| soma Si | | | |
| Al | 17.9573 | 17.64124 | 17.74634 |

| | | | |
|---------|----------|----------|----------|
| soma Ca | | | |
| Na K | 2.952777 | 3.334648 | 3.233069 |

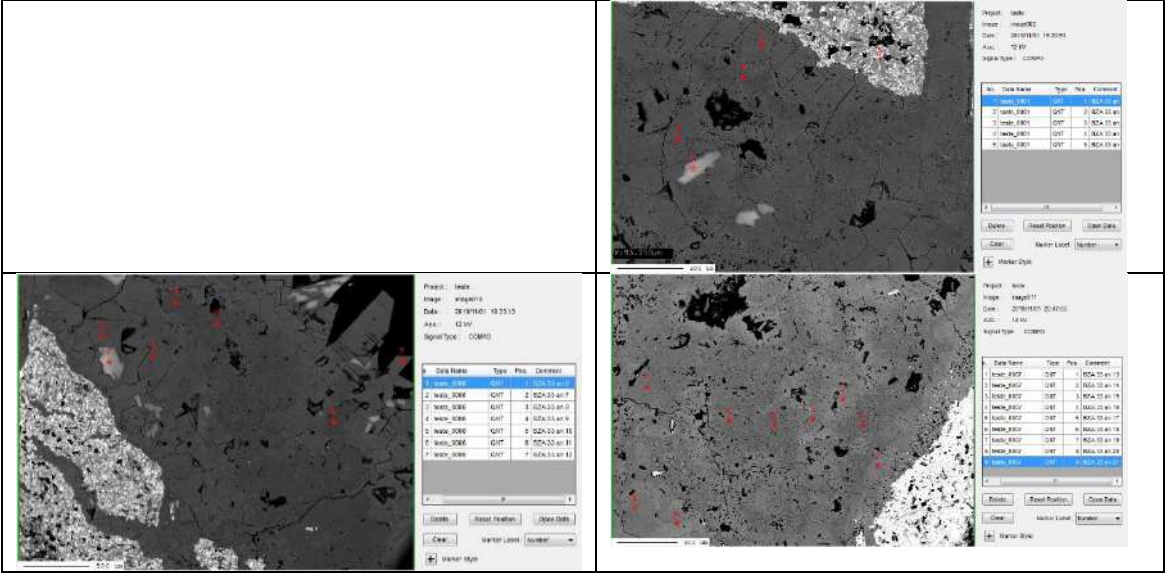
| Element | BZA 31 an 4 | BZA 31 an 5 | BZA 31 an 9 | BZA 31 an 10 | BZA 31 an 4 | BZA 31 an 5 | BZA 31 an 9 | BZA 31 an 10 |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| SiO2 | 47.09 | 45.65 | 45.14 | 45.25 | 47.09 | 45.65 | 45.14 | 45.25 |
| Al2O3 | 26.37 | 25.69 | 25.63 | 25.34 | 26.37 | 25.69 | 25.63 | 25.34 |
| FeO | 0.0122 | 0.0086 | 0 | 0.0199 | 0.0122 | 0.0086 | 0 | 0.0199 |
| MnO | 0 | 0.02 | 0.0291 | 0 | 0 | 0.02 | 0.0291 | 0 |
| MgO | 0 | 0 | 0.0074 | 0 | 0 | 0 | 0.0074 | 0 |
| CaO | 0.2696 | 0.3348 | 0.2199 | 0.1671 | 0.2696 | 0.3348 | 0.2199 | 0.1671 |
| SrO | 0 | 0 | 0.0889 | 0 | 0 | 0 | 0.0889 | 0 |
| Na2O | 15.57 | 14.79 | 15.36 | 14.9 | 15.57 | 14.79 | 15.36 | 14.9 |
| K2O | 0.0403 | 0.0253 | 0.0057 | 0.0301 | 0.0403 | 0.0253 | 0.0057 | 0.0301 |
| BaO | 0 | 0 | 0 | 0.0826 | 0 | 0 | 0 | 0.0826 |
| F | 0 | 0 | 0.0531 | 0.0124 | 0 | 0 | 0.0531 | 0.0124 |
| Cl | | | | | | | | |
| Total: | 89.35 | 86.51 | 86.53 | 85.8 | 89.35 | 86.51 | 86.53 | 85.8 |
| H2O calc | 14.05215 | 13.62361 | 13.55795 | 13.49017 | 14.05215 | 13.62361 | 13.55795 | 13.49017 |
| Total | 103.4022 | 100.1336 | 100.0879 | 99.29017 | 103.4022 | 100.1336 | 100.0879 | 99.29017 |
| Cátions | | | | | | | | |
| Si | 9.043418 | 9.042642 | 8.984926 | 9.05207 | 9.043418 | 9.042642 | 8.984926 | 9.05207 |
| Al | 5.968211 | 5.997203 | 6.012175 | 5.974011 | 5.968211 | 5.997203 | 6.012175 | 5.974011 |
| Fe | 0.001959 | 0.001424 | 0 | 0.003329 | 0.001959 | 0.001424 | 0 | 0.003329 |
| Mn | 0 | 0.003355 | 0.004906 | 0 | 0 | 0.003355 | 0.004906 | 0 |
| Mg | 0 | 0 | 0.002196 | 0 | 0 | 0 | 0.002196 | 0 |
| Ca | 0.055468 | 0.07105 | 0.046892 | 0.035812 | 0.055468 | 0.07105 | 0.046892 | 0.035812 |
| Sr | 0 | 0 | 0.01026 | 0 | 0 | 0 | 0.01026 | 0 |
| Na | 5.796968 | 5.679774 | 5.92724 | 5.778618 | 5.796968 | 5.679774 | 5.92724 | 5.778618 |
| K | 0.009872 | 0.006393 | 0.001447 | 0.007681 | 0.009872 | 0.006393 | 0.001447 | 0.007681 |
| Ba | 0 | 0 | 0 | 0.006475 | 0 | 0 | 0 | 0.006475 |
| F | 0 | 0 | 0.033421 | 0.007844 | 0 | 0 | 0.033421 | 0.007844 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H2O | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| soma cations | 20.8759 | 20.80184 | 20.99004 | 20.858 | 20.8759 | 20.80184 | 20.99004 | 20.858 |
| soma Si Al | 15.01163 | 15.03984 | 14.9971 | 15.02608 | 15.01163 | 15.03984 | 14.9971 | 15.02608 |

BZA 32
Cristais de heulandita



| Element | BZA 32 an 1 | BZA 32 an 2 | BZA 32 an 3 | BZA 32 an 4 | BZA 32 an 5 | BZA 32 an 6 | BZA 32 an 7 |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ | 49.36 | 48.5 | 49.91 | 49.54 | 50.35 | 57.56 | 57.79 |
| Al ₂ O ₃ | 14.91 | 14.91 | 14.45 | 14.89 | 14.75 | 11.91 | 12.34 |
| FeO | 0.0224 | 0 | 0.0201 | 0.0315 | 0.0875 | 0.0227 | 0.1828 |
| MnO | 0.02 | 0 | 0.0288 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 0.0261 | 0 | 0.0414 | 0.0043 | 0 | 0.0668 | 0.0913 |
| CaO | 6.33 | 6.82 | 6.34 | 6.6 | 6.57 | 4.8 | 5.04 |
| SrO | 0.6233 | 0.7354 | 0.6006 | 0.6563 | 0.4097 | 0.1118 | 0.0839 |
| Na ₂ O | 1.5 | 1.57 | 1.59 | 1.65 | 1.62 | 1.74 | 1.64 |
| K ₂ O | 0.5411 | 0.5697 | 0.5222 | 0.4914 | 0.4732 | 0.4157 | 0.4008 |
| BaO | 0.1184 | 0.1325 | 0.003 | 0.2654 | 0.2101 | 0 | 0 |
| F | 0 | 0.0468 | 0.0098 | 0 | 0 | 0.0179 | 0 |
| Cl | | | | | | | |
| Total: | 73.44 | 73.28 | 73.52 | 74.13 | 74.46 | 76.63 | 77.57 |
| H ₂ O calc | 13.40732 | 13.28868 | 13.44002 | 13.48353 | 13.60102 | 14.33516 | 14.49041 |
| Total | 86.84732 | 86.56868 | 86.96002 | 87.61353 | 88.06102 | 90.96516 | 92.06041 |
| Cátions | | | | | | | |
| Si | 13.24704 | 13.13244 | 13.36205 | 13.2202 | 13.32029 | 14.44787 | 14.35019 |
| Al | 4.715756 | 4.757859 | 4.559146 | 4.682812 | 4.598712 | 3.5231 | 3.611188 |
| Fe | 0.005027 | 0 | 0.0045 | 0.007029 | 0.019356 | 0.004764 | 0.037956 |
| Mn | 0.004546 | 0 | 0.00653 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Mg | 0.010443 | 0 | 0.016524 | 0.001711 | 0 | 0.024997 | 0.033799 |
| Ca | 1.819991 | 1.978382 | 1.818431 | 1.886895 | 1.862093 | 1.290762 | 1.340779 |
| Sr | 0.09699 | 0.115455 | 0.09323 | 0.101548 | 0.062844 | 0.016271 | 0.01208 |
| Na | 0.780447 | 0.824161 | 0.82526 | 0.853639 | 0.830878 | 0.846722 | 0.789509 |
| K | 0.185238 | 0.19677 | 0.178333 | 0.167273 | 0.159686 | 0.133098 | 0.126953 |
| Ba | 0.012451 | 0.014058 | 0.000315 | 0.027751 | 0.021779 | 0 | 0 |
| F | 0 | 0.040071 | 0.008296 | 0 | 0 | 0.014207 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H ₂ O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| soma cations | 20.87793 | 21.01913 | 20.86432 | 20.94885 | 20.87564 | 20.28759 | 20.30245 |
| soma Si Al | 17.96279 | 17.8903 | 17.9212 | 17.90301 | 17.919 | 17.97097 | 17.96137 |
| soma Ca Na | | | | | | | |
| K | 2.905559 | 3.128826 | 2.932093 | 3.038817 | 2.937282 | 2.31185 | 2.303119 |

BZA 33
Mordenita



| Element | BZA 33 an 7 | BZA 33 an 8 | BZA 33 an 12 | BZA 33 an 13 | BZA 33 an 15 | BZA 33 an 16 | BZA 33 an 20 | BZA 33 an 21 |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 57.86 | 58.03 | 56.58 | 58.42 | 58.77 | 59.2 | 58.38 | 58.15 |
| Al2O3 | 17.21 | 16.77 | 17.39 | 16.88 | 17.19 | 16.72 | 16.44 | 17.04 |
| FeO | 0 | 0.042 | 0.0207 | 0 | 0 | 0.0362 | 0.0336 | 0.011 |
| MnO | 0.001 | 0 | 0.0272 | 0.0183 | 0 | 0 | 0.0078 | 0.0022 |
| MgO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0153 | 0.0395 | 0.0162 |
| CaO | 6.71 | 6.74 | 6.89 | 6.81 | 6.76 | 6.48 | 6.46 | 6.92 |
| SrO | 0.6716 | 0.6767 | 0.9941 | 0.7934 | 0.8104 | 0.6563 | 0.6456 | 0.9854 |
| Na2O | 1.5 | 1.44 | 1.56 | 1.41 | 1.65 | 1.63 | 1.58 | 1.71 |
| K2O | 0.5962 | 0.5284 | 0.5796 | 0.4864 | 0.5909 | 0.5298 | 0.5017 | 0.608 |
| BaO | 0.185 | 0.1539 | 0.1713 | 0.1657 | 0.1417 | 0.1573 | 0.1751 | 0.193 |
| F | 0.0253 | 0 | 0 | 0.0415 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.015 | 0 | 0 |
| Total: | 84.77 | 84.38 | 84.22 | 85.03 | 85.92 | 85.44 | 84.26 | 85.65 |
| H2O calc | 15.55109 | 15.50691 | 15.37715 | 15.60493 | 15.75928 | 15.72209 | 15.50532 | 15.64854 |
| Total | 100.3211 | 99.88691 | 99.59715 | 100.6349 | 101.6793 | 101.1621 | 99.76532 | 101.2985 |
| Cátions | | | | | | | | |
| Si | 13.38761 | 13.4652 | 13.23953 | 13.47055 | 13.41853 | 13.54868 | 13.5478 | 13.37092 |
| Al | 4.692839 | 4.585888 | 4.79556 | 4.586975 | 4.625463 | 4.509637 | 4.496108 | 4.617547 |
| Fe | 0 | 0.008149 | 0.00405 | 0 | 0 | 0.006928 | 0.00652 | 0.002115 |
| Mn | 0.000196 | 0 | 0.00539 | 0.003574 | 0 | 0 | 0.001533 | 0.000428 |
| Mg | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.00522 | 0.013666 | 0.005553 |
| Ca | 1.663294 | 1.675491 | 1.727233 | 1.682259 | 1.653552 | 1.588811 | 1.606051 | 1.704667 |
| Sr | 0.090099 | 0.091042 | 0.134873 | 0.106072 | 0.107284 | 0.087089 | 0.086867 | 0.131374 |
| Na | 0.672859 | 0.647785 | 0.707689 | 0.630306 | 0.730368 | 0.723221 | 0.710837 | 0.762283 |
| K | 0.175965 | 0.156398 | 0.173 | 0.143063 | 0.172097 | 0.154666 | 0.148511 | 0.17833 |
| Ba | 0.016773 | 0.013993 | 0.015706 | 0.014971 | 0.012677 | 0.014106 | 0.015922 | 0.017389 |
| F | 0.018511 | 0 | 0 | 0.030259 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.005818 | 0 | 0 |
| H2O | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| soma cations | 20.69964 | 20.64395 | 20.80303 | 20.63777 | 20.71997 | 20.63836 | 20.63382 | 20.79061 |
| soma Si Al | 18.08045 | 18.05109 | 18.03509 | 18.05753 | 18.04399 | 18.05831 | 18.04391 | 17.98847 |
| soma Ca Na K | 2.61899 | 2.584709 | 2.758502 | 2.576671 | 2.675977 | 2.573114 | 2.581853 | 2.799597 |

| Element | BZA 33 an 9 | BZA 33 an 10 | BZA 33 an 11 | BZA 33 an 14 | BZA 33 an 17 | BZA 33 an 18 | BZA 33 an 19 |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| SiO2 | 62.63 | 63.44 | 63.35 | 65.34 | 65.56 | 65.91 | 65.9 |
| Al2O3 | 14.97 | 14.82 | 14.45 | 14.01 | 14.1 | 13.95 | 14.89 |
| FeO | 0.1368 | 0.0782 | 0.1474 | 0.0129 | 0 | 0.0218 | 0 |
| MnO | 0 | 0.028 | 0.0392 | 0.0065 | 0.0026 | 0.0153 | 0 |
| MgO | 0.1941 | 0.2161 | 0.2296 | 0.2591 | 0.2263 | 0.2103 | 0.2405 |
| CaO | 5.72 | 5.75 | 5.8 | 5.19 | 5.18 | 5.16 | 5.48 |
| SrO | 0.3543 | 0.2828 | 0.1961 | 0.1858 | 0.1718 | 0.1548 | 0.266 |
| Na2O | 1.1168 | 1.2031 | 1.0967 | 1.2998 | 1.3168 | 1.44 | 1.49 |
| K2O | 0.4159 | 0.4003 | 0.3726 | 0.3436 | 0.3327 | 0.4682 | 0.4371 |
| BaO | 0.0796 | 0.0934 | 0.0693 | 0.0365 | 0.0375 | 0.0377 | 0.0818 |
| F | 0.0754 | 0.0069 | 0.0242 | 0.0092 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0.02 | 0.01 | 0.0751 | 0.005 | 0.05 | 0.0204 |
| Total: | 85.69 | 86.34 | 85.79 | 86.77 | 86.93 | 87.41 | 88.8 |

| | | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
| H2O calc | 13.96854 | 14.10178 | 14.02373 | 14.24942 | 14.302 | 14.35241 | 14.53903 |
| Total | 99.65854 | 100.4418 | 99.81373 | 101.0194 | 101.232 | 101.7624 | 103.339 |

| Cátions | oxigênio = | | 24 | | H2O= | | |
|---------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Si | 9.410956 | 9.4426 | 9.481682 | 9.624635 | 9.621542 | 9.638929 | 9.513765 |
| Al | 2.65096 | 2.599601 | 2.548806 | 2.432055 | 2.438681 | 2.404262 | 2.53333 |
| Fe | 0.017189 | 0.009733 | 0.018448 | 0.001589 | 0 | 0.002666 | 0 |
| Mn | 0 | 0.00353 | 0.004969 | 0.000811 | 0.000323 | 0.001895 | 0 |
| Mg | 0.043481 | 0.047952 | 0.051231 | 0.056898 | 0.049513 | 0.04585 | 0.051762 |
| Ca | 0.920808 | 0.916892 | 0.930012 | 0.81902 | 0.814437 | 0.808442 | 0.847558 |
| Sr | 0.030868 | 0.024406 | 0.017018 | 0.015869 | 0.014619 | 0.013126 | 0.022266 |
| Na | 0.325338 | 0.347167 | 0.318225 | 0.371185 | 0.374657 | 0.408271 | 0.417025 |
| K | 0.079717 | 0.076002 | 0.071136 | 0.064561 | 0.062283 | 0.087341 | 0.080493 |
| Ba | 0.004687 | 0.005447 | 0.004064 | 0.002107 | 0.002156 | 0.00216 | 0.004627 |
| F | 0.035826 | 0.003248 | 0.011453 | 0.004285 | 0 | 0 | 0 |
| Cl | 0 | 0.005045 | 0.002537 | 0.018748 | 0.001244 | 0.012393 | 0.004991 |
| H2O | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |

| | | | | | | | |
|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| soma cations | 13.484 | 13.47333 | 13.44559 | 13.38873 | 13.37821 | 13.41294 | 13.47082 |
| soma Si | | | | | | | |
| Al | 12.06192 | 12.0422 | 12.03049 | 12.05669 | 12.06022 | 12.04319 | 12.04709 |
| Ca N2 K2 | 1.158891 | 1.158329 | 1.145775 | 1.054868 | 1.049682 | 1.071535 | 1.12321 |