

CONTRIBUIÇÃO À PETROLOGIA E DIAGÊNESE DOS HIALOCLASTITOS DA FORMAÇÃO MACAU, BACIA POTIGUAR, RN, BRASIL

CONTRIBUTION TO PETROLOGY AND DIAGENESIS OF THE HYALOCLASTITES OF MACAU FORMATION, POTIGUAR BASIN, RN, BRAZIL

Newton Souza Gomes¹ e Selma Maria Fernandes¹

RESUMO - O estudo de 40 amostras de rocha coletadas em subsuperfície por meio de testemunhos de sondagem na Formação Macau permitiu a caracterização petrológica de parte desta unidade e o estabelecimento de uma seqüência de eventos diagenéticos. Os tipos litológicos aqui investigados são classificados como hialoclastitos, cuja origem estaria relacionada à interação de lava de composição máfica com a água do mar. Uma discreta contribuição terrígena e aloquímica atesta as condições de águas rasas que caracterizam o ambiente deposicional. Com base em estudos petrográficos convencionais, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, espectrografia de raios infravermelhos e microtermometria de inclusões fluidas foram caracterizados seis eventos diagenéticos distintos, que atuaram sobre as rochas na seguinte seqüência cronológica: piritização, palagonitização, autigênese de argilominerais, autigênese de zeólitas, autigênese de carbonatos e dissolução de carbonatos. O processo de dissolução de carbonatos é provavelmente responsável pela porosidade secundária com valores de até 20%, que se observa em algumas amostras. A porosidade estimada pela contagem de pontos em seções delgadas é principalmente dos tipos intergranular e mórdica.

(Originais recebidos em 27.02.92).

ABSTRACT - Based on the study of 40 subsurface rock samples from bore holes of the Macau Formation, Potiguar Basin in Brazil, it was possible to set up a petrographic characterization of the rocks and to establish a diagenetic pathway for the unit. The lithologic types investigated here have been classified as hyaloclastites, whose origin is related to the interaction of mafic lava flows with sea water. The mixture of terrigenous and bioclastic fragments suggests a shallow water depositional environment. Based on thin section descriptions, X-ray diffractometry, infrared spectrometry, REM determination and fluid inclusions studies, six diagenetic events were recognized, and they probably affected the rocks in the following chronological sequence: pyritization, palagonitization, authigenic clay formation, authigenic zeolite formation, carbonate cementation and carbonate dissolution. The last diagenetic event is responsible for the secondary porosity (up to 20%) observed in some samples. This porosity was estimated by point counting in thin sections and belongs mainly to the intergranular and moldic types.

(Expanded abstract available at the end of the paper).

1 - INTRODUÇÃO

A Formação Macau, que ocorre associada aos sedimentos terciários das formações Tibau, Guamaré e Ubarana, na Bacia Potiguar, foi inicialmente descrita por Mayer (1974), que a caracterizou como derrames de olivina basaltos, com texturas afanítica, vesicular e aspecto botroidal.

Mizusaki (1987) identifica e descreve, na Formação Macau, três tipos litológicos distintos: basaltos, diabásios e

rochas vulcanoclásticas (autoclásticas hidroclásticas e hidroclásticas retrabalhadas). Mizusaki (*op. cit.*) determina, com base em datações radiométricas pelo método do K/Ar, idades entre 27 e 44 M.a. para os basaltos, atribuindo-lhes, em função do quimismo dos elementos maiores, origem continental de natureza alcalina a subalcalina.

Pretende-se, aqui, realizar uma descrição detalhada dos hialoclastitos da Formação Macau, visando a estabelecer a seqüência dos eventos diagenéticos que atuaram sobre estas rochas, modificando-lhes a mineralogia e a textura.

1 - Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia, Escola de Minas, Campus Universitário, Morro do Cruzeiro, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil.

2 - GEOLOGIA REGIONAL

2.1 - Generalidades

A Bacia Potiguar localiza-se no extremo Nordeste do Brasil, ao Norte do Estado do Rio Grande do Norte e Nordeste do Estado do Ceará, ocupando uma área de aproximadamente 41 000 km², dos quais 21 500 encontram-se na parte emersa e 19 500 na parte submersa da bacia, correspondente à plataforma continental (fig. 1). O limite a Oeste é representado pelo Alto da Fortaleza e ao Sul e Sudeste pela rocha do embasamento cristalino. A Norte, Nordeste e Leste, atribui-se como limite da bacia a cota batimétrica de 2 000 m.

reservatório foram pesquisadas por Ferreira (1984), Alves (1985), França (1987), Souza (1988), Matsuda (1988), Carrasco (1989) e Pereira (1991). A análise estratigráfica e a evolução tectono-sedimentar de alguns segmentos da bacia foram enfocados nos trabalhos de Moreira (1987) e Lima (1987). Neves (1987) estudou a geração, migração e acumulação de hidrocarbonetos na bacia. Kinzel (1987) realizou trabalhos sobre o efeito da reativação mesozóica de lineamentos pré-cambrianos do embasamento e sua influência na estruturação da bacia. Aspectos da evolução termomecânica foram abordados na dissertação de Mello (1987), enquanto Souza Jr. (1987) desenvolveu um interessante trabalho de simulação de umidade de fluxo em arenitos da Formação Açú.

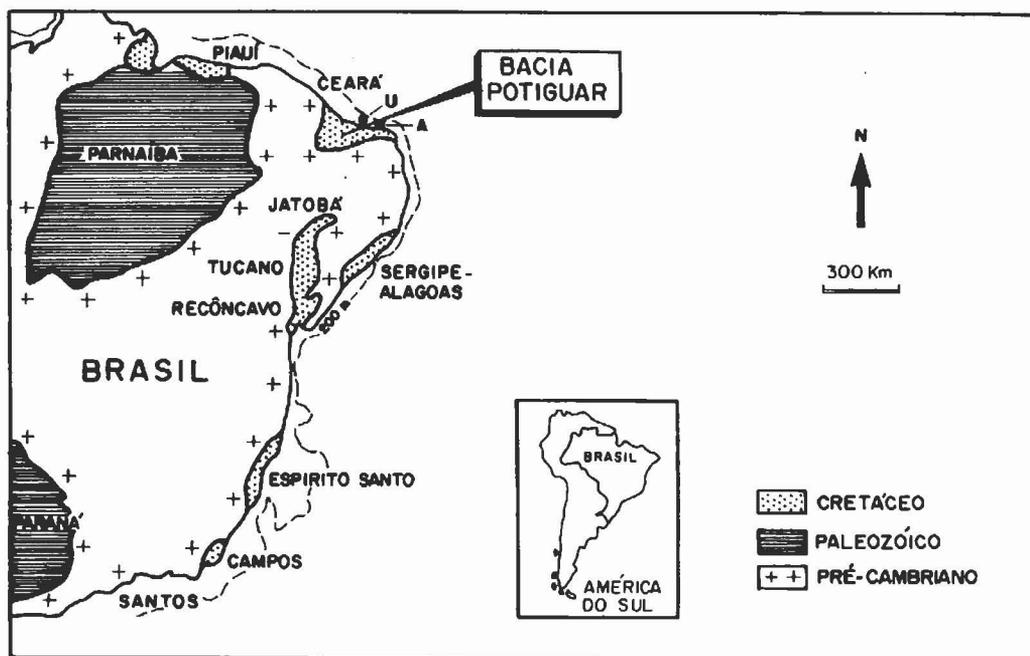


Fig. 1 - Localização da Bacia Potiguar, com a localização esquemática dos campos de Agulha (A) e Ubarana (U). (Modificado de Bertani *et al.* 1990).

Fig. 1 - Location map, Potiguar Basin, showing schematic location of the Agulha (A) and Ubarana (U) fields. (Modified after Bertani *et al.* 1990).

Desde os trabalhos pioneiros de Oliveira e Leonardos (1943) e de Kreidler e Andery (1950), diversos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos sobre a geologia da Bacia Potiguar dentre os quais destacam-se os de Sampaio e Schaller (1968), Mayer (1974), Falkenhein *et al.* (1977), Brito (1979), Souza (1982) e Françolin e Szatmari (1987).

Graças a um convênio firmado entre a Universidade Federal do Ouro Preto - UFOP e a Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS diversos aspectos da geologia da Bacia Potiguar têm sido estudados detalhadamente em dissertações de mestrado. A petrologia e a evolução diagenética de rochas-

2.2 - Estratigrafia

A Bacia Potiguar é preenchida por um pacote de sedimentos que chega a atingir 8 000 m (Bertani *et al.* 1989), nos quais são reconhecidas características de ambientes de deposição continental, transicional e marinho (fig. 2).

A seqüência continental, de idade cretácica inferior, está relacionada à fase *rift*, e é representada por arenitos finos, siltitos e folhelhos pertencentes à Formação Pendência. Estes sedimentos foram gerados por sistemas fluviais e flúvio-lacustres (Sampaio e Schaller, 1968).

A seqüência transicional, caracterizada por influência

maneiras distintas:

- amostra natural;
- amostra glicolada - exposta na atmosfera de etilenoglicol por 24 h;
- amostra aquecida - levada ao forno por 5h, a uma temperatura de 490 °C.

3.3 - Espectrografia de Raios Infravermelhos

Este método tem sido aplicado há muitas décadas na investigação de estruturas moleculares em compostos orgânicos. Todavia, a utilização dos espectros infravermelhos como método de pesquisa para investigação de substâncias inorgânicas no estado sólido data apenas 30 anos, tendo o maior volume de publicações sobre este assunto surgido apenas na última década. A aplicação em mineralogia, sobretudo no estudo de argilominerais, carbonatos, fosfatos, feldspatos e zeólitas é bem mais recente e os resultados mais importantes encontram-se apenas na literatura geológica contemporânea (Farmer, 1974).

O espectro infravermelho é o resultado da absorção, por parte de uma determinada substância, das frequências correspondentes à vibração que, espontaneamente, se produzem em suas moléculas e átomos. Na determinação do espectro infravermelho dos minerais investigados, utilizou-se o espectrômetro Perkin-Elmer 137/221 do Laboratório de Engenharia Metalúrgica da UFMG, em Belo Horizonte.

Este método foi utilizado apenas na determinação das espécies de zeólitas, para a confirmação e diferenciação dos resultados obtidos com a difratometria dos raios X.

Em cada amostra, com o auxílio de uma lupa binocular, foram selecionadas cerca de 3 mg do mineral. O material foi então triturado e reduzido a uma granulometria de 300 mesh e adicionado a 200 mg de KBr para a preparação das pastilhas, por compressão. Em seguida, as pastilhas foram levadas ao aparelho, e após um tempo de processamento da ordem de 12 min foram obtidos os espectros da zeólitas, que se situaram entre 4 000cm e 200cm. Vale ressaltar que o KBr empregado na confecção das pastilhas tem a finalidade apenas de agregar a amostra a ser analisada, não interferindo no espectro do mineral a ser determinado.

3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As determinações com o (MEV/EDS) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello - CENPES da PETROBRAS, no Rio de Janeiro,

visando ao estudo da morfologia e quimismo dos cristais de zeólitas.

Pequenos fragmentos de rocha, da ordem de alguns centímetros, foram montados em porta-amostras e metalizados com uma película de Ni-Cr com espessura média de 150 Å para análises no microscópio eletrônico de varredura e no sistema de energia dispersiva.

Além disso, lâminas delgadas de rocha foram metalizadas com uma película de grafita e investigadas com o equipamento de microscopia eletrônica acoplado a um sistema de análises por energia dispersiva nos laboratórios da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, em São Paulo. Por meio destas análises, foi possível uma comparação entre o quimismo de vidros vulcânicos e das palagonitas adjacentes.

3.5 - Estudo das Inclusões Fluidas

Embora já tivessem sido identificadas e descritas desde o século XI (Lamelein, 1950, in: Roedder, 1984), somente após os trabalhos clássicos de Sorby (1858) e Zirkel (1870) as inclusões fluidas começaram a ser utilizadas com sucesso em interpretações petrológicas.

A aplicação de técnicas de investigação não-destrutivas como a microtermometria em fases minerais autigênicas permite inferir com segurança as condições de pressão temperatura, salinidade e densidade da água de formação existentes durante a diagênese. As técnicas destrutivas como o teste do esmagamento, a realização de análises químicas convencionais ou a espectroscopia Raman permitem determinar o quimismo das inclusões fluidas.

Estas inclusões foram investigadas por meio das técnicas de microtermometria e do esmagamento. Os estudos foram realizados pelo Dr. Kazuo Fuzikawa nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, em Belo Horizonte. As análises microtermométricas foram realizadas com a platina de aquecimento Chaimeca, que opera numa faixa de temperatura entre -180°C e 600 °C.

4 - PETROGRAFIA DOS HALOCLASTITOS

O termo hialoclastito foi inicialmente proposto por Rittmann (1858) para designar rochas constituídas de fragmentos de sideromelana, fragmentos de basaltos e de basaltos vítreos imersos numa matriz vítrea, que usualmente se encontrava transformada em palagonita. Rittmann (*op. cit.*) aconselhou o uso deste termo para evitar possíveis confusões com os termos brecha ou tufo, que possuem conotação genética bem diferente.

A localidade-tipo de ocorrência de hialoclastitos foi descrita pormenorizadamente no trabalho clássico de Peacock (1926), na Islândia, onde este tipo de rocha forma espessos estratos associados a basaltos.

Os hialoclastitos da Formação Macau aqui investigados formam camadas de até 3m de espessura, nas quais se intercalam camadas de basaltos e níveis centimétricos de composição terrígena e/ou aloquímica. As amostras desta rocha possuem coloração escura, aspecto brechóide, e são cortadas por microfraturas preenchidas por carbonato e zeólitas.

Ao microscópio, observa-se que o arcabouço dos hialoclastitos é composto essencialmente por fragmentos arredondados e angulares de rocha vulcânica máfica, cujas dimensões variam desde alguns milímetros até 5cm. Ocasionalmente, registra-se discreta contribuição terrígena e/ou aloquímica no arcabouço da rocha.

Enquanto o quartzo e os feldspatos constituem os contribuintes terrígenos, os aloquímicos são representados por intraclastos carbonáticos e bioclastos, mormente macroforaminíferos típicos de águas rasas.

Os fragmentos de rocha vulcânica caracterizam-se pela presença de texturas variadas (hipocristalina, vitrofírica e amigdalóide). Os fenocristais exibem tendência ao idiomorfismo, sendo freqüente nos piroxênios e plagioclásios a presença de estruturas zonadas.

Os fenocristais de olivina representam a principal fase mineral dos fragmentos de rocha ígnea máfica, e portam comumente inclusões euédricas de um mineral opaco que, com o auxílio de análises no EDS, foi identificado como espinélio. Apesar de geralmente se apresentarem inalterados, é possível se observar, ao longo de microfraturas e nas bordas de alguns cristais de olivina, a substituição por filossilicatos pertencentes ao grupo das esmectitas.

Além disso observa-se, ocasionalmente, em algumas amostras, intensa substituição por calcita, ocorrendo inclusive em alguns casos a pseudomorfose.

O plagioclásio constitui o segundo mineral mais abundante nos fragmentos da rocha vulcânica. Os fenocristais são euédricos, tabulares, levemente orientados e apresentam-se, freqüentemente, zonados e inalterados. O teor de anortita, estimado a partir do ângulo de extinção das lamelas de geminação polissintética em cristais pouco zonados, oscila em torno de 70%, conferindo ao mineral uma composição labradorítica.

O piroxênio é representado pela augita que ocorre em cristais de prismáticos a aciculares, de coloração esverdeada, fortemente zonados e com dimensões menores que as da olivina. Por meio de análises de MEV/EDS constatou-se o enriquecimento dos elementos Al e Ti no centro e dos elementos Mn e Cr nas bordas de cristais de piroxênio.

O vidro vulcânico envolve os fenocristais, apresenta coloração que varia de escura a amarelada, e exibe diferentes estágios de transformação em palagonita.

Como produtos secundários de origem diagenética ocorrem pirita, argilominerais zeólitas e carbonatos.

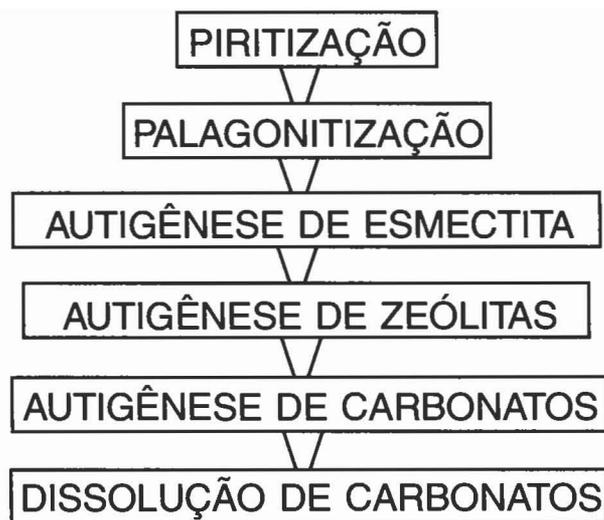


Fig. 3 - Seqüência de eventos diagenéticos observados nos hialoclastitos da Formação Macau.

Fig. 3 - Sequence of diagenetic events observed in Macau Formation hyaloclastites.

5 - EVOLUÇÃO DIAGENÉTICA

Na Formação Macau, foram observados seis eventos diagenéticos, cuja seqüência cronológica pode ser observada na figura 3.

5.1 - Piritização

A pirita é provavelmente a primeira fase mineral autigênica que se observa nos hialoclastitos da Formação Macau. O mineral ocorre em pequenos cristais de hábito framboidal que preenchem os poros da rocha ou substituem grãos do arcabouço, mormente os bioclastos ou intraclastos carbonáticos. Sua origem está, provavelmente, relacionada à saturação da água de formação nos elementos Fe e S. Além disso, a decomposição da matéria orgânica nos intraclastos e bioclastos cria microambientes que favorecem a precipitação precoce desta fase autigênica.

5.2 - Palagonitização

Por ter sido proposto antes do aparecimento de microscópio petrográfico, o termo palagonita foi utilizado por diversos pesquisadores com diferentes sentidos.

Há mais de um século, von Waltershausen (1845) utilizou pela primeira vez o termo palagonita para designar uma substância cerosa, que ocorria associada a tufos basálticos nas montanhas de Iblean, Palagônia, na ilha da Sicília, ao Sul da Itália. Em 1847, Bunsen (in: Fischer e Schminke, 1984) reconheceu a similaridade entre a composição química das palagonitas da Islândia e dos

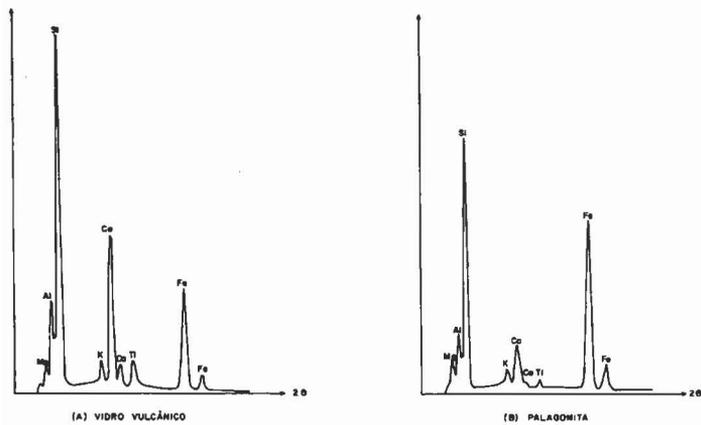


Fig. 4 - Espectro de raios X obtidos no MEV/EDS da composição química qualitativa do vidro vulcânico (A) e da palagonita (B).

Fig. 4 - X-ray spectrum obtained from MEV/EDS of the qualitative chemical composition of volcanic glass (A) and palagonite (B).

basaltos associados, com exceção dos teores de água bem mais elevados e os teores dos elementos Na e Ca bem inferiores das palagonitas. Penck (1877) demonstra que por não possuir uma fórmula química definida, a palagonita não é um mineral, e recomenda que o termo seja utilizado para designar qualquer material vítreo alterado ou hidratado, de composição basáltica. Peacock (1926), em seu trabalho clássico sobre as palagonitas de Islândia, dá uma definição clara do termo, descrevendo-o como vidro vulcânico, altamente hidratado, incipientemente desvitrificado, com teores de água entre 18% e 25% e baixos índices de refração (n em torno de 1,46 - 1,47).

Diversos trabalhos científicos (Hoppe, 1940; Jonsson, 1961; Hay e Iijima, 1978; Staudiegel e Hart, 1983; entre outros) têm tentado estabelecer a mobilidade dos elementos químicos durante o processo de palagonitização. Basicamente, dois procedimentos são adotados para quantificar o ganho ou perda dos elementos. Um deles parte do princípio que o vidro vulcânico possui no máximo 2% de água. As análises químicas da palagonita são recalculadas

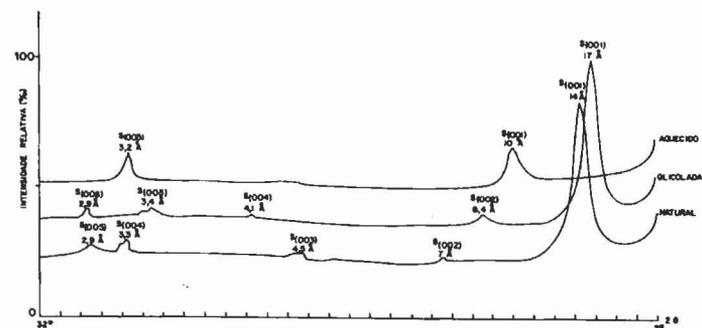


Fig. 5 - Difratogramas de raios X da amostra 09 da Formação Macau que identifica, na análise orientada da fração argila, a presença da esmectita (S).

Fig. 5 - X-ray diffractograms of sample 09 from Macau Formation, identifying smectite (S) in the oriented analysis of the clay fraction.

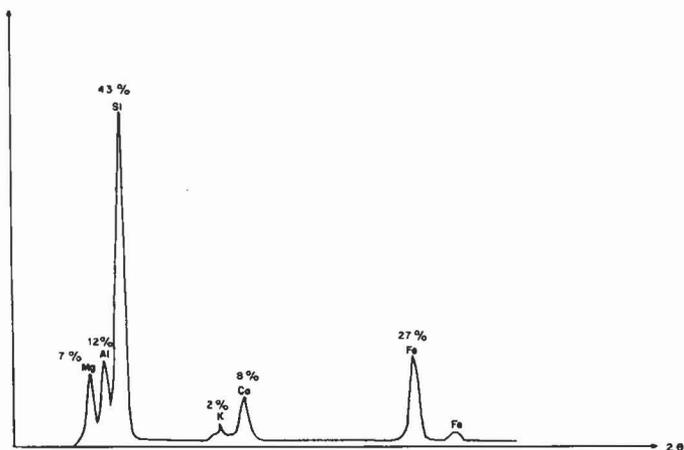


Fig. 6 - Espectro de raios X obtido no MEV/EDS da composição química semi-quantitativa da esmectita ferrosa nontronita.

Fig. 6 - X-ray spectrum obtained from MEV/EDS of the semi-quantitative chemical composition of nontronite iron-rich smectite.

para uma base livre em água.

A outra linha de procedimento admite que alguns elementos químicos se comportariam de forma imóvel durante o processo de palagonitização. A comparação dos teores dos elementos obtidos a partir de análises químicas com os de Ti ou Al, considerados imóveis, fornece uma idéia da fixação ou migração dos demais elementos durante o processo.

Está constatado que a palagonitização promove ganho de até 30% em água, e em virtude do quimismo da água do mar geralmente ocorre enriquecimento dos elementos K, Ba e Cs. Os teores dos elementos Al e Ti, considerados imóveis, elevam-se relativamente. Ocorre, por outro lado, perda real dos elementos Si, Mg, Na e Ca.

Nos hialoclastitos da Formação Macau, observam-se marcantes variações na taxa de palagonitização que ocorrem, desde o estágio incipiente, caracterizado pela formação de delgada auréola amarelada e birrefringente, da ordem de milímetros de espessura em torno dos fragmentos de basalto vítreo, até níveis da rocha onde se processou a palagonitização total (foto 1).

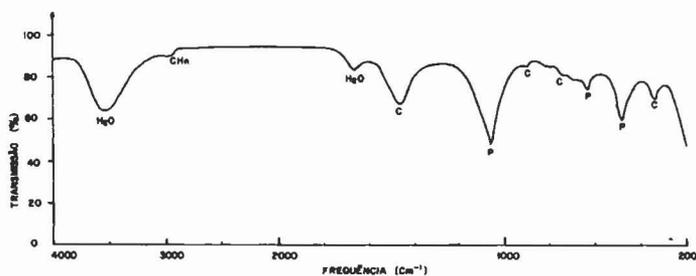


Fig. 7 - Espectro de infravermelho da amostra 09 da Formação Macau, identificando a phillipsita (P), o hidrocarboneto leve (CHn) e a calcita (C).

Fig. 7 - Infrared spectrum of sample 09 from Macau Formation, identifying phillipsite (P), light hydrocarbon (CHn) and calcite (C).

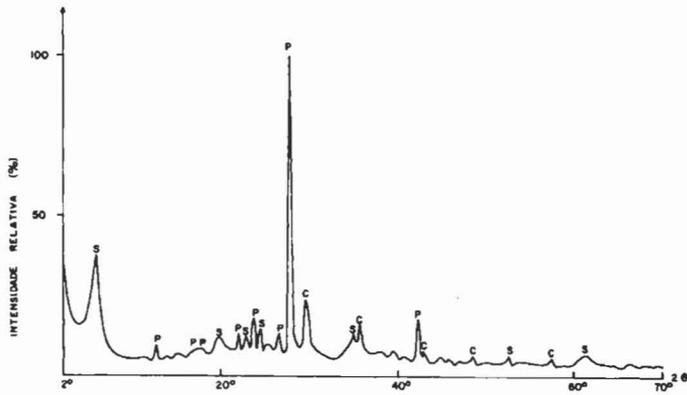


Fig. 8 - Difratograma de raios X da amostra 10 da Formação Macau, análise de pó, que identifica a phillipsita (P), a esmeectita (S) e a calcita (C).

Fig. 8 - X-ray diffractogram of sample 10 from Macau Formation, analysis of powder identifying phillipsite (P), smectite (S), and calcite (C).

Por meio de análises químicas semi-quantitativas feitas com o auxílio do sistema de energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, em fragmentos de rocha basáltica que apresentavam vidro vulcânico e palagonita adjacentes, foi possível registrar a perda e o ganho de alguns elementos químicos durante a palagonitização. Como se pode observar na figura 4, o processo de palagonitização dos hialoclastitos da Formação Macau foi caracterizado por uma perda dos elementos Si, Ca e Al e pelo enriquecimento do elemento Fe.

5.3 - Autigênese de Esmeectitas

A formação autigênica de esmeectita em rochas vulcanoclásticas tem sido descrita por diversos autores

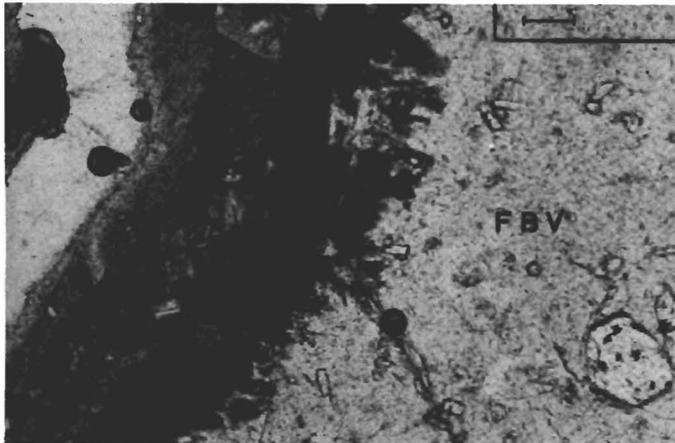


Foto 1 - Fragmento de basalto vítreo (FBV) apresentando bordas palagonitizadas (P1). Luz plana. Escala: 0,5 mm.

Photo 1 - Vitric basalt fragment (FBV) showing palagonitized borders (P1). Planar light. Scale: 0.5mm.

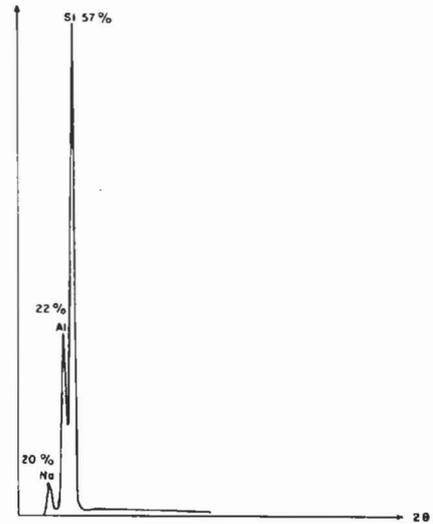


Fig. 9 - Espectro de raios X obtido no MEV/EDS da composição química semi-quantitativa da analcime.

Fig. 9 - X-ray spectrum obtained from MEV/EDS of the semi-quantitative chemical composition of analcime.

(Mariner e Surdam 1970; Riech e von Rad 1979; Surdam e Hall 1984; Iijima 1978). Este último autor conclui que a esmeectita é geralmente a primeira e principal fase diagenética que ocorre em rocha vulcanoclásticas máficas.

Com o auxílio da difratometria dos raios X, foi possível caracterizar as argilas autigênicas dos hialoclastitos da Formação Macau como sendo da variedade esmeectítica rica em Fe (fig. 5).

Ao microscópio ótico, observa-se que esta esmeectita ocorre preenchendo vesículas, substituindo parcialmente a palagonita ou ocupando espaço poroso da rocha (foto

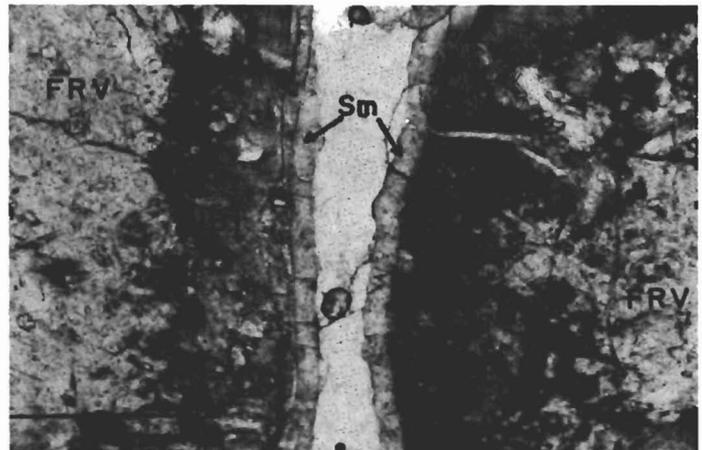


Foto 2 - Franjas de esmeectitas (Sm) formadas na borda de fragmentos de rochas vulcânicas (FRV) palagonitizadas (P1). Luz plana. Escala: 0,5mm.

Photo 2 - Smectite flakes (Sm) surrounding the borders of palagonitized (P1) fragments of volcanic rocks (FRV). Planar light. Scale: 0.5mm.



Foto 3 - Fenocristal de olivina substituído por esmectita (Sm). Luz plana. Escala: 0,5mm.

Photo 3 - Olivine phenocryst replaced by smectite (Sm). Planar light. Scale: 0.5mm.

2). Ocasionalmente, ela ocorre também substituindo os fenocristais de olivina dos fragmentos de basalto vítreo (foto 3).

A substituição direta de olivina por esmectita tem sido detalhadamente investigada por diversos pesquisadores (Grandstaff, 1978; Eggleton e Keller, 1982 e Eggleton, 1984). Os resultados destas pesquisas mostram que o elemento Mg, que já ocupa a posição octaédrica na estrutura das olivinas, pode ser diretamente incorporado na posição octaédrica das esmectitas neoformadas, observando-se crescimento orientado de esmectitas ao longo de direções cristalográficas das olivinas. Nahon *et al.* (1982) descrevem, com o auxílio de estudos microscópicos convencionais, microscopia eletrônica de varredura e análises de microsonda, uma seqüência de estágios de transformações de olivinas em esmectitas, em

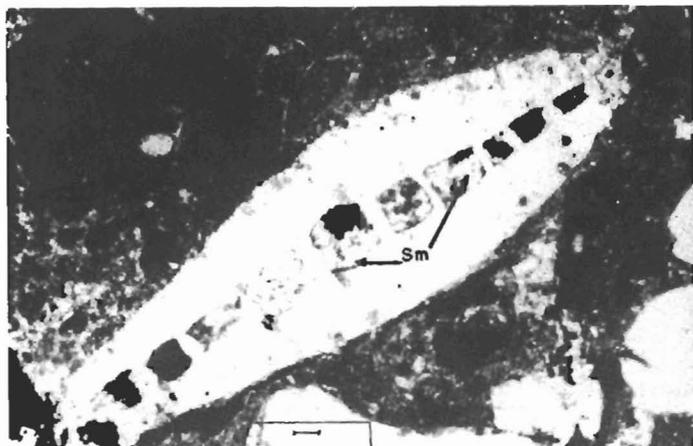


Foto 4 - Macroforaminifere apresentando cavidades preenchidas por esmectitas autigênicas (Sm). Nicóis cruzados. Escala: 0,05mm.

Photo 4 - Macroforaminifere showing chambers filled by authigenic smectites (Sm). Crossed nicols. Scale: 0.05mm.

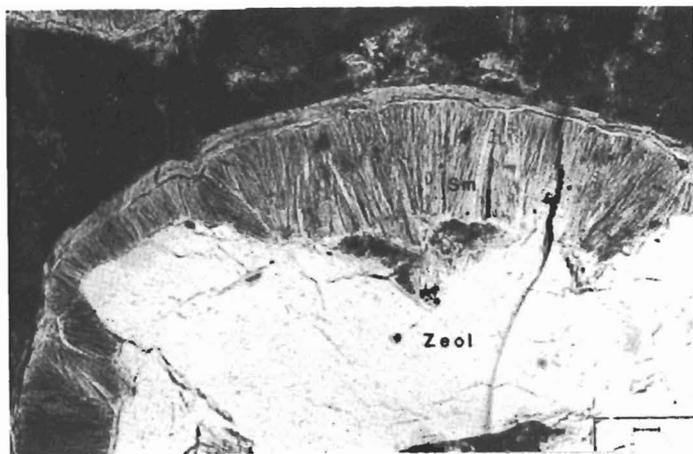


Foto 5 - Vesículas em rocha vulcanoclástica da Formação Macau preenchida inicialmente por esmectita (Sm) e posteriormente por zeólitas (Zeol). Nicóis cruzados. Escala: 0,03mm.

Photo 5 - Vesicles in volcanoclastic of Macau Formation, first filled by smectite (Sm), and later filled by zeolite (Zeol). Crossed nicols. Scale: 0.03mm.

rochas ultramáficas. Num estágio inicial, desenvolvem-se microfaturas nos cristais de olivina, ao longo das quais e, subordinadamente, na borda dos cristais ocorre a formação de uma variedade de esmectita rica em Fe^{2+} e Mg^{2+} . Esta fase mineral pode, ao interagir com água de formação, ser substituída por uma variedade dioctaédrica rica em Fe^{3+} ou Al^{3+} . Em função do quimismo da água de formação, observa-se freqüentemente a substituição das esmectitas dioctaédricas por variedades trioctaédricas, ricas em Mg^{2+} (saponita), ou ainda variedades dioctaédricas mais estáveis ricas em Fe^{3+} (nontronita) ou Al^{3+} (beidellita).

Nos hialoclastitos da Formação Macau, ocorre desde

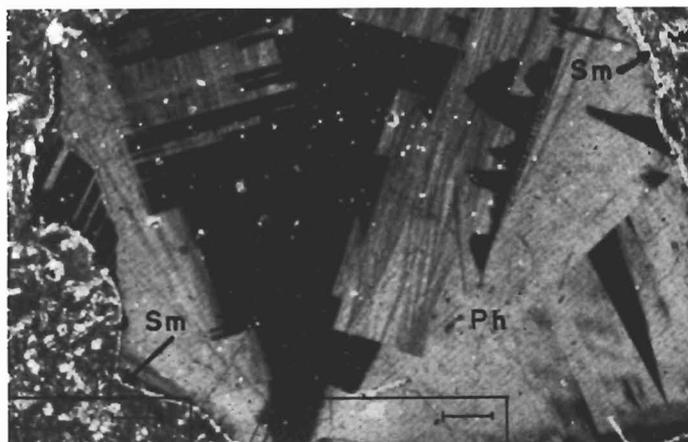


Foto 6 - Cristais prismáticos de phillipsita (Ph), preenchendo vesículas, formados posteriormente à película de esmectita (Sm). Nicóis cruzados. Escala: 0,05mm.

Photo 6 - Prismatic phillipsite (Ph) filling vesicles formed after the smectite film. Crossed nicols. Scale: 0.05mm

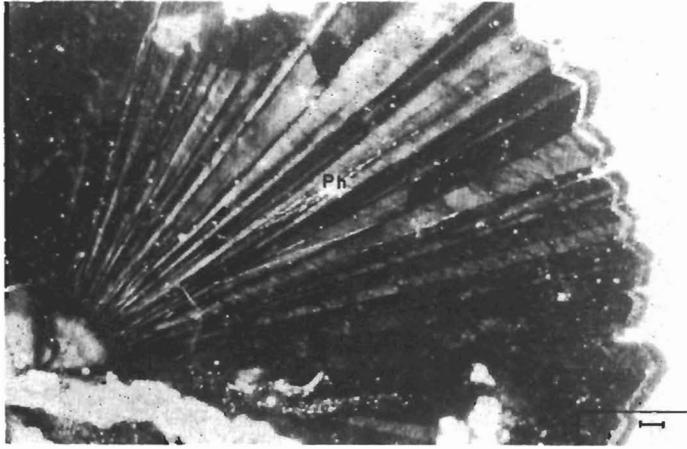


Foto 7 - Phillipsita (Ph) com *habitus* radial. Nicóis cruzados. Escala: 0,03mm.
 Photo 7 - Phillipsite (Ph) showing radial habit. Crossed nicols. Scale: 0.03mm.

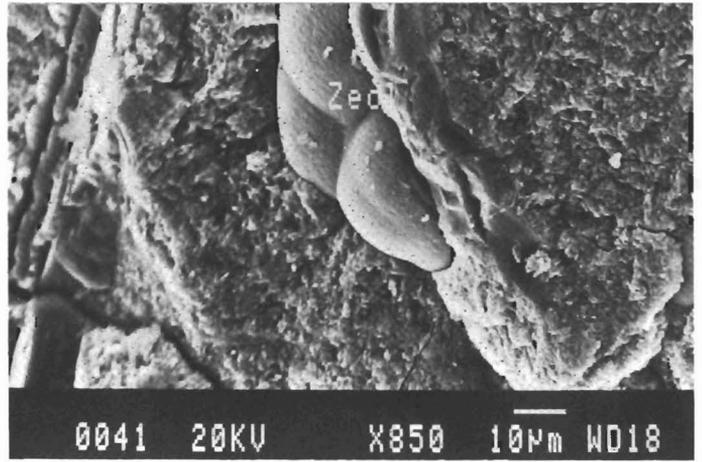


Foto 9 - Imagem de cristais de harmotoma obtida no MEV. Aumento de 850 x.
 Photo 9 - Image from MEV of harmotome crystals. Elargement SEM 850 x.

a substituição incipiente até a pseudomorfose da olivina pela variedade de esmectita denominada nontronita (fig. 6). Uma provável fonte do elemento Al, necessário para esta transformação, estaria relacionada à intensa palagonitização do vidro vulcânico (fig. 4).

O caráter precoce da autigênese da esmectita se evidencia pelo preenchimento de cavidades de alguns grãos bioclásticos (macroforaminíferos planctônicos) pelo argilomineral (foto 4).

5.4 - Autigênese de Zeólitas

As zeólitas ocorrem tanto preenchendo vesículas como ocupando os espaços intersticiais dos hialoclastitos,

de maneira semelhante à ocorrência da esmectita. Com base em relações texturais, pode-se concluir que a formação das zeólitas é posterior a dos argilominerais (foto 5). Uma segunda geração deste mineral, provavelmente tardia, foi observada preenchendo microfaturas nos hialoclastitos.

As zeólitas aqui investigadas apresentam grande quantidade de inclusões fluidas, que por apresentarem contornos irregulares e distribuírem-se de forma aleatória no interior dos cristais, foram interpretadas como de origem primária. Como o espectro dos raios infravermelhos detectou a presença de hidrocarbonetos em algumas zeólitas (fig. 7), foi realizado o estudo das inclusões fluidas destes minerais, visando-se a posicionar, de forma segura, a autigênese das zeólitas posteriormente ao preenchimento

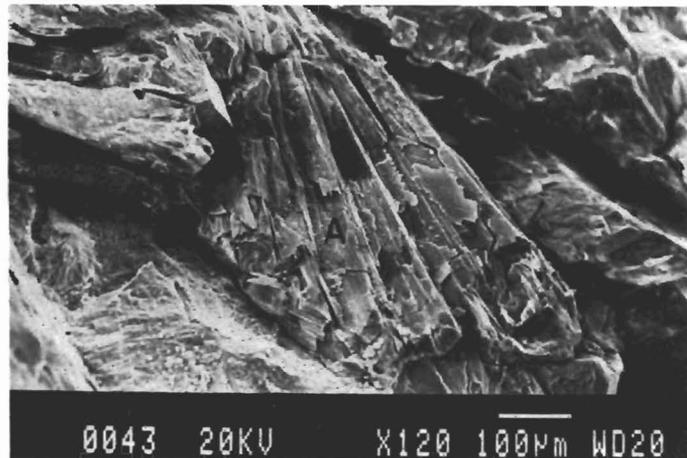


Foto 8 - Imagem de cristais de analcima (A) obtida no MEV. Aumento de 120 x.
 Photo 8 - Image from MEV of analcime (A) crystals. Enlargement SEM 120 x.



Foto 10 - Cristais autigênicos de zeólitas (Zeol) substituídos por calcita (CC). Nicóis cruzados. Escala: 0,05mm.
 Photo 10 - Authigenic zeolite (Zeol) crystals replaced by calcite (CC). Crossed nicols. Scale: 0.05mm.

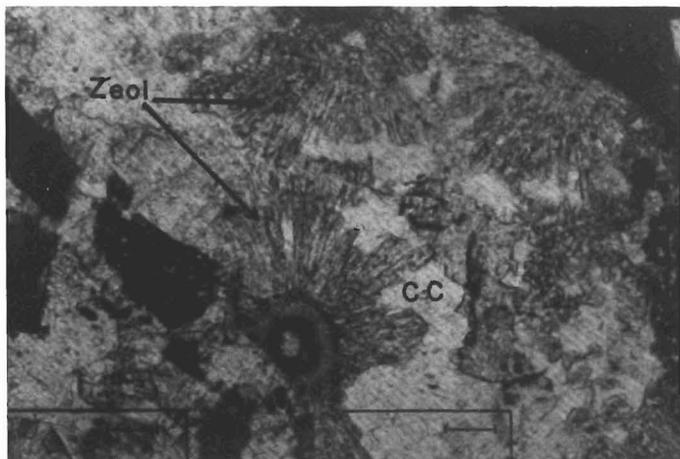


Foto 11 - Cristais radiais de zeólita (Zeol) substituídos por calcita (CC). Nicóis cruzados. Escala: 0,05mm.

Photo 11 - Radial zeolite (Zeol) crystals replaced by calcite (CC). Crossed nicols. Scale: 0.05mm.

do espaço poroso da rocha pelos hidrocarbonetos.

Foram identificados três tipos de inclusões: monofásicas aquosas, bifásicas aquosas e monofásicas escuras.

As inclusões aquosas congelaram em torno de -50°C , porém a ocorrência de gelo superaquecido e sua fusão incongruente impossibilitaram a determinação da salinidade das inclusões. Após o resfriamento observou-se que, enquanto as inclusões monofásicas tornavam-se bifásicas, apresentavam sempre volume maior da fase vapor. Estes fenômenos estariam relacionados a uma dilatação inelástica dos cristais de zeólita.

O aquecimento a uma temperatura em torno de 80°C não conseguiu homogeneizar nenhuma das inclusões

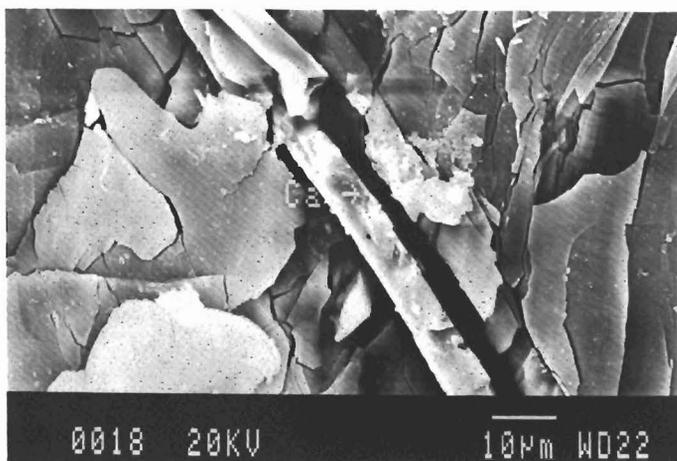


Foto 12 - Microfratura da rocha preenchida por calcita (Ca). MEV - aumento de 1 100 x.

Photo 12 - Microfracture filled by calcite (Ca). Enlargement SEM 1 100 x.

estudadas. Por outro lado, as inclusões escuras e monofásicas, provavelmente devido a hidrocarbonetos, não apresentaram qualquer modificação, mesmo quando submetidas a temperaturas da ordem de -180°C , não sendo observada a condensação de qualquer fase líquida. No entanto, por meio do teste do esmagamento, foi possível observar a forte liberação de uma fase gasosa, solúvel em querosene, que sugere a presença de hidrocarbonetos nas inclusões. Todavia, uma comprovação inequívoca da presença de hidrocarbonetos nas inclusões só poderá ser obtida com a utilização de análises com o equipamento Raman (Fuzikawa, comunicação verbal).

Foi possível, aqui, identificar quatro variedades de zeólitas: phillipsita, harmotoma, wellsita e analcima (tabela I e figs. 8 e 9).

Segundo a classificação de Gotardi e Galli (1985), a phillipsita e a harmotoma pertencem ao grupo das zeólitas

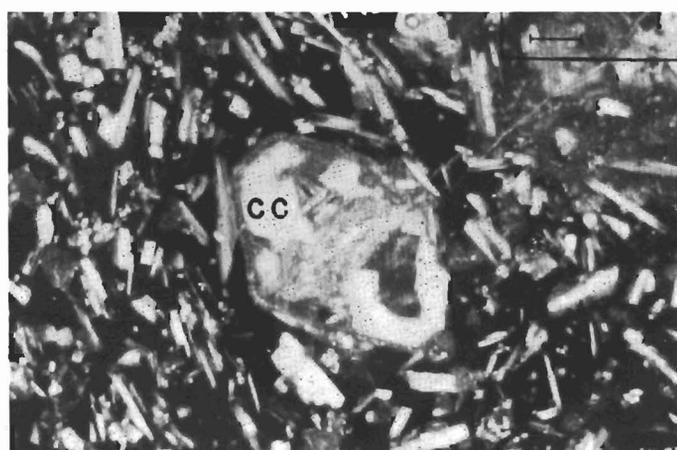


Foto 13 - Fenocristal de olivina substituído por calcita (CC). Nicóis cruzados. Escala 0,05mm.

Photo 13 - Olivine phenocryst replaced by calcite (CC). Crossed nicols. Scale: 0.05mm.

que se caracteriza por cadeias duplas conectadas por quatro anéis na sua estrutura cristalina. A analcima pertence a outro grupo de zeólitas, cujas características são as cadeias simples conectadas também por quatro anéis.

A phillipsita e a harmotoma eram consideradas como uma única espécie mineral até que, em 1847, em homenagem ao mineralogista inglês W. Phillips, convencionou-se designar como phillipsita a variedade de harmotoma isenta de bário, ao passo que a variedade rica em Ba manteve sua designação original.

Em 1897, em honra ao naturalista inglês H. L. Well, foi proposto o termo wellsita para designar variedades de zeólitas com teores de Ba entre os da phillipsita e os da harmotoma.

Com base nos dados obtidos dos difratogramas de raios X e das análises com sistema de energia dispersiva

TABELA I / TABLE I

RESULTADO DE MICROANÁLISES SEMIQUANTITATIVAS OBTIDAS POR EDS DAS ZEÓLITAS DE FORMAÇÃO MACAU RESULTS OBTAINED FROM SEMIQUANTITATIVE MICROANALYSES (EDS) OF MACAU FORMATION ZEOLITES

ZEÓLITA	Na ₂ O	BaO	K ₂ O	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	Si ₂
Wellsita	7,15	2,46	5,14	1,87	0,00	18,47	0,39	64,52
Analcima	14,25	0,00	0,16	0,00	0,01	21,75	0,00	63,83
Harmotoma	0,00	4,57	2,38	29,13	1,06	15,13	0,00	47,73
Phillipsita	6,18	0,73	5,05	0,87	2,96	19,87	2,53	61,81

(EDS), conclui-se que ocorre nos hialoclastitos da Formação Macau toda uma série isomorfa completa, que varia da phillipsita a harmotoma.

Ao microscópio, observa-se que os cristais de zeólitas exibem tanto *habitus* prismáticos como aciculares. Estes últimos, geralmente dispostos num arranjo radial (fotos 6 e 7). A analcima foi identificada ao microscópio em função de seu caráter isotrópico, e no MEV (foto 8) com o auxílio de análises no sistema EDS. Os cristais de harmotoma caracterizam-se, ao MEV, por apresentarem *habitus* botroidal (foto 9).

5.5 - Precipitação e Substituição por Calcita

Esta fase diagenética ocorre com muita intensidade nos hialoclastitos da Formação Macau. Feições texturais observadas em lâminas delgadas permitem posicioná-la como posterior à autigênese das zeólitas, que também ocorrem parcialmente substituídas por calcita (fotos 10 e 11). A calcita ocorre, ainda, preenchendo fraturas da rocha ou substituindo, com pseudomorfose, os cristais de olivina dos fragmentos de basalto (fotos 12 e 13).

5.6 - Dissolução do Cimento de Calcita

Esta última fase diagenética, provavelmente desenvolvida sob condições mesodiagenéticas, foi responsável pela geração da porosidade secundária observada em diversas lâminas. Predominam os tipos de porosidade intergranular e móldica; esta última, representada por poros cuja forma retangular lembra a de fenocristais de plagioclásio. A substituição pseudomórfica dos fenocristais de plagioclásio por calcita, seguida de posterior dissolução foi, certamente, o principal mecanismo responsável pela geração destes poros.

Estimativas feitas por meio de contagem de pontos em lâminas delgadas (cerca de 300 por lâmina) revelam que a porosidade chega a atingir 20% em algumas amostras.

6 - CONCLUSÕES

Os hialoclastitos constituem o tipo litológico mais freqüente dos intervalos estudados da Formação Macau.

As rochas são constituídas essencialmente por fragmentos de olivina basalto vítreos formados a partir da interação entre lavas de composição máfica e a água do mar. A presença no arcabouço das rochas de material terrígeno e aloquímico na granulação areia, além de fragmentos bioclásticos de macroforaminíferos planctônicos, sugere que este processo ocorreu em águas rasas.

Seis fases diagenéticas foram identificadas e interpretadas cronologicamente, na seguinte ordem: piritização, palagonitização, autigênese de esmectita, autigênese de zeólitas, autigênese de carbonato e dissolução de carbonato.

A piritização foi, provavelmente, a primeira fase diagenética, pois observa-se que a pirita ocorre sob a forma de agregados framboidais, substituindo preferencialmente grãos bioclásticos.

A palagonitização representa também uma fase diagenética precoce, tendo sido originada pela interação da água do mar com o vidro vulcânico dos fragmentos de rocha ígnea. Análises de EDS demonstram que este processo promoveu a liberação dos elementos Si, Ca e Al para a água de formação e um enriquecimento relativo em Fe na palagonita.

A autigênese da esmectita, favorecida pelo quimismo dos constituintes líticos do arcabouço da rocha, foi a mais intensa das fases diagenéticas. A esmectita forma cristais fibrosos que se dispõem de forma radial preenchendo poros da rocha, ou substituindo, às vezes com pseudomorfose, os fenocristais de olivina.

Quatro variedades de zeólita (analcima, harmotoma, wellsita e phillipsita) foram identificadas. Feições microtexturais permitem posicionar a formação das zeólitas como posterior à autigênese da esmectita. O comportamento de dilatação inelástica apresentado pela estrutura cristalina das zeólitas, observado durante os testes

de microtermometria impediu a determinação precisa da temperatura de homogeneização das inclusões fluidas bifásicas, que refletiria as condições físicas reinantes durante a autigênese.

A autigênese do carbonato se manifesta de forma bastante intensa, tanto no preenchimento do espaço poroso como na substituição de componentes da rocha.

A dissolução do carbonato, ocorrida provavelmente durante a mesodiagênese, foi responsável pela geração da porosidade secundária observada na rocha, com valores que chegam a atingir 20% em algumas amostras.

AGRADECIMENTOS

À Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS pela cessão das amostras e pela utilização dos laboratórios do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello - CENPES; à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM pelas determinações no MEV/EDS; ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN pela utilização da platina de aquecimento para o estudo de inclusões fluidas; à colega Ana Maria Pimentel Mizusaki (PETROBRAS) pelas valiosas discussões sobre a petrologia e modelo deposicional das rochas da Formação Macau; aos colegas Bruno Fernando Riffel (CBMM), Kazuo Fuzikawa (CDTN), Sylvia Maria Couto dos Anjos (PETROBRAS) e ao técnico em geologia Carlos Cordeiro (PETROBRAS) pela ajuda na realização de técnicas analíticas; e à colega Mariangela Garcia Praça Leite pela leitura cuidadosa do texto, os sinceros e indelévels reconhecimentos dos autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A.C. *Petrografia e diagênese dos arenitos-reservatório da Formação Pendência (Cretáceo Inferior), no Campo de Serraria, Bacia Potiguar, Nordeste do Brasil*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1985. 141 p. Dissertação (Mestrado).

BERTANI, R.T., COSTA, J.C., MATOS, R.M.D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e *habitat* do petróleo na Bacia Potiguar. In: Seminário de Interpretação Exploratória, 1., 1989, Rio de Janeiro. [*Trabalhos técnicos...*] Rio de Janeiro: PETROBRAS. DEPEX, 1989. 409 p. p. 87-96

BRITO, I.M. *O Cretáceo e sua importância na geologia do Brasil*. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1979. 95 p.

CARRASCO, B.N. *Estudos sedimentológicos, petrológicos e petrofísicos nos arenitos da Formação Pendência, no Campo de Livramento, Bacia Potiguar, Brasil*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 140 p. Dissertação (Mestrado).

EGGLETON, R.A. Formation of iddingsite rims on olivine: a transmission electron microscope study. *Clay and Clay Minerals*, Lawrence, v. 32, p. 1-11, 1984.

EGGLETON, R.A., KELLER, J. The palagonization of limburgite glass: a TEM study. *News Jahrbuch für Mineralogie Nonatshfte*, Stuttgart, p. 289-311, 1982.

FALKENHEIN, F.U.H. *et al. Relatório de progresso da Bacia Potiguar*. Rio de Janeiro: PETROBRAS. DEPEX, 1977. 29 f. (Relatório interno).

FARMER, V.C. *The infrared spectra of minerals*. Washington: Mineralogical Society of America, 1974. 382 p. (Mineralogical Society of America, v. 4)

FERREIRA, J.V. *Petrologia e diagênese dos arenitos oleíficos da Formação Açú de Alto do Rodrigues*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1984. 137 p. Dissertação (Mestrado).

FISHER, R.V., SCHMINKE, H.V. *Pyroclastic rocks*. Heidelberg: Springer Verlag, 1984. 472 p.

FRANÇA, R.L. *Análise estratigráfica da Formação Açú no Campo de Fazenda Belém, Bacia Potiguar*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 100 p. Dissertação (Mestrado).

FRANÇOLIN, J.B.L., SZATMARI, P. Mecanismo de rifteamento da poção oriental da margem Norte brasileira. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 196-207, 1987.

GOTARDI, G., GALLI, E. *Natural Zeolites*. Heidelberg: Springer Verlag, 1985. 407 p.

GRANDSTAFF, D.E. Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v. 42, p. 1899-1901, 1978.

HAY, R. L., IJIMA, A. Petrology of palagonite tuffs of Koko Crater Oahu, Hawaii. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Berlin, v. 17, p. 141-154, 1968.

HOPPE, M.G. Untersuchungen an palagonittuffen und über ihre Bildungsbedingungen. *Chemie der Erd*, Jena, v. 13, p. 484-514, 1940.

IJIMA, A. Geological occurrences of zeolites in marine environments. In: SAND, L.B., HUMPTON, F.A. (Ed.). *Natural Zeolites: occurrence, properties, use*. Oxford: Pergamon, 1978. 546 p. p. 175-198

- JONSSON, G. Some observations on the occurrence of sideromelane and palagonite. *Bulletin of the Geological Institutions of the University of Uppsala*, Uppsala, v. 40, p. 81-86, 1961.
- KINZEL, J.M. *Reativação mesozóica de lineamentos pré-cambrianos na margem Sudoeste da Bacia Potiguar*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 119 p. Dissertação (Mestrado).
- KREIDLER, L., ANDERY, P. *Mapa geológico da área sedimentar costeira do Estado do Rio Grande do Norte e parte do Ceará*. Rio de Janeiro: Conselho Nacional do Petróleo, 1950. (Relatório interno).
- LIMA, M.O. *Evolução tectono-sedimentar da Formação Alagamar na área do Alto de Macau e Graben de Guamaré, Bacia Potiguar, RN*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto: 1987. 115 p. Dissertação (Mestrado).
- MARINER, R.H., SURDAM, R.C. Alakalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, v. 270, p. 977-979, 1970.
- MATSUDA, N.S. *Caracterização petrográfica, mineralógica e paleoambiental da anomalia radioativa associada a rochas carbonáticas do Cretáceo Superior da Bacia Potiguar, Rio Grande do Norte*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 131p. Dissertação (Mestrado).
- MAYER, E. *Estratigrafia preliminar da plataforma continental da Bacia Potiguar*. Rio de Janeiro: PETROBRAS. DEPEX, 1974 (Relatório interno).
- MELLO, U.T. *Evolução termomecânica da Bacia Potiguar, RN*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 186 p. Dissertação (Mestrado).
- MIZUSAKI, A.M.P. *A Formação Macau, Bacia Potiguar, RN*. Rio de Janeiro: PETROBRAS. CENPES. DIVEX, 1987. 21 f. (Relatório interno).
- MOREIRA, C.A.A. *Estratigrafia das formações Alagamar, Macau e Ubarana: a transição Aptiano (não-marinho) / Albiano (marinho) na Bacia Potiguar*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 72 p. Dissertação (Mestrado).
- NAHON, D., COLIN, F., TARDY, Y. Formation and distribution of Mg-, Fe-, Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. *Clay Minerals*, Oxford, v 17, p. 339-348, 1982.
- NEVES, C.A.O. *Análise regional do trinômio Geração-Migração-Acumulação de hidrocarbonetos da seqüência Continental eo-cretácea da Bacia Potiguar Emersa - Nordeste do Brasil*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1987. 71 p. Dissertação (Mestrado).
- OLIVEIRA, A.I., LEONARDOS, O.H. *Geologia do Brasil*. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1943. 782 p. (Série didática, n. 2).
- PEACOCK, M.A. The petrology of iceland - Part I. The basics tuffs. *Transactions Royal Society of Edinburgh*, Edinburgh, v. 55, p.51-76, 1926.
- PENCK A. Uber palagonit und basalttuffe. *Zeitschrift Deutschen Geologischen Gesellschaft*. Stuttgart, v. 31, p. 504-577, 1879.
- PEREIRA, A.C. *Petrologia e diagênese dos arenitos da unidade Açú-4 da Formação Açú (K-SUP), ao longo da linha de charneira de Areia Branca, Bacia Potiguar, RN*. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1991. 160 p. Dissertação (Mestrado).
- RIECH, V., Von RAD, D. Silica diagenesis in the Atlantic Ocean: diagenetic potential and transformations. In: TALWANI, M., HAY, W., RYAN, W.B.S. (Ed.) *Deep drilling results in Atlantic Ocean: Continental margins and paleoenvironmental*. Washington: American Geographical Union, 1979. 437 p. p. 315-318. (Maurice Ewing series, 3).
- RITTMANN, A. Il meccanismo di formazione delle lave a pillows e dei cosiddetti tufi palagonitici. *Atti della Accademie Gioenia di Scienze Naturali in Catania*, Catania, v. 4, p. 310-317, 1858.
- ROEDDER, E. Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy. Mineralogical Society of America*, [s.l.], v. 12, p. 1 - 12, 1984.
- SAMPAIO, A.V., SCHALLER, H. Introdução a estratigrafia da Bacia Potiguar. *Boletim Técnico da PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 11, p. 19-44, 1968.
- SINGER, A. The nature of basalt Weathering in Israel. *Soil Science*, Baltimore, v. 125, p. 217-225, 1978.
- SORBY, H.C. On the microscopical structure of crystals indicating the origin of minerals and rocks. *Quarterly Journal of the Geological Society of London*, London, v. 14, p. 435-500, 1858.
- SOUZA, M.S. *Fatores diagenéticos de controle das*

qualidades de reservatórios da Formação Açú, K-Superior, no Campo de Estreito - Rio Panon, Bacia Potiguar, RN. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1988. 88 p. Dissertação (Mestrado).

SOUZA, S.M. Atualização da litoestratigrafia da Bacia Potiguar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982, Salvador. *Anais...* Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v. 5, p. 2392-2406.

SOUZA JR., O.G. *Simulação condicional de unidades de fluxo na área II do projeto-piloto de injeção de vapor na Formação Açú K-Superior, Campo de Estreito, Bacia Potiguar.* Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 1988. 105 p. Dissertação (Mestrado).

STAUDIEGEL, H., HART, S.R. Alteration of basaltic glass.

Mechanisms and significance for the oceanic sea water budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v. 47, p. 337-350, 1983.

SURDAM, R.C., HALL, H.C. *Stratigraphic, tectonic, thermal and diagenetic histories of the Monterey Formation, Pismo and Huasna Basin, California.* Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1984. 820 p.

Von WALTERSHAUSEN, W.S. *Über die submarine Ausbrüche in der tertiären Formationen des Val di Noto in Vergleich mit verwandten Erscheinungen am Aetna.* *Gött. Stud.*, v. 1, p. 371-431, 1845.

ZIRKEL, F. *Mineralogische Mitteilungen. N. Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, Stuttgart, p. 801-832, 1870.

EXPANDED ABSTRACT

The Potiguar Basin is an intracontinental rift basin located in northeastern Brazil. Its origin is related to the separation of the African and South American continents in the Lower Cretaceous. The Potiguar Basin covers an area of approximately 41,000 square kilometers and is filled with continental sediments from the Eo-Cretaceous, displaying Albian-Campanian marine transitional sediments and Neo-Aptian transgressive sequences. The Tertiary sedimentation is characterized by regressive terrigenous clastic sediments associated with the volcanic and volcanoclastic rocks of the Macau Formation.

The Macau Formation of Tertiary age (29 - 44 m.y.) is made up of olivine basalts associated with volcanoclastic and clastic sediments. The volcanoclastic layers are mainly hyaloclastites whose origin is related to a rapid magma cooling due to its interaction with sea water. The presence of macroforaminifers suggests shallow water environmental conditions. The hyaloclastites, sampled in four offshore boreholes within the basin, are found in thick layers. Some of these layers, black in color, are up to 3 meters thick. They are comprised mainly of angular and rounded shaped basalt fragments up to 5 millimeters, and show fractures filled with carbonate and zeolites. These rock fragments are composed of olivine, clinopyroxene and plagioclase, and display hypocristalline, vitrophiric and amygdaloid textures. The phenocrysts, are idiomorphic and frequently show zoned structures. Olivine, the principal mafic mineral, shows idiomorphic inclusions of chromite. Some crystals,

usually unaltered, are replaced by smectite. The clinopyroxene (augite) occurs in small green-colored crystals. The plagioclase (An₇₀) also occurs in unaltered zoned idiomorphic tabular crystals; occasionally showing a fair orientation. The volcanic glass involves the phenocrysts and is partially or totally transformed in palagonite.

Six diagenetic events affected the rocks in the following sequence: pyritization, palagonitization, authigenic clay formation, authigenic zeolite formation, carbonate cementation, and carbonate dissolution. The pyrite is probably the first mineral phase and occurs in small framboidal crystals, mainly replacing bioclastic fragments. The palagonitization of volcanic glass is a very important diagenetic event that affected the hyaloclastites of the Macau Formation. This diagenetic process, is characterized by a gain of Fe, and a loss of Si, Ca and Al, what leads to changes in the chemical composition of the formation water. The diagenetic smectite occurs filling vesicles and replacing palagonite and olivine phenocrysts. Four zeolite types were recognized: analcime, harmotome, wellsite, and phillipsite. The zeolite crystals, which were formed after smectite, have prismatic or acicular habit and frequently show biphasic fluid inclusions. The carbonate authigenesis is a very intense phase: calcite occurs filling fractures, pore spaces and replacing the minerals of the rock. The last diagenetic event, carbonate dissolution, is probably responsible for the high secondary porosity (up to 20%) observed in some samples.