

Capítulo 3

PETROLOGIA DA ALTERAÇÃO LATERÍTICA

3.1 INTRODUÇÃO

Neste ítem, são caracterizados os constituintes dos conjuntos de alteração assim como as características de organização, distribuição e gênese destes constituintes.

Estas características são observadas a partir da microscopia óptica de lâminas delgadas, em luz transmitida e ou refletida; microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A composição química pontual destes produtos foi obtida através da microsonda eletrônica. A análise química foi complementada, em alguns casos, pela espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e com a espectroscopia Mossbauer na determinação da valência do ferro. A difração de raios x (DRX) é a técnica utilizada na identificação dos argilominerais e óxidos constituintes dos alteritos e coberturas móveis.

As observações ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram efetuadas: a - em lâminas delgadas com o objetivo de caracterizar a organização, distribuição e a composição química dos plasmos de alteração; b - em fragmentos de alteritos com o objetivo de verificar formas e organização das partículas dos plasmos.

Finalmente, as observações feitas ao Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) tiveram por objetivo caracterizar formas, tamanhos e quantidade de partículas argilosas nos conjuntos de alteração.

Os perfis de alteração estudados localizam-se na parte Sul da Bacia do Paraná, (fig. 15), desenvolvidos a partir de basaltos com baixos teores de TiO_2 (LTiB).

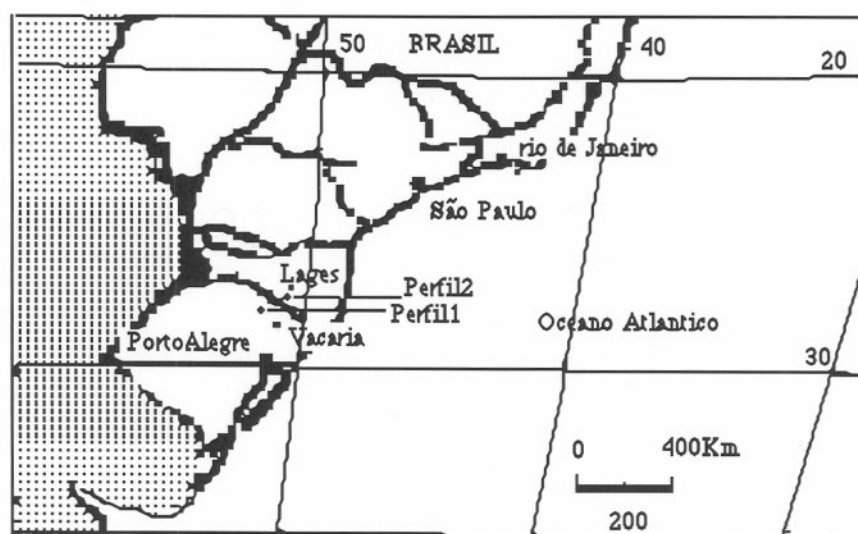


Figura 15. Localização dos perfis de alteração 1 e 2

A frequência dos vários tipos de rocha da parte Sul da bacia do Paraná é apresentada na figura 16, em que também são apresentadas as composições das rochas do perfil 1 e 2.

Tabela 7. Análise química global da rocha do perfil 1 e do perfil 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O-	pf	total
P1	48,99	13,38	7,20	7,00	6,33	1,43	0,25	8,41	2,70	0,67	0,25	1,65	1,37	99,33
P2	49,38	13,94	8,70	6,32	4,89	1,99	0,30	8,34	2,83	0,94	0,09	0,89	1,30	99,91

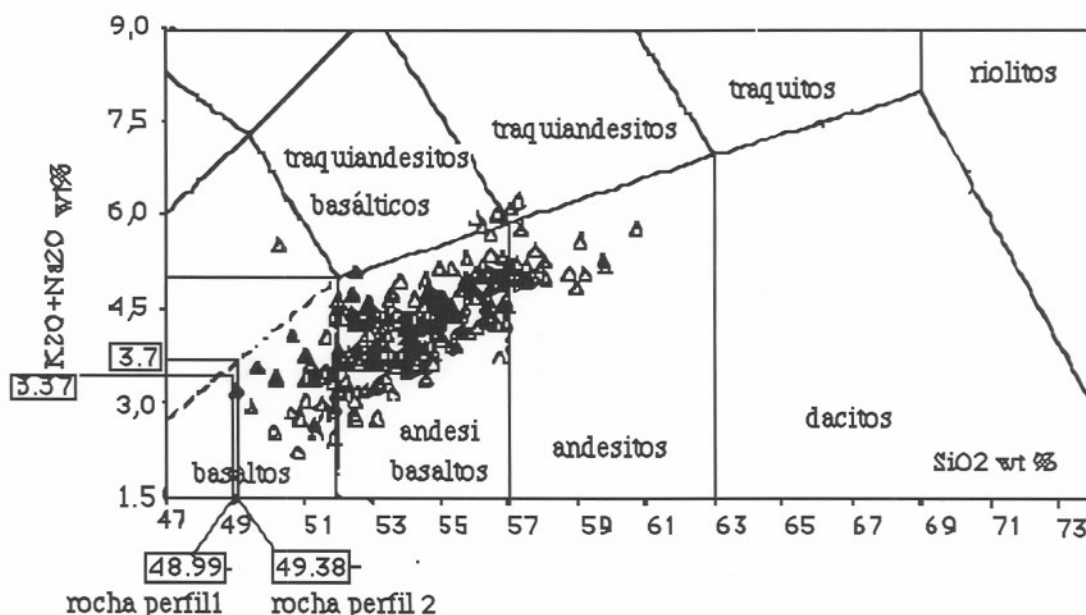


Figura 16. Distribuição das rochas vulcânicas da parte Sul da bacia do Paraná. No grupo das rochas básicas, os símbolos sólidos correspondem a rochas com alto Ti, os triângulos correspondem a rochas com baixo Ti. (de Comin-Chiaramonti *et al.*, 1988, modificado)

3.2.PETROLOGIA DA SEQUÊNCIA DE ALTERAÇÃO - PERFIL 1

A rocha apresenta textura porfirítica com fenocristais de augita e de bitownita e ainda fenocristais automorfos que correspondem à pseudomorfose de minerais ferromagnesianos por óxidos de ferro. Na matriz, estão presentes cristais de clinopiroxênios (augita e pigeonita), plagioclásios e titanomagnetita, e pseudomorfoses de olivinas (pouco abundantes).

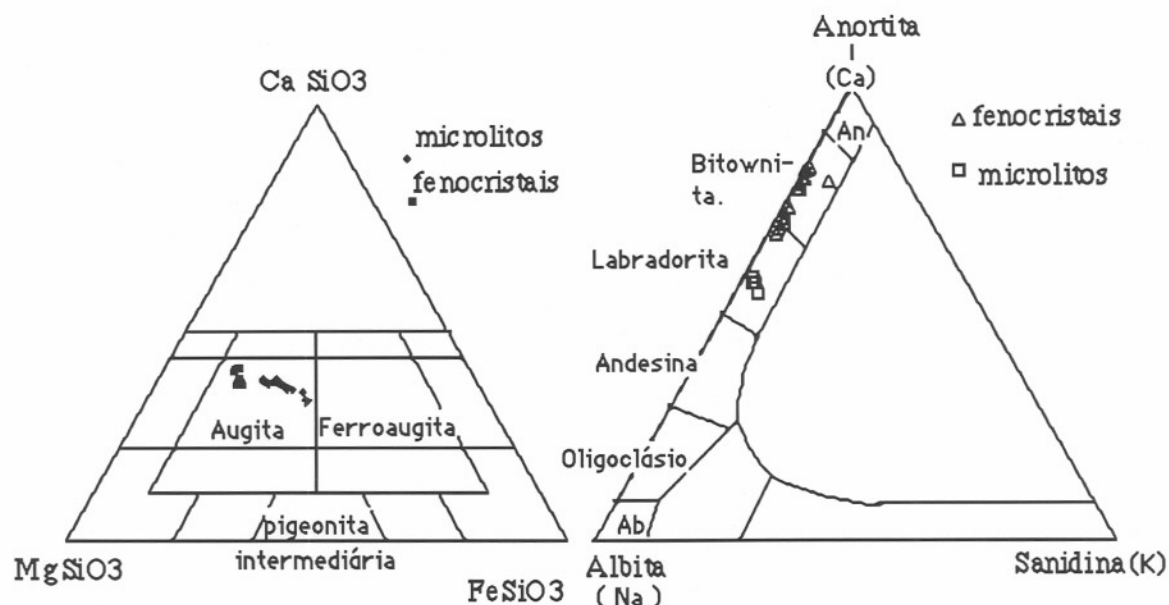


Figura 17. Representação da composição química dos clinopiroxênios e plagioclásios da rocha básica (perfil 1) nos diagramas $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ (Poldervaart & Hess, 1951) e Ca-Na-K (Deer *et al.*, 1978) respectivamente.

3.2.1. O SAPRÓLITO- Perfil 1

O saprólito, situado na base do perfil 1, se caracteriza por apresentar fragmentos de rocha desagregada e, nestes fragmentos, as características texturais da rocha preservadas: Textura porfirítica com fenocristais de plagioclásio, piroxênio e fenocristais automorfos de óxido de ferro, ainda sílica e argilominerais verdes intersticiais.

Este conjunto é constituído, ainda, pela matriz entre os fragmentos.

Ao microscópio óptico, os fragmentos de rocha apresentam uma textura porfirítica com 25% de fenocristais.

Dentre os fenocristais, predominam as ripas de plagioclásio, de composição bitownita (An 90 a An 72) e labradorita (An 72 a An 57), com dimensão média de 2,0 x 0,5 mm.

Seguem em abundância os clinopiroxênios, de pleocroísmo entre verde e rosa, diâmetro médio 0,3 mm e composição augita (fig. 17)

Ainda dentro das fases de maior tamanho de grão, aparece sílica anédrica (intersticial) com 1 mm de diâmetro e argilominerais verdes fibrorradiados (trioctaédricos), ocupando espaços intersticiais de 0,8 mm de diâmetro.

São observados, também, fenocristais automorfos totalmente constituídos de material marrom- avermelhado translúcido. Trata-se de uma mistura de óxidos de ferro e

esmectitas, que pode ser definida como uma espécie de iddingsita, interpretando Egleton (1984).

A mesóstase da rocha dos fragmentos é constituída por plagioclásio (labradorita) em ripas de 0,04mm, cristais de clinopiroxênio (augita) de 0,02mm de diâmetro e cristais de titanomagnetita, euédricos, com duas granulometrias : 0,04mm e 0,012 mm de diâmetro

A fração $< 2\mu\text{m}$ da rocha apresenta no difratograma de raios x argilominerais expansivos di e trioctaédricos. O caráter expansivo foi testado a partir do tratamento com etilenoglicol. Na região dos pequenos ângulos, as bandas a 1,54Å e a 1,49Å mostram estruturas di e trioctaédricas (fig. 18)

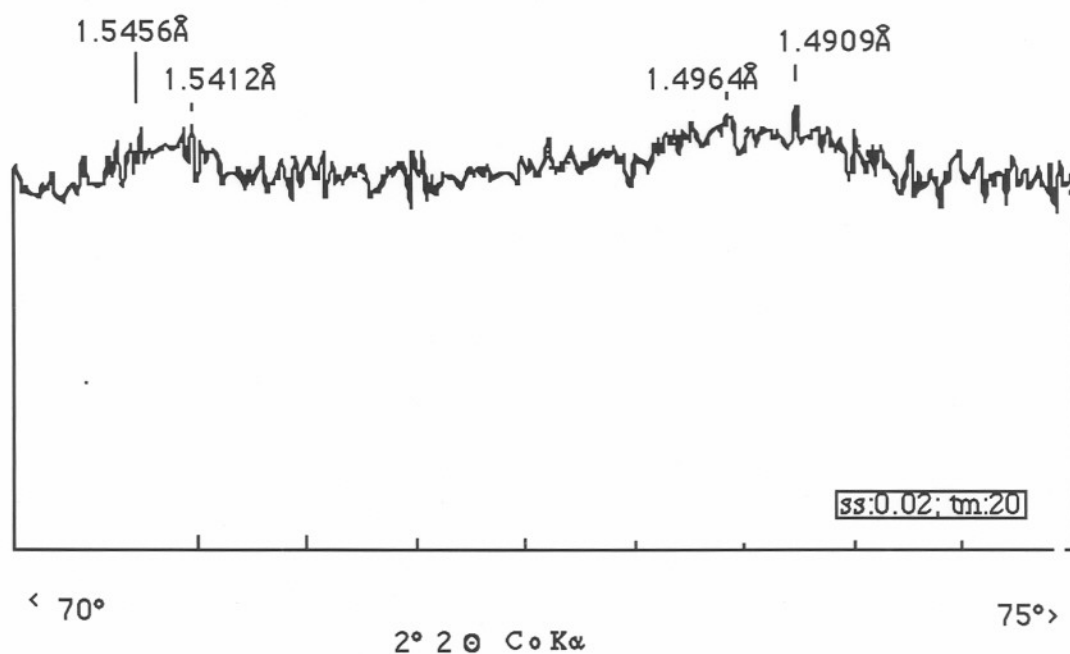


Figura 18. Difratograma de raios x, na região dos grandes ângulos, dos argilominerais da rocha do perfil.

Pode-se ainda identificar um material que aparece na superfície e fissuras dos plagioclásios. Ele pode ser diferenciado dos outros argilominerais, nos difratogramas de raios x, por uma fraca reflexão a 10Å que não expande no tratamento com etileno glicol (fig. 19). Estas argilas, descritas por Meilhac e Tardy (1970), consistem em minerais efêmeros que se transformam rapidamente em esmectitas na zona de alteração intempérica.

Tabela 8. Análises químicas pontuais dos plagioclásios do saprólito. As somas acima de 101 % são decorrentes das diferenças composicionais entre os padrões de calibração e os minerais (alterados) analisados.

Anal.	5	6	11	13	15
SiO ₂	50,77	50,73	49,96	50,53	46,87
Al ₂ O ₃	31,56	30,52	32,41	31,6	34,84
Fe ₂ O ₃	1,11	2,06	1,00	0,77	1,30
MgO	0,03	0,61	0,10	0,11	0,08
TiO ₂	0,08	0,16	0,16	0,16	tr
MnO	tr	tr	tr	0,12	tr
CaO	14,21	13,38	15,25	15,08	16,73
Na ₂ O	3,40	2,95	2,70	2,96	1,90
K ₂ O	0,23	0,40	0,13	0,19	0,06
Total	101,28	100,61	101,63	101,45	101,66

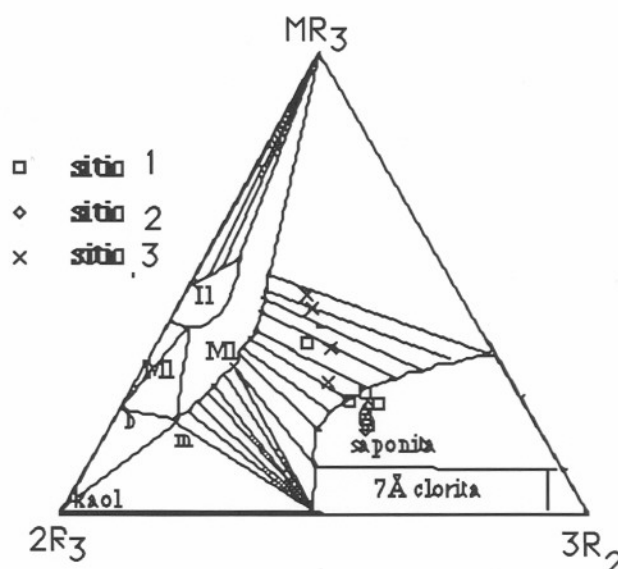


Figura 22 Diagrama triangular de representação da composição química dos argilominerais da porosidade primária (sítio 1 e 2) e de alteração dos plagioclásios (sítio 3) no sistema MR₃ 3R₂ 2R₃. (Velde, 1985). A composição química está calculada com o Fe³⁺. MI, camadas mistas; b, beidelita; m, montmorilonita; il, ilita.

Tabela 9 Análises químicas semiquantitativas pontuais (MEV-EDS) das argilas de alteração dos plagioclásios do saprólito do perfil 1

análise	18	19	20	21
SiO ₂	63,71	61,37	64,13	61,14
Al ₂ O ₃	11,79	9,51	11,5	9,74
Fe ₂ O ₃	9,15	11,26	10,00	11,03
MgO	10,3	13,49	9,19	14,91
TiO ₂	0,03	0,02	0,10	0,03
MnO	tr	tr	tr	tr
CaO	2,20	1,95	2,09	1,77
Na ₂ O	1,11	0,18	1,89	0,37
K ₂ O	1,69	2,21	1,10	1,01

Em outros grãos de plagioclásios, observa-se um agrupamento de baixa birrefringência de pequenas fibras verdes em fissuras e superfície do plagioclásio.

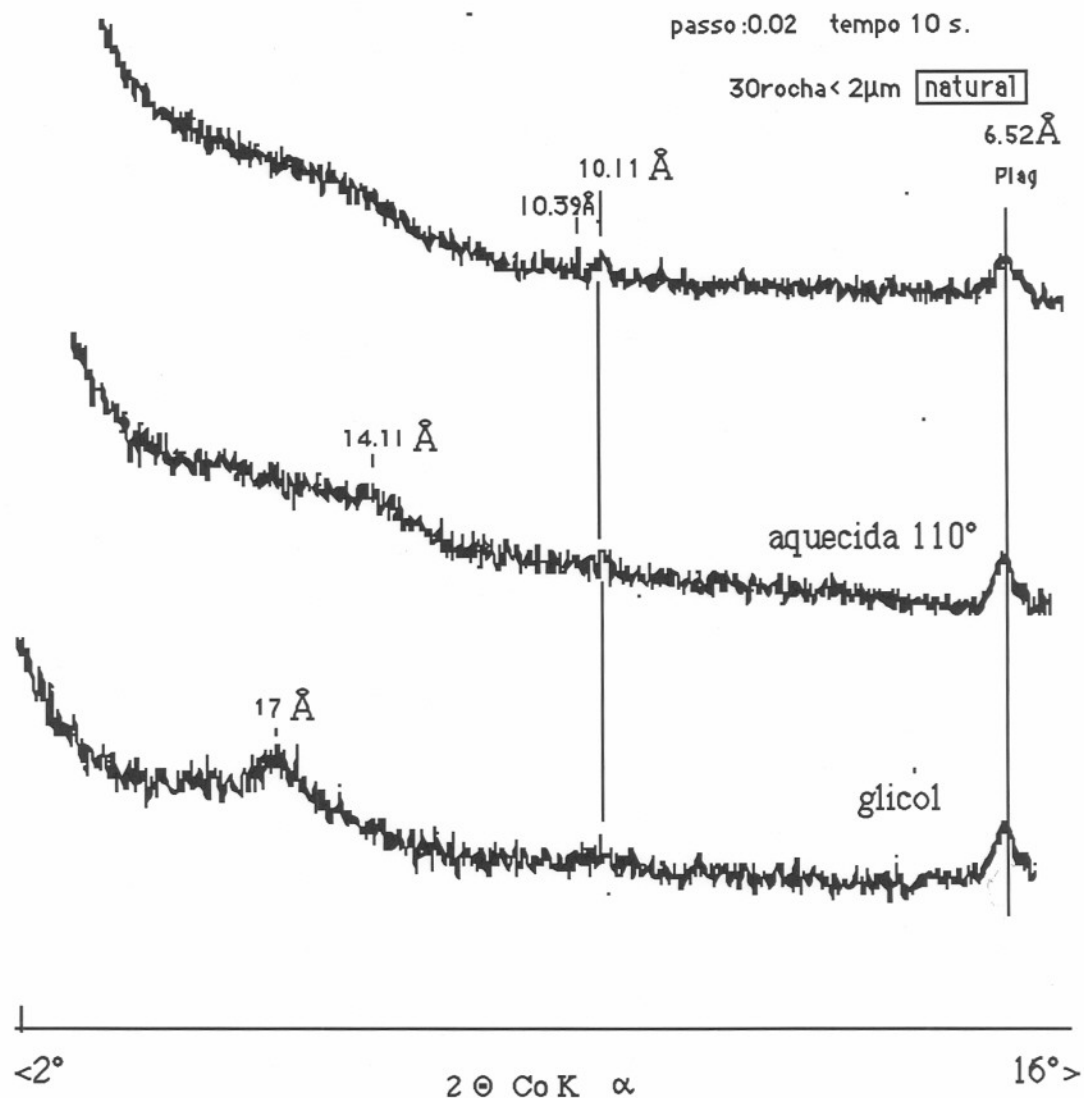


Figura 19. Difratoformas de raios X da fração < 2 μ m da rocha orientada, natural, aquecida a 110° e tratada com etileno glicol.

O material entre os fragmentos de rocha (amostra 3.2), conjunto de pequenos fragmentos de saprolito intemperizado, é constituído por esmectitas (reflexão a 13 \AA que expande a 17 \AA após tratamento com etilenoglicol), halloysita 7 \AA , goethita (16% mol AlOOH), cristobalita, titanomaghemita e hematita. Reflexões correspondentes a clinopiroxênios e plagioclásios não aparecem neste difratograma (fig. 20).

3.2.1.1.FENOCRISTAIS

É na observação dos fenocristais, individualmente, que se verifica a formação de um sistema de fissuras intraminerais ao longo do qual se dá a dissolução dos minerais a nível de microssítio (Meunier, 1977).

Nos fenocristais de plagioclásio, observam-se fraturas intraminerais oblíquas aos planos de macla preenchidas por plasma laranja-avermelhado, que também se estende na

superfície dos cristais e tingem de laranja as pequenas concentrações fibrosas de argilominerais (foto 6).

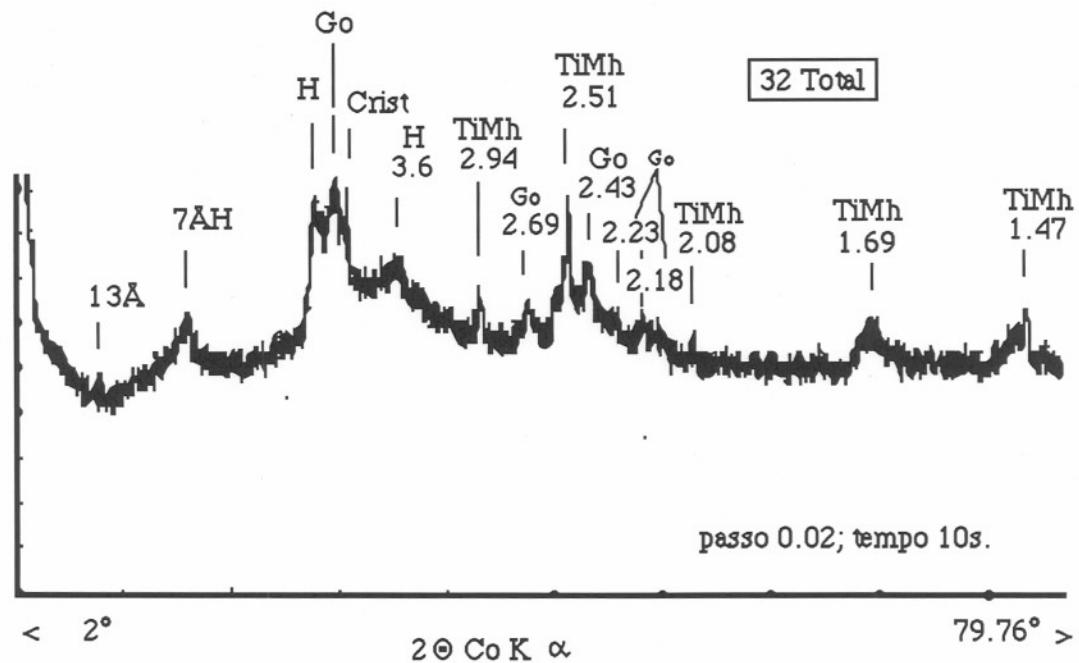


Figura 20. Difratoograma de raios X dos fragmentos intemperizados entre os blocos do saprólito do perfil 1: H, halloysita; Crist, cristobalita; TiMh, titanomaghemita; Go, goethita.

Os gráficos triangulares da figura 21, e análises químicas correspondentes, mostram a tendência de enriquecimento em ferro nos plasmas laranja-avermelhados do microssítio analisado (análise n° 4, tabela 8). Este material sugere microtransferência de Fe dos minerais justapostos para as fissuras intraminerais (Nahon e Bocquier, 1983), já que o ferro não é constituinte dos plagioclásios.

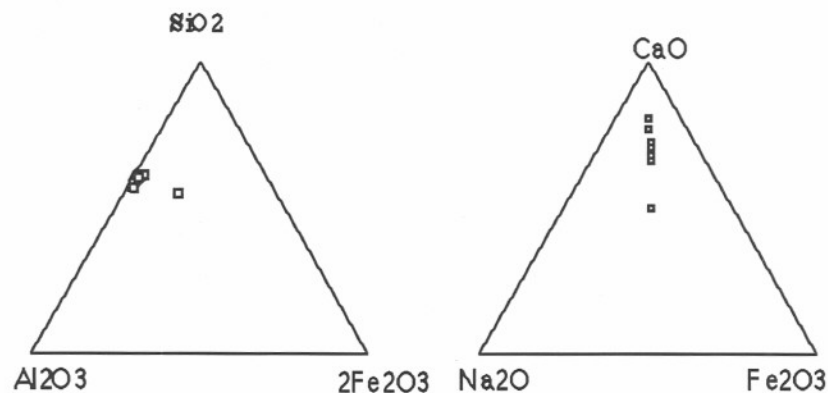


Figura 21. Tendência de alteração dos plagioclásios do saprólito do perfil 1.

Estes argilominerais, analisados no MEV, apresentam composição que está caracterizada no gráfico triangular MR_3 - $2R_3$ - $3R_2$ da figura 22, e situam-se entre o campo das saponitas e o campo das camadas mistas. Pode-se dizer que estes argilominerais situam-se numa zona de equilíbrio entre saponitas e camadas mistas. As análises químicas pontuais (MEV-EDS) e proporções iônicas destas argilas são apresentadas na tabela 9 e 10. Na figura 22, MR_3 , $3R_2$ e $2R_3$ são coordenadas químicas para assembléias de filossilicatos propostas por Velde (1985). MR_3 representa a composição global dos feldspatos ($Na + K + 2xCa$); $2R_3 = (Fe^{3+} + Al^{3+} \cdot MR_3) / 2$ e $3R_2 = Mg + Fe^{2+} / 3$.

Tabela 10. Cálculo das proporções iônicas das argilas de alteração dos plagioclásios do saprólito do perfil 1 sobre uma base de $O_{10}(OH)_2$.

analise	Si	Al	Fe3	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K
18	3,93	0,86	0,42	0,95	0	0	0,15	0,13	0,13
19	3,83	0,7	0,53	1,26	0	0	0,13	0,02	0,18
20	3,95	0,84	0,46	0,84	0	0	0,14	0,23	0,09
21	3,8	0,71	0,52	1,38	0	0	0,12	0,04	0,08

Estes tipos de neoformações, esmectitas trioctaédricas - camadas mistas, associadas aos plagioclásios do saprólito correspondem aos produtos de alteração hidrotermal, preservadas em micrositios do saprólito. O plasmático rico em ferro, correspondem aos produtos de alteração intempérica em ambientes ainda ricos em bases (Eswaran, 1979)

Na observação dos fenocristais de piroxênio, verificam-se fraturas intraminerais e os planos de clivagem. Ao longo dessas fraturas e clivagens, aparecem preenchimentos com plasma alaranjado que também invade os grãos do exterior para o interior. Nos piroxênios da matriz, a alteração é mais intensa e todos os cristais estão parcialmente amarelados. Na tabela 11, foi analisado um fenocristal de piroxênio e os pontos de início de alteração: fissuras e poros de dissolução areolar observados a partir das imagens do MEV.

Tabela 11. Análises químicas (MEV-EDS) de piroxênios do saprólito 3.1 e seus produtos de alteração.

lamina 3.1	analise	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
pirox.	1	56,59	1,33	15,6	12,36	0,51	tr	13,58	tr	0,03
pirox.	24	57,37	1,65	8,67	16,25	0,28	tr	15,75	tr	0,04
pirox/cavidade areolar	25	55,7	4,44	18,32	9,31	0,32	tr	6,67	4,88	0,35
fissura em pirox	26	56,31	1,6	10,73	14,32	0,36	tr	16,63	tr	0,04
fissura em pirox.	27	56,64	1,95	11,77	13,61	0,46	tr	15,52	tr	0,05

A partir dos triângulos da figura 23, observa-se a tendência de alteração dos piroxênios no sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 . A dissolução é observada nas cavidades ao MEV e ocorre concentração de Fe nas fissuras. É observado um gradual deslocamento nos

produtos de alteração, do polo SiO_2 em direção ao polo Fe_2O_3 no diagrama triangular $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, refletindo uma perda parcial de SiO_2 ao longo da alteração ao passo que Al_2O_3 e Fe_2O_3 se acumulam nos produtos secundários. No sistema $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3$, verifica-se também o deslocamento dos produtos de alteração para o polo Fe_2O_3 refletindo perdas importantes em Ca e Mg na dissolução dos piroxênios e tendência de deposição de resíduos de alteração ricos em ferro nas fissuras.

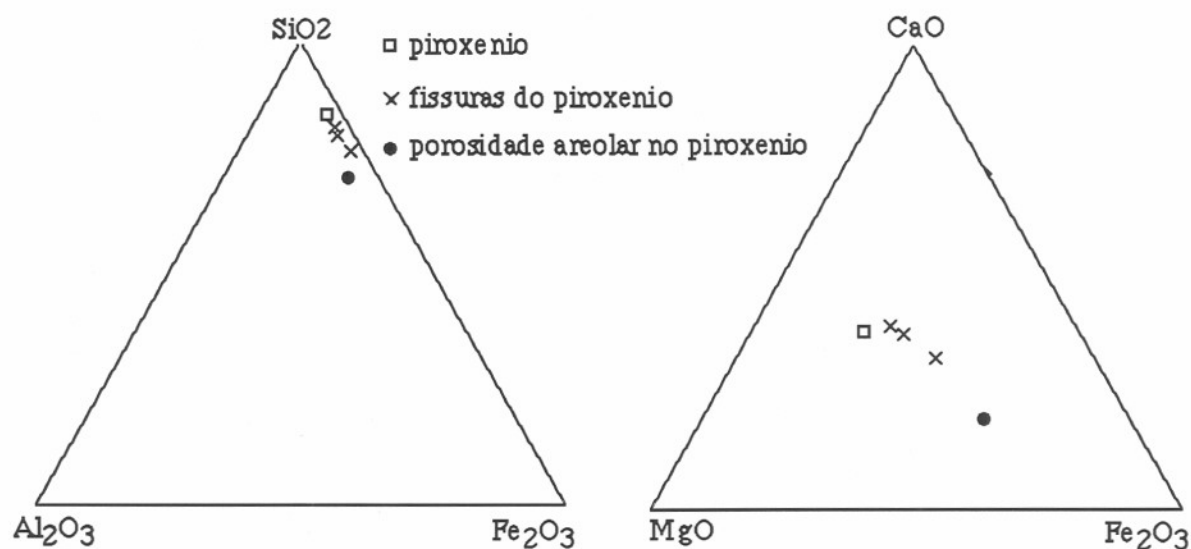


Figura 23. Diagramas triangulares de representação da alteração dos piroxênios no saprólito do perfil 1.

Os fenocristais automorfos ferruginosos, espécie de iddingsita (fig.24a) com diâmetro médio de 0,35mm e cor marrom avermelhada apresentam nitidamente microssítios lineares (boxworks) com tonalidade escura correspondentes a fraturas internas colmatadas por óxidos de ferro (foto 7). Apresentam, também, pequenos núcleos de argilas de 15 μm de diâmetro. Estas argilas analisadas ao MEV mostraram tratar-se de misturas de saponitas e camadas mistas (fig. 24b).

Tabela 12. Proporções atômicas dos núcleos de argilas da iddingsita numa base de $\text{O}10(\text{OH})_2$, considerando todo o ferro como Fe^{3+} , Análises do MEV-EDS.

Anal.	Si	Al	Fe3	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K
1	3,08	1,71	0,66	1,09	tr	tr	0,09	0,13	0,08
2	3,08	1,19	0,79	1,59	tr	tr	0,09	0,23	0,16
3	3,62	0,92	0,42	1,61	tr	tr	0,10	tr	0,10

Eggleton (1984), através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, mostrou a constituição mineralógica da iddingsita, uma mistura de goethita e saponita, propondo um processo de alteração em duas etapas:

Num primeiro momento, forma-se, dentro do cristal de olivina, uma fase metaestável que provoca abertura dos canais de circulação de soluções. As esmectitas em “lattes” cristalizam por nucleação a partir da fase metaestável e começam a preencher os vazios de alteração. Os planos 001 das esmectitas são paralelos aos planos 100 da olivina.

A goethita se forma diretamente a partir da fase metaestável. Este primeiro estágio forma núcleos heterogêneos de esmectita e goethita por epitaxia a partir de uma fase intermediária metaestável.

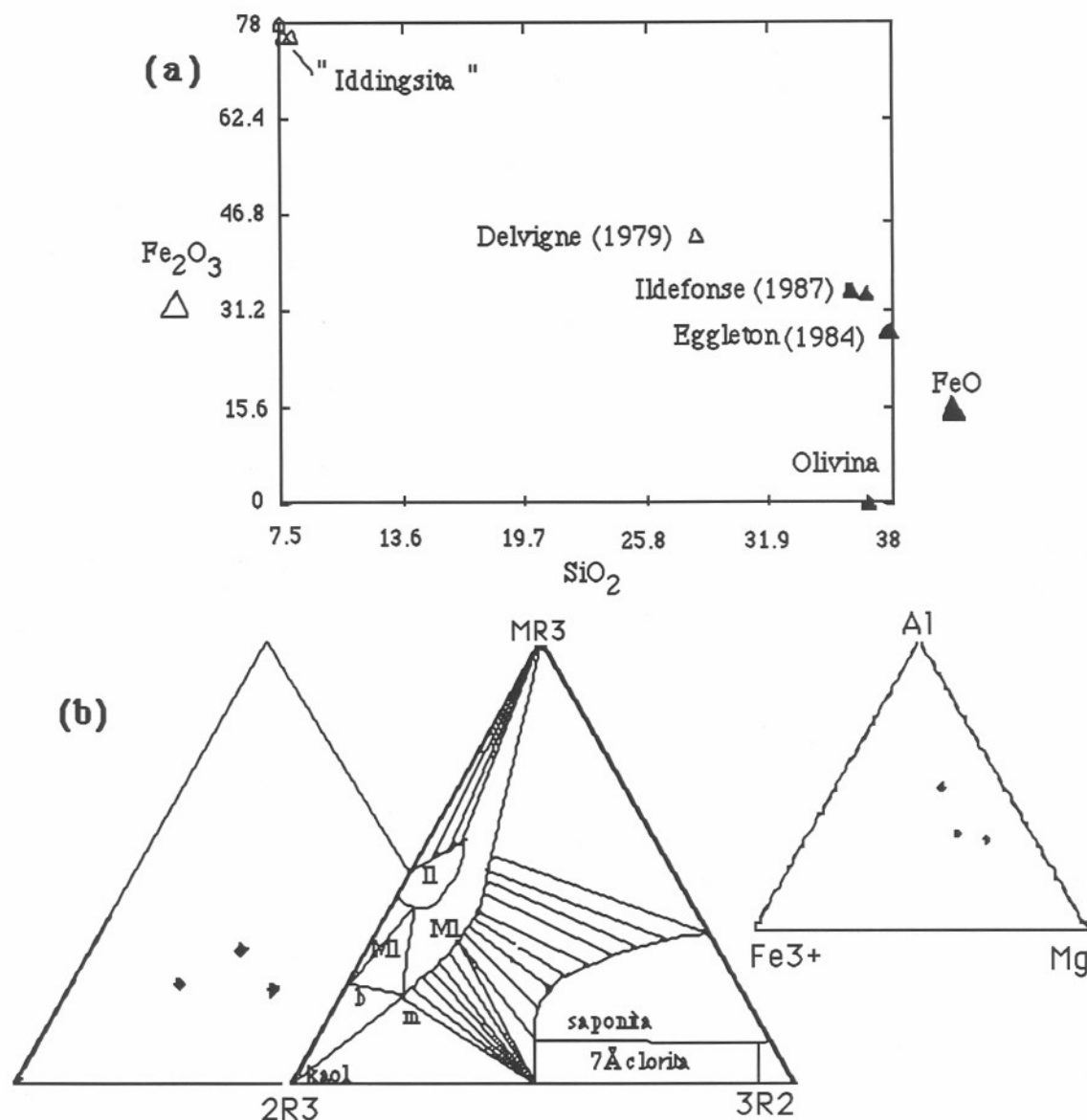


Figura 24. a Composição química das pseudomorfozes ferruginosas do saprólito ("iddingsita") e de iddingsitas da literatura. b. dos núcleos de argila das pseudomorfozes ferruginosas no sistema MR3-2R3-3R2 (Velde, 1985) e no sistema Al-Fe-Mg.

Num segundo momento, estes núcleos aumentam por cristalização a partir das soluções que percorrem os canais de dissolução da olivina. Uma diminuição do volume possibilita a formação de veios de saponita de orientação aleatória em relação à olivina.

A iddingsita comporta-se ópticamente como um material homogêneo (Delvigne *et al.*, 1979) embora tenha uma composição variável. O componente esmectita pode ser relativamente abundante em algumas amostras e ausente em outras. Delvigne *et al.* (1979),

comentam que os teores de sílica e magnésio a partir de análises da microsonda são variados e irregularmente distribuídos. As variedades vermelhas de iddingsita, principalmente encontradas em regiões tropicais, são provavelmente formadas pelo intemperismo de iddingsita mais primitiva. Estas variedades contêm hematita que parcialmente substitui a goethita, mudando a cor de amarelo para vermelho.

Numa cartografia de 9 elementos maiores (foto 8 a e b) feita no MEV, estes pseudomorfo mostram uma correlação entre os microssítios lineares (boxworks) com zonas mais ricas em Fe. Os núcleos argilosos se salientam na cartografia como ilhas de abundância de Si, Al, Mg e alcalis.

Se se considerar como teor em H₂O = 100 - (fechamento das análises químicas pontuais) da tabela 7, pode-se dizer que as “iddingsitas” têm menos água e os teores de ferro são mais altos que as analisadas por Delvigne, 1979. A razão Fe/Mg da iddingsita apresentada por Delvigne, 1979, é alta (8:1), mas as razões Fe/Mg da “iddingsita” do saprólito 1 são muito mais altas, indicando que o Mg foi substancialmente removido. As concentrações de 7% de SiO₂ e 1,1% de MgO são indicativas de origem a partir de um silicato magnésiano.

Tabela 13 análises químicas pontuais dos cristais automorfos ferruginosos do saprólito, “iddingsitas”. (H₂O calculada por diferença)

Anal. N°	7	8	9	10
SiO ₂	8,15	7,56	7,68	7,73
Al ₂ O ₃	0,80	0,79	0,72	0,74
Fe ₂ O ₃	75,90	77,87	75,88	75,77
MgO	1,15	1,08	1,26	1,28
TiO ₂	0,07	0,03	tr	tr
MnO	0,34	0,18	0,03	0,24
CaO	0,75	0,62	0,75	0,49
Na ₂ O	0,04	0,11	tr	0,03
K ₂ O	tr	0,05	tr	0,07
Total	87,21	88,29	86,32	86,34
H ₂ O	12,79	11,71	13,68	13,66

Tabela 14. Análises químicas de Olivinas e Iddingsitas apresentadas por Delvigne *et al.* (1979).

Delvigne 1979	Olivina	iddingsita	range idding
SiO ₂	36,8	28,3	22,3-39,4
TiO ₂	tr	tr	
Al ₂ O ₃	tr	tr	
Fe ₂ O ₃	tr	43,3	34,8_50,2
FeO	24,4	tr	
MnO	0,03	tr	0_0,1
MgO	38,6	6,6	4,4_8,6
CaO	tr	0,5	tr_0,8
Na ₂ O	tr	0,1	tr_0,2
K ₂ O	tr	0,1	tr_0,2
H ₂ O+	tr	21,1	19,0-23,3
Total	100.1	100	

Os resultados da cartografia indicam que a distribuição dos elementos químicos é heterogênea à exceção do Fe. A composição química destes cristais automorfos aproxima-se da composição das pseudomorfozes ferruginosas de olivinas de Delvigne *et al.*, (1979). Segundo estes autores, a olivina é frequentemente transformada em óxidos e hidróxidos de ferro em solos ferralíticos e rochas alteradas, sob condições tropicais úmidas. A cor avermelhada em luz natural, branca em luz refletida, com reflexões internas vermelhas e caráter anisótropo, mostram tratar-se predominantemente de hematita.

3.2.1.2.POROSIDADE PRIMÁRIA

Nesta rocha, também aparecem argilominerais verdes em posições intersticiais (foto 9), ou contornando núcleos de cristobalita. Foram observados através do MEV, cristais de apatita nestes sítios. As análises destes argilominerais intersticiais mostram tratar-se de predominantemente de esmectitas trioctaédricas ricas em magnésio, quando locadas no diagrama triangular $MR_3-2R_3-3R_2$, figura 22.

Nos difratogramas de raios x, estes argilominerais apresentam uma banda que inicia em 14\AA e que expande a $16,78\text{\AA}$ no tratamento com etilenoglicol (fig. 19). Estas características na difração de raios x caracterizam um mineral expansivo.

Na região entre 70° e $71^\circ 2\theta$, Co $\kappa\alpha$, a reflexão 060 em banda centrada em $1,5434\text{\AA}$, indica corresponder a minerais trioctaédricos (fig. 18).

Argilominerais trioctaédricos com reflexão 001 a 14\AA e que expandem a 17\AA no tratamento com etileno glycol, caracterizam as saponitas (Velde, 1985) .

Tabela 15. Análises químicas pontuais (MEV-EDS) dos argilominerais verdes da porosidade primária (sítios intersticiais) da rocha do perfil I

anal.	1	2	3	4	5	6	7	10	11
SiO ₂	56,59	64,25	65,00	65,2	64,62	64,17	62,69	63,36	64,31
Al ₂ O ₃	1,33	6,3	7,02	6,72	7,36	6,34	5,68	7,63	7,09
Fe ₂ O ₃	15,6	10,34	8,59	10,4	8,56	9,19	16,66	8,79	8,96
MgO	12,36	16,19	17,42	15,07	17,3	17,62	10,19	17,72	17,73
TiO ₂	0,51	0,03	0,06	0,02	0,08	0,04	0,08	0,01	0,02
MnO	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
CaO	13,58	0,87	0,99	0,95	1,1	1,09	0,92	1,16	0,91
Na ₂ O	0,00	0,2	0,27	0,29	0,23	0,07	0,25	0,43	0,21
K ₂ O	0,03	2,02	0,65	1,35	0,74	1,48	3,52	0,91	0,77

Tabela 16. Proporção iônica dos argilominerais verdes da porosidade primária da rocha do perfil I expressa numa base $O_{10}(OH)_2$. O Fe é expresso como Fe^{3+} .

Anal	Si	AlIV	Al VI	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σ _{oct.}	Ca	Na	K
2	3,97	0,03	0,43	0,00	0,48	1,49	0,00	0,00	2,41	0,06	0,02	0,16
3	3,97	0,03	0,48	0,00	0,4	1,59	0,00	0,00	2,47	0,06	0,03	0,05
4	4,01	0,00	0,49	0,00	0,48	1,38	0,00	0,00	2,35	0,06	0,03	0,11
5	3,96	0,04	0,49	0,00	0,39	1,58	0,00	0,00	2,46	0,07	0,03	0,06
6	3,96	0,04	0,42	0,00	0,43	1,62	0,00	0,00	2,46	0,07	0,01	0,12
7	3,99	0,01	0,41	0,00	0,8	0,97	0,00	0,00	2,18	0,06	0,03	0,29
10	3,9	0,1	0,45	0,00	0,41	1,62	0,00	0,00	2,48	0,08	0,05	0,07
11	3,94	0,06	0,46	0,00	0,41	1,62	0,00	0,00	2,49	0,06	0,02	0,06

Mas os argilominerais destes sítios intersticiais contém muito pouco Al no tetraedro para serem saponitas e muito mais Al no octaedro que as stevensitas apresentadas por Weaver & Pollard (1975). Por outro lado, como não se conhece o estado de oxidação do Fe, (o cálculo foi feito considerando arbitrariamente o Fe como trivalente) torna-se impossível o cálculo da carga do octaedro e conseqüentemente o cálculo da carga da camada. De qualquer forma, a carga da camada deve variar entre 0,2 e 0,6, que são os valores esperados para esmectitas trioctaédricas (Decarreau, 1990). Como estes argilominerais apresentam na difração de raios x (fig. 19), as características das argilas expansivas (14 Å a 16.78Å) exclui-se a possibilidade de serem vermiculitas (cuja carga da camada varia de 0,6 a 0,9) ou cloritas cuja carga da camada é variável.

A expansão parcial a 16,78 Å, associada a composições químicas que não caracterizam exatamente as saponitas, sugerem a possibilidade da presença de minerais de camadas mistas. As análises químicas pontuais destes argilominerais representadas no sistema $MR_3 3R_2 2R_3$ invadem o campo das camadas mistas (fig. 22). As representações quimiográficas indicam, para estes minerais, misturas de saponita (confirmada pela difração de raios x) e camadas mistas visto que existe uma grande variação química nas fases das camadas mistas (Velde, 1985). O componente principal destas camadas mistas seria a saponita e o outro, interpreta-se celadonita, devido à pequena substituição no tetraedro e à predominância de K entre os cátions interfoliares.

A sílica (cristobalita ou opala TC) aparece em cavidades de diâmetro variado, das dimensões dos fenocristais a diâmetros de 165µm, quase sempre associada a um revestimento externo de argilominerais verdes fibrosos e pequenos cristais de apatita.

Interpreta-se, para essas assembléias minerais da porosidade primária (esmectitas trioctaédricas, camadas mistas e opala TC), duas hipóteses de origem:

De natureza hidrotermal resultante das interações água - vidro intersticial, a baixas temperaturas. Sequências de alteração hidrotermal no sistema de vazios em basaltos da

parte Nordeste da bacia do Paraná são apresentados por Gonçalves (1987). Um duplo depósito de assembléia celadonita/saponita + zeólita (externo) substitui a rocha totalmente dissolvida, enquanto um depósito central constituído de precipitação de sílica, sela a fratura. As neoformações criptocristalinas no vidro intersticial, demonstram a existência de dissolução da massa vítrea.

Nas porosidades da rocha do perfil 1, as esmectitas poderiam substituir o vidro nas partes externas, enquanto a cristobalita cristalizaria no centro do sítio.

As agulhas de apatita, intimamente misturadas com os argilominerais dos sítios intersticiais, sugerem outro tipo de interpretação. Bohlke *et al.* (1980) e Ildephonse (1987) descrevem em basaltos respectivamente submarinos e alcalinos continentais, espaços intersticiais irregulares, vazios miarolíticos, ocupados por produtos argilosos secundários.

Propõem que estes espaços tenham se formado tardiamente ao curso da cristalização do magma, a partir de bolsões de voláteis, nos quais o crescimento de minerais ígneos, piroxênios e apatitas tenham continuado. Com a acentuação do resfriamento, fases secundárias de baixa temperatura preencheram os vazios. Estes autores consideram que os produtos secundários argilosos destes vazios miarolíticos apareceram diretamente a partir de fluidos.

3.2.2. ALTERITO ARGILOSO - Perfil 1

Neste conjunto, foram analisadas a transição entre o saprólito e o alterito argiloso (amostra 3.6), o alterito argiloso de cor mais amarelada (3.8) e o alterito argiloso de cor vermelha pálida do topo do conjunto (amostra 3.18).

Nas amostras de alterito argiloso, observa-se a intensidade das reflexões entre 13 e 14 Å, muito fracas, indicando uma diminuição sensível na quantidade de esmectitas comparativamente com o saprólito, (fig. 25).

Observa-se o predomínio das halloysitas (7 e 10Å) em relação aos outros filossilicatos nas amostras 3.6 e 3.8, sendo que a caolinita desordenada predomina nas posições superiores (amostra 3.18). No topo do conjunto, a quantidade de óxidos de ferro aumenta consideravelmente, a ponto de tornar-se necessário a desferrificação da amostra para se estudar os filossilicatos. Na amostra desferrificada, salienta-se uma fraca reflexão a 4,84Å da gibbsita, figura 25.

A titanomaghemita, produto de oxidação da titanomagnetita, a baixas temperaturas (Lindsley, 1981), está presente em todo o conjunto assim como a goethita com 18,2% mol AlOOH.

A hematita está também presente em todo o conjunto, sendo facilmente identificável, em lâmina delgada, através do microscópio óptico com luz refletida e transmitida, pelas reflexões internas vermelhas e cor branca na luz refletida (foto 10).

Nos difratogramas de raios x, as mais intensas reflexões da hematita (2,69Å, 2,51Å) estão pouco evidenciadas pela superposição das reflexões da titanomaghemita e goethita, mas as reflexões a 1,84Å ; 1,69Å e 1,454Å são diagnósticas (fig. 26). A hematita aparece como alteração dos fenocristais automorfos de iddingsita.

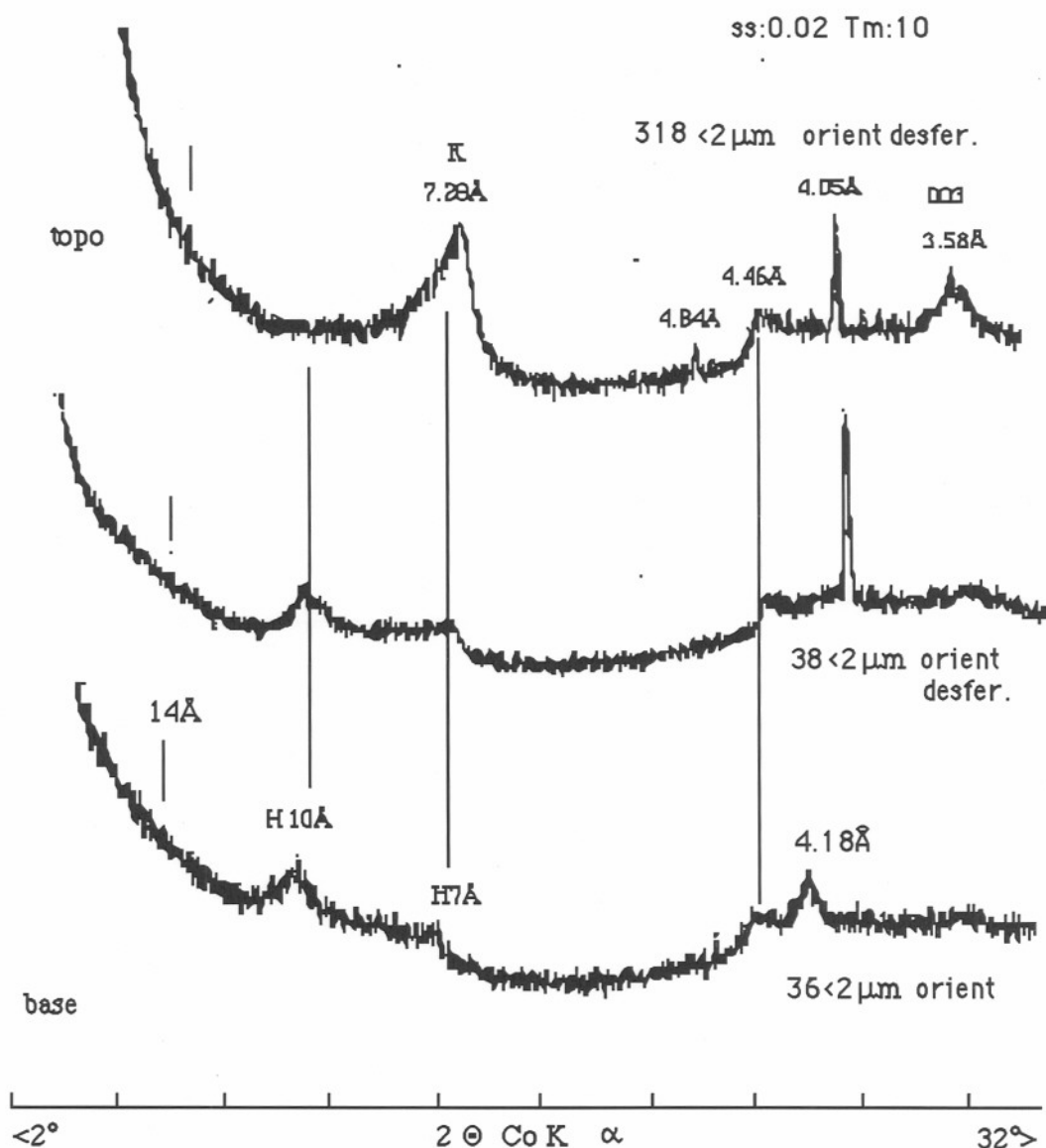


Figura 25. Difratogramas do alterito argiloso, da base para o topo do conjunto. O gráficos correspondem à fração <2μm orientada para as amostras 36 e 38; fração <2μm orientada e desferrificada para a amostra 318 do topo do conjunto.

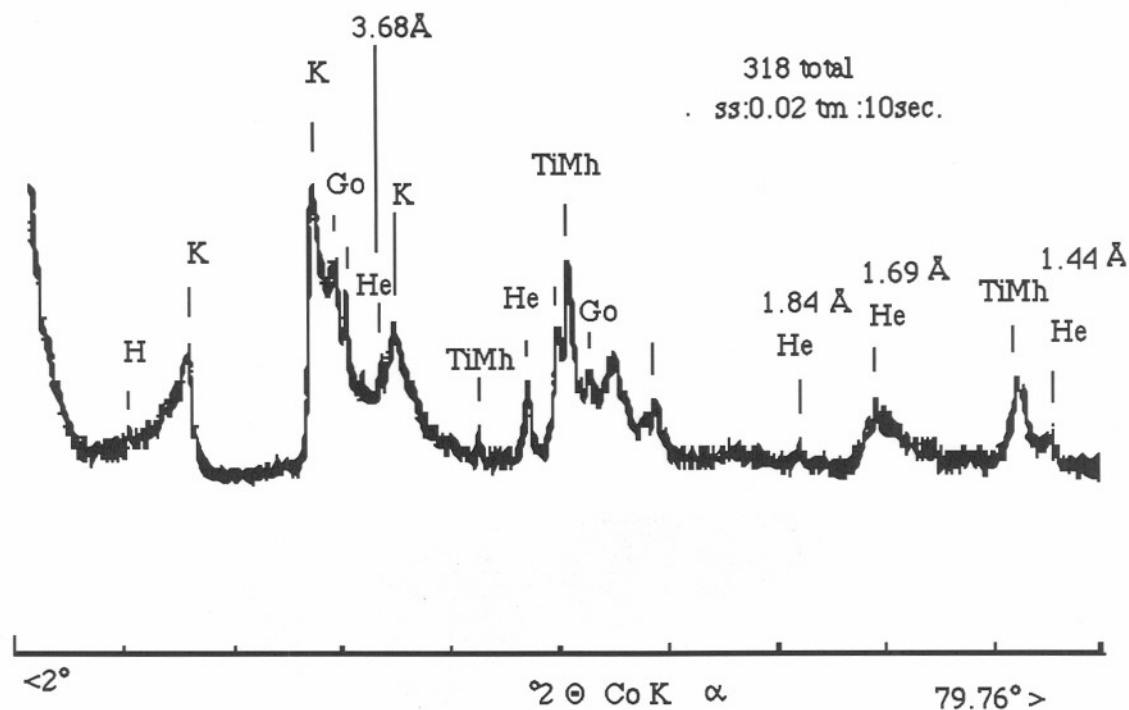


Figura 26. Difração de raios X da parte superior do alterito argiloso enriquecida em óxidos de Fe. Amostra 318, pó, fração total: H, halloysita; K, kaolinita; Go, goethita; He, hematita; TiMh, titanomaghemita.

Neste conjunto, a goethita é mais abundante que a hematita.

3.2.2.1. DOMÍNIOS DE ORGANIZAÇÃO DOS PLASMAS

Neste alterito, que contém a halloysita como principal constituinte e, secundariamente, goethita e hematita, predomina a alteroplasmação e a organização é litorrelictual. A composição destes plasmas está apresentada na tabela nº17.

Observa-se litorrelíquias de antigos fenocristais constituindo alvéolos de formas retangulares com direções transversais ao maior comprimento contituidas por plasma incolor a bege claro em luz natural. O aspecto destas litorrelíquias em luz polarizada é de uma "espinha de peixe" (foto 11). As dimensões médias são de 0,4 mm por 0,5 mm e os vazios (alvéolos) perfazem 80% do domínio (estimativa visual). O plasma destas pseudomorfozes é silico-aluminoso com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que variam de 1,87 (valor esperado para uma halloysita) a 2,17 indicando um excesso de SiO_2 e com teores de ferro variados (0,69-6,36).

O cálculo da fórmula estrutural para uma base de $\text{O}_5(\text{OH})_4$ mostra ocupações octaédricas de 2,01 a 2,02, (tabela 18). Estes dados mostram que estes produtos residuais constituem uma mistura de fases em que a halloysita é predominante (pela difração de raios x).

Tabela 17. Análises químicas pontuais dos plasmas de litorrelíquias em “espinha de peixe” de fenocristais no alterito argiloso.

analise	4	5	9	10	11	13	14
Na ₂ O	0,03	0,05	tr	0,07	0,03	tr	0,03
MgO	0,05	0,29	0,88	0,03	0,12	0,78	1,33
Al ₂ O ₃	40,71	38,78	36,96	35,12	38,73	39,48	35,22
SiO ₂	44,86	43,65	46,41	37,21	42,75	46,43	45,01
K ₂ O	0,05	0,11	0,08	0,11	0,07	0,03	0,11
CaO	0,19	0,38	0,25	0,29	0,26	0,29	0,26
TiO ₂	0,04	0,07	0,06	tr	0,01	0,02	0,03
MnO	tr	0,01	0,09	tr	0,09	tr	0,04
Fe ₂ O ₃	0,69	3,19	2,52	6,36	1,81	2,36	2,26
total	86,61	86,52	87,24	79,20	83,87	89,39	84,29
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,87	1,91	2,13	1,88	2,00	2,17	1,28

Tabela 18. Cálculo das proporções atômicas dos plasmas de pseudomorfose sobre uma base O₅(OH)₄.

Anal.	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σ oct.	Ca	Na	K
4	1.93	2.06	0.03	0.01	0.00	0.00	2.03	0.01	0.00	0.00
5	1.90	1.99	0.10	0.02	0.00	0.00	2.01	0.02	0.01	0,01
9	2.00	1.87	0.08	0.06	0.00	0.01	2.02	0.01	0.00	0,01
10	1.81	2.01	0.24	0.00	0.00	0.00	2.06	0.01	0,01	0,01
11	1.91	2.04	0.06	0.01	0.00	0.01	2.03	0.01	0.00	0,01
13	1.95	1.95	0.08	0.05	0.00	0.00	2.03	0.01	0.00	0.00
14	2.00	1.85	0.08	0.09	0.00	0.00	2.02	0.01	0.00	0,01

Na matriz-s (Brewer, 1964), as formas litorrelíquias dos plagioclásios constituem também alvéolos revestidos por plasma de composição silico-aluminosa. Entre estes alvéolos aparecem concentrações de plasma rico em Fe₂O₃, com tonalidade marrom a marrom-amarelada em luz natural, isotropos e que também contornam vazios alveolares. Esta disposição de plasmas, contornando vazios, refletem a dissolução dos materiais iniciais e deposição dos produtos de alteração nos bordos da litorrelíquia, caracterizando transformações pseudomórficas dos materiais parentais que representam acumulações relativas de matéria (Bocquier *et al.*, 1984).

A posição deste plasma marrom corresponde aos sítios dos piroxênios da mesóstase da rocha mãe; portanto, pode ser considerado um alteroplasma. A composição do plasma marrom é principalmente sílico-aluminosa com altos teores de ferro (de 7,81 até 47,00% Fe₂O₃).

Tabela 19. Análises químicas pontuais do alteroplasma marrom no alterito argiloso.

analise	16	17	18	19	20	21	29	30	31	32
Na ₂ O	0,01	0,05	0,11	0,00	0,00	0,02	tr	0,05	0,03	tr
MgO	0,05	0,00	0,08	0,25	0,11	0,73	1,2	2,32	0,88	2,11
Al ₂ O ₃	29,7	25,54	29,54	23,86	19,31	25,23	22,49	27,02	16,58	27,11
SiO ₂	33,02	25,36	33,99	28,46	15,63	31,08	28,86	43,55	15,38	47,2
K ₂ O	0,15	0,02	0,05	0,04	0,00	0,17	0,07	0,18	0,01	0,81
CaO	0,25	0,17	0,12	0,07	0,1	0,11	0,17	0,61	0,31	0,50
TiO ₂	0,90	1,20	0,63	0,78	0,79	0,49	0,13	0,05	0,25	tr
MnO	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,04	tr
Fe ₂ O ₃	16,47	23,22	11,03	11,58	39,88	19,94	25,31	7,81	47,89	9,38
total	80,55	75,56	75,54	65,03	75,82	77,76	78,24	81,58	81,36	87,10

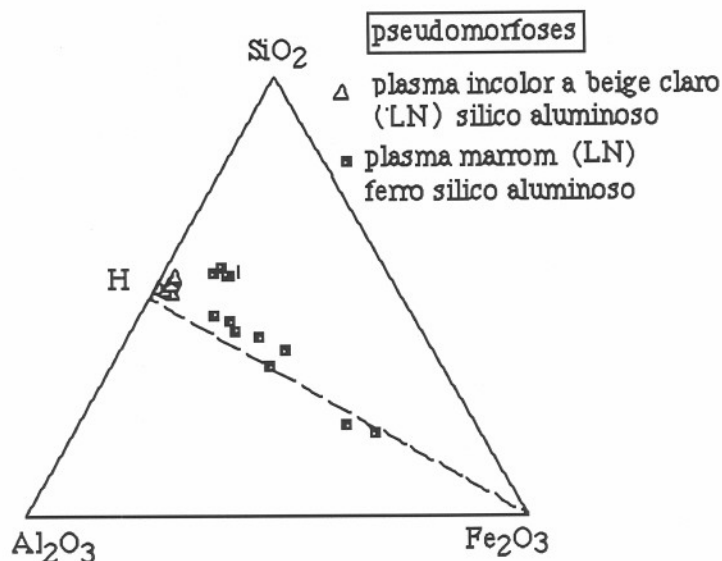


Figura 27. Composição química dos plasmas de alteração do alterito argiloso do perfil 1 no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

O diagrama triangular $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fig.27), mostra que o plasma marrom se posiciona ao longo da reta de mistura entre halloysitas e oxi-hidróxidos de ferro.

As imagens de MEV reforçam as informações sobre a organização dos plasmas. Na foto 12, observa-se nitidamente a porosidade alveolar em preto (30%), delimitada por plasmas de composição sílico-aluminosa (cinza), plasma ferrosílico-aluminoso (cinza claro) e plasma ferruginoso (branco). O plasma de composição sílico-aluminosa é bem mais abundante que o plasma ferruginoso.

Ao microscópio eletrônico de transmissão, observa-se, para as partes mais baixas do alterito argiloso, o predomínio de partículas tubulares que cedem lugar, gradualmente para o topo do conjunto a partículas lamelares (foto 13).

Os argilominerais intersticiais de hábito fibroso identificados no saprólito aparecem no alterito argiloso na mesma situação, com a mesma aparência de conjunto fibroso e numa tonalidade de verde bem claro nas parte baixas do conjunto e bege, nas partes superiores. Observa-se uma zonação nestes sítios. A zonação é constituída de uma borda externa bege claro e núcleo incolor, em luz natural.

Tabela 20. Análises químicas pontuais das argilas intersticiais litoreliquiais do alterito argiloso

análise	23	24	25	26	27	33	34	35	36	37
SiO_2	46,86	44,03	42,82	44,01	45,81	43,91	45,31	45,28	47,42	34,17
Al_2O_3	30,94	29,76	28,31	29,19	30,88	28,96	30,84	30,61	31,06	26,37
Fe_2O_3	5,91	4,79	4,19	4,61	6,48	4,48	4,24	4,62	6,62	5,86
MgO	2,53	3,41	3,36	3,38	2,82	2,91	3,15	3,43	2,65	0,74
TiO_2	tr	tr	0,13	tr	0,06	tr	tr	0,02	tr	0,10
MnO	tr	0,06	0,09	0,03	0,11	tr	0,04	tr	tr	tr
CaO	0,44	0,44	0,43	0,59	0,43	0,56	0,45	0,44	0,65	0,62
Na_2O	tr	tr	0,05	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02
K_2O	0,24	0,05	0,01	0,06	0,13	0,15	0,11	0,03	0,42	0,46
SI/Al	1,51	1,48	1,51	1,51	1,48	1,52	1,47	1,48	1,53	1,30
total	86,92	82,53	79,4	81,89	86,75	80,99	84,15	84,46	88,84	68,35

Em luz polarizada, as cores variam de amarela clara, na borda externa, a cinza escura no núcleo, cores de primeira ordem, e extinção contínua.

A composição dessas argilas, tabela 20, locada em gráficos triangulares, mostra um deslocamento para o polo 2R3 (fig.28), caracterizando a tendência à transformação das saponitas e camadas mistas verdes intersticiais expansivas do saprólito em argilominerais 2:1 no alterito argiloso (alteroplasmação).

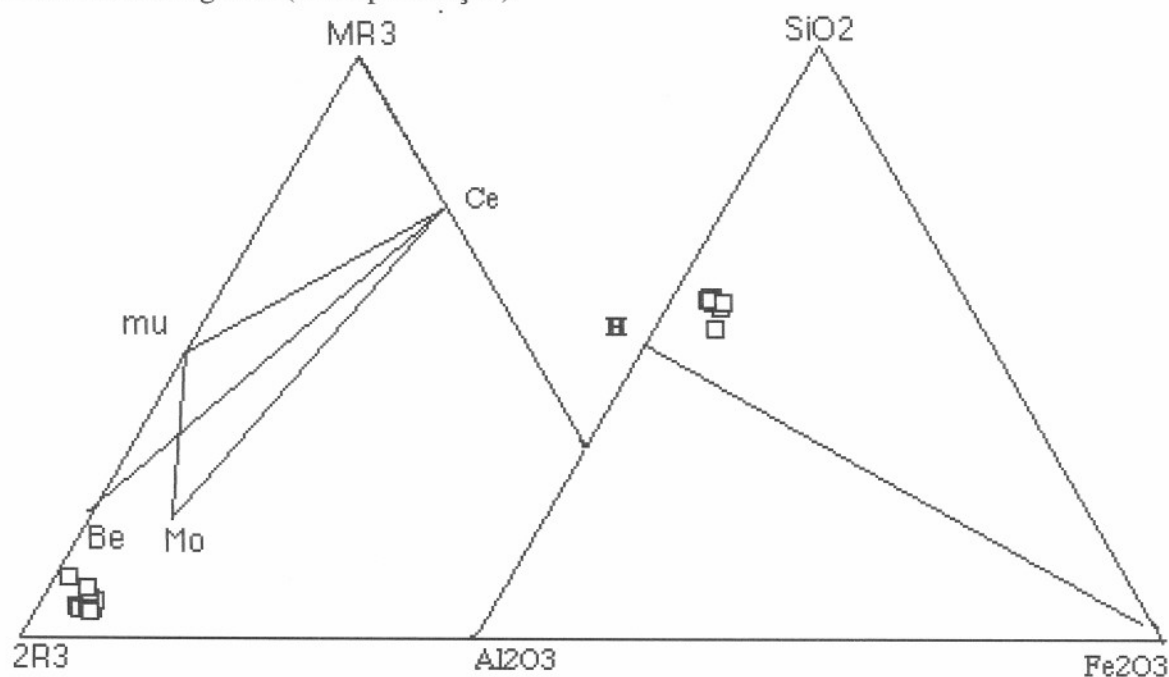


Figura 28. Composição das argilas intersticiais litorreliquiais do alterito argiloso.

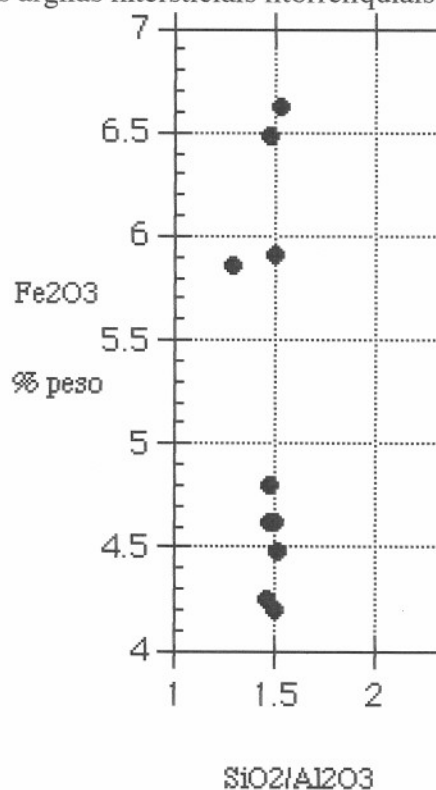


Figura 29. Variação dos teores de ferro Fe^{3+} em função das razões Si/Al, segundo uma reta de inclinação 0, para os plasmas do alterito argiloso.

Estes minerais apresentam a razão Si/Al sempre superior a 1, e teores de Fe₂O₃ de até 6,48%, sugerindo que se trata de transição entre esmectita e as argilas 1:1. A variação dos teores de ferro observadas no gráfico Fe³⁺ em função das razões Si/Al, segundo uma reta de inclinação zero sugere que o Fe esteja associado a uma mistura de fases silicatadas e oxi-hidróxidos de ferro (fig. 29).

Grandes cristais de hematita vermelha com o mesmo aspecto dos cristais automorfos do saprólito são encontrados neste conjunto. Os cristais de hematita estão frequentemente fragmentados e ainda, aparecem sob forma de boxworks (Delvigne, 1979). O boxwork é principalmente herdado da rede de fraturas originais internas do cristal primário (provavelmente olivina).

Tabela 21. Análises químicas pontuais de Hematitas do alterito argiloso

análises	57	58	59	47	48	49	69
SiO ₂	3,90	3,99	3,99	4,21	4,01	4,22	3,97
Al ₂ O ₃	2,27	2,14	2,1	2,14	1,89	2,21	2,53
Fe ₂ O ₃	75,67	75,66	76,23	76,19	78,06	73,26	76,63
MgO	0,56	0,45	0,52	0,43	0,49	0,63	0,46
TiO ₂	0,45	0,21	0,29	0,74	0,76	0,58	0,01
MnO	tr	0,03	0,15	0,17	0,13	0,17	0,57
CaO	0,22	0,12	0,07	tr	0,07	tr	0,11
Na ₂ O	0,15	0,05	0,08	0,08	tr	0,07	tr
K ₂ O	0,06	0,01	0,03	0,04	tr	0,01	tr
total	83,27	82,66	83,45	84,00	85,41	81,14	84,28

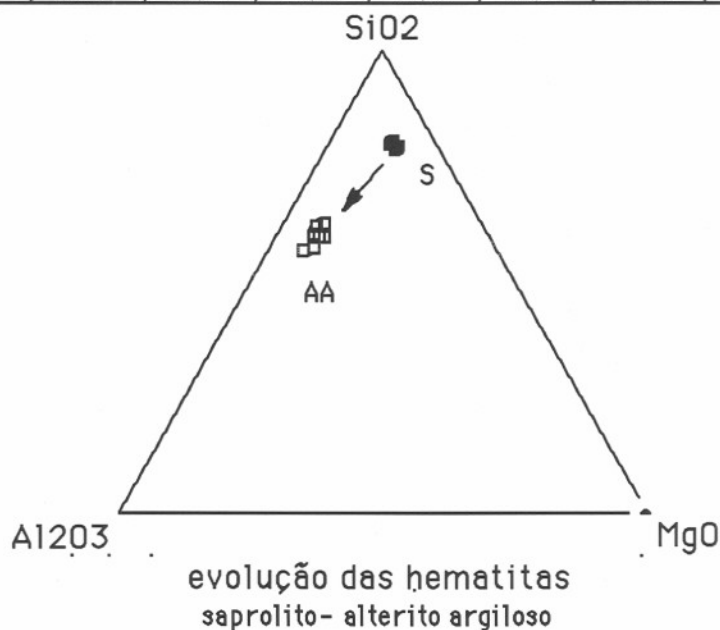


Figura 30 Evolução “Iddingsita” do saprólito (S) à hematita do alterito argiloso (AA).

Comparando as “iddingsitas” do saprólito com a hematita do alterito argiloso, verifica-se um enriquecimento em Al₂O₃ e perda em SiO₂, reflexo da intensificação da alteração supergênica (fig.30).

Tabela 22. Composição química do plasma de preenchimento dos "boxworks" de hematita.

análise MEV	318-3-5	318-1-3
SiO ₂	60,87	59,86
Al ₂ O ₃	32,33	32,59
Fe ₂ O ₃	5,22	6,58
MgO	0,83	0,62
TiO ₂	0,07	tr
K ₂ O	0,69	0,36

Dentro destes espaços poligonais, litorrelíquias, encontrou-se núcleos de plasma de composição silico-aluminosa.

O estudo ao MEV de uma destas litorrelíquias, mostra a hematita contornando e preenchendo direções lineares dentro da estrutura, formando boxworks (foto 14).

Estes preenchimentos têm espessuras que variam de 40 a 5 µm e são divididos por um vazio central contínuo (foto 15). A hematita cristaliza nos dois lados do vazio central e contorna os plasmas silico-aluminosos. Esta feição corresponde às pseudomorfozes com fechamento periférico por oxi-hidróxidos metálicos descritas por Bocquier *et al.* (1984) numa discussão sobre os mecanismos de diferenciação em alteritos lateríticos. Ela caracteriza as nanotransferências intracristalinas que resultam na acumulação relativa de ferro nos limites do cristal original (foto 16).

Os materiais constituintes do alterito argiloso foram observados a partir de fragmentos metalizados a ouro, no microscópio eletrônico de varredura. As imagens do MEV mostram o arranjo espacial destes materiais, uma mistura de tubos 1 µm de comprimento e lamelas de diâmetro variado (até 3µm). Os tubos são agregados segundo a forma de "ouriços" (foto 17).

As imagens do MET caracterizam as formas e tamanho das partículas. O alterito argiloso apresenta quatro tipos dominantes de partículas argilosas : as lamelas, os tubos e, secundariamente, partículas arredondadas com estruturas concêntricas e cones. As dimensões dos tubos variam entre 1,8 e 0,2µm de comprimento por 0,1 a 0,08 µm de diâmetro. As partículas lamelares não apresentam uma forma definida e têm os contornos "flous" com diâmetros variados (0,5µm em média); as partículas arredondadas são extremamente pequenas (0,3 µm de diâmetro) e os cones de 0,5µm de comprimento. Ainda são identificados grânulos muito pequenos arredondados com diâmetro de 0,04 µm em agregados de 0,4 µm de diâmetro .

Observa-se ainda, para as partes mais baixas do alterito argiloso, o predomínio de partículas tubulares que cedem lugar, gradualmente para o topo do conjunto ao predomínio de partículas lamelares, caracterizando a transição halloysita - caolinita desordenada, confirmada pelo teste da formamida (Theng *et al.*, 1984), (fig. 31).

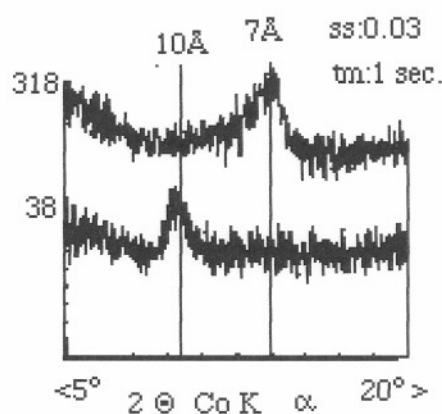


Figura 31. Tratamento com formamida (Theng *et al.*, 1984) em amostra da base do alterito argiloso (38): a reflexão a 7Å expande para 10Å. No topo do alterito argiloso (318), a reflexão a 7Å não expande com a formamida.

As halloysitas (amostra 38) apresentam expansão com a formamida e diversas morfologias: lamelas, tubos, partículas arredondadas e cones, ao passo que as caolinitas (amostra 318) não expandem com a formamida e são principalmente lamelares (foto 18).

Esta transição também se reflete nos difratogramas de raios x em que se observa variações na razão da reflexão 001/ reflexão 02,11 dos minerais 1:1, mostrando valores <2 para essa razão, nas partes inferiores do alterito argiloso e valores ≥ 2 nas amostras das partes superiores, (fig. 25).

Uma possível transformação de halloysita para caolinita em perfis de intemperismo laterítico foi também reconhecida por Churchman & Gilkes (1989). No topo da superfície dos perfis de alteração no Oeste Australiano, foi observada uma diminuição da expansividade dos minerais caoliníticos à intercalação com formamida. Halloysita hidratada tubular, aparentemente, altera-se à caolinita tubular via halloysita desidratada nestes perfis (Churchman & Gilkes, 1989).

Petit (1990), no estudo da incorporação do ferro em caolinitas de síntese, mostrou a presença de Fe substituindo o Al na camada octaédrica das caolinitas, quantificando este ferro estrutural através de medidas do parâmetro b e caracterizando a presença deste Fe pela espectroscopia infravermelho.

O espectro infravermelho das caolinitas do topo do alterito argiloso (318), previamente desferrificadas, apresenta, na zona das altas frequências, um marcante abaulamento a 3601 cm^{-1} , atribuído por Petit (1990) às vibrações do grupamento AlFeOH e testemunhando a substituição do Al pelo Fe nas caolinitas (fig. 32).

Neste mesmo espectro, a banda a 3670 cm^{-1} , de mais intensa que a 3653 cm^{-1} , indica boa cristalinidade e o abaulamento a 918 cm^{-1} reflete defeitos estruturais, Cases *et al.* (1982).

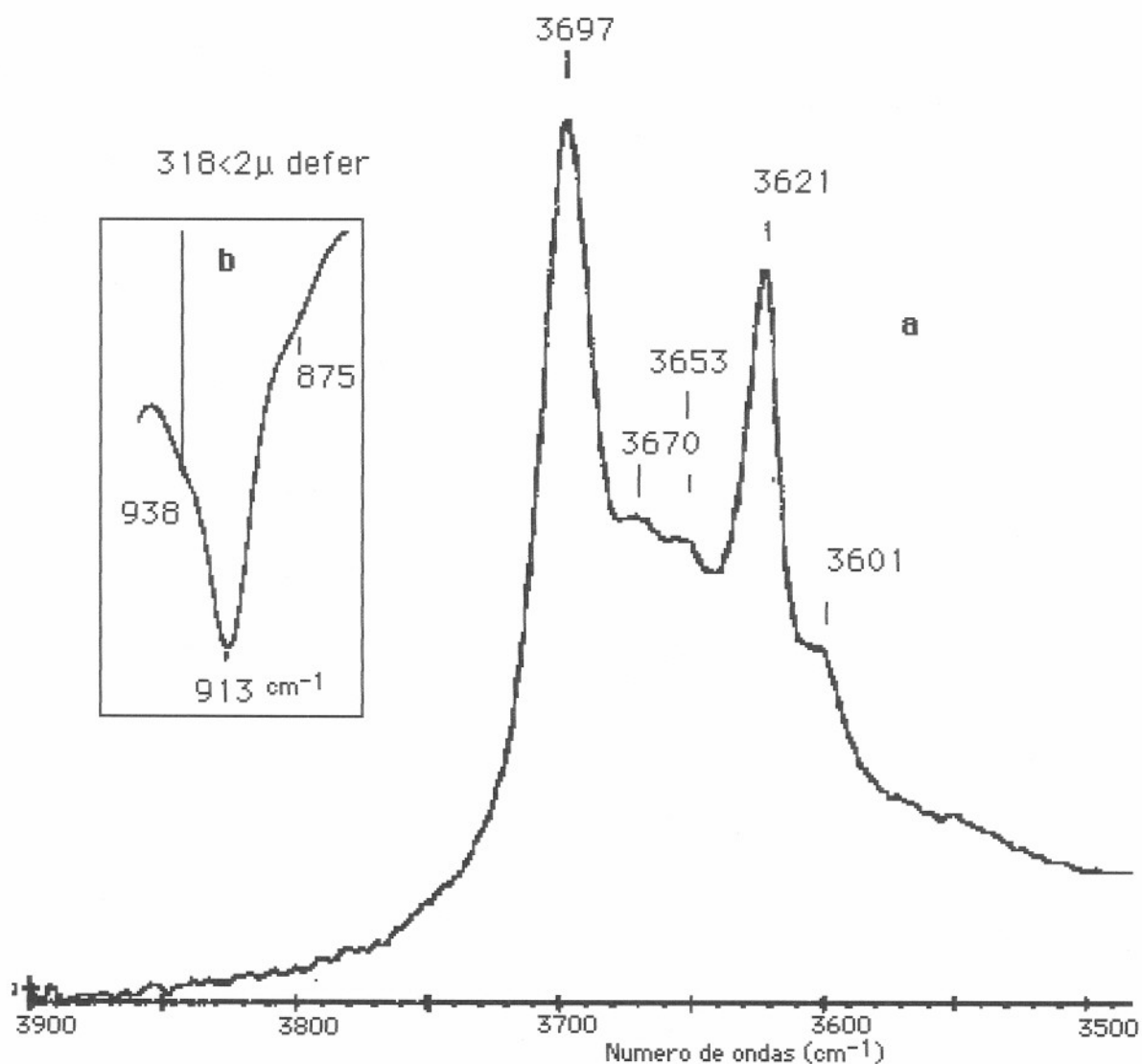


Figura. 32 Espectro infravermelho na região **a**-das altas frequências, **b**-das baixas frequências, dos plasmas silico-aluminosos do alterito argiloso (amostra desferrificada)

Os métodos de análises químicas mostram que as caolinitas podem abrigar de 2 a 11% de Fe_2O_3 (Rengasamy *et al.*, 1975). Petit (1990) evidenciou, em caolinitas de síntese, a possibilidade de uma solução sólida completa entre $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ e $\text{Si}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Portanto, os baixos teores em ferro apresentados pelas caolinitas naturais, são produtos de natureza termodinâmica e geoquímica (Trolard & Tardy, 1989) e não estrutural. Coerentemente, Nahon *et al.* (1988) mostraram que as caolinitas de alteração meteórica comportam muito mais ferro estrutural que as de origem hidrotermal.

A possível transformação halloysita - caolinita neste conjunto poderia ser explicada por uma crescente diluição das soluções (Novikoff 1974) e aumento no ambiente em ferro, resultante das primeiras desestabilizações e degradações nas alteritas, próprias da evolução do perfil (Bocquier *et al.*, 1984). Trolard & Tardy (1989) explicaram a presença do Fe em caolinitas lateríticas em função da diminuição da atividade da água e ou do aumento da atividade da sílica dissolvida. O fator dominante que provavelmente controla o teor de Fe

em caolinitas ferruginosas é a solubilidade do ferro (que é muito dependente do pH) e o tamanho dos cristais de caolinita que geralmente decresce da base para o topo dos perfis: quanto menor o cristal e mais fraca a coerência entre os planos, maior a possibilidade do Fe^{3+} entrar na estrutura da caolinita.

3.2.3. O SISTEMA FISSURAL - PLASMAS SECUNDÁRIOS perfil 1

Os difratogramas (3.7) e (312) correspondem ao material preenchendo fissuras no alterito argiloso (fig. 33). O gráfico 37-pó, figura 33, resultante da análise do pó da fração total revela a presença de halloysita 7Å, litioforita, caracterizada por três picos bem definidos a 9,40Å, 4,72Å e 2,36Å, goethita e maghemita. A goethita apresenta espaçamentos $d(111)=2,433\text{Å}$ e $d(110)=4,186\text{Å}$. A partir da determinação do parâmetro c , a substituição do ferro pelo alumínio no octaedro calculada é de 19,34% mol AlOOH . Finalmente, a titanomaghemita também é identificada pelos picos 2,95Å e 2,51Å.

O gráfico 312 $<2\mu\text{m}$ orient. (fig. 33) mostra que os plasmas silico-aluminosos (halloysitas) têm baixa definição à DRX, podendo ser devido aos pequenos cristais, que contrasta com os cristais bem formados da litioforita.

Quanto à reorganização dos plasmas, pode-se dizer que existe um zoneamento vertical e lateral na porosidade tubular (Tardy, 1993).

Nas posições mais baixas do conjunto, predominam os plasmas silico-aluminosos com teores variáveis de ferro, revestindo poros de largura de até 3 mm de cores bege claro a marrom-alaranjado, ferriargilans, definidos por Brewer (1964).

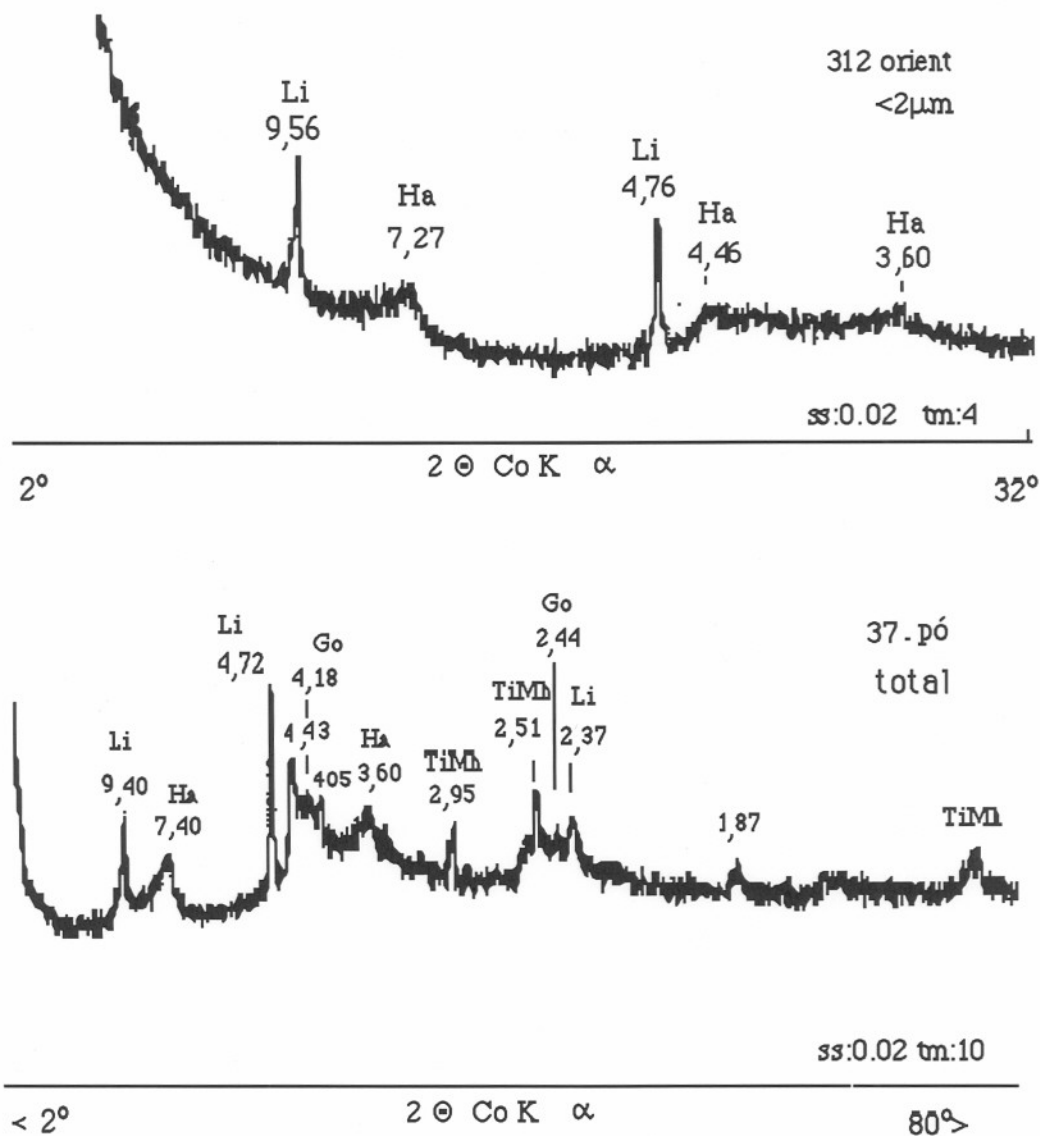


Figura 33. Difração de raios x dos plasmas da porosidade fissural do alterito argiloso. Amostra 37 corresponde à fração total sob forma de pó; a amostra 312 corresponde à fração <2 μ m dos plasmas do sistema fissural em preparação orientada.

Tabela 23. Análises químicas feitas pelo sistema EDS do MEB dos plasmas da porosidade tubular

	1	2	3
SiO ₂	12,26	42,8	59,92
Al ₂ O ₃	42,89	33,36	34,65
Fe ₂ O ₃	18,95	23,15	3,68
MgO	0,88	0,01	1,18
TiO ₂	1,11	0,13	0,05
MnO	23,55	0,27	0,06
CaO	tr	tr	tr
Na ₂ O	tr	tr	tr
K ₂ O	0,2	0,25	0,46

Nas posições superiores do conjunto, a porosidade tubular apresenta paredes internas revestidas de plasma opaco em luz natural, cinza em luz refletida (tabela 23-1), e

com a parte central constituída de argila alaranjada (tabela 23-2) a bege claro (tabela 23-3) em luz natural.

Observa-se que os teores de ferro progressivamente aumentam da borda do vazio para as zonas internas, como foi demonstrado por Nahon e Bocquier (1983).

Pode-se acrescentar que existe também concentração dos teores de MnO nas zonas internas dos vazios, proxima à matriz do alterito.

Tabela 24. Análises químicas pontuais dos ferriargilãs da porosidade tubular

análise n°	39	40	41	42	43	46
SiO ₂	14,53	3,85	4,12	3,85	3,73	4,38
Al ₂ O ₃	20,24	13,52	14,57	13,09	14,28	14,65
Fe ₂ O ₃	42,90	56,33	58,31	55,14	58,89	47,48
MgO	1,10	tr	tr	0,03	tr	0,07
TiO ₂	0,39	0,37	0,72	0,45	0,93	0,72
MnO	tr	tr	tr	0,01	tr	0,17
CaO	0,17	0,11	0,03	0,01	tr	tr
Na ₂ O	0,03	0,06	0,09	tr	0,06	tr
K ₂ O	0,17	0,02	0,05	tr	tr	0,02
total	79,53	74,26	77,88	72,59	77,9	67,48

A microdistribuição do Fe nestes plasmas é atribuída a uma deferruginização da parte externa do vazio, migração e acumulação do ferro nas partes internas. Esta transferência intraplasma do ferro pode ser resultante de condições redutoras temporárias na borda do vazio quando ocupado por água (Nahon e Bocquier, 1983).

A composição destes plasmas é variada: silico-aluminoso (beige-claro), silico-aluminoso rico em ferro (marrom, alaranjado em luz natural) e plasma rico em manganês (preto em luz natural). Também eles se misturam e aparecem com cores intermediárias, ao microscópio óptico. A composição destes plasmas está representada nos gráficos triangulares da figura 34.

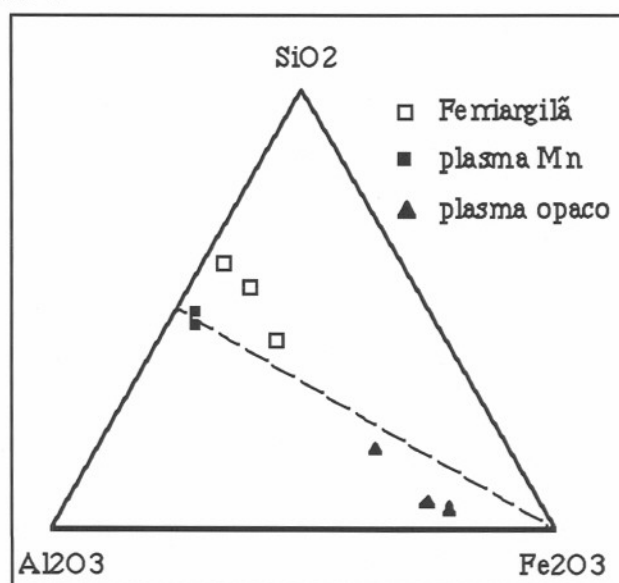


Figura 34. Representação da composição dos plasmas da porosidade tubular do alterito argiloso.

Tabela 25. Análises químicas pontuais do plasma rico em Mn da porosidade tubular.

análise n°	70	71	72
SiO ₂	25,23	29,93	30,38
Al ₂ O ₃	25,63	28,24	28,15
Fe ₂ O ₃	2,86	1,89	2,03
MgO	0,01	tr	0,03
TiO ₂	0,06	0,11	0,05
MnO ₂	12,42	8,9	7,85
CaO	0,22	0,07	0,06
Na ₂ O	0,07	0,02	tr-t
K ₂ O	0,08	0,05	0,05
total	66,57	69,21	68,6

Ao microscópio eletrônico de varredura, foi possível identificar os cristais de litioforita constituintes do plasma rico em Mn. Estes cristais têm dimensão média de 5 μm , forma de folhas dobradas e aparecem em agregados botrioidais (fotos 19 e 20).

As imagens ao microscópio eletrônico de varredura foram também importantes para caracterizar a forma das halloysitas contituíntes dos plasmas silico-aluminosos, dos poros tubulares. Num fragmento de argilas de veio no alterito argiloso, observa-se agregados de argilas em longos tubos muito finos. Os tubos estão dispostos de forma vertical na base do agregado e no topo são convergentes (foto 21). As imagens do MET mostram que as dimensões dos tubos variam em comprimento de 2,5 μm a 0,175 μm e largura de 0,5 a 0,04 μm .

Estes plasmas localizados na porosidade tubular apresentam forte descontinuidade de contato com a estrutura do alterito. Representam acumulações absolutas de matéria, resultantes da transferência de partículas argilosas em suspensão nas soluções que percolam estas porosidades. O zoneamento observado de plasmas silico-aluminosos predominarem nas partes baixas do conjunto e plasmas opacos no topo, indica início dos mecanismos principais de origem dos conjuntos superiores dos perfis lateríticos: couraçamento e pedoturbação (Bocquier *et al.*, 1984).

3.2.4. O ALTERITO ESFEROIDAL perfil 1

Este alterito apresenta uma estrutura constituída por blocos com esfoliação esferoidal. Neste conjunto, pode-se identificar desde a rocha no núcleo das esferas, "corestones", até as camadas dos córtex.

3.2.4.1. CORESTONE

Dentro das esferas, isto é, do córtex para a rocha, transição que ocorre em 200 μm de distância, observa-se os constituintes da rocha básica com suas características ópticas preservadas. Todos os fenocristais que se situam na zona de transição rocha - córtex, apresentam a parte situada no córtex totalmente dissolvida, restando unicamente os plasmas de preenchimento de fissuras como relíquias.

A rocha do núcleo das esferas apresenta escassas esmectitas e camadas mistas nos sítios intersticiais. Nestes sítios aparecem predominantemente materiais criptocristalinos, pouco evidenciados pela DRX, alterados e associados com fases silicosas ricas em alcalis (tabela 26).

Tabela 26. Análises químicas pontuais dos materiais intersticiais da porosidade primária do alterito esferoidal, no "corestone".

anal.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	total
5	43,71	16,93	22,93	3,67	0,28	0,05	0,44	0,17	0,31	88,49
9	34,75	11,99	35,96	2,64	0,44	0,05	0,64	0,15	0,14	86,76
15	32,98	8,83	46,99	3,26	0,31	tr	0,33	0,37	0,22	93,29
16	33,99	8,64	44,74	3,43	0,43	0,08	0,31	0,48	0,23	92,33
27	71,32	13,22	3,96	0,12	0,81	tr	0,87	4,69	2,68	97,67

Estes materiais são ricos em Fe e pobres em alcalinos e alcalino-terrosos, apresentam cores que variam de um amarelo esverdeado, no corestone, passando por alaranjado e amarelado em direção à periferia (crosta ou córtex).

3.2.4.2. O CÓRTEX DE ALTERAÇÃO

O difratograma da amostra 3.15 (córtex), figura 35, mostra uma composição mineralógica principal : gibbsita dominante, goethita, cristobalita e Ti-maghemita.

Na massa existente entre as esferas (fig.36), aparece a halloysita 7Å e 10Å, identificadas por uma banda contínua entre 10 e 14° 2θ, Co Kα.

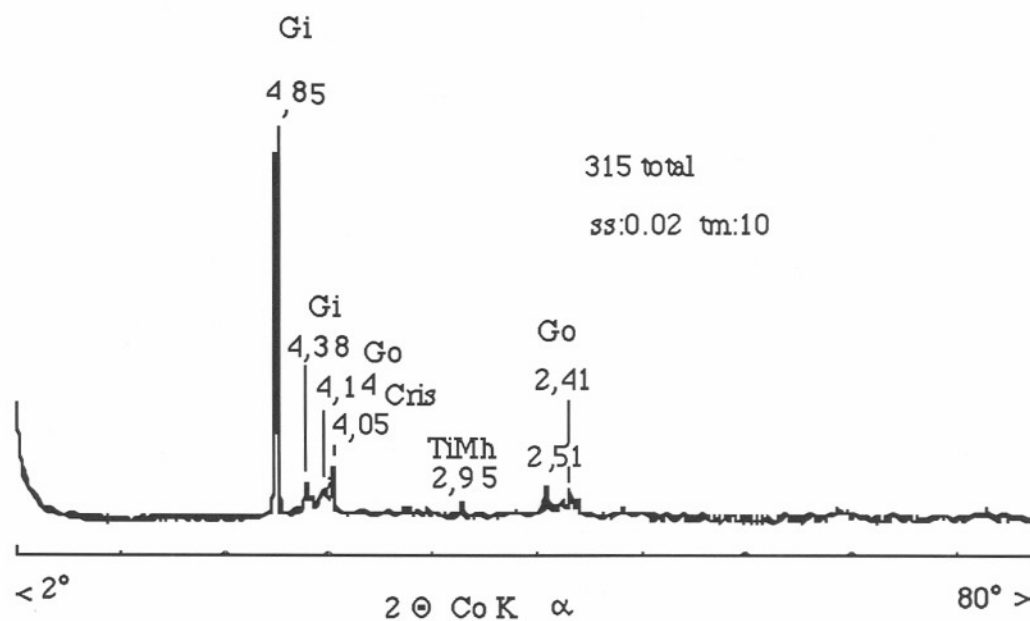


Figura 35. Difração de raios X da fração total do cortex do alterito argiloso.

A goethita é identificada pelas reflexões 110 que corresponde a 4,14 Å e 111 que corresponde a 2,41 Å. A relação existente entre o parâmetro c das goethitas ($c=1/\sqrt{1/(111)^2-(110)^2}$) e a taxa de substituição de Fe pelo Al (Schulze.1984) mostra uma substituição de 26% das posições octaédricas; portanto, a goethita é aluminosa (foto 22).

A cristobalita apresenta uma reflexão dominante 101 a $4,05\text{\AA}$ e a titanomaghemita, é identificada pelos espaçamentos 220 ($2,95\text{\AA}$); 311 ($2,51\text{\AA}$), e $2,08\text{\AA}$.

Este alterito apresenta também conservação da estrutura da rocha e a passagem rocha-alterito ocorre em um intervalo de $200\ \mu\text{m}$ de distância, observável pelo aparecimento de uma forte porosidade da ordem de 30 a 40% nas imagens ao MEV.

Nesta fácies, as filiações mineralógicas são bem mais evidentes visto que comumente encontra-se núcleo de rocha dentro das esferas de cortex.

É na observação dos fenocristais que fica evidente o aparecimento de diferentes plasmás.

Os fenocristais de plagioclásio, labradorita, apresentam-se dissolvidos, formando-se uma grande porosidade (do tamanho do antigo fenocristal). Nas bordas desta porosidade, cristaliza um plasma de composição gibbsítica (foto 23). A neoformação de gibbsita a partir da labradorita reflete o processo de dissolução incongruente (Tardy, 1993).

A gibbsita frequentemente é encontrada, em perfis lateríticos, nas crostas da fácies "pain d' épice", que contornam núcleos não alterados de rocha, caracterizando perfis com raízes gibbsíticas próximas à rocha mãe, sucedidas por horizontes caoliníticos (Tardy, 1969).

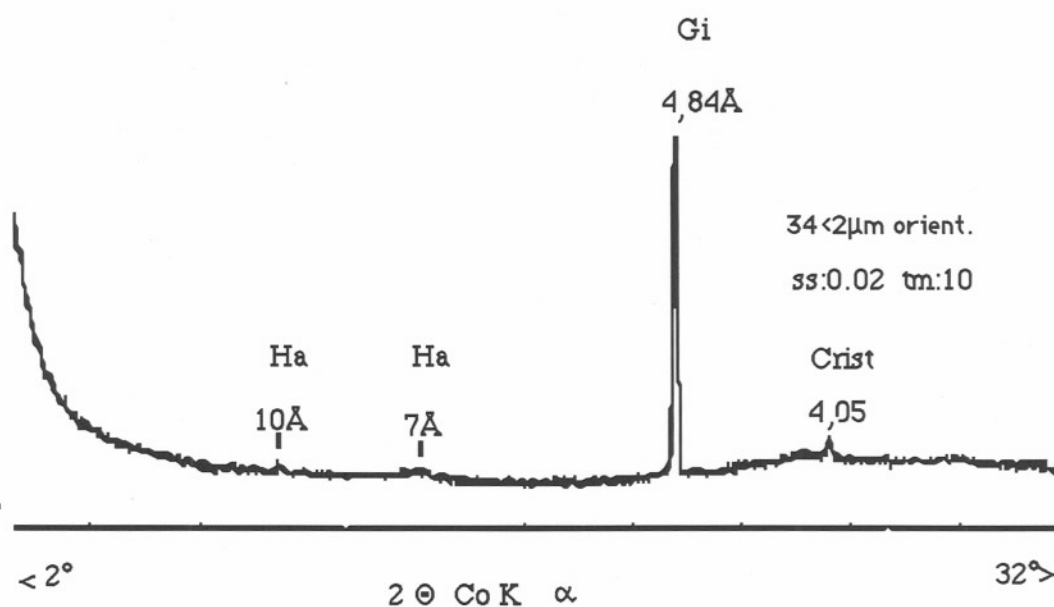


Figura 36. Difração de raios x da massa entre as esferas do alterito esferoidal.

O plasma gibbsítico associado aos grandes vazios correspondentes aos fenocristais de plagioclásios, é contornado por plasmás da matriz-S (Brewer, 1964) de composição variada.

Dentro do grande alvéolo correspondente ao fenocristal de plagioclásio dissolvido (foto 24), observa-se o microssítio correspondente às fissuras do fenocristal.

Neste local, as imagens do MEV mostram um plasma mais interno com teores de 14% de Fe_2O_3 e um plasma externo com concentrações de 46,94 % de Fe_2O_3 , traduzindo novamente microtransferências de ferro, de fora para dentro do microssítio. A tabela 28 caracteriza químicamente os diferentes constituintes do alterito esferoidal que podem ser identificados nas fotos obtidas do MEV.

Na matriz-S, observa-se uma organização do plasma, marrom em luz natural, contornando vazios de diâmetro médio de $10\mu\text{m}$. Neste plasma, aparecem setores de textura lisa de composição predominantemente silicosa. Em outros setores, observam-se agregados esféricos de goethitas . Estes agregados, pequenas esferas de $1/3\mu\text{m}$ de \varnothing se agrupam constituindo plasma rico em ferro e com textura porosa. O plasma goethítico contém também teores significativos de alumínio, confirmando os resultados da difração de raios X que apontam uma substituição de 20 a 30 % do Fe por Al nas posições octaédricas.

Salientam-se, dentro da matriz-S, litorrelíquias de titanomaghemita intensamente fraturada e com uma porosidade expressiva de dois tipos: bordos conformes e alvéolos preenchidos por plasma ferro-silico-aluminoso (tabela28- 18).

Salientam-se ainda relíquias dos materiais intersticiais encontrados na rocha do corestone, tabela 27. Estas reliquias são amarelo-alaranjadas em luz natural, extinção contínua em Lp e com cristalinidade pouco evidenciada pela DRX. Nas imagens do MEV, apresentam uma textura lisa e uma rede de fraturas característica (foto 24).

Tabela 27 análise química pontual de material intersticial no córtex do alterito esferoidal.

análise	122
SiO_2	28,9
Al_2O_3	12,95
Fe_2O_3	45,16
MgO	1,53
TiO_2	tr
MnO	0,04
CaO	0,36
Na_2O	0,07
K_2O	0,10
total	84,63

Tabela 28. Composição química semi-quantitativa dos constituintes do alterito esferoidal obtidas pelo sistema EDS do MEV.

análise	A	1	2	3	4	5	6	7	8
lamina 3.16	plasma fiss int	plasma fiss ext	plasma bi-parti	plasma tex neb	mat interst	mat interst	plasma matriz	plasma matriz	opaco matriz
MgO	tr	0,44	17,28	0,03	2,59	1,88	0,05	0,34	0,77
Al ₂ O ₃	37,5	36,15	2,31	38,32	22,93	22,85	27,37	13,05	3,87
SiO ₂	45,54	15,2	57,22	42,23	49,32	50,04	45,68	67,54	5,26
K ₂ O	0,41	0,13	0,01	0,33	0,41	0,38	0,23	0,12	0,03
CaO	0,49	0,06	13,48	0,10	0,26	0,33	0,16	0,17	0,03
TiO ₂	0,42	1,08	0,36	0,69	0,35	0,27	0,50	1,25	19,07
Fe ₂ O ₃	15,64	46,94	9,34	18,3	24,14	24,25	26,01	17,53	70,07
MnO	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,90

análise	9	10	11	15	16	17	18
lamina 3.16	plasma matriz	plasma goet.	plasma goet.	mat interst	fis mat interst	plasma matriz	poros timaghe
Na ₂ O	tr	tr	tr	1,34	tr	tr	tr
MgO	3,00	0,20	0,22	2,25	2,76	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	24,82	30,23	33,1	18,9	17,87	29,85	32,09
SiO ₂	50,34	10,93	16,44	40,32	32,7	50,2	48,66
K ₂ O	0,20	0,07	0,10	0,16	0,27	0,19	0,76
CaO	0,23	0,09	0,11	0,28	0,89	0,17	0,45
TiO ₂	1,27	3,07	1,35	0,06	1,32	0,13	2,09
Fe ₂ O ₃	20,11	55,41	48,61	36,69	44,19	17,44	15,91
MnO	0,04	tr-	0,07	tr	tr	tr	tr

A tabela 28 caracteriza quimicamente os diferentes constituintes do alterito esferoidal que podem ser identificados na foto 24 obtida do MEV. Os domínios plásmicos analisados foram descritos pelo seu aspecto ao MEV:

Análise A, em plasma de preenchimento interno de fissura reliquial de uma pseudomorfose; análise 1 em plasma externo do mesmo microssítio; análise 2 em plasma constituinte de fissura reliquial, que apresenta um vazio entre as duas paredes externas; análise 3, plasma de textura "nebulosa", como "núvens"; análises 4, 5, 15, materiais "criptocristalinos" originados dos materiais intersticiais da rocha; análises 6, 7, 9, 17 de plasmas da matriz-S; análises 10 e 11 de plasma rico em ferro, goethítico; análise 8 de óxido de ferro da matriz (titanomaghemita); análise 18 de plasma de poro em titanomaghemita.

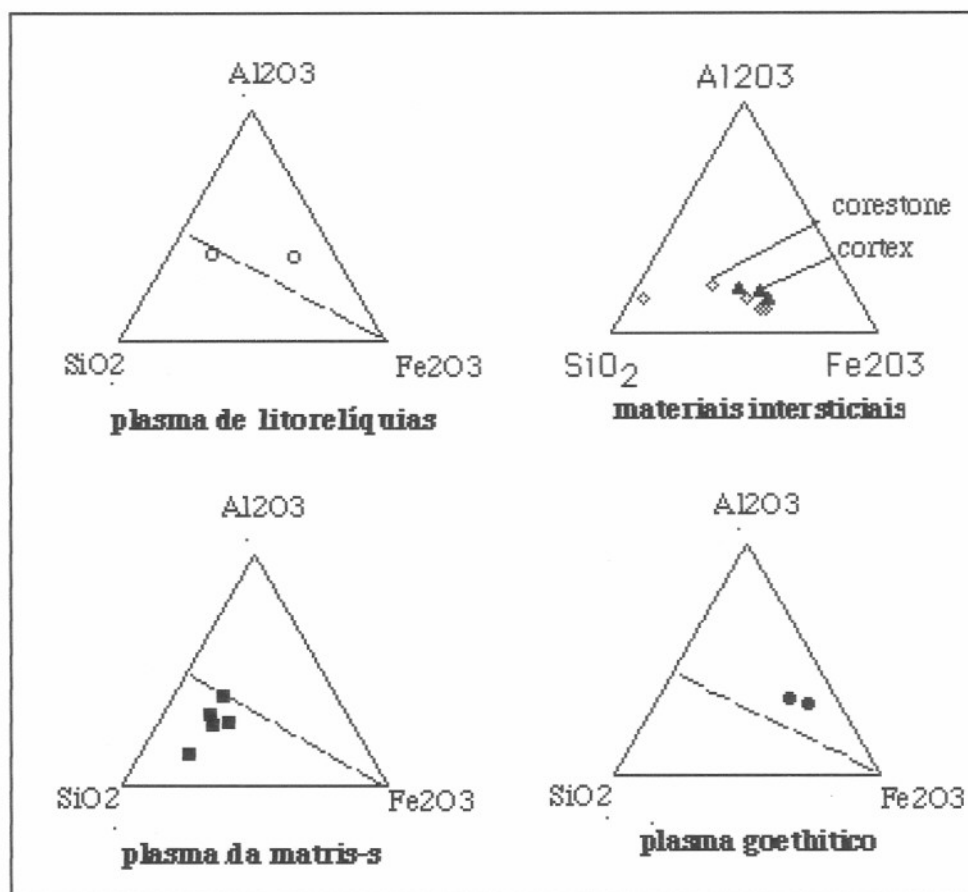


Figura 37. Representação da composição química dos plasmas do córtex do alterito esferoidal no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2.5. COBERTURAS MÓVEIS (perfil 1)

Este conjunto apresenta um forte contraste com os alteritos. Nele, predominam materiais finos, friáveis, vermelhos em que se destacam pequenas glébulas esparsas que diminuem em quantidade para o topo do conjunto. Observado à lupa, este material revela elementos tridimensionais, subangulosos a arredondados, mais ou menos agregados.

A mineralogia, distinta dos conjuntos anteriores, foi determinada pela difração de raios X:

O quartzo, ausente nos conjuntos de alteritos, é agora identificado pelas reflexões $4,26$ e $3,34\text{\AA}$.

São identificados ainda: argilominerais a 7\AA , gibbsita, hematita, titanomaghemita e goethita. A hematita é mais abundante que a goethita, visto que as reflexões da goethita são bem menos intensas que as da hematita (fig. 38).

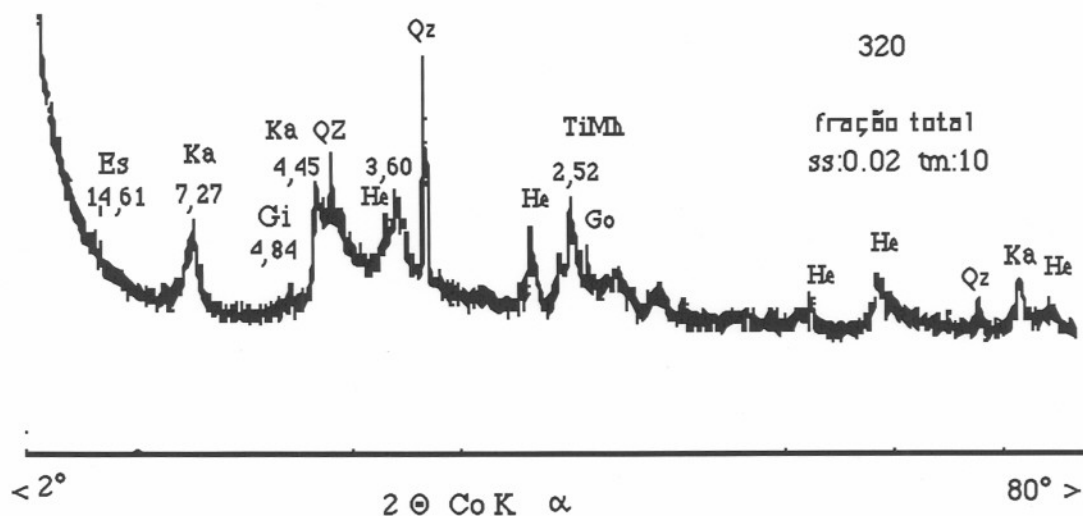


Figura 38. Difração de raios x do material constituinte dos horizontes móveis superiores do perfil 1: Es, argilominerais 2:1; Ka, caolinita desordenada, Gi, gibbsita; Go, goethita; Qz, quartzo; He, hematita, TiMh, titanomaghemita.

Também a cor do conjunto, marrom avermelhada moderada (10R 4/6) pode ser associada a uma predominância de hematita sobre a goethita ($H > G$), conforme Torrent *et al.* (1980 e 1983) que quantificaram as concentrações de hematita em solos, a partir da cor dos mesmos.

Em todos os materiais pedológicos, pode-se distinguir, depois de Brewer (1964), e segundo Bocquier (1976), Nahon (1991) e Tardy (1993) vários constituintes morfológicos:

O fundo matricial é constituído pelo esqueleto, plasma e vazios organizados de maneira isotrópica à partir de uma certa escala; e os tratos pedológicos são constituídos pelos cutãs, pedotubos, cristalárias e glébulas.

Ao microscópio óptico, o fundo matricial deste conjunto, é caracterizado pelos grãos de quartzo angulosos em meio a um plasma isotrópico marrom avermelhado com uma rede de vazios organizados de maneira homogênea (foto 27). Os grãos de quartzo, pouco abundantes e de formas variadas apresentam-se flutuantes, não ocupando o volume total da cavidade e apresentam figuras de dissolução guiadas pelas direções cristaloquímicas preferenciais (Fritz, 1984), (foto 25).

Vários tipos de glébulas são identificados no fundo matricial:

Grânulos de contornos recortados, dissolvidos, com o núcleo constituído de Ti-maghemita, que apresenta franjas móveis formadas pela dissolução da Ti-maghemita e se confundem com o fundo matricial circundante (foto 26).

Pisólitos arredondados de dimensões variadas, com um córtex externo goethítico e o núcleo constituído de plasmas organizados, segundo textura dos alteritos argilosos (litorreliquiais) (foto 27). Estes pisólitos, como demonstrou Nahon (1986), correspondem à figuras de degradação.

Nódulos, acumulações de matéria de forma mais ou menos arredondada, sem núcleo, córtex ou franjas de dissolução.

Foram observados grande quantidade de micronódulos de óxidos de ferro avermelhados, hematitas, dispersas no fundo matricial. Também foram identificados nódulos constituídos pelos materiais criptocristalinos descritos no alterito esferoidal.

A porosidade consiste em cavidades mamelonadas, fortemente interconectadas (foto 27).

Pode-se identificar nestes horizontes friáveis, alguns dos oito domínios petrográficos atribuídos às fácies de couraças lateríticas africanas por Tardy (1993):

- 1- os vazios, sempre muito variados em formas, volumes e tamanhos.
- 2- os cortex secundariamente desenvolvidos no bordo dos pisólitos
- 3- as franjas de deferruginização e a formação de grânulos que testemunham a degradação das couraças.

Existe uma convergência, neste horizonte, de feições de degradação de couraças antigas, provável origem destes conjuntos móveis friáveis.

3.3. PETROLOGIA DA SEQUÊNCIA DE ALTERAÇÃO - PERFIL 2

A rocha apresenta textura subafírica com microfenocristais de augita e de labradorita. Na matriz, estão presentes cristais de clinopiroxênios (augita e pigeonita), plagioclásios (labradorita e andesina) e titanomagnetita.

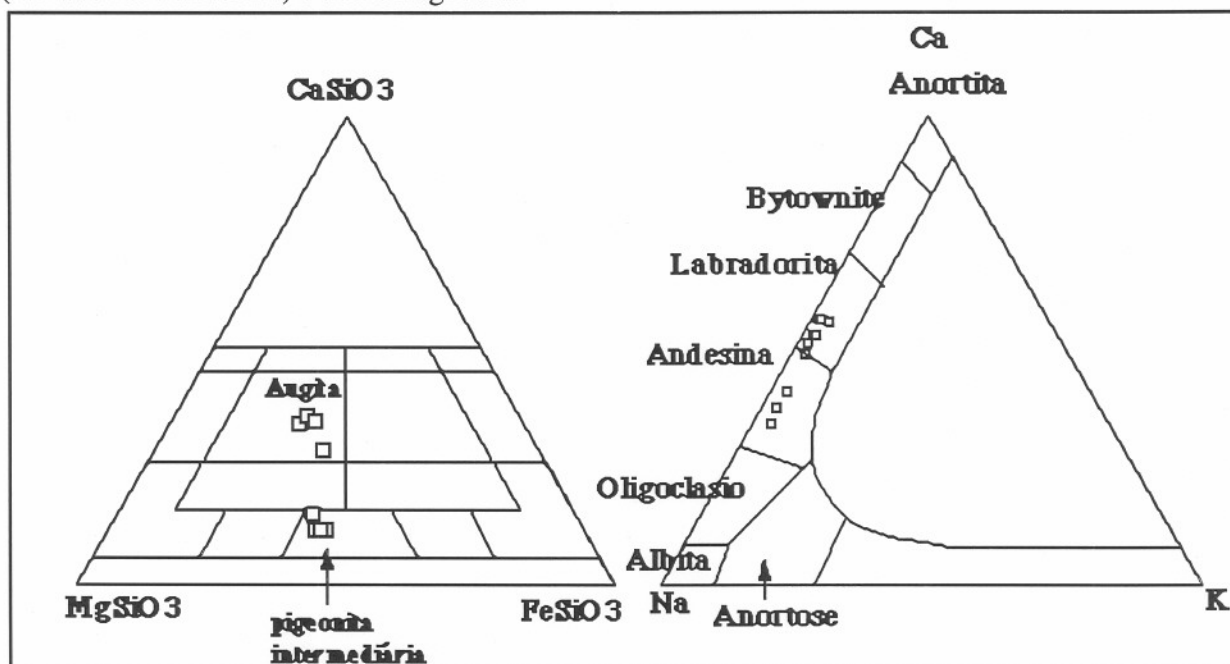


Figura 39. Representação da composição química dos clinopiroxênios e plagioclásios da rocha básica (perfil 2) nos diagramas $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ (Poldervaart & Hess, 1951) e Ca-Na-K (Deer *et al.*, 1978) respectivamente.

3.3.1. SAPRÓLITO (rocha alterada)

Apresenta microfenocristais de labradorita (1%) e clinopiroxênios (augitas, 1%). A matriz é constituída por plagioclásios (andesina, 30%), augita e pigeonita (25%), titanomagnetita (10%). Aparecem em zonas intersticiais, na porosidade primária, K-feldspatos (10%) e argilominerais verdes (camadas mistas) associadas à cristobalita (20%); os dois últimos também ocorrem em amígdalas. Aparecem ainda recortando este saprólito, veios (porosidade secundária), preenchidos por misturas de halloysitas e argilominerais 2:1.

3.3.1.1. MICROFENOCRISTAIS

Os microfenocristais de plagioclásio apresentam comprimento médio de 0,5 mm. O início da alteração dos plagioclásios é observada nas dissoluções pontuais como “cáries” da ordem de 0,7 μm . Estes cristais estão fissurados e com pontos de dissolução, mas nenhuma argilização foi verificada, sugerindo uma dissolução inicial.

Os microfenocristais de piroxênio têm diâmetro médio de 0,25mm, com pleocroísmo entre o verde claro e o rosa. Eles apresentam-se fraturados e os bordos das fraturas estão preenchidos por óxidos de ferro, hematita com reflexões internas vermelhas. Estes microfenocristais apresentam também mudança de cor para tons amarelados que reflete o início da alteração com perda de Mg e Ca (Tabela 29).

Observando a tabela 29, verifica-se que a alteração dos piroxênios se reflete em mudanças de cor (foto28). Nas tonalidades verde-claras e amareladas nota-se um enriquecimento em Al_2O_3 e perda de Fe_2O_3 que se concentra nos bordos das fissuras intraminerais (análises 70, 73 e 74). Também o CaO e o MgO são eliminados das partes alteradas, atingindo concentrações abaixo de 1% nas fissuras (fig.40).

Tabela 29. Análises químicas pontuais de microfenocristais de piroxênios do saprólito. Análises 65 a 68 são núcleos não alterados, análises 62 a 64 e 69 a 72 correspondem a partes alteradas.

05/94	65	66	67	68					
SiO_2	49,2	48,66	49,5	46,01					
Al_2O_3	1,77	1,07	1,15	1,44					
FeO	18,68	24,29	21,48	22,54					
Fe_2O_3	tr	tr	tr	tr					
MgO	12,37	10,29	11,36	10,2					
TiO_2	1,05	0,54	0,65	0,78					
MnO	0,53	0,76	0,24	0,59					
CaO	14,86	13,32	14,07	15,54					
Na_2O	0,20	0,22	0,12	0,14					
K_2O	0,03	0,05	0,06	0,08					
total	98,69	99,21	98,63	97,32					
alteraç.	amarela da	verde claro	verde claro	verde claro	fissuras	verde claro	amarela	bordo	bordo
05/94	62	63	64	69	70	71	72	73	74
SiO_2	48,13	48,22	50,99	50,65	20,33	48,29	49,43	37,12	5,82
Al_2O_3	6,8	7,47	7,62	6,71	2,56	6,93	7,71	18,84	4,64
FeO	tr	tr	tr	tr	tr	tr	14,33	20,04	50,89
Fe_2O_3	15,04	15,6	15,98	17,6	64,25	15,22	tr	tr	tr
MgO	2,32	2,31	2,48	2,87	0,46	2,22	2,44	0,08	0,72
TiO_2	0,31	0,41	0,37	0,5	0,7	0,36	0,38	9,64	19,82
MnO	tr	tr	0,14	0,16	0,21	tr	0,15	tr	0,06
CaO	1,44	1,4	1,24	1,13	0,66	1,38	1,25	3,53	3,57
Na_2O	0,06	0,07	0,06	0,11	0,13	0,07	0,10	5,15	0,62
K_2O	0,86	0,90	0,97	1,91	0,27	1,00	1,19	0,72	0,23
total	74,95	76,37	79,86	81,63	89,58	75,46	76,97	95,11	86,37

A partir das análises químicas pontuais dentro dos cristais de piroxênio e das observações ao microscópio óptico, verifica-se as chamadas microtransferências de matéria (Tardy, 1993). Nas bordas, ocorre total oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , todos os elementos alcalinos, Mg e Si são evacuados. Entre o núcleo inalterado e as bordas externas e as fissuras intraminerais delineadas por óxidos de ferro, aparecem zonas intermediárias. Aí, parece existir concentração relativa de Al_2O_3 , vindo dos bordos, e ainda resíduos de SiO_2 e Fe_2O_3 do piroxênio inicial. Quanto mais próximo ao núcleo, observa-se um empobrecimento em Fe (que migrou para as bordas) e concentração relativa de Al_2O_3 .

Observa-se que a migração do Al^{3+} é bem inferior a do Fe devido talvez, ao Fe^{2+} que se oxida a Fe^{3+} .

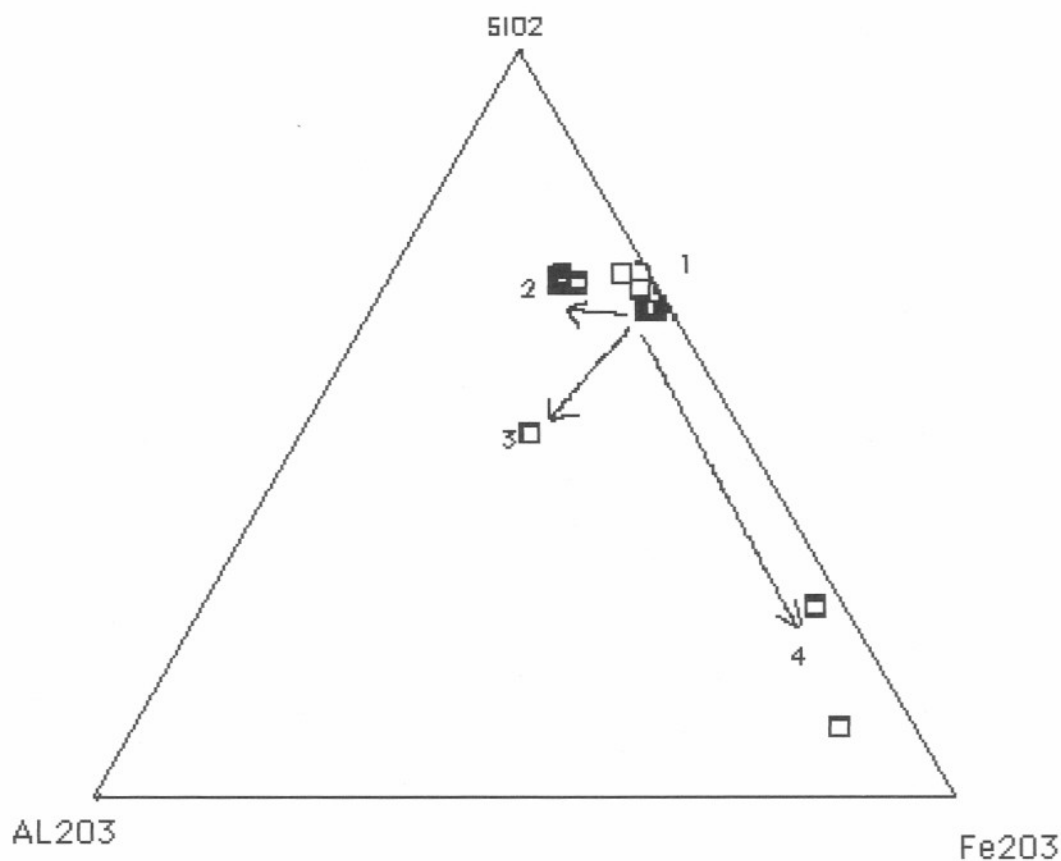


Figura 40. Caminhos da alteração dos microfenocristais de piroxênios: 1 : cristais não alterados, 2 : concentração de Al_2O_3 ; 3 concentração de Al_2O_3 e perda de SiO_2 ; 4: concentração de Fe_2O_3 nas bordas e fissuras.

3.3.1.2. MATRIZ

Na matriz, os cristais de andesina e piroxênio encontram-se praticamente nas mesmas proporções. Os plagioclásios da matriz apresentam comprimentos médios de 0,15mm, e os de piroxênio apresentam diâmetro médio de 0,1mm. Como a oxidação do Fe^{2+} não se completa nas fases iniciais do intemperismo restam muitos cristais de piroxênio da matriz sem evidências de alteração, como os da tabela 30.

A tendência de alteração dos piroxênios da matriz é também a de perda de Ca e Mg e um enriquecimento em Fe como pode ser observado na tabela 30 e no triângulo de composições $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fig. 41), formando resíduos cada vez mais ricos em Fe nas fissuras intraminerais.

Tabela 30 Análises químicas pontuais de piroxênios da matriz do saprólito. Análises 53 e 69 são de pigeonita as outras são de augitas.

02/94	53	69	81	94	72
SiO ₂	50,44	50,51	50,41	51,02	49,86
Al ₂ O ₃	0,82	0,69	1,66	1,42	1,89
FeO	23,82	23,36	15,66	17,88	14,76
Fe ₂ O ₃	tr	tr	tr	tr	tr
MgO	15,94	16,44	12,66	13,17	13,23
TiO ₂	0,67	0,37	0,31	0,48	0,30
MnO	0,31	0,41	0,71	0,68	0,72
CaO	5,53	5,22	16,08	13,05	16,63
Na ₂ O	0,10	0,07	0,25	0,22	0,18
K ₂ O	0,01	0,01	0,05	tr	0,06
Total	97,64	97,08	97,78	97,91	97,63

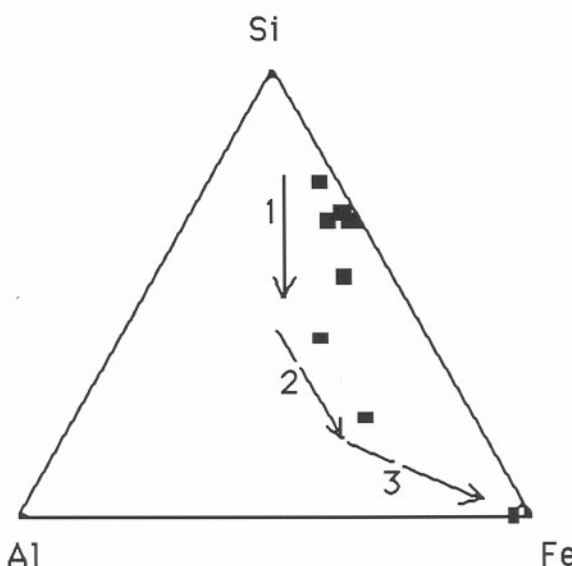


Figura 41 Diagrama triangular, mostrando o caminho da alteração dos piroxênios da matriz. Em 1, tem-se a posição dos piroxênios não alterados, em 2, centro de cristais que apresentam mudanças de tonalidade para tons mais amarelados com enriquecimento relativo de Al e, em 3, nas fissuras e bordas, concentração de óxidos de Ferro.

Tabela 31 Composição química pontual de piroxênios da matriz e seus produtos de alteração.

4I	amarelo-fibroso	pouco alterado	borda externa	amarelo fibroso	pouco alterado	amarelo claro	borda	pouco alter	amarelo
05/94	56	57	58	59	60	38	39	40	41
SiO ₂	38,57	48,60	17,11	34,17	40,24	48,84	0,24	50,34	51,29
Al ₂ O ₃	6,31	1,60	15,45	17,18	3,23	1,03	1,89	0,85	1,23
Fe ₂ O ₃	25,96	21,41	43,07	33,14	16,44	23,05	63,54	23,9	21,53
MgO	9,49	10,67	2,82	1,78	12,18	11,41	0,09	17,4	16,65
TiO ₂	1,17	0,68	1,27	0,46	0,95	0,69	24,6	0,54	0,36
MnO	0,16	0,31	0,08	0,13	0,33	0,63	0,18	0,66	0,52
CaO	11,23	13,54	2,34	0,54	12,63	13,32	0,29	5,58	7,12
Na ₂ O	0,11	0,25	0,19	0,46	0,08	0,14	tr	0,07	0,10
K ₂ O	0,06	0,05	tr	0,47	0,03	tr	tr	0,03	0,01
total	93,05	97,1	82,32	88,32	86,13	99,1	90,82	99,35	98,81

3.3.1.3. MINERAIS OPACOS:

A titanomaghemita se apresenta em cristais euédricos, diâmetro 0,25mm, de núcleo marrom - rosado, em luz refletida, devido ao Ti (Ramdohr, 1953). Os primeiros sinais de oxidação são observados nas manchas cinza-azuladas que ocorrem na periferia dos cristais e que correspondem à passagem Ti-magnetita →Ti maghemita. A Ti magnetita apresenta também exsoluções de ilmenita.

As análises químicas destes óxidos, tabela 32, mostram teores elevados de MnO. O TiO₂ em torno de 26% caracteriza as Ti-magnetitas/Ti-maghemitas. O Ti se mantém constante durante a oxidação. Concentrações de Al₂O₃ de até 2% e a correlação negativa entre Al₂O₃ e Fe₂O₃ sugerem a entrada do Al na estrutura em substituição ao Fe como foi demonstrado por Fechter & Schwertman (1984), para as maghemitas. Os teores de SiO₂ aparecem anormalmente elevados em algumas análises.

Os cristais estão quase sempre muito fraturados, com a forma preservada, mas com o volume sensivelmente alterado em função das fraturas.

Tabela 32 Análises químicas pontuais de Ti-magnetitas em diferentes graus de oxidação em rocha alterada (saprólito) do perfil 2. O Fe é apresentado como Fe³⁺.

Análise	82	24	25	83	23
SiO ₂	3,91	0,96	0,77	1,22	0,10
Al ₂ O ₃	2,09	2,02	1,83	1,67	1,33
FeO	tr	tr	tr	tr	tr
Fe ₂ O ₃	56,51	62,2	63,76	66,99	66,33
MgO	0,06	0,08	0,27	0,07	0,5
TiO ₂	0,53	0,65	0,62	0,16	0,36
MnO	27,92	27,16	26,07	23,4	27,29
CaO	0,44	0,14	0,45	0,41	0,01
Na ₂ O	0,1	0,06	0,06	0,05	0,02
K ₂ O	0,15	0,06	tr	0,08	tr
Total	86,1	87,16	87,51	87,41	89,37

3.3.1.4. POROSIDADE PRIMÁRIA -

3.3.1.4.1. Sítios Intersticiais

Estes sítios apresentam-se colmatados por uma assembléia de minerais hidrotermais: camadas mistas, cristobalita, zeolitas e feldspatos potássicos.

Os K-feldspatos são cinza claros, em luz natural transmitida (tabela 33, anal.77), e apresentam micropontuações de opacos amarelos (pirita ou calcopirita). Em alguns sítios, estes feldspatos apresentam nuvens marrons (tabela 33, anal. 19, 20, 78, 79). A composição destes materiais aproxima-se dos feldspatos potássicos (sanidinas). As nuvens marrons estão sempre associadas a teores de FeO entre 1,4 e 2,4 %.

Tabela 33 Análises químicas pontuais de K- feldspatos intersticiais da matriz da rocha alterada (saprólito).

4G	02/94		05/94		
	19	20	77	78	79
SiO ₂	74,2	74,94	70,56	74,96	74,66
Al ₂ O ₃	13,01	12,62	13,47	12,78	12,30
FeO	1,81	2,03	0,92	1,41	2,41
Fe ₂ O ₃	tr	tr	tr	tr	tr
MgO	0,02	0,04	tr	0,01	0,03
TiO ₂	0,04	0,05	0,74	0,83	0,98
MnO	0,85	0,86	0,04	0,04	0,11
CaO	0,95	0,8	0,36	0,75	0,82
Na ₂ O	5,16	4,75	2,40	4,59	4,73
K ₂ O	2,58	2,94	2,80	2,43	3,15
Total	98,6	99,02	91,29	97,8	99,19

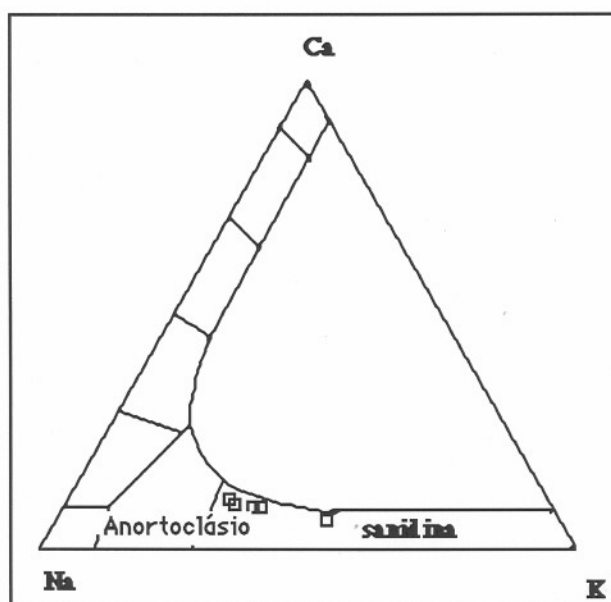


Figura 42. Representação dos K-feldspatos intersticiais da matriz no triângulo de composição CaO, Na₂O, K₂O.

Os **argilominerais** que ocupam principalmente sítios intersticiais (porosidade primária), interpretados como camadas mistas desordenadas glauconita / esmectita, apresentam cores verdes em luz natural, e são frequentemente zonados com uma borda periférica em tonalidade diferente .

Em luz polarizada, as bordas apresentam birrefringência com cores de interferência de 0,018 em média e extinção ondulante. Os núcleos têm cores diferentes dos bordos (branco, verde-claro, marrom) com birrefringência muito baixa (0,004), quase isotropos. Na superfície destes minerais verdes que preenchem os vazios primários da rocha, aparecem cristalizações fibrorradiadas verdes (foto 29).

Análises químicas pontuais da tabela 34 mostram a composição desses argilominerais em sítio intersticial. Nestas análises, obtidas da periferia ao núcleo, verifica-se um aumento considerável de SiO₂, diminuição de Fe₂O₃ correspondendo `a transição argilominerais - fases ricas em sílica.

Para representar a composição dos argilominerais camadas mistas verdes da porosidade primária, foi escolhida a representação básica da composição dos minerais de argila através das coordenadas MR₃, 2R₃, 3R₂ (Velde, 1985) (fig.43). A distribuição do ferro nestes argilominerais, é Fe²⁺ = 15% e Fe³⁺ = 85 % obtida a partir da espectroscopia Mössbauer .

Tabela 34. Análises químicas pontuais de argilominerais de sítios intersticiais do saprólito. As proporções de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram obtidas por espectroscopia Mossbauer.

02/94	mvnu	mvint	mvext	mvext	mvext	mvext	mvext	mvext	mvint	mvext	mvnu	mvnu
Anal.	15	8	9	10	12	14	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	83,58	54,62	51,84	50,34	55,25	48,5	42,43	40,09	50,84	53,49	80,29	82,38
Al ₂ O ₃	5,26	10,26	7,04	6,97	7,31	6,67	5,74	5,15	7,09	11,15	5,14	5,02
FeO	0,13	3,00	2,60	2,48	3,23	2,30	4,22	4,59	2,78	3,02	0,14	0,18
Fe ₂ O ₃	0,80	15,32	13,29	12,66	16,49	11,73	26,58	23,41	17,6	18,98	0,91	1,17
MgO	0,23	2,42	2,74	2,74	3,57	2,23	2,30	2,33	2,93	2,43	0,18	0,22
TiO ₂	0,04	tr	tr	0,06	tr	0,08	0,09	0,13	tr	0,11	tr	0,06
MnO	tr	0,18	0,22	0,16	0,26	0,14	0,9	0,90	0,27	0,21	0,01	0,04
CaO	1,82	1,01	1,65	1,23	1,07	1,7	0,86	0,88	1,33	0,95	1,85	1,93
Na ₂ O	0,18	0,04	0,07	tr	0,06	0,03	0,57	0,06	0,01	0,04	0,15	0,23
K ₂ O	0,45	3,38	2,24	2,87	4,38	1,87	3,34	2,90	2,86	3,74	0,43	0,44
Total	92,49	90,24	81,68	79,51	91,62	75,24	87,03	80,43	85,71	94,12	89,10	91,68

Na tabela 34, verifica-se que as análises correspondentes a material verde do núcleo do sítio intersticial (mvnu) (15, 6, e 7), apresentam excesso de Si correspondendo às misturas de argilominerais e cristobalita ou zeolitas que ocorrem comumente no núcleo destas porosidades primárias. As abreviações da tabela são as seguintes: mvnu, material verde do núcleo do sítio intersticial; mvint, material verde da borda interna do sítio intersticial; mvext, material verde da borda externa do sítio intersticial.

Pela composição química, estes materiais situam-se em dois polos bem definidos: camadas mistas (periferia da porosidade primária) e produtos ricos em Si, zeolitas e cristobalita, (no núcleo destes sítios).

Tabela 35 Distribuição estequiométrica dos elementos de argilominerais de sítios intersticiais do saprólito, perfil 2, calculada numa base de 11 oxigênios.

	Si	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K
15	5,1	0,38	0,01	0,04	0,02	0	0	0,12	0,02	0,04
16	3,94	0,66	0,16	0,93	0,32	0	0,02	0,12	0,01	0,22
17	3,86	0,65	0,18	1,01	0,32	0	0,07	0,1	0,01	0,21
8	3,9	0,86	0,18	0,82	0,26	0	0,01	0,08	0,01	0,31
9	4,05	0,65	0,17	0,78	0,32	0	0,01	0,14	0,01	0,22
10	4,05	0,66	0,17	0,77	0,33	0	0,01	0,11	0	0,29
12	3,94	0,61	0,19	0,88	0,38	0	0,02	0,08	0,01	0,4
14	4,09	0,66	0,16	0,74	0,28	0	0,01	0,15	0,01	0,2
2	3,42	0,55	0,28	1,61	0,28	0,01	0,06	0,07	0,09	0,34
3	3,48	0,53	0,33	1,53	0,3	0,01	0,07	0,08	0,01	0,32
4	3,88	0,64	0,18	1,01	0,33	0	0,02	0,11	0	0,28
5	3,72	0,91	0,18	0,99	0,25	0,01	0,01	0,07	0,01	0,33
6	5,09	0,38	0,01	0,04	0,02	0	0	0,13	0,02	0,03
7	5,09	0,37	0,01	0,05	0,02	0	0	0,13	0,03	0,03

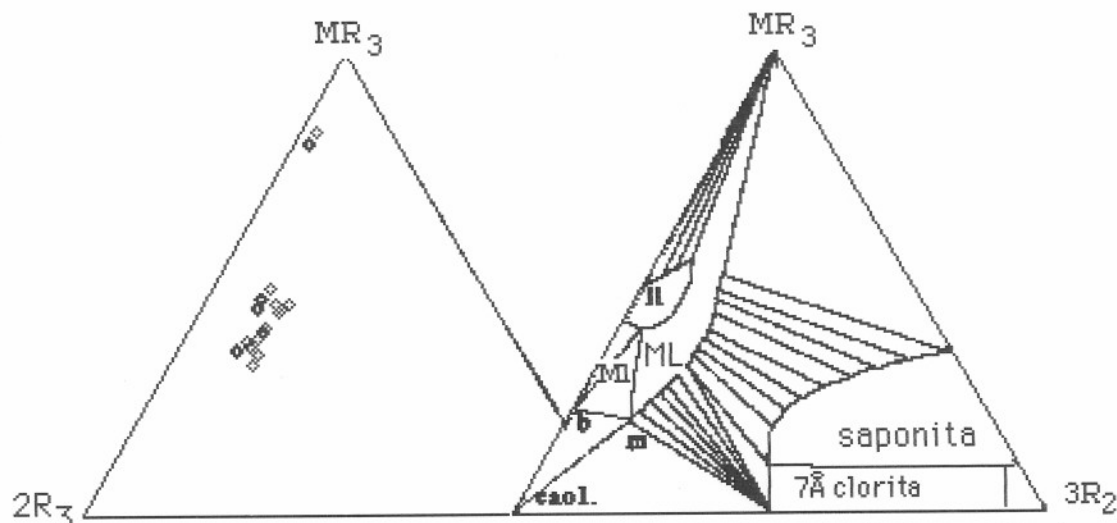


Figura 43. Posição dos minerais camadas mistas de sítios intersticiais do saprólito do perfil 2 no triângulo MR_3 , $2R_3$, $3R_2$ (Velde, 1985).

A tabela 36 mostra as proporções iônicas destas camadas mistas analisadas em outros sítios e caracteriza a existência de cargas tetraédricas e octaédricas.

A fórmula estrutural calculada a partir das análises químicas pontuais mostra: o ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) como principal ocupante do octaedro (característica das nontronitas e glauconitas); o potássio como principal cátion interfoliar (característica das celadonitas e glauconitas); e apresenta substituições no tetraedro e octaedro.

$(Si_{3.86} Al_{0.14})O_{10} (Al_{0.51} Fe^{2+0.18} Fe^{3+1.01} Mg_{0.32} Mn_{0.07}) OH_2 (K_{0.21} Na_{0.01} Ca_{0.10})$.

Tabela 36 Proporções iônicas dos argilominerais camadas mistas da porosidade estrutural do saprólito do perfil 2 expressa numa base $O_{10} (OH)_2$.

	Si	Al (IV)	Al VI	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σ oct.	Ca	Na	K	M ⁺
16	3,94	0,06	0,6	0,16	0,93	0,32	0	0,02	2,03	0,12	0,01	0,22	0,34
17	3,86	0,14	0,51	0,18	1,01	0,32	0	0,07	2,09	0,1	0,01	0,21	0,33
8	3,9	0,1	0,76	0,18	0,82	0,26	0	0,01	2,03	0,08	0,01	0,31	0,39
12	3,94	0,06	0,55	0,19	0,88	0,38	0	0,02	2,02	0,08	0,01	0,4	0,49
3	3,48	0,52	0	0,33	1,53	0,3	0,01	0,07	2,24	0,08	0,01	0,32	0,41
4	3,88	0,12	0,51	0,18	1,01	0,33	0	0,02	2,04	0,11	0	0,28	0,39
64	3,42	0,58	0,08	0,28	1,58	0,21	0	0,02	2,17	0,04	0,01	0,48	0,53
65	3,78	0,22	0,42	0,21	1,17	0,18	0	0,01	1,99	0,04	0,01	0,56	0,61
66	3,74	0,26	0,37	0,21	1,21	0,2	0	0,01	2	0,04	0,01	0,56	0,62
67	3,80	0,2	0,39	0,2	1,16	0,22	0,01	0	1,98	0,04	0,01	0,58	0,63
68	3,72	0,28	0,47	0,2	1,12	0,23	0	0,01	2,03	0,05	0,01	0,53	0,58
73	3,86	0,14	0,49	0,18	1,01	0,35	0,01	0	2,05	0,09	0	0,34	0,43
77	3,98	0,02	0,57	0,17	0,94	0,31	0,01	0,01	2,01	0,11	0	0,25	0,36
62	3,75	0,25	0,45	0,2	1,15	0,21	0	0	2,01	0,04	0,01	0,54	0,59

Pode-se ainda verificar que a ocupação octaédrica varia de 1,98 a 2,24 caracterizando filossilicatos dioctaédricos.

Experimentos de seletividade catiônica, (Velde, 1985) mostram que existe uma tendência de a montmorilonita atrair mais K que as beidelitas, o que permite sugerir montmorilonita como fase expansiva e soluções percolantes ricas em K.

Hower & Mowart (1966) e Huff & Turkmenoglu (1981) demonstraram que o K das camadas mistas dioctaédricas é função da fase não expansiva presente e da carga total da estrutura. Os valores de substituição no tetraedro (0,06 a 0,58), para estas camadas mistas induzem a interpretação que é a glauconita a fase não expansiva constituinte destas camadas mistas, pois esta apresenta substituição no tetraedro e a celadonita, não.

Associados a estas camadas mistas de sítios intersticiais aparecem agregados de hábito fibrorradiado, verdes bastante distintos, de diâmetro médio 60 μm (foto 29). As análises químicas pontuais destes minerais, tabela 37, revelaram algumas diferenças composicionais das camadas mistas intersticiais que se evidenciam quando apresentadas no diagrama triangular MR_3 , 2R_3 , 3R_2 . Algumas análises apresentam posições quimiográficas entre camadas mistas dioctaédricas e as smectitas trioctaédricas, caracterizando as camadas mistas onde o componente expansivo é uma esmectita trioctaédrica.

O terceiro tipo de camadas mistas encontradas neste saprólito são os argilominerais que revestem as cavidades amigdalares (foto 30).

Tabela 37 Fórmulas estruturais dos argilominerais fibrorradiados do saprólito, perfil 2. Cálculo das proporções iônicas numa base de 11 oxigênios.

Anal.	Si	Al IV	Al VI	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σ_{oct}	Ca	Na	K	M ⁺
61	3,79	0,21	0,34	0,21	1,19	0,25	0	0	2	0,05	0,01	0,58	0,63
62	3,75	0,25	0,45	0,2	1,15	0,21	0	0	2,01	0,04	0,01	0,54	0,59
59	3,8	0,2	0,37	0,21	1,17	0,25	0	0	2	0,04	0	0,57	0,62
60	3,76	0,24	0,35	0,21	1,2	0,25	0	0	2,02	0,05	0,01	0,56	0,61
74	3,8	0,2	0,34	0,17	0,96	0,69	0	0,01	2,16	0,05	0,01	0,47	0,52
75	3,93	0,07	0,37	0,11	0,61	1,18	0	0	2,27	0,12	0,01	0,3	0,43
76	3,87	0,13	0,39	0,13	0,71	1,05	0	0	2,27	0,07	0	0,34	0,41
78	3,79	0,21	0,36	0,2	1,12	0,37	0	0,01	2,06	0,06	0	0,49	0,56
79	3,86	0,14	0,35	0,17	0,94	0,63	0,01	0,01	2,1	0,03	0,01	0,56	0,6
80	3,89	0,11	0,43	0,14	0,82	0,73	0	0	2,13	0,07	0,03	0,44	0,54
87	3,89	0,11	0,47	0,18	1,03	0,34	0	0,01	2,04	0,09	0	0,33	0,43
90	3,79	0,21	0,39	0,19	1,1	0,37	0	0	2,06	0,07	0	0,46	0,54

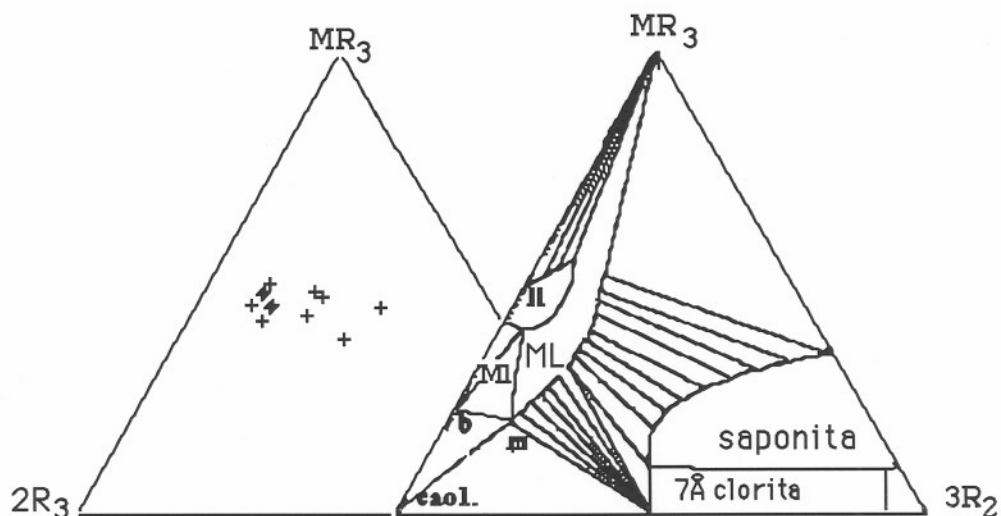


Figura 44 Representação da composição química das camadas mistas de hábito fibrorradiado no triângulo MR_3 , $2R_3$, $3R_2$

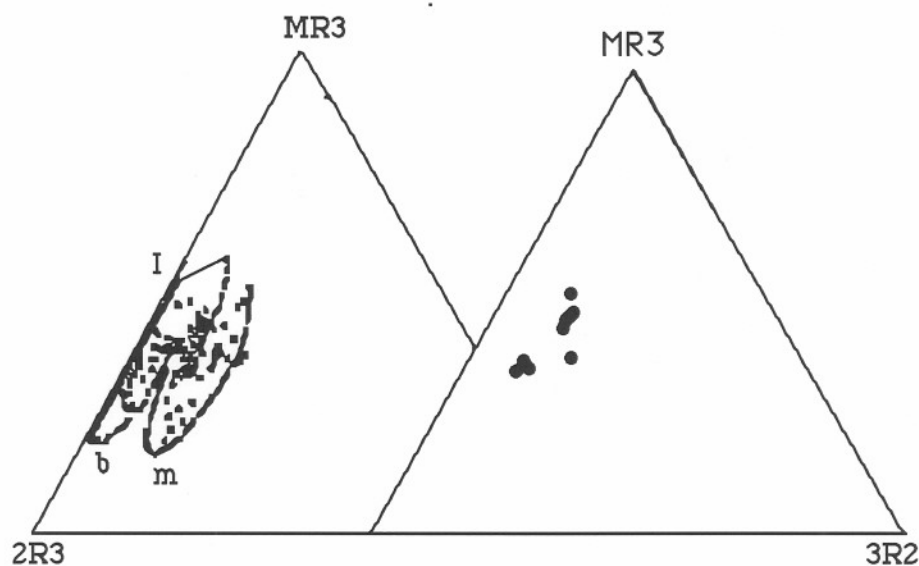


Figura 45. À direita, representação da composição química dos argilominerais das cavidades amigdalares; à esquerda, representação da composição química das camadas mistas expansivas naturais Velde (1985).

3.3.1.4.2. Cavidades amigdalares

A composição dos argilominerais verdes das cavidades amigdalares, assim como os argilominerais intersticiais corresponde à composição química das camadas mistas expansivas naturais apresentadas por Velde (1985) através das coordenadas MR_3 - $2R_3$ - $3R_2$.

Este tipo de argilominerais da porosidade primária da rocha (cavidades amigdalares) apresenta uma ocupação octaédrica menor que as camadas mistas intersticiais, mais K interfoliar, sendo ainda o Fe o principal constituinte do octaedro, tabela 38.

Para Velde (1985), os minerais camadas mistas mostram uma grande distribuição composicional devido às soluções sólidas existentes entre os polos esmectíticos (montmorilonita, beidelita) e os polos micáceos (ilita e celadonita)

Os três grupos de camadas mistas identificados apresentam o K como principal cátion interfoliar, apresentam substituição tetraédrica alta sendo que as camadas mistas das amígdalas e as fibrorradiadas são mais potássicas que as camadas mistas dos sítios intersticiais.

Tabela 38 Fórmula Estrutural dos minerais camadas mistas dos sítios amigdalares calculada numa base de 11 oxigênios.

Anal. Nº	Si	Al IV	Al VI	Fe ⁺²	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σ oct.	Ca	Na	K	M ⁺
27	3,84	0,16	0,5	0,18	0,99	0,36	0	0,01	2,04	0,09	0	0,42	0,51
28	3,82	0,18	0,46	0,18	0,99	0,4	0	0,01	2,04	0,08	0,01	0,47	0,56
29	3,84	0,16	0,5	0,17	0,97	0,37	0,01	0,02	2,04	0,08	0,01	0,45	0,54
30	3,8	0,2	0,46	0,18	1,03	0,36	0	0,02	2,05	0,08	0,01	0,44	0,52
31	3,88	0,12	0,86	0,14	0,8	0,2	0	0,01	2,01	0,07	0,01	0,28	0,36
33	3,85	0,15	0,5	0,17	0,98	0,36	0	0,02	2,03	0,09	0,01	0,4	0,51
34	3,82	0,18	0,79	0,15	0,85	0,24	0	0,01	2,04	0,09	0,01	0,29	0,39
48	3,88	0,12	0,73	0,15	0,87	0,28	0	0,01	2,04	0,07	0,01	0,3	0,37
49	3,79	0,21	0,46	0,17	0,95	0,55	0	0,02	2,15	0,07	0,01	0,35	0,43
57	3,84	0,16	0,36	0,2	1,14	0,27	0	0	1,97	0,04	0,01	0,6	0,65

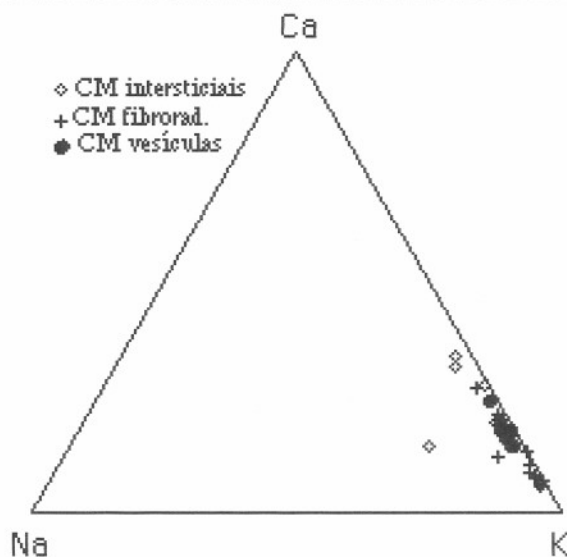


Figura 46 Distribuição dos cátions interfoliares nas camadas mistas do saprólito do perfil 2.

Enquanto os minerais intersticiais e amigdalares apresentam mais Fe que Mg, os agregados fibrorradiados são nitidamente mais magnesianos aproximando-se da ocupação octaédrica das saponitas (fig.47).

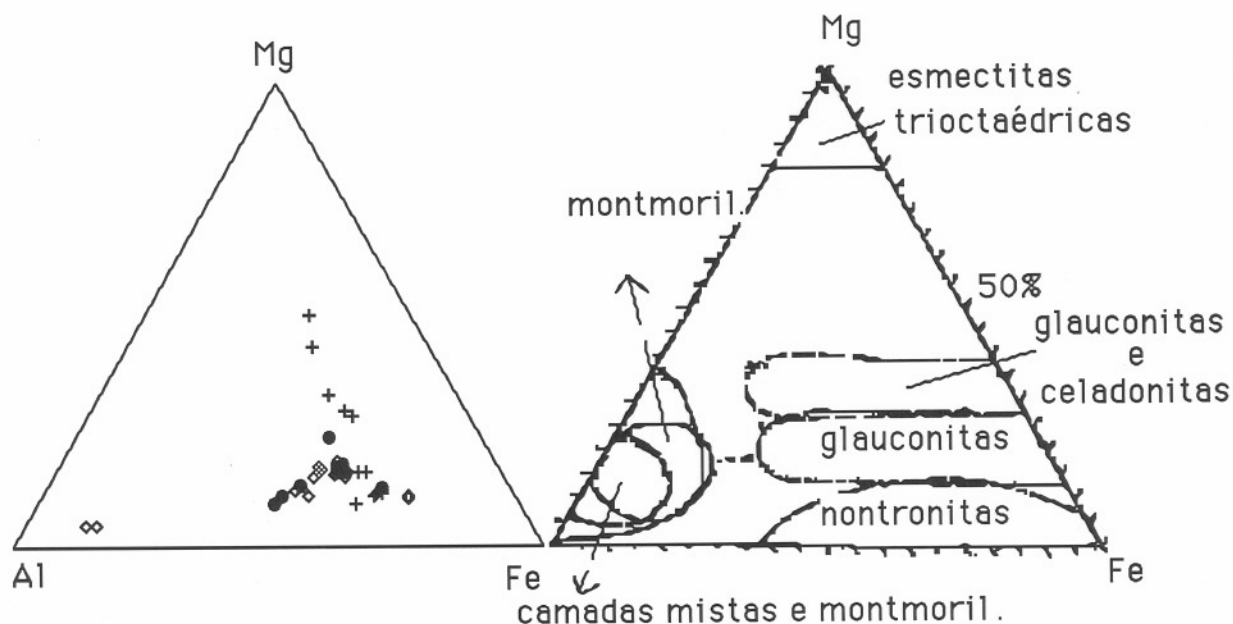


Figura 47 À esquerda representação da composição química octaédrica dos minerais camadas mistas do saprolito do perfil 2. À direita diagrama ternário baseado na composição da camada octaédrica dos minerais dioctaédricos 2:1 e saponita, de Weaver and Pollard, 1973, modificado.

Segundo Velde (1985), a expansividade das camadas mistas diminui com o aumento da solução sólida, isto é, quanto mais a composição destes minerais se aproxima da composição de uma rectorita, (30 - 40% camadas expansivas e 70 a 60 % illita). Este é o ponto de intersecção entre as séries substitucionais teóricas beidelita - celadonita e muscovita - montmorilonita. Como os diagramas de fases mostram uma grande diversidade composicional (fig. 43, 44 e 45), a percentagem de cada tipo de camada não pode ser estabelecida.

Na observação do intemperismo de granitos, Velde (1985) sugere que a cristalização de esmectitas e ilitas ocorram, mas não de camadas mistas. Portanto, a baixas temperaturas não devem ocorrer camadas mistas. Estas observações não concordam com estudos experimentais que sugerem altas temperaturas para estabilidade de esmectitas dioctaédricas. No caso deste perfil (2), verifica-se através da microscopia óptica que as fases mais magnesianas fibrorradiadas (com tendência trioctaédrica) são as menos abundantes, portanto, menos estáveis que as outras camadas mistas de sítios intersticiais. Esta observação também é coerente com a transição das estruturas trioctaédricas para dioctaédricas nas fases iniciais do intemperismo. Contudo, a origem destas paragêneses de argilominerais, está certamente ligada à alteração hidrotermal resultante de interações água-rocha na porosidade primária a temperaturas acima de 60°C (Velde, 1985), percoladas por soluções ricas em K.

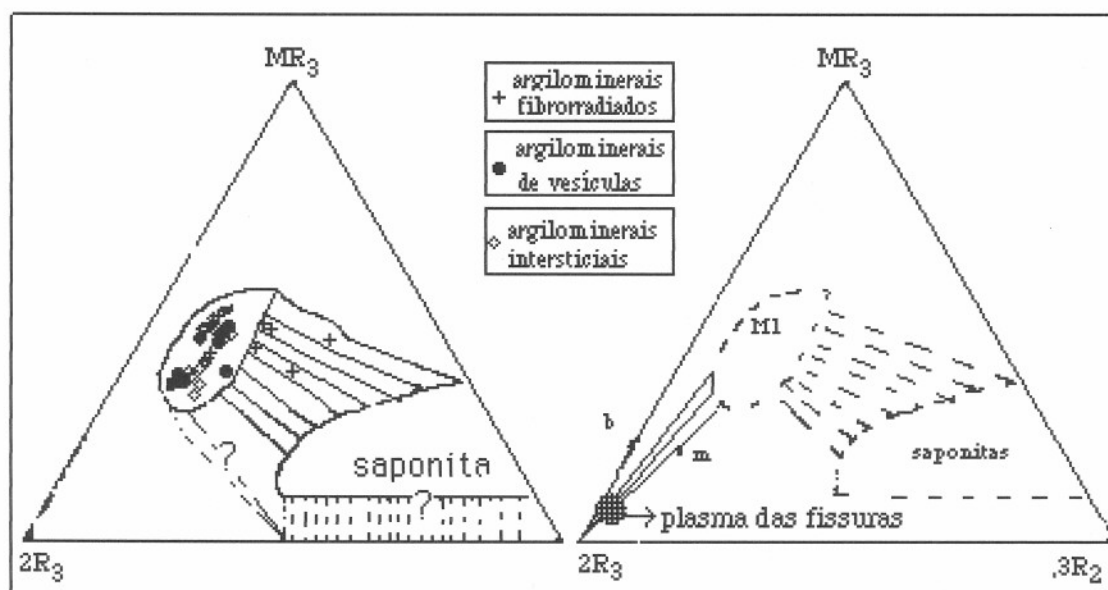


Figura 48. Diagrama de fases para os argilominerais do saprólito do perfil 2; m, montmorilonita; b, beidelite; MI, camadas mistas; à esquerda diagrama de fases hidrotermais, à direita diagrama de fases intempéricas do sistema fissural.

A interpretação de difratogramas produzidos por argilas camadas mistas é mais complexa e, em geral, estes minerais produzem difrações máximas em posições intermediárias entre os polos dos seus constituintes. As análises de DRX não apresentaram boas definições devido à fraca coerência entre os planos e aos pequenos cristais.

A fração argila separada desta amostra foi dispersa com ultrassom e a suspensão resultante foi depositada em camadas sucessivas após a secagem da camada anterior a fim de se obter uma concentração razoável do material.

Os difratogramas da amostra orientada seca ao ar e da amostra orientada tratada com etilenoglicol (fig. 49), mostraram que estes argilominerais têm caráter expansivo como as esmectitas.

No difratograma da amostra orientada, observa-se uma banda larga centrada em $14,57\text{\AA}$ que se desloca a uma posição centrada em $17,35\text{\AA}$ no tratamento com etilenoglicol. Este resultado permite afirmar que o principal componente deste mineral é esmectita. A reflexão a 10\AA (banda de intensidade muito baixa obtida a um tempo de contagem de 10s e passo de $0,026^\circ 2\theta$, figura 54) desapareceu após aquecimento a 120° por duas horas, caracterizando o comportamento de uma halloysita 10\AA e não de uma glauconita.

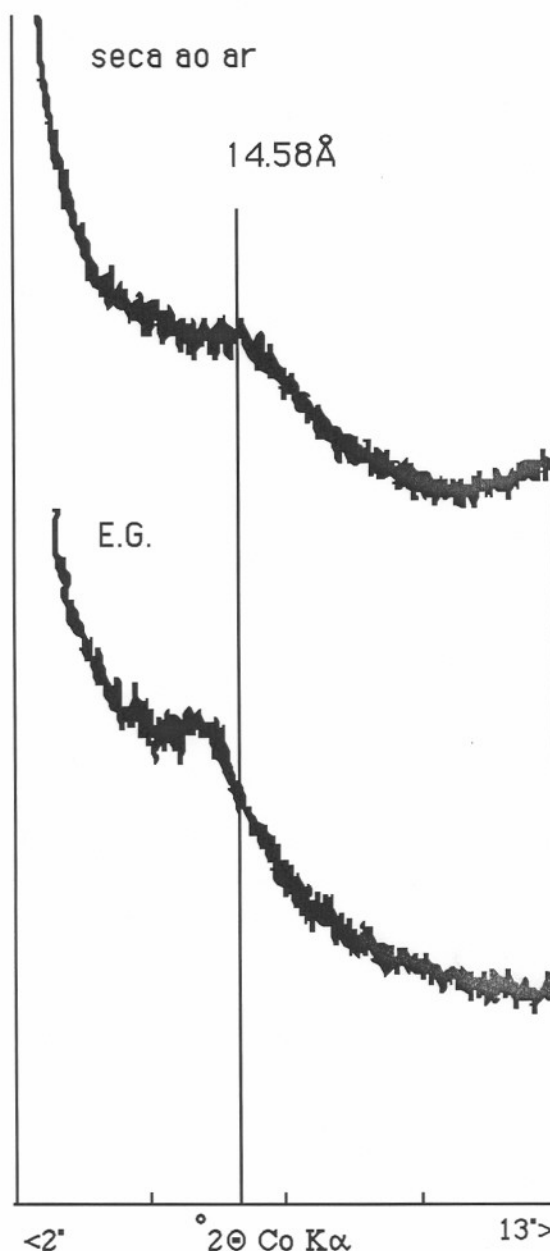


Figura 49. Difração de raios x da amostra orientada 4G seca ao ar e tratada com etilenoglicol.

Outra aproximação possível na caracterização destes argilominerais é a discussão de sua estrutura e relações com a composição química. A determinação dos parâmetros de malha, especialmente o parâmetro b , tem grande importância na caracterização química dos argilominerais (Desprairies, 1983; Brindley & Brown 1980; Velde, 1992).

Na determinação do parâmetro b , pesquisou-se a região entre 71° e $76^\circ 2\theta$ a fim de localizar a reflexão 060. A amostra não orientada foi analisada com um passo de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de contagem 20s. A análise mostrou uma banda larga, resultante de desordem estrutural (Desprairies, 1983), com intensidades muito baixas. Dois máximos de intensidade foram identificados, o primeiro a $1,519 \text{ \AA}$ e outro a $1,496 \text{ \AA}$ (fig.50). Embora a decomposição de bandas com o programa DECOPM (Lanson, 1988) tenha sido efetuada (determinou um pico centrado em $1,51 \text{ \AA}$, e outro centrado em $1,50 \text{ \AA}$), preferiu-se considerar

o valor médio dos dois máximos identificados, que propiciam uma interpretação mais coerente com os dados das análises químicas.

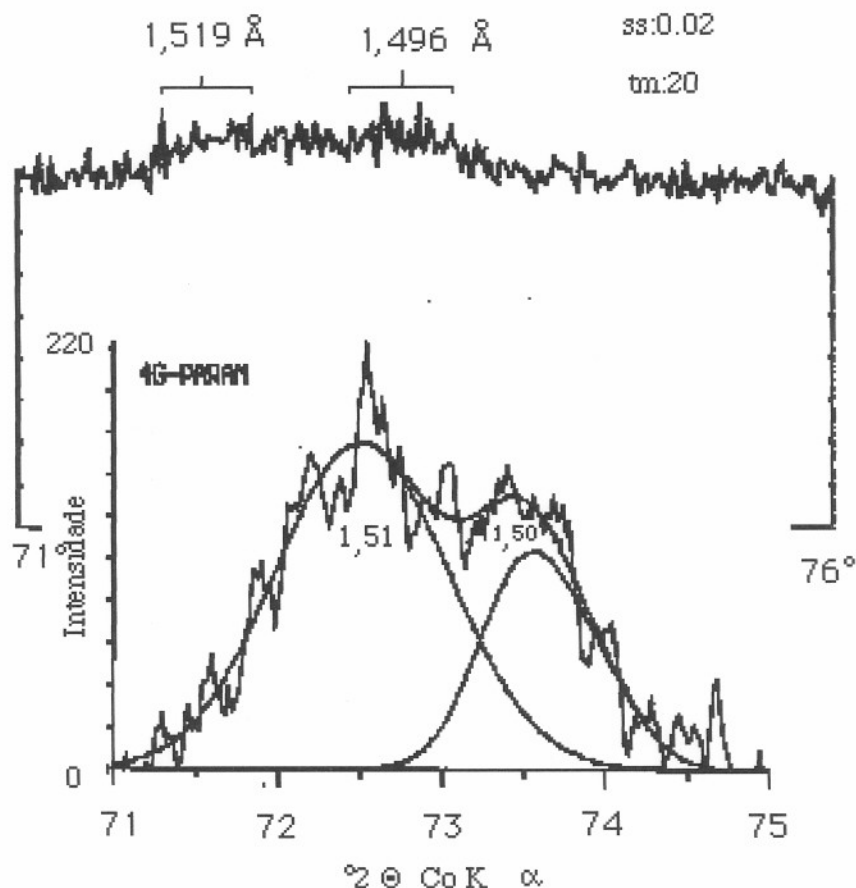


Figura 50. Difratograma de raios X entre 71° e $76^\circ 2\theta$ da amostra 4G

Desprairies (1983), considera que o valor $d(060)$ a $1,51\text{Å}$, é a fronteira entre as estruturas di e trioctaédricas. Por outro lado, Velde (1992), argumenta que as substituições de Al^{3+} (raio iônico de $0,50\text{Å}$) por Fe^{2+} (raio iônico de $0,80\text{Å}$) e Mg^{+2} (raio iônico de $0,72\text{Å}$) resultam num aumento do parâmetro b para estruturas dioctaédricas como as glauconitas que têm uma variação do parâmetro b entre $9,072\text{Å}$ e $9,102\text{Å}$. Como as camadas mistas mais abundantes (sítios intersticiais e de revestimento de amígdalas), identificadas no estudo químico apresentam o ferro como principal constituinte do octaedro, (fig 35), pode-se interpretar o resultado deste difratograma como a predominância de dois tipos de argilominerais, dioctaédricos: Camadas mistas ricas em Fe ($d(060) = 1,519\text{Å}$) e halloysitas ($d(060) = 1,496\text{Å}$).

As halloysitas identificadas nos poros fissurais do saprólito, que aparecem nos difratogramas da amostra seca ao ar através da reflexão a $7,40\text{Å}$ (fig.54) correspondem à parte dos edifícios dioctaédricos e as argilas camadas mistas das porosidades primárias, correspondem às outras estruturas dioctaédricas de reflexões $060 \approx 1,519\text{Å}$.

Considerando que os argilominerais verdes têm um parâmetro $b = d(060) \times 6$, chega-se ao valor de $b = 9,116\text{Å}$. Desprairies (1983), propõe que, quando se tem bandas (06,33), os diversos picos correspondem à presença de minerais “heterogêneos”, misturas,

(06,33), os diversos picos correspondem à presença de minerais “heterogêneos”, misturas, e calcula o parâmetro b destes minerais através da fórmula $b (\text{Å}) = 8,959 + 0,086 S + 0,03 \text{ Å}$, onde $S = \sum \text{Fe} + \text{Mg}$. Utilizando-se esta fórmula para os argilominerais camadas mistas, chega-se a valores muito próximos do valor calculado pela DRX, o que mostra a estreita relação entre composição química e parâmetro b para estes minerais (fig. 51).

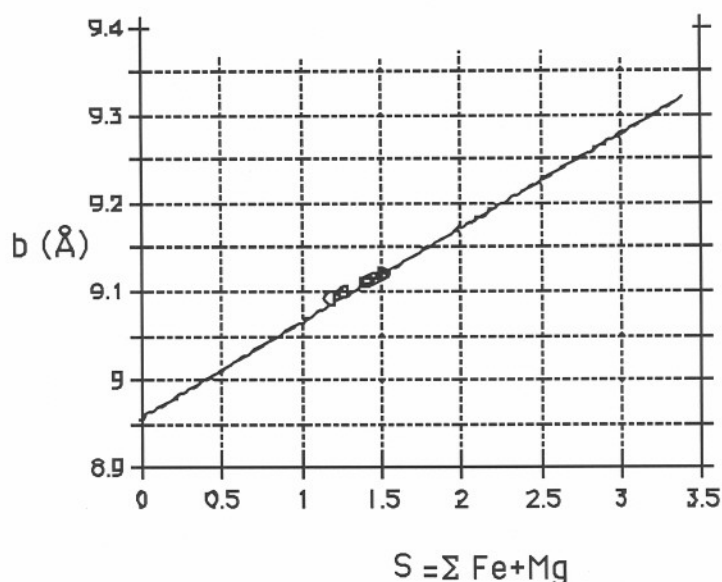


Figura 51. Relação entre os teores de Fe e Mg das camadas mistas intersticiais do Saprólito do perfil 2 e o parâmetro b (Desprairies, 1983).

Finalmente, os **materiais silicosos** foram inicialmente identificados no núcleo dos sítios intersticiais e das amígdalas.

Estes materiais silicosos têm teores de 80,29 a 99,18% de SiO_2 e se enriquecem centrifugamente em Al e alcalis. A observação microscópica das lâminas delgadas evidenciou uma distribuição concêntrica dos materiais silicosos. Na periferia, têm-se cristais fibrosos radiados de cores de interferência muito baixa e extinção contínua. No centro ou núcleo, os cristais têm textura em mosaico e cores de interferência mais altas (foto 30).

Os difratogramas de raios x efetuados a partir da amostra não orientada a um passo de $0,026^\circ 2\Theta$ e tempo de contagem de 10 s caracterizam a cristobalita (low), com reflexão intensa a $4,04 \text{ Å}$, como a única fase de sílica cristalina presente na amostra (fig. 52).

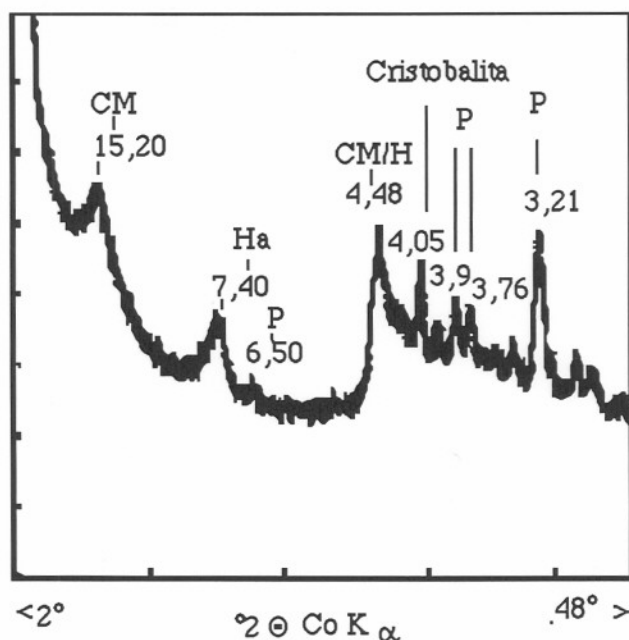


Figura 52. Difratoograma de raios x de amostra do saprólito, preparação não orientada. CM, camadas mistas; Ha, halloysita; P, plagioclásio. O forte fundo contínuo, na região dos pequenos ângulos, se deve ao pequeno tamanho dos cristais.

A cristobalita tem uma estrutura muito aberta se comparada com o quartzo e podem ocorrer substituições do Si^{4+} pelo Al^{3+} , balanceadas pela introdução de íons alcalinos e alcalino terrosos (Deer *et al.*, 1963).

As impurezas parecem ter uma influencia estabilizadora, permitindo a cristobalita existir como fase metaestável quase que indefinidamente abaixo de sua temperatura de equilíbrio (Drees *et al.*, 1989).

Na tabela 39, estão colocadas a composição química de minerais de sílica da literatura. Assim como a tridimita, a cristobalita é um mineral típico de rochas vulcânicas, frequentemente produto de cristalização tardia podendo estar associada ao anortoclásio e calcita (Deer *et al.*, 1967).

As análises químicas pontuais dos materiais silicosos da tabela 40 estão locadas na foto 30.

Tabela 39 Composição Química do quartzo, Tridimita e opala de Drees *et al.*, (1989), modificada, e dados de Deer *et al.* (1967).

Drees et al., 1989				DHZ, 1967		
	quartzo	tridimita	opala	tridimita	tridimita	crystalita
SiO ₂	99	88.6-99	85,8-96,5	95.10	95.10	98.40
Al ₂ O ₃	0.009-0.06	0.5-2.7	T- 3.22	2.40	2.70	0.35
Fe ₂ O ₃	0.01-0.70	T-1.9	0.08-1.85	0.36	0.25	-
MgO	0.0008-0.016	T - 1.24	T-1.48	0.30	0.03	-
MnO	-	-	-	0.003	0.0005	-
TiO ₂	0.07	0.02-0.86	-	0.26	0.28	-
CaO	0.0007-0.014	0.2-0.40	0.09-0.96	0.40	0.20	0.85
Na ₂ O	0.004	0.24-0.80	0.18	0.80	0.67	-
K ₂ O	-	0.08-0.75	0.75	0.37	0.75	-

Observa-se que as análises 35,36,37,40,46 e 47 da tabela 40 apresentam teores muito altos de Al₂O₃ se comparadas com as análises de cristobalita da literatura (tabela 39). Mesmo os exemplos com maior substituição de Al, não apresentam valores tão altos.

Tabela 40 Análises químicas dos materiais silicosos da porosidade primária do saprólito.

Nº	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
SiO ₂	79,96	79,14	75,18	97,44	97,65	80,84	97,11	99,09	99,18	0,38	90,91	71,19	72,24
Al ₂ O ₃	7,19	7,31	9,07	0,07	0,16	6,37	0,04	0,03	0,01	0,03	2,41	9,91	10,14
FeO	0,09	0,12	0,26	tr	tr	0,21	tr	tr	0,14	0,22	0,07	0,15	0,27
Fe ₂ O ₃	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
MgO	0,04	0,05	0,11	tr	tr	0,04	0,03	tr	0,02	0,03	tr	0,06	0,09
TiO ₂	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,09	0,06	0,01	tr	0,08
MnO	tr	tr	0,02	0,01	tr	tr	0,01	tr	0,05	0,1	0,04	tr	0,03
CaO	2,04	2,22	2,79	0,06	0,03	2,03	0,06	0,08	0,08	0,05	0,73	2,80	3,11
Na ₂ O	0,67	0,74	0,93	0,01	0,06	0,59	0,01	0,02	tr	0,01	0,28	1,17	0,84
K ₂ O	0,83	0,81	1,28	tr	0,06	0,87	0,05	tr	tr	0,03	0,28	1,53	1,16
Total	90,81	90,38	89,63	97,59	97,97	90,94	97,29	99,22	99,56	0,91	94,73	86,81	87,96

As análises locadas em gráficos triangulares Cax₂, Al, Si, fig. 53 mostram a tendência ao afastamento do polo Si, segundo uma reta que divide este polo ao meio. Esta é a posição quimiográfica da série de zeolitas cálcicas apresentadas por Velde (1985).

A posição quimiográfica destes pontos sugerem misturas de cristobalita e zeolitas cálcicas.

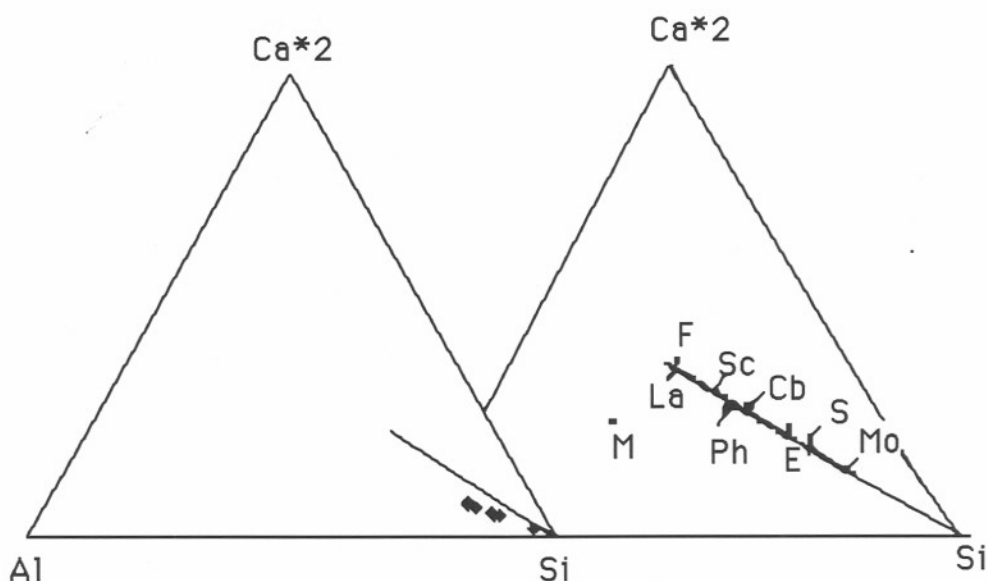


Figura 53. À esquerda posição quimiográfica dos materiais silicosos de vesículas; à direita, posição quimiográfica das zeolitas cálcicas de Velde (1985). Mo= mordenita, S= stilbita, Cb= chabasita, Ph = philipsita, Sc = scolecita, La = laumontita, F= feldspato, M= mica.

Sabe-se que temperatura, atividade da sílica e de alcalis nas soluções são fatores importantes que controlam a formação de zeolitas encontradas na natureza. Aparentemente, o aumento da temperatura decresce o teor de SiO_2 das zeolitas. Muitos estudos de síntese mineral examinaram as reações do vidro vulcânico sob condições hidrotermais. Holler and Wirsching (1978) e Hawkins (1978) sintetizaram clinoptilolita, philipsita e mordenita a partir de vidro vulcânico inalterado entre 130° e 150° C, em soluções de composição entre 2M de K_2CO_3 e 2M de Na_2CO_3 . Nestas condições, altas atividades de Si favoreceram a formação de clinoptilolita e mordenita, sendo que a formação de mordenita é favorecida também pelas razões mais altas de Na/K.

3.3.1.5. POROSIDADE SECUNDÁRIA

Para Velde (1985), a porosidade de fraturas em rochas alteradas deve ser considerada separadamente do resto, pois representa uma circulação rápida de águas não saturadas. As argilas que cobrem a parede destes poros foram chamadas de cutãs por Brewer (1964). Os minerais destes poros indicam avançado estado de intemperismo porque derivam de horizontes superiores, em zonas de grande fluxo de água.

O saprólito é recortado por fissuras preenchidas por plasmas silico-aluminosos. Estas fissuras são finas e somente visíveis em escala microscópica (foto 31).

A composição química destes plasmas (tabela 41) apresenta teores mais elevados em SiO_2 e Fe_2O_3 que o esperado para argilominerais do tipo 1:1. Na utilização do triângulo $\text{MR}_3-3\text{R}_2-2\text{R}_3$, figura 43, a composição destes plasmas está deslocada da posição esperada

para as halloysitas, sugerindo uma mistura de fases, com o predomínio de argilominerais do tipo 1:1.

Esta é a conclusão mais coerente se se considerar os resultados da difração de raios x da fração $< 2\mu\text{m}$ deste saprólito em que uma banda de baixa intensidade centrada em $7,40 \text{ \AA}$ salienta a presença de argilominerais 1:1 associados a argilominerais expansivos (camadas mistas do saprólito). Após aquecimento a 120° durante duas horas, a banda se desloca para $7,30 \text{ \AA}$ caracterizando a desidratação das halloysitas de 10 \AA a 7 \AA (fig. 54).

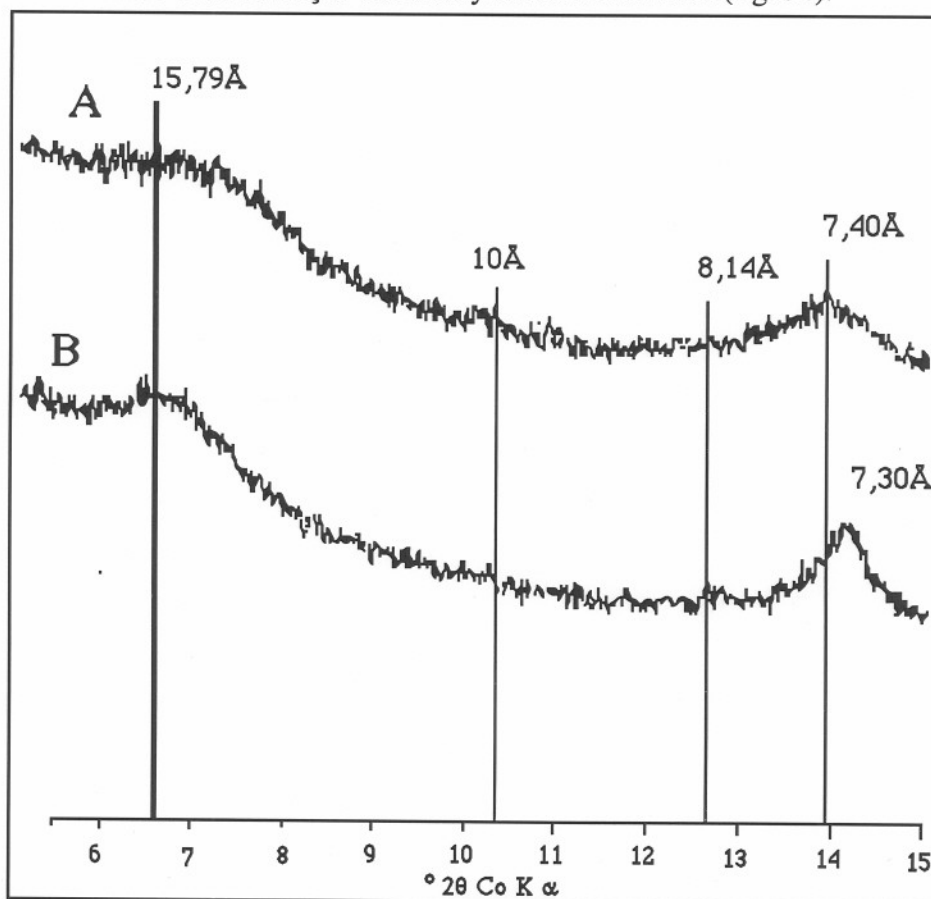


Figura 54 Difratogramas de raios x da fração $< 2\mu\text{m}$ do saprólito do perfil 2. A: amostra seca ao ar. B: amostra aquecida a 120° por duas horas.

Tabela 41 Análises químicas pontuais dos plasmas das porosidades fissurais do saprólito, perfil 2.

	97	98	99
SiO ₂	42,52	46,73	44,85
Al ₂ O ₃	23,63	25,29	26,38
FeO	tr	tr	tr
Fe ₂ O ₃	10,65	11,58	10,92
MgO	0,29	0,29	0,30
TiO ₂	0,06	0,02	tr
MnO	0,62	0,35	0,33
CaO	0,55	0,54	0,47
Na ₂ O	0,08	0,08	0,08
K ₂ O	0,19	0,21	0,19
Total	77,53	83,95	82,43

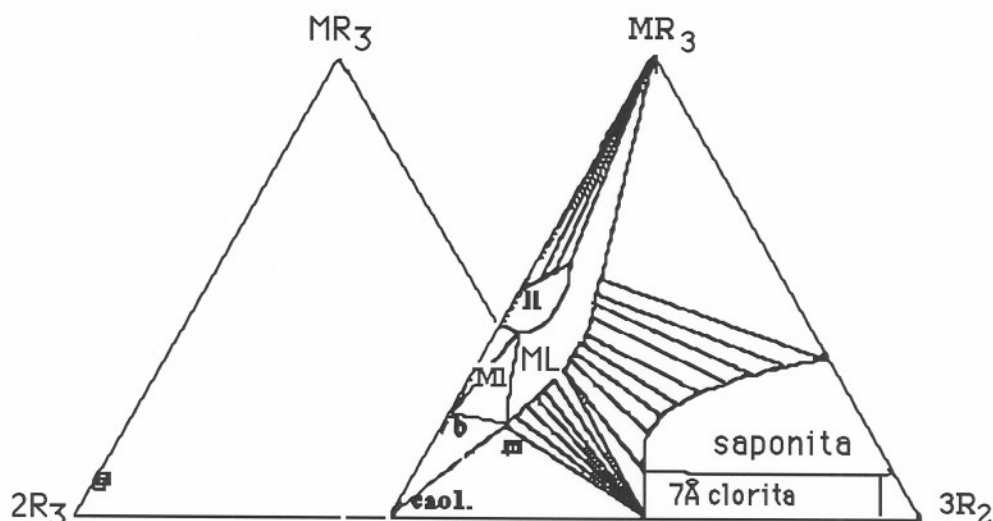


Figura 55 À esquerda, posição dos plasmas da porosidade fissural do saprólito no triângulo de composição MR_3 - $3R_2$ - $2R_3$; MI, camadas mistas; II, illita; b, beidelita; m, montmorilonita.

A composição química destes plasmas no triângulo de composição MR_3 - $3R_2$ - $2R_3$ (fig 55) mostra que se tratam de produtos em equilíbrio com fases de intemperismo mais avançado.

Esta observação caracteriza mecanismos de transferência e deposição absoluta anteriores ao intemperismo da rocha, nas partes inferiores do perfil já descritos em perfis lateríticos, por diversos autores (Bocquier, *et al.* 1983; Boulangé, 1983). A caracterização mineralógica destes plasmas, constituídos principalmente de halloysitas, não se enquadra com a composição química pontual locada nos gráficos triangulares. A interpretação mais coerente para esta composição química é a co-existência de produtos amorfos e esmectitas (identificados nas partes superiores do perfil) com as halloysitas.

3.3.2. ALTERITO ARGILOSO perfil2

No perfil 2, a lâmina delgada da amostra 4A do alterito argiloso (saprólito-facies litomarga a esmectita - terminologia proposta por Tardy, 1993) apresenta argilominerais verdes associados à cristobalita nos sítios intersticiais. Também os K- feldspatos restam nos sítios intersticiais. Todos os outros minerais são substituídos por fases secundárias, plasmas de pseudomorfose (foto 32).

A difração de raios x da fração total (4AT), figura 57, apresenta na região dos pequenos ângulos várias reflexões de argilominerais. São identificados picos a $15,41\text{Å}$ correspondentes às argilas expansivas, $10,35\text{Å}$ e $7,43\text{Å}$ correspondentes às halloysitas 7 e 10Å . Os outros minerais constituintes menores deste alterito são a cristobalita, herdada da

rocha, a titanomaghemita resultante da oxidação, a baixas temperaturas, da titanomagnetita e a goethita não aluminosa com reflexões 110, a 4,17Å e 111, a 2,45Å.

Na identificação do caráter di ou trioctaédrico dos argilominerais torna-se necessário a desferrificação da amostra, visto que os óxidos de ferro impedem a suspensão dos filossilicatos no procedimento de separar a fração $< 2\mu\text{m}$ da amostra total. O processo de desferrificação utilizado foi o de D' Endredi (1963). A partir deste material, foi feita difração de raios x da amostra orientada (4ADMEOR) e não orientada (4ADMD) (fig. 57).

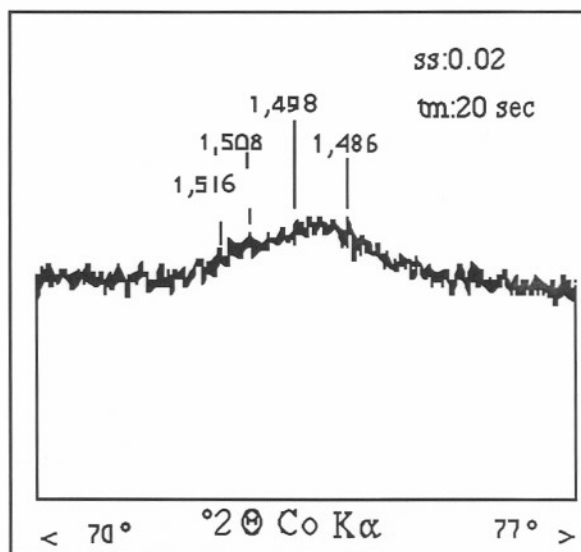


Figura 56 Difração de raios x na região dos grandes ângulos da fração $< 2\mu\text{m}$ do alterito argiloso, amostra 4A.

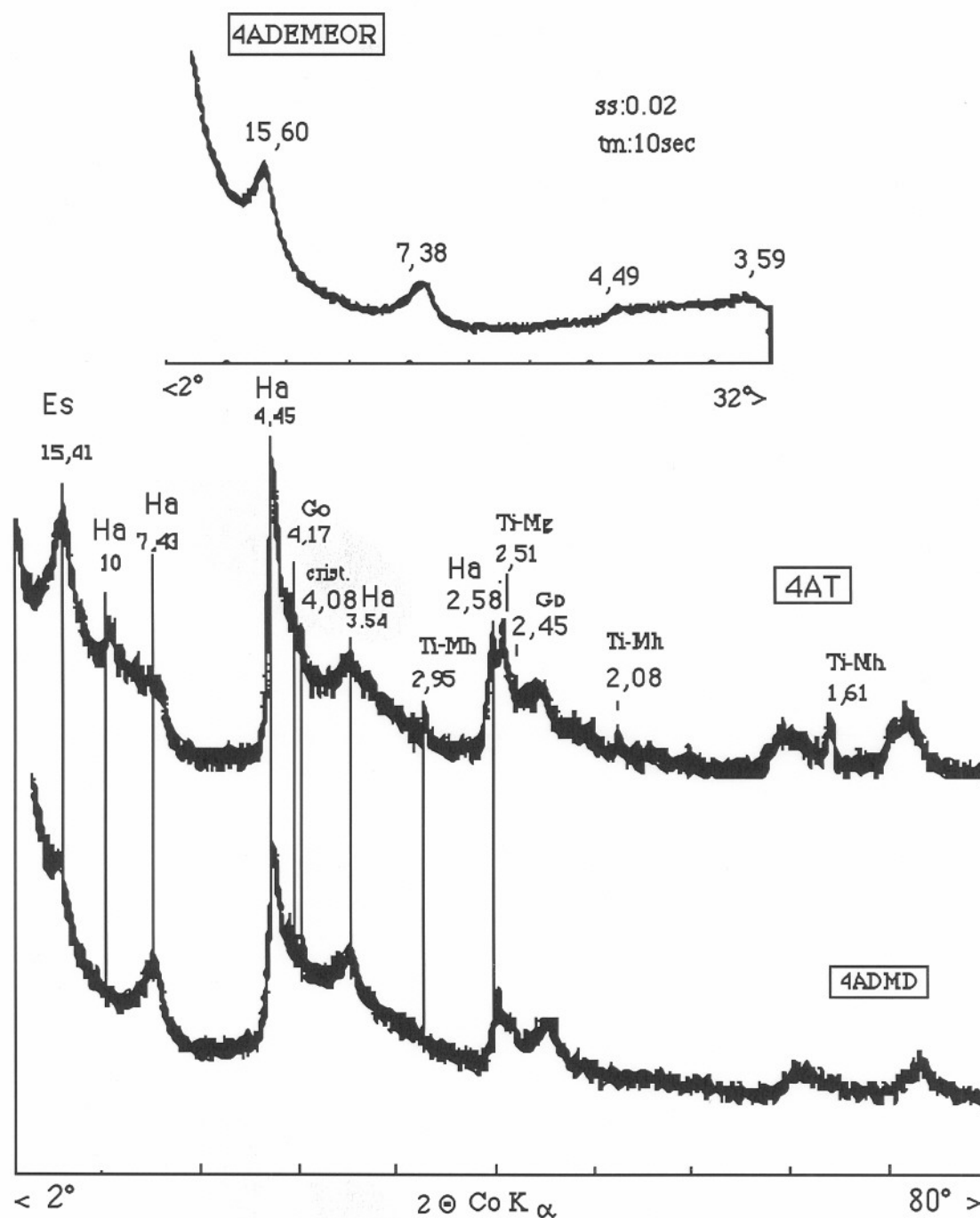


Figura 57 Difração de raios x da fração total do alterito argiloso (4AT), da fração $< 2\mu\text{m}$ desferrificada e não orientada (4ADMD) e da fração $< 2\mu\text{m}$ desferrificada e orientada (4ADEMEOR). Ha, halloysita; Es, esmectita; crist, cristobalita; Go, goethita; TiMh, titanomaghemita.

A difração de raios x da fração menor que $2\mu\text{m}$ desferrificada e desorientada apresenta a banda a $15,41\text{\AA}$ dos argilominerais expansivos e o pico, a $7,43\text{\AA}$, da halloysita 7\AA (que expande a 10\AA no tratamento com formamida, Theng *et al.*, 1984). A halloysita 10\AA , ausente na difração de preparação orientada, concentra-se, provavelmente, na fração maior que $2\mu\text{m}$, ou se desidratou, durante o processo de desferrificação a que foi submetida a amostra de alterito argiloso (4A).

Na região das reflexões 060, aparece uma banda com dois pontos mais intensos, um a $1,492\text{\AA}$ da halloysita e outro a $1,512\text{\AA}$ correspondente aos argilominerais verdes expansivos dioctaédricos (fig. 56).

3.3.2.1. POROSIDADES PRIMÁRIAS

As porosidades estruturais (zonas intersticiais) identificadas nas lâminas de sítios não alterados do saprólito, preenchidas por argilominerais interestratificados (esmectita - glauconita) persistem no alterito argiloso. Nestes sítios intersticiais, os argilominerais apresentam tonalidades verde bem mais claro que no saprólito até se tornarem, em alguns sítios, incolores. Stucki (1988) atribui a cor verde dos argilominerais às pequenas quantidades de Fe^{2+} na estrutura. Lógicamente, a perda do Fe^{2+} com a oxidação, acarreta na perda da cor verde que significa adaptação às novas condições supérgenas.

Tabela 42 Análises químicas pontuais dos argilominerais das porosidades estruturais preservadas no alterito argiloso.

5/94	86	87	88	89	91	92
SiO ₂	52,48	50,69	52,07	52,44	52,28	52,28
Al ₂ O ₃	15,00	14,29	17,69	21,96	13,62	12,49
Fe ₂ O ₃	20,13	21,92	16,15	15,23	21,57	23,69
MgO	2,26	2,46	1,54	1,21	2,60	2,87
TiO ₂	0,14	0,22	0,13	0,13	0,31	0,30
MnO	0,12	0,48	0,13	0,21	0,10	0,10
CaO	0,81	0,93	1,16	0,62	0,77	0,79
Na ₂ O	0,06	0,07	0,04	0,14	0,13	0,09
K ₂ O	2,53	2,85	1,32	1,45	3,06	3,29
Total	93,53	93,9	90,24	93,37	94,42	95,91

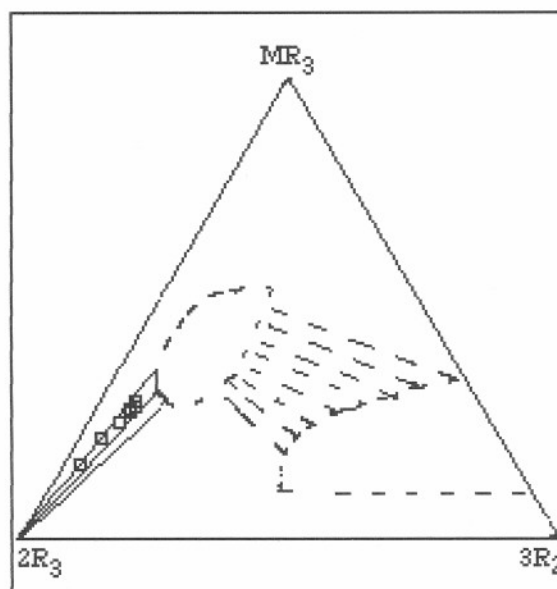


Figura 58 Representação das composições químicas dos argilominerais verdes do alterito argiloso (pseudomorfoses das camadas mistas hidrotermais), no sistema $\text{MR}_3\text{-}2\text{R}_3\text{-}3\text{R}_2$ (Velde, 1985). As linhas pontilhadas definem os campos dos minerais hidrotermais.

No triângulo de composições de Velde (1985), estes minerais mostram um deslocamento do campo dos minerais interestratificados e esmectitas em direção ao polo 2R3 correspondente à posição das halloysitas ou caolinitas.

Estes minerais apresentam a reflexão 060 igual à 1,512Å. O parâmetro b foi determinado a partir do difratograma do pó da fração menor que 2µm desferrificada, (fig.56), pela multiplicação do valor de d da reflexão 060 pelo fator 6 (Desprairies, 1983). O valor de 9,0708 Å corresponde ao parâmetro b destes minerais. Ainda, segundo Desprairies (1983), o valor de d (060) a 1,51 Å é a fronteira entre as estruturas di e trioctaédricas, sendo que os valores entre 1,51 e 1,52 Å correspondem a esmectitas ferríferas (nontronitas), existindo, portanto, uma correlação linear entre parâmetro b e teores de Fe e Mg no octaedro.

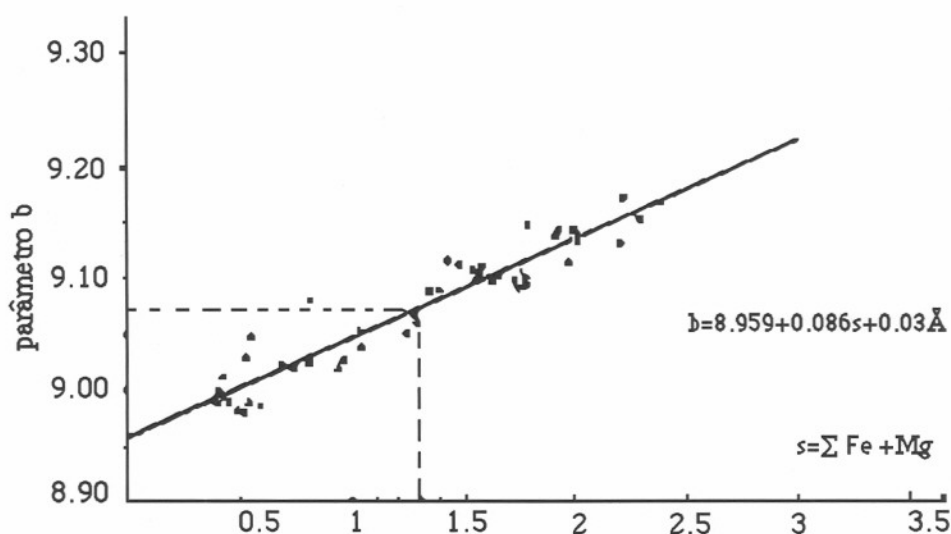


Figura 59 Variação do parâmetro b médio de vários tipos de esmectitas em função do conteúdo atômico octaédrico, Fe+Mg (Desprairies, 1983, modificado) Linhas tracejadas unem variáveis dos argilominerais verdes do alterito argiloso.

Tabela 43 Fórmulas estruturais dos argilominerais das porosidades estruturais preservadas do alterito argiloso. (base de 10 oxigênios)

4A	Si	Al _{IV}	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	s. oct.	Ca	Na	K
86	3,60	0,4	0,81	1,04	0,23	0,01	0,01	2,10	0,06	0,01	0,22
87	3,51	0,49	0,68	1,14	0,25	0,01	0,03	2,11	0,07	0,01	0,25
88	3,62	0,38	1,07	0,84	0,16	0,01	0,01	2,09	0,09	0,01	0,12
89	3,5	0,50	1,23	0,76	0,12	0,01	0,01	2,13	0,04	0,02	0,12
91	3,59	0,41	0,69	1,11	0,27	0,02	0,01	2,10	0,06	0,02	0,27
92	3,57	0,43	0,57	1,22	0,29	0,02	0,01	2,11	0,06	0,01	0,29
93	3,56	0,44	0,53	1,26	0,28	0,02	0,01	2,10	0,06	0,02	0,29

O gráfico da figura 59 mostra que os argilominerais verdes do alterito argiloso apresentam a correlação entre o parâmetro b e a quantidade de Fe e Mg do octaedro (linhas tracejadas) demonstrada por Desprairies (1983) para esmectitas “heterogêneas”. Estes minerais do alterito argiloso, também apresentam substituição no tetraedro. Observações no intemperismo de granitos (Velde, 1985) sugerem que a baixas temperaturas não ocorrem camadas mistas, formando-se, esmectitas de alta carga.

Estas observações convergem para o processo de alteração supérgena das camadas mistas que pode ser resumido como uma tendência à oxidação total do Fe^{2+} (refletida na mudança de cor, verde \rightarrow incolor), perda de Mg no octaedro com diminuição de parâmetro b (de 1,519 no saprólito a 1,512 Å no alterito argiloso) e perda dos cátions interfoliares (fig.61).

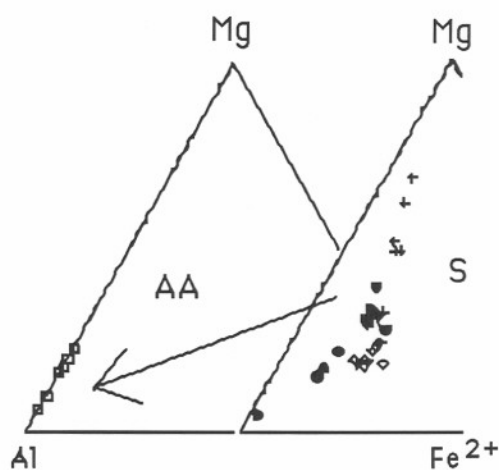


Figura 60. Modificações na composição octaédrica das camadas mistas do saprólito (S) para o alterito argiloso (AA).

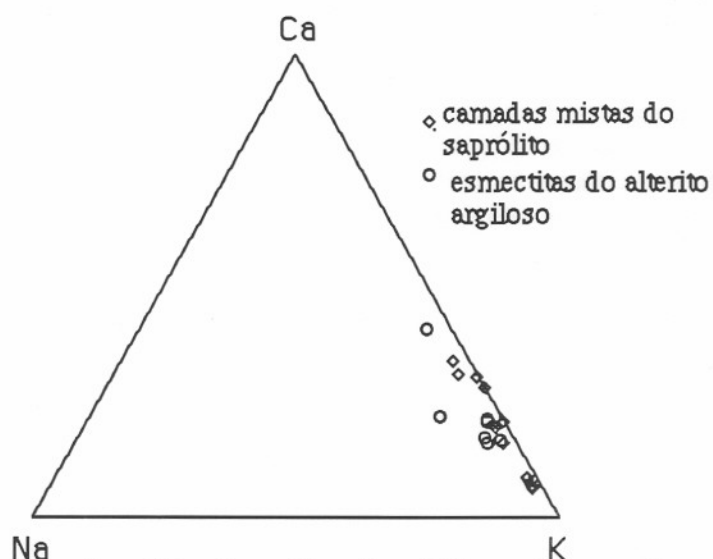


Figura 61. Representação gráfica dos cátions interfoliares das camadas mistas do saprólito e das esmectitas do alterito argiloso (perfil 2).

Junto a estes argilominerais, aparecem também agregados de cristais fibrosos radiados de opala CT (Drees et al., 1989) de $\phi = 0,1$ mm (foto 32). Os produtos de sílica encontrados neste alterito apresentam nos difratogramas de raios x a principal reflexão basal entre 4,04 e 4,08 Å. As análises químicas pontuais obtidas a partir da microsonda eletrônica, tabela 44, mostram teores altos de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , e Na_2O , como nos materiais silicosos do saprólito. Segundo Drees et al. (1989) a tridimita e a cristobalita são os maiores constituintes da opala -CT (também chamada de cristobalita desordenada por Brindley & Brown, 1980). Este mineral tem uma estrutura mais aberta que o quartzo e pode facilmente acomodar impurezas, das quais a principal é o Al.

Tabela 44. Composição química da cristobalita do alterito argiloso.

31/05	84	85
SiO ₂	90,67	93,4
Al ₂ O ₃	2,76	2,48
Fe ₂ O ₃	0,23	0,20
MgO	0,01	0,02
TiO ₂	0,13	tr
MnO	0,14	tr
CaO	0,16	0,13
Na ₂ O	1,16	1,17
K ₂ O	0,04	0,06
Total	95,3	97,46

A cristobalita desordenada ou opala - CT é comum em rochas vulcânicas do Cretáceo superior e Terciário e em solos desenvolvidos a partir destes materiais, Drees *et al.* (1989).

3.3.2.2. PLASMAS PRIMÁRIOS (PSEUDOMORFOSES)

Dos cristais de plagioclásio, restam organizações litorreliquiais, as cavidades, vazios retangulares preservados de cerca de 0,1mm por 0,03mm com algumas direções intraminerais preenchidas por argilas incolores em luz natural. Ao MEV, estas argilas de neoformação perfazem 10 a 20% dos vazios de forma retangular (foto 32).

Tabela 45. Composição química dos plasmas das cavidades litorreliquiais de plagioclásios obtidas a partir do MEV -EDS.

12/12/94	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	58,99	29,89	10,63	tr	tr	tr	0,42	tr	tr
2	59,45	29,94	10,23	tr-	tr	tr	0,37	tr	tr
3	59,30	28,42	11,60	tr	tr	tr	0,39	tr	tr

A composição destes plasmas, tabela 45, locada em triângulos SiO₂ e Al₂O₃ Fe₂O₃ (fig. 62) mostra deslocamento na direção ao polo Fe₂O₃, caracterizando sempre mistura com óxidos de ferro (goethita)

São evidentes também ao MEV cavidades mais arredondadas, com plasma de neoformação com teores mais elevados de Fe₂O₃, que provavelmente correspondem `a litorreliquias de piroxênios, tabela 46.

Tabela 46. Composição química pontual dos plasmas de porosidades litorreliquiais correspondentes a antigos piroxênios da matriz. Análises 5 e 6 MEV-EDS; análises 106 a 110 microsonda eletrônica.

12/12/94	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
5	44,44	20,75	31,57	tr	2,58	tr	0,48	tr	0,19	100
6	52,13	21,12	21,64	2,08	1,24	tr	0,37	tr	1,42	100
106	38,26	18,21	26,56	0,38	1,38	0,17	0,88	0,1	0,18	86,13
107	39,72	15,24	28,67	0,34	1,70	0,11	0,77	0,06	0,22	86,83
109	44,72	19,26	22,69	0,24	1,14	0,12	0,72	0,09	0,23	89,21
110	10,99	6,58	13,57	0,04	1,07	0,11	0,24	0,08	0,07	32,74

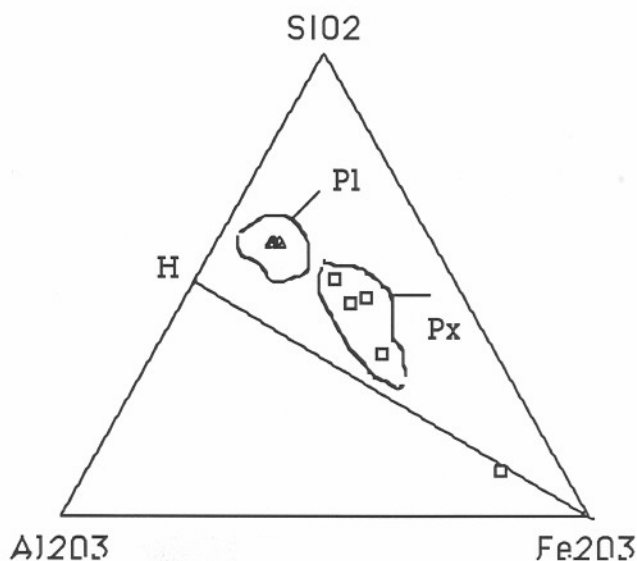


Figura 62. Representação gráfica de composição dos plasmas de pseudomorfose do alterito argiloso, perfil 2: triângulos (plasmas em cavidades de plagioclásios), quadrados (plasmas em cavidades de piroxênios).

A composição mineralógica destes plasmas, corresponde a uma mistura de fases, halloysita 7 e 10 Å e alguma goethita. Observa-se um afastamento do polo halloysita (ponto médio entre SiO_2 e Al_2O_3) em direção ao polo Fe_2O_3 que pode significar mistura de goethitas e halloysita, (fig.62). O deslocamento na direção do polo SiO_2 mostra que estes plasmas têm mais SiO_2 e menos Al_2O_3 que os filossilicatos do tipo 1;1 o que pode ser explicado como provável mistura com esmectitas e sílica dos sítios intersticiais.

Delvigne (1967), descreve a alteração plagioclásio-geis-caolinita, num perfil com percolação importante de água, poroso e fissurado. Este tipo de alteração foi também identificado por Gonçalves (1987) nos basaltos da parte norte da Bacia do Paraná.

As imagens do MEV e MET complementam dados sobre os constituintes dos plasmas de pseudomorfoses. As halloysitas são reconhecidas pelas formas em tubos características. Os fragmentos do alterito argiloso examinados ao MEV mostram formas de ouriços que constituem agregados de pequenos cristais tubulares de halloysita. As imagens do MEV também revelaram os agregados esféricos de goethita. Na observação das imagens do MET da suspensão deferrificada da amostra 4A, é evidente o predomínio das formas tubulares, seguida pelas formas lamelares em flocos.

As acumulações de plasmas na periferia de litorrelíquias, constituindo pseudomorfoses silico - alumino - ferruginosas, caracterizam as acumulações relativas durante o intemperismo, as transferências intracristalinas de Fe, Al (Bocquier, *et al.* 1983).

3.3.3. AS POROSIDADES FISSURAIIS E OS PLASMAS SECUNDÁRIOS (perfil2).

Os poros de fissuras são preenchidos por plasmas de composição variada. São plasmas de transferência de elementos por solução, provenientes da alteração dos minerais primários ou pela própria transformação de produtos de alteração anteriores, como, por

exemplo, de zonas intersticiais de preenchimento de vazios primários ricas em camadas mistas, zeolitas e cristobalita.

Nas paredes das porosidades fissurais, os plasmas secundários apresentam cores variadas, desde o bege claro ao laranja -amarelado e ao preto. Na observação destes plasmas em lâmina delgada ao MEV (foto 34 a e b) foi observada uma zonação nos depósitos de Mn, paralela à borda do poro (Tabela 47, análises 7 a 11).

Tabela 47. Análises de plasma da porosidade fissural do alterito argiloso do perfil 2 obtidas a partir do MEV-EDS.

19/12/94	veio Mn	argila do veio	plasma Mn	plasma Mn	plasma Mn	plasma - Mn	plasma + escuro	zona + escura	zona + clara	zona bem clara	borda + externa
Anal.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	29,29	61,09	19,63	26,6	25,64	25,21	40,08	25,2	33,58	42,39	53,37
Al ₂ O ₃	30,18	27,82	26,01	27,67	28,7	29,62	32,9	27,62	28,73	30,79	34,46
Fe ₂ O ₃	6,38	8,71	6,53	9,74	7,16	6,24	13,01	25,09	21,14	15,61	8,34
MgO	tr	1,01	0,77	0,32	0,46	0,33	0,08	0,3	0,07	0,07	0,16
TiO ₂	1,52	0,1	1,79	1,49	1,38	1,16	0,56	1,71	1,07	0,79	0,35
MnO	32,35	0,44	44,83	33,83	36,3	37,03	12,26	19,86	15,28	10,2	3,07
CaO	0,28	0,43	0,36	0,3	0,28	0,35	0,29	0,14	0,03	0,06	0,08
K ₂ O	tr	0,39	0,05	0,05	0,07	0,06	0,1	0,08	0,1	0,08	0,18

A análise 1, foi feita sobre plasma rico em MnO (32,35%) que apresenta alta refletividade na imagem do MEV (cor branca), (foto 34 a).

As análises 2 e 11, com altos teores de SiO₂ e Al₂O₃, correspondem a um plasma pobre em MnO, com 8% de Fe₂O₃, localizado na borda mais externa do vazio, de cor cinza médio ao MEV. As concentrações significativas em K₂O sugerem origem na remobilização de argilominerais das porosidades primárias dos saprólitos e alteritos.

As análises 3, 4, 5, e 6, caracterizam a composição do plasma rico em Mn: quantidades equivalentes de SiO₂ e Al₂O₃, teores médios em Fe₂O₃, e teor mais alto em TiO₂ que os outros plasmas. A associação frequente do Ti em teores relativamente elevados, dado a sua baixa mobilidade, com os plasmas ricos em Mn, sugere que o Mn e Ti tenham origem na remobilização do mesmo mineral, a titanomaghemita.

Os plasmas de fina textura porosa e tonalidade cinza escura (MEV) têm composição caracterizada por teores gradualmente mais baixos em MnO e TiO₂ e concentrações maiores em Fe₂O₃ (13 a 25%), (análises 7, 8, 9, 10).

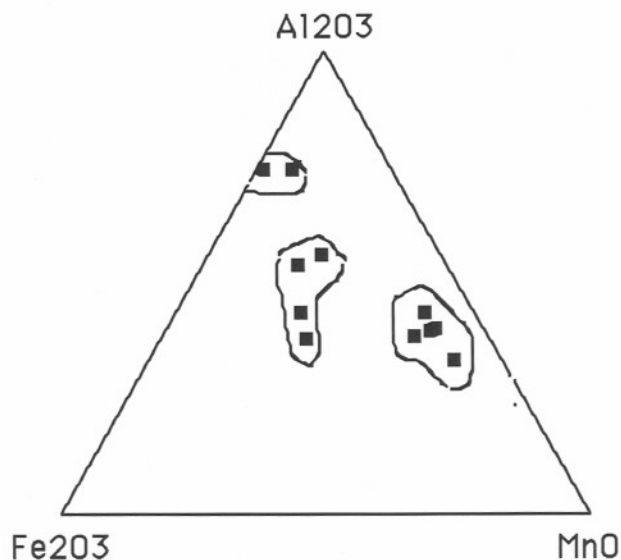


Figura 63. Representação quimiográfica da composição dos plasmas do sistema fissural do alterito argiloso do perfil 2 no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$.

No triângulo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ (fig. 63) observa-se três grupos de plasmas: pobres em Mn onde predominam as argilominerais ricos em SiO_2 e Al_2O_3 (halloysitas), teores médios em Mn e enriquecidos em Fe, e ricos em Mn. Existe uma transição contínua da composição destes plasmas. Os plasmas ricos em Mn se concentram na parte média da porosidade. O Mn decresce da parte média para a borda externa, onde se concentram os plasmas silico-aluminosos. O Mn também decresce da parte média para a borda interna onde situam-se os mais plasmas mais ricos em ferro. As análises da tabela 47 estão localizadas na foto 34, obtida do MEV.

Na difração de raios x, identifica-se a halloysita 7 e 10\AA , goethita não aluminosa $d(111)=2,45$, $d(110)=4,20$ e titanomaghemita (picos $2,95\text{\AA}$ e $2,51\text{\AA}$) como principais componentes destes plasmas (fig. 64). Nenhum mineral de Mn foi identificado.

3.3.3.1. PLASMAS RICOS EM Mn

Como o plasma rico em Mn ocorre formando depósitos secundários de preenchimento de porosidade fissural, é evidente que houve mobilização após a formação dos plasmas primários de pseudomorfose. Pode-se concluir que a migração do Mn ocorreu em solução e parece ter carregado junto o Fe e filossilicatos. Na difração de raios x identifica-se a halloysita, goethita não aluminosa $d(111)=2,45\text{\AA}$, $d(110)=4,20\text{\AA}$, Titanomaghemita como principais componentes destes plasmas. Como nenhum mineral de Mn é encontrado no difratograma, conclui-se que este elemento se encontra como mineral de baixa cristalinidade, como produto amorfo, ou na estrutura dos minerais de ferro, como a titanomaghemita.

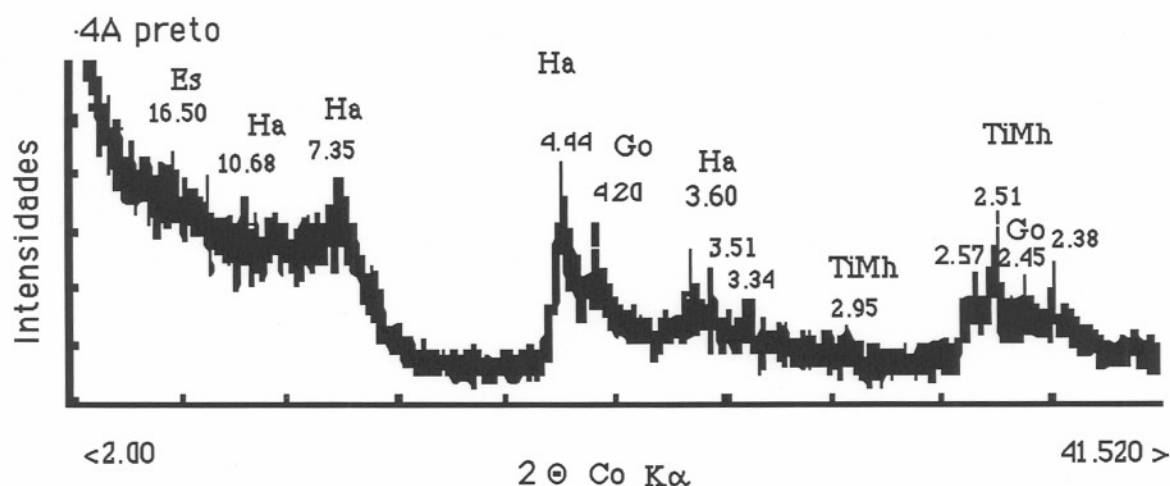


Figura 64. Difração de raios x dos plasmas da porosidade fissural no perfil 2. Amostra de Pó, fração total: S, esmectita; Ha, halloysita; Go, goethita; TiMh, titanomaghemita.

A quantidade de Mn nos produtos do intemperismo depende do teor na rocha parental. No caso das rochas básicas, as análises por microsonda eletrônica permitiram identificar que o mineral primário mais rico em Mn é a Ti-magnetita. No perfil 2, os plasmas ricos em Mn ocorrem na forma de filmes, revestindo a parede dos poros juntamente com plasmas ricos em goethita.

3.3.3.2. PLASMAS RICOS EM Fe - FERRIARGILÃS

A presença de Mn tem grande impacto na formação de óxidos de Fe em diferentes pH (Krishnamurti & Huang, 1988). Em ambientes de pH ácido, o Mn em solução é pouco adsorvido pela goethita, a máxima adsorção ocorre a pH 7,5 (Ebinger & Schulze, 1990). O parâmetro *c* das goethitas cresce com a substituição de Fe por Mn e diminui com a substituição de Fe por Al (Schulze, 1984). A formação de goethitas com Mn, de pH 4 a 10, ocorre em solos hidromórficos (Ebinger & Schulze, 1990). As goethitas dos poros do sistema fissural do perfil 2 apresentam espaçamentos basais $d(111)=2,45 \text{ \AA}$, $d(110)=4,20 \text{ \AA}$ com parâmetro $c=3,0185$. Se se utilizar a fórmula proposta por Ebinger & Schulze (1990), para calcular a substituição do Fe por Mn em goethitas, $X_{Mn} = -4,4804 \times c + 13,538$, chegamos ao valor $X_{Mn} = 0,0239\% \text{ Mn / mol}$, (muito baixo), contra $\%Al \text{ mol} = 1730-572,0 \times c = 4,69$. Os resultados obtidos são coerentes com as observações de Ebinger & Schulze (1990), que estabelecem ambiente hidromórfico para a formação de óxidos de Fe com Mn estrutural.

3.3.3.3. PLASMAS SÍLICO ALUMINOSOS- ARGILÃS

Finalmente, os “argilãs” do sistema fissural ricos em Si e Al apresentam teores baixos em Mn.

Tabela 48. Análises químicas pontuais dos argilões da porosidade secundária do alterito argiloso.

n° analise	116	117	118	114	115
SiO ₂	39,32	48,12	47,45	37,81	35,25
Al ₂ O ₃	29,30	29,96	29,32	23,83	23,16
Fe ₂ O ₃	11,41	12,85	12,01	14,27	12,85
MgO	0,14	0,16	0,16	0,44	0,32
TiO ₂	0,33	0,24	0,36	0,95	0,83
MnO	0,13	0,24	0,06	0,27	1,54
CaO	0,34	0,42	0,38	0,24	0,21
Na ₂ O	0,09	tr	0,02	tr	0,07
K ₂ O	0,05	0,06	0,10	0,32	0,35
total	81,11	92,05	89,86	78,12	74,57
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,28	2,73	2,75	2,70	2,59

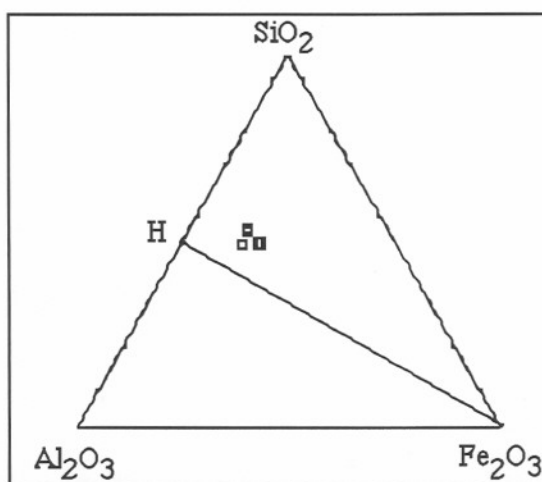


Figura 65. Representação química dos plasmas silico-aluminosos do sistema fissural do alterito argiloso, perfil2.

A composição química destes plasmas, tabela 48, evidencia uma mistura de fases, o que é normal que ocorra nestas porosidades secundárias. A fase predominante é a halloysita mas ocorrem também argilominerais 2:1 (devido aos teores de K₂O e CaO) e goethita.

Em plasmas de fissuras, de outros perfis, foi encontrado quartzo (identificado pela difração de raios x), sob a forma de uma película de superfície botrioidal.

3.3.4. ALTERITO ESFEROIDAL

Este alterito, caracterizado na descrição dos perfis, pode apresentar duas partes distintas: o núcleo de rocha com alteração incipiente (saprólito) e um córtex de densidade muito baixa de cor amarelo-alaranjada. A transição de um para o outro se dá de forma abrupta, em escala de 1 a 2 mm.

No núcleo destes alteritos, "corestones", foi observada, em amostra de mão, uma zonagem de auréolas concêntricas em que as auréolas ou halos mais externos têm cores amarronzadas e são separadas da zona central cinza chumbo por uma borda preta.

3.3.4.1. CORESTONE

3.3.4.1.1. Observações petrográficas

No núcleo das esferas, domínio da rocha pouco alterada, observa-se textura afírica com 35% de ripas de plagioclásio (comprimento médio de 0,20mm), 35% de micrólitos de piroxênio (diâmetro médio de 0,06 mm), e opacos 15% (diâmetro médio de 0,15 mm). Na porosidade primária (15%), aparecem feldspatos potássicos, cristobalita e uma material intersticial marrom-amarelado a amarelo-esverdeado, isótropo. Estes materiais, em alguns sítios apresentam um vazio central e são xenomórficos.

Em direção à periferia da lâmina estudada, encontra-se uma zona de aproximadamente 0,5mm de espessura, onde todos os constituintes da rocha estão tingidos de cor de laranja, resultante da intensificação, abrupta da cor laranja nos materiais intersticiais da porosidade primária. Esta zona, em amostra de mão, se apresenta como uma linha negra entre o núcleo (rocha) de cor cinza escuro e os bordos com zonas concêntricas de tonalidades mais claras com alternâncias de tons alaranjados e esbranquiçados (fig. 66).

Nesta interface, entre a zona central e a zona externa, em todas as fissuras e limites entre os grãos, na lâmina delgada, as cores ficam amarelas (foto 35). O material intersticial amarelo apresenta aqui, aspecto zonado, com núcleo amarelo escuro, isótropo e bordas periféricas cor de laranja anisótropas. Um material amarelo ouro, aparentemente originário dos materiais intersticiais, começa a recobrir a superfície dos cristais, englobando os mesmos e se introduzindo entre os limites dos grãos, ao longo dos planos de clivagens e ao longo das fissuras intraminerais .

Avançando à periferia desta rocha alterada, os materiais intersticiais tornam-se amarelos claros de núcleo isótopos e margem periférica anisótropa. Englobados dentro destes materiais, encontram-se esferas de cristais fibrosos radiados de cristobalita ou opala CT.

Ainda em direção à periferia da rocha alterada, aparece novamente uma mudança de cor dos materiais intersticiais. Nesta quarta zona concêntrica do núcleo para os bordos (fig. 66), os materiais intersticiais estão alaranjados e aí encontramos restos de fibras esferulíticas verdes de cristalizações hidrotermais alteradas, esparsas (foto 36).

Nas camadas mais externas, repete-se a alternância de cores mais alaranjadas e mais amareladas e em todas estas zonas, encontram-se restos de argilominerais fibrorradiados verdes.

Em todas as zonas concêntricas, observa-se pedaços de minerais primários englobados dentro destes materiais intersticiais.

Em resumo, a lâmina apresenta a seguinte zonação: 1-núcleo cinza escuro, onde os materiais intersticiais têm cores amarelo - esverdeadas ou marrons ; 2-borda preta, onde os materiais intersticiais adquirem uma cor laranja forte, 3-auréola interna onde os materiais intersticiais são amarelo-alaranjados, 4-borda cinza onde os materiais intersticiais são novamente alaranjados, porém de um laranja mais suave, 5- auréola média onde as cores são

amarelas, 6-borda externa, com materiais intersticiais laranjas e 7- auréola externa com materiais intersticiais amarelo- claros. As zonas concêntricas referem-se ao fragmento de alterito, representado na figura 66; as cores dos materiais intersticiais, foram observadas ao microscópio óptico, em luz natural.

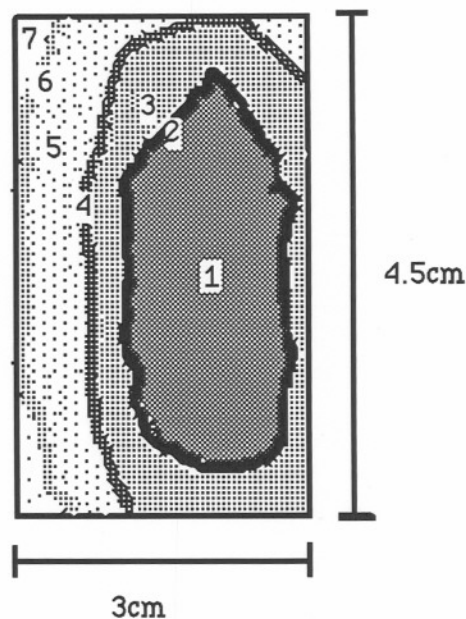


Figura 66. Representação esquemática da zonação concêntrica provocada pela distribuição dos materiais intersticiais em lâmina delgada.

Estes materiais têm grande semelhança com os produtos de alteração do vidro vulcânico, chlorophaeita e palagonita, descritos por Stokes (1971) : zoneamento de cores em um mesmo sítio (amareladas e alaranjadas); núcleo isotrópico e bordas com fraca anisotropia; frequentemente englobando cristais de piroxênio e plagioclásio;

Ao MEV estes materiais intersticiais apresentam aspecto dos vidros vulcânicos, descritos por Tazaki *et al.* (1992) : superfícies suavemente curvas com pequenas vesículas, fraturas conchoidais, figuras de dissolução esféricas (foto 37).

Em observações ao MEV de fragmentos do córtex ferruginoso, externo ao núcleo, aparecem relíquias destes materiais intersticiais, cristalizando pequenas quantidades de partículas planares (argilominerais)

3.3.4.1.2. Dados mineralógicos

A caracterização mineralógica destes materiais intersticiais iniciou-se com a separação da fração <math><2\mu\text{m}</math> do corestone, e das auréolas externas. As suspensões obtidas foram depositadas em lâminas de vidro em camadas sucessivas após a secagem da camada anterior a fim de se obter uma concentração razoável do material. As lâminas assim obtidas foram examinadas através da difração de raios x.

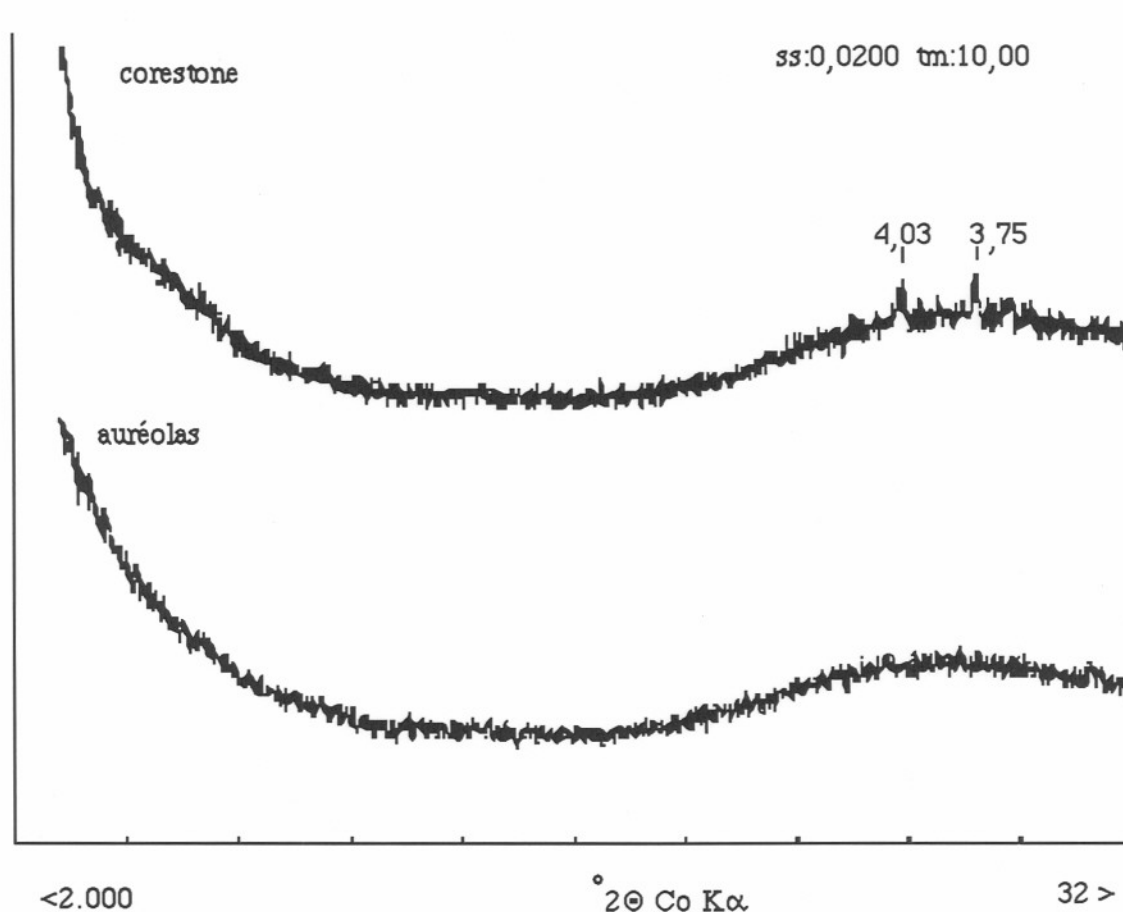


Figura 67. Difratoograma de raios x dos materiais intersticiais do corestone e das auréolas dos núcleos de rocha do alterito esférico.

Nos difratogramas correspondentes ao corestone (fig. 67), na região entre 20 e 36 $^{\circ} 2\theta$ Co K α , salienta-se um abaulamento do background e fracas reflexões a 4,03 Å e 3,75 Å que podem ser atribuídas à cristobalita desordenada ou opala TC.

No difratograma correspondentes às auréolas salienta-se apenas um abaulamento do background na região entre 20 e 36 $^{\circ} 2\theta$.

Conclui-se, pela difração de raios x que estes materiais intersticiais são produtos predominantemente "amorfo", de estrutura não detectável à DRX, tanto no núcleo de rocha quanto nas auréolas de alteração supérgena.

3.3.4.1.3. Composição química pontual dos materiais intersticiais

As análises a microsonda eletrônica esclareceram aspectos importantes das transformações sofridas pelos materiais intersticiais. Foram estudados vários sítios de uma lâmina delgada do alterito esférico.

Núcleo cinza escuro ("corestone")

Neste domínio, os materiais intersticiais amarelo-esverdeados, são os mais ricos em SiO₂ e Al₂O₃, com taxas de Si/Al, variando de 8,89 a 9,59 e alcalinos entre 0,04 a 0,56 %.

Como todos os materiais intersticiais, são essencialmente ricos em Fe_2O_3 (ferro total expresso em Fe_2O_3). Apresentam valores de CaO mais elevados que os de MgO (tabela 4).

Tabela 49 Composição química pontual dos materiais intersticiais amarelo-esverdeados dos corestones

Nº	10	13	14	15	17
SiO_2	64,03	57,6	61,99	56,73	60,83
Al_2O_3	6,68	6,38	6,51	6,38	6,47
Fe_2O_3	12,82	15,49	14	16,45	12,36
MgO	1,44	2,17	1,89	1,97	1,31
TiO_2	tr	0,12	0,14	0,21	0,21
MnO	0,11	0,38	0,11	0,72	0,31
CaO	2,13	1,96	2,17	2,05	2,18
Na_2O	0,04	0,02	0,07	0,05	0,26
K_2O	tr	0,07	0,12	0,05	0,30
Total	85,97	82,66	85,6	82,96	83,01
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,64	5,31	5,60	5,23	5,53
alcalis	0,04	0,09	0,19	0,09	0,56

Tabela 50 Composição química pontual dos materiais marrom-amarelados do “corestone”.

Nº	71	72	73	74	76	77	78
SiO_2	50,01	59,22	57,7	59,15	51,08	42,15	59,5
Al_2O_3	5,56	5,7	5,67	6,04	6,28	10,52	5,73
Fe_2O_3	18,14	17,45	16,35	16,91	16,4	11,6	16,57
MgO	2,39	1,51	1,48	1,69	1,75	1,07	1,44
TiO_2	0,21	0,12	0,02	0,22	0,08	tr	tr
MnO	0,37	0,15	0,30	0,08	0,25	0,21	0,17
CaO	1,96	2,98	2,61	2,42	1,69	1,69	2,39
Na_2O	0,09	0,13	0,14	0,07	0,13	0,07	0,15
K_2O	0,17	0,26	0,22	0,14	0,85	0,14	0,12
Total	77,1	85,79	82,86	85,05	76,89	66,30	84,43
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,29	6,11	5,99	5,76	4,79	2,36	6,11
alcalis	0,26	0,39	0,36	0,21	0,98	0,20	0,27

Os materiais intersticiais marrom-amarelados, apresentam menores teores de SiO_2 que os amarelo-esverdeados, e um pouco mais de Fe_2O_3 . Os teores em alcalis são nitidamente mais elevados, tabela 50.

O total de óxidos destas análises é muito inferior a 100%, revelando uma forte hidratação. Com o objetivo de comparar estes materiais com os argilominerais da porosidade primária do saprólito, calculou-se as proporções iônicas na base $\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$.

Tabela 51. Cálculo das proporções iônicas dos materiais intersticiais amarelo-esverdeados numa base de $\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$, considerando todo o ferro no estado trivalente.

Anal. Nº	Si	Al	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K
10	4,43	0,54	0	0,67	0,15	0	0,01	0,16	0	0
13	4,23	0,55	0	0,86	0,24	0,01	0,02	0,15	0	0,01
14	4,35	0,54	0	0,74	0,2	0,01	0,01	0,16	0,01	0,01
15	4,18	0,55	0	0,91	0,22	0,01	0,04	0,16	0,01	0
17	4,39	0,55	0	0,67	0,14	0,01	0,02	0,17	0,04	0,03

Tabela 52. Cálculo das proporções iônicas dos materiais intersticiais amarelo - amarronzados numa base de $O_{10}(OH_2)$., considerando todo o ferro no estado trivalente.

Anal.	Si	Al	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K
71	4,02	0,53	0	1,1	0,29	0,01	0,03	0,17	0,01	0,02
72	4,22	0,48	0	0,94	0,16	0,01	0,01	0,23	0,02	0,02
73	4,25	0,49	0	0,91	0,16	0	0,02	0,21	0,02	0,02
74	4,23	0,51	0	0,91	0,18	0,01	0,01	0,19	0,01	0,01
76	4,1	0,59	0	0,99	0,21	0	0,02	0,15	0,02	0,09
77	3,87	1,01	0	0,8	0,15	0	0,02	0,17	0,01	0,02
78	4,28	0,49	0	0,9	0,15	0	0,01	0,18	0,02	0,01

Estes materiais intersticiais do núcleo (corestone) têm mais SiO_2 que os minerais 2:1, mostram uma "ocupação octaédrica" onde o Fe^{3+} é o principal constituinte.

Tabela 53. Composição química pontual dos materiais alaranjados, da borda preta

Nº	38	39	40	41	42
SiO_2	46,09	46,45	46,99	49,5	47,83
Al_2O_3	4,47	4,22	3,75	4,07	4,29
Fe_2O_3	37,81	39,68	38,88	35,43	36,08
MgO	1,36	0,58	0,55	0,80	1,66
TiO_2	0,07	tr	0,12	tr	0,12
MnO	0,30	0,13	0,17	0,19	0,01
CaO	1,61	1,59	1,6	1,69	1,47
Na_2O	0,22	0,27	0,15	0,15	0,07
K_2O	0,15	0,29	0,15	0,19	0,18
SiO_2/Al_2O_3	6,07	6,48	7,37	7,16	6,56
Total	92,08	93,21	92,34	92,02	91,7

Na borda preta, zona de transição entre o corestone e as auréolas externas (fig. 65) os materiais intersticiais passam de tonalidades esverdeada a alaranjadas e continuam isotrópicos; a transição de cor é abrupta. A composição química é marcada por fortes teores de Fe. Os teores em Al e Si são mais baixos que os materiais intersticiais do núcleo. O grau de hidratação também é menor. O Ca domina sobre os álcalis como em todos os outros materiais (tab. 53).

Tabela 54. Cálculo das proporções iônicas dos materiais intersticiais alaranjados numa base de $O_{10}(OH_2)$., considerando todo o ferro no estado trivalente.

Anal. Nº	Si	Al ^{IV}	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K
38	3,44	0,39	2,13	0,15	tr	0,02	0,13	0,03	0,01
39	3,45	0,37	2,21	0,06	tr	0,01	0,13	0,04	0,03
40	3,5	0,33	2,18	0,06	0,01	0,01	0,13	0,02	0,01
41	3,64	0,35	1,96	0,09	tr	0,01	0,13	0,02	0,02
42	3,55	0,37	2,01	0,18	0,01	tr	0,12	0,01	0,02

Para efeito de comparação com argilominerais conhecidos, foram calculadas "ocupações octaédricas" próximas de 2 átomos, dominados pelo Fe (tabela 54), nos produtos alaranjados.

Finalmente, os materiais amarelos a amarelo claros apresentam importantes modificações geoquímicas: empobrecimento em Si e Fe e enriquecimento em alumínio.

Tabela 55. Composição química pontual dos materiais intersticiais amarelos

Nº	89	90	91	92	93	33	34	35	36
SiO ₂	39,24	40,88	37,77	39,97	39,87	32,09	38,2	37,37	38,76
Al ₂ O ₃	25,37	25,38	26,33	24,34	21,84	15,68	18,94	18,69	22,00
Fe ₂ O ₃	13,44	15,16	14,62	14,98	19,81	10,44	17,86	16,47	9,14
MgO	0,92	0,51	0,48	1,11	1,74	1,26	1,34	0,79	0,36
TiO ₂	0,14	0,15	0,13	0,08	0,14	0,06	0,21	0,26	0,10
MnO	0,13	0,01	tr	0,10	0,17	tr	0,12	tr	0,14
CaO	0,76	0,75	0,67	0,42	0,93	0,37	0,53	0,49	0,48
Na ₂ O	0,23	0,15	0,06	0,27	0,29	0,14	0,1	0,16	0,25
K ₂ O	0,15	0,17	0,07	0,14	0,17	0,09	0,21	0,65	0,16
SiO₂/Al₂O₃	0,91	0,95	0,84	0,97	1,07	1,20	1,19	1,18	1,04
Total	80,38	83,16	80,12	81,4	84,97	60,14	77,49	74,87	71,38

Tabela 56. Cálculo das proporções iônicas dos materiais intersticiais amarelos numa base de O₁₀ (OH)₂, considerando todo o ferro no estado trivalente.

Anal. Nº	Si	AlIV	AlVI	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σoct	Ca	Na	K
89	3,05	0,95	1,38	0,79	0,11	0,01	0,01	2,29	0,06	0,03	0,02
90	3,08	0,92	1,34	0,86	0,06	0,01	0	2,27	0,06	0,02	0,02
91	2,96	1,04	1,39	0,86	0,06	0,01	0	2,32	0,06	0,01	0,01
92	3,08	0,92	1,3	0,87	0,13	0	0,01	2,31	0,03	0,04	0,01
93	3,02	0,98	0,98	1,13	0,2	0,01	0,01	2,32	0,08	0,04	0,02
33	3,32	0,68	1,24	0,81	0,19	0	0	2,25	0,04	0,03	0,01
34	3,15	0,85	1	1,11	0,16	0,01	0,01	2,29	0,05	0,02	0,02
35	3,19	0,81	1,06	1,06	0,1	0,02	0	2,24	0,04	0,03	0,07
36	3,32	0,68	1,54	0,59	0,05	0,01	0,01	2,19	0,04	0,04	0,02

Os produtos amarelados mostram ocupações octaédricas próximas de 2 átomos, dominados pelo Al. Nas tabelas 55 e 56, as análises 89 a 93 correspondem a materiais intersticiais da auréola externa da lâmina estudada, e as análises de 33 a 36 correspondem a materiais intersticiais da auréola interna.

Estes materiais amarelos mostram -se alternadamente mais hidratados a menos hidratados, do núcleo para as auréolas externas (fig.69).

Em todos os tipos de produtos intersticiais, foram identificados recristalizações esparsas de argilominerais fibrorradiados verdes que correspondem provavelmente a minerais camadas mistas já identificados no saprólito. A quantidade destes minerais é tão pequena que não são identificáveis na difração de raios x e, portanto, sua completa caracterização fica comprometida.

O cálculo da fórmula estrutural caracteriza substituição no tetraedro e octaedro, Fe é o principal constituinte do octaedro; a soma dos cátions no octaedro é aproximadamente 2 (mineral dioctaédrico) e o principal cátion interfoliar é o Ca, diferentemente dos argilo minerais fibrorradiados do saprólito onde o principal cátion interfoliar é o K.

Tabela 57. Composição química pontual das recristalizações esparsas de argilo minerais fibrorradiados verdes .

Nº	52	53	54	55	59	60
SiO ₂	48,01	48,97	47,89	55,41	48,82	47,35
Al ₂ O ₃	12,84	7,35	6,91	26,55	5,89	6,81
Fe ₂ O ₃	16,63	20,59	20,49	0,85	18,99	22,34
MgO	3,48	2,42	2,7	0	2,4	2,26
TiO ₂	0,06	0,43	0,22	0,22	0,34	0,31
MnO	0,11	0,21	0,13	0,03	0,2	0,21
CaO	0,27	1,76	1,5	10,1	2,00	2,00
Na ₂ O	0,03	0,06	0,01	5,7	0,02	0,06
K ₂ O	2,51	0,54	0,13	0,40	0,32	0,5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,20	3,92	4,08	1,23	4,88	4,09
Total	83,95	82,32	79,98	99,26	78,97	81,83

Tabela 58. Cálculo das proporções iônicas das recristalizações esparsas de argilo minerais fibrorradiados verdes numa base de O₁₀ (OH₂), considerando todo o ferro no estado trivalente.

Anal. Nº	Si	AlIV	AlVi	Fe ³⁺	Mg	Ti	Mn	Σ octae.	Ca	Na	K
53	3,82	0,18	0,5	1,21	0,28	0,03	0,01	2,03	0,15	0,01	0,05
54	3,84	0,16	0,49	1,24	0,32	0,01	0,01	2,07	0,13	tr	0,01
55	3,47	0,53	1,43	0,04	tr	0,01	tr	1,48	0,68	0,69	0,03
59	3,95	0,05	0,51	1,15	0,29	0,02	0,01	1,99	0,17	tr	0,03
60	3,76	0,24	0,4	1,34	0,27	0,02	0,01	2,03	0,17	0,01	0,05

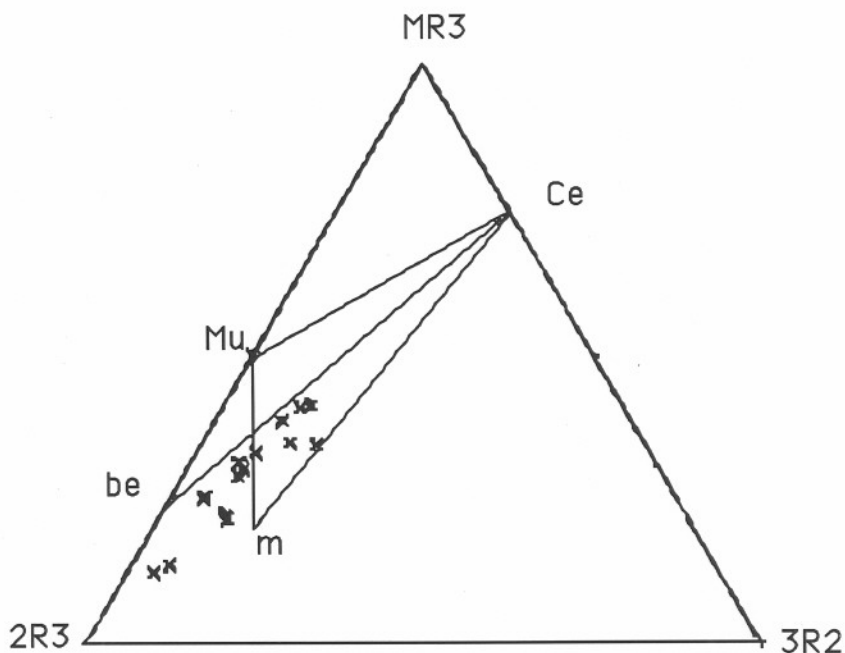


Figura 68. Representação quimiográfica dos argilo minerais fibrorradiados verdes esparsos na superfície dos materiais intersticiais, no sistema MR₃ 2R₃ 3R₂.

A evolução química da diferenciação dos materiais intersticiais pode ser resumida como:

Materiais amarronzados do núcleo (1, fig. 69), se enriquecem em Fe atingindo uma máxima de concentração em Fe_2O_3 nos materiais alaranjados da borda preta (3, fig. 69) e posterior perda nos materiais amarelos (4, fig.69), que por sua vez se empobrecem em Fe nas auréolas mais externas

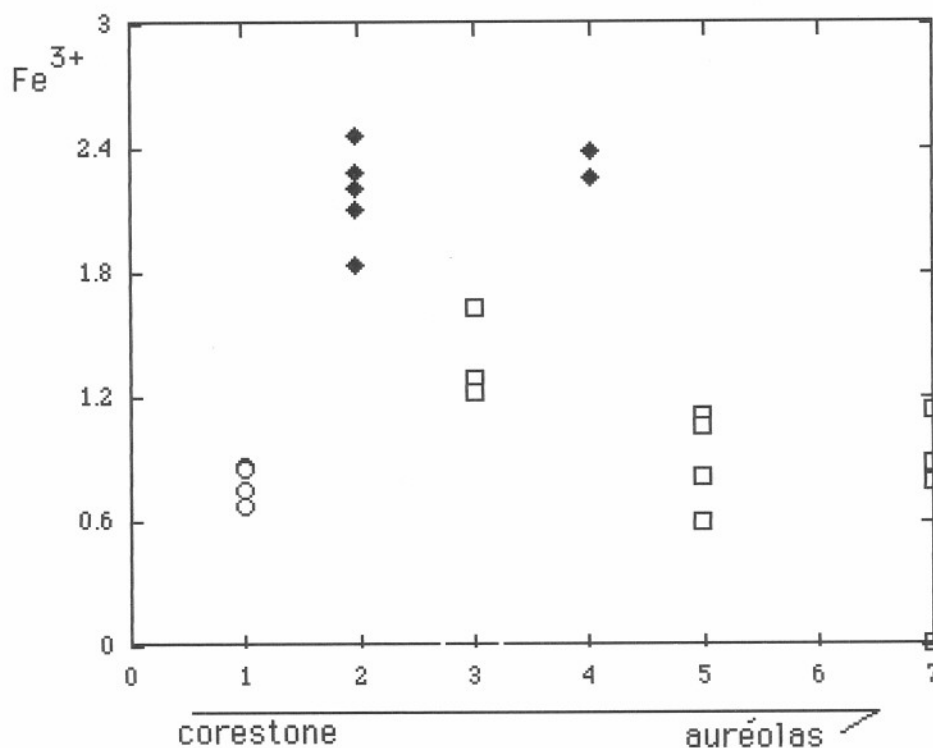


Figura 69. Acumulação de Fe^{3+} nos materiais intersticiais expressa em proporção iônica, numa base de 11 oxigênios.

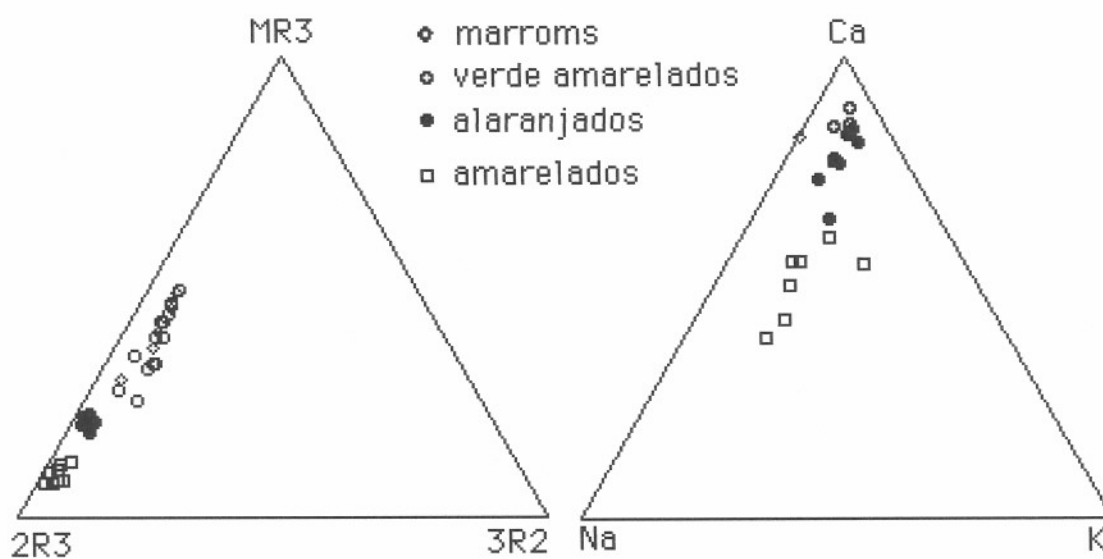


Figura 70. Representações quimiográficas das composições dos materiais intersticiais

A perda de Si, Mg e Ca (fig. 70) é acompanhada por uma variação do Fe que se concentra nos materiais alaranjados (fig. 71). O Ti não apresenta variações importantes (0-0,3%), estando presente sempre em baixas concentrações, assim como o K.

As auréolas mais externas, domínio dos materiais amarelos, se enriquecem em Al e o Fe concentra-se na borda preta, domínio dos materiais alaranjados. Como mostra o gráfico triangular da figura 70, existe uma tendência de estes materiais, na periferia da auréola externa, a atingirem o polo H (halloysita) que corresponde à composição química dos argilominerais 1:1.

Em resumo, nos materiais intersticiais (do núcleo para as auréolas periféricas) ocorre diminuição do SiO₂, MgO, CaO e Na₂O, variações do Fe que se concentra na borda preta e concentração de Al nos materiais amarelos. O K apresenta-se em teores baixos, tabela 56.

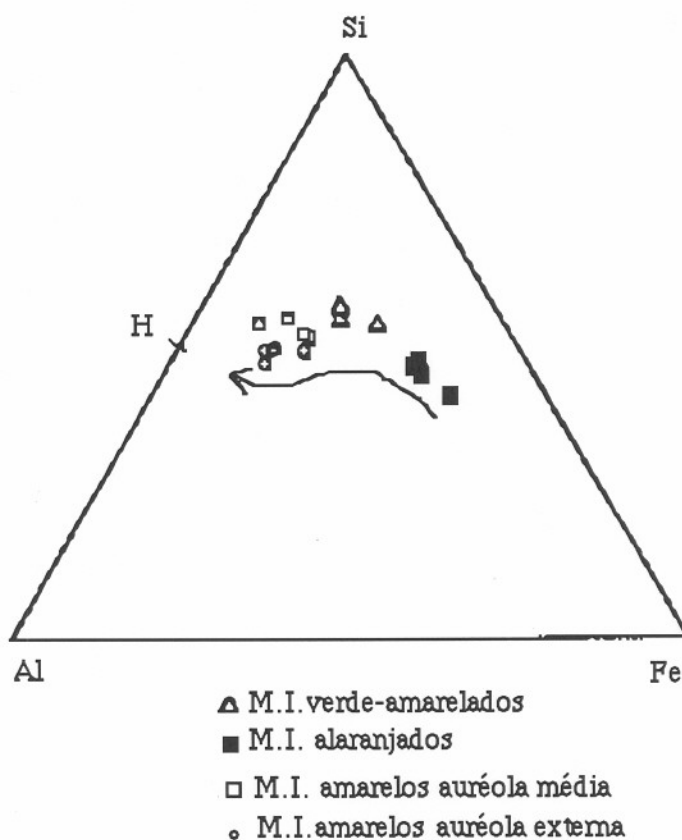


Figura 71. Tendência da alteração dos materiais intersticiais.

Gonçalves (1987), no estudo da alteração hidrotermal e intempérica dos basaltos da parte norte da bacia do Paraná caracterizou a transformação da massa vítrea em palagonita, que na zona do intemperismo, forma estruturas zonadas, concêntricas a um vidro central isótropo. Este vidro se transforma em géis amorfos, “vidros vermelhos” resultantes de “estruturas vítreas precocemente palagonitizadas e transformadas em condições intempéricas”.

Furnes (1984), descreve palagonitas resultantes de intemperismo sobre hialoclastitos toleíticos. Embora existam grandes semelhanças petrográficas e mineralógicas entre as palagonitas descritas por Furnes (1984), e os materiais intersticiais, também existem algumas diferenças químicas (tabela 59).

Tabela 59. Diferenças químicas entre os materiais intersticiais e as palagonitas resultantes de intemperismo (Furnes, 1984)

Materiais intersticiais	palagonitas de origem intempérica (Furnes, 1984)
Não aparece o vidro	Existe o vidro, sideromelano e todos os materiais intermediários entre o vidro e a palagonita
Teores mais elevados de K	Baixos teores de K
Não existem variações significativas de TiO ₂ (0-0,3%).	Existem variações de TiO ₂ entre 0,57 -4,48%

Tabela 60. Análises químicas pontuais de palagonitas resultantes de intemperismo sobre hialoclastitos toleíticos, (Furnes, 1984).

Furnes, 1984	sideromelano	palagonito -int	palagonito -int	palagonito-ext	palagonito-ext
SiO ₂	47,00	46,48	45,44	35,7	38,63
Al ₂ O ₃	15,23	19,28	18,01	20,41	27,04
TiO ₂	1,63	0,57	1,01	2,6	4,48
FeO	11,01	12,88	12,9	15,91	14,98
MgO	8,35	7,81	7,45	0,14	0,34
CaO	12,37	1,78	2,06	0,56	1,02
Na ₂ O	2,22	0,19	0,17	0,04	0,08
MnO	0,21	0,50	0,6	tr	0,23
K₂O	0,16	0,05	0,07	0,10	tr
SiO₂/Al₂O₃	1,82	1,42	1,48	1,03	0,84
Total	98,16	89,54	87,71	75,37	86,8

Tabela 61. Teores médios de K₂O para os materiais intersticiais do corestone do alterito esferoidal.

materiais intersticiais	K ₂ O
amar esverd	0,11
marroms	0,27
laranjas	0,19
amarelos	0,20

3.3.4.1.4. Análises por espectroscopia infra-vermelho com transformada de Fourier.

Os materiais intersticiais do corestone e das auréolas externas foram analisados através da espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier .

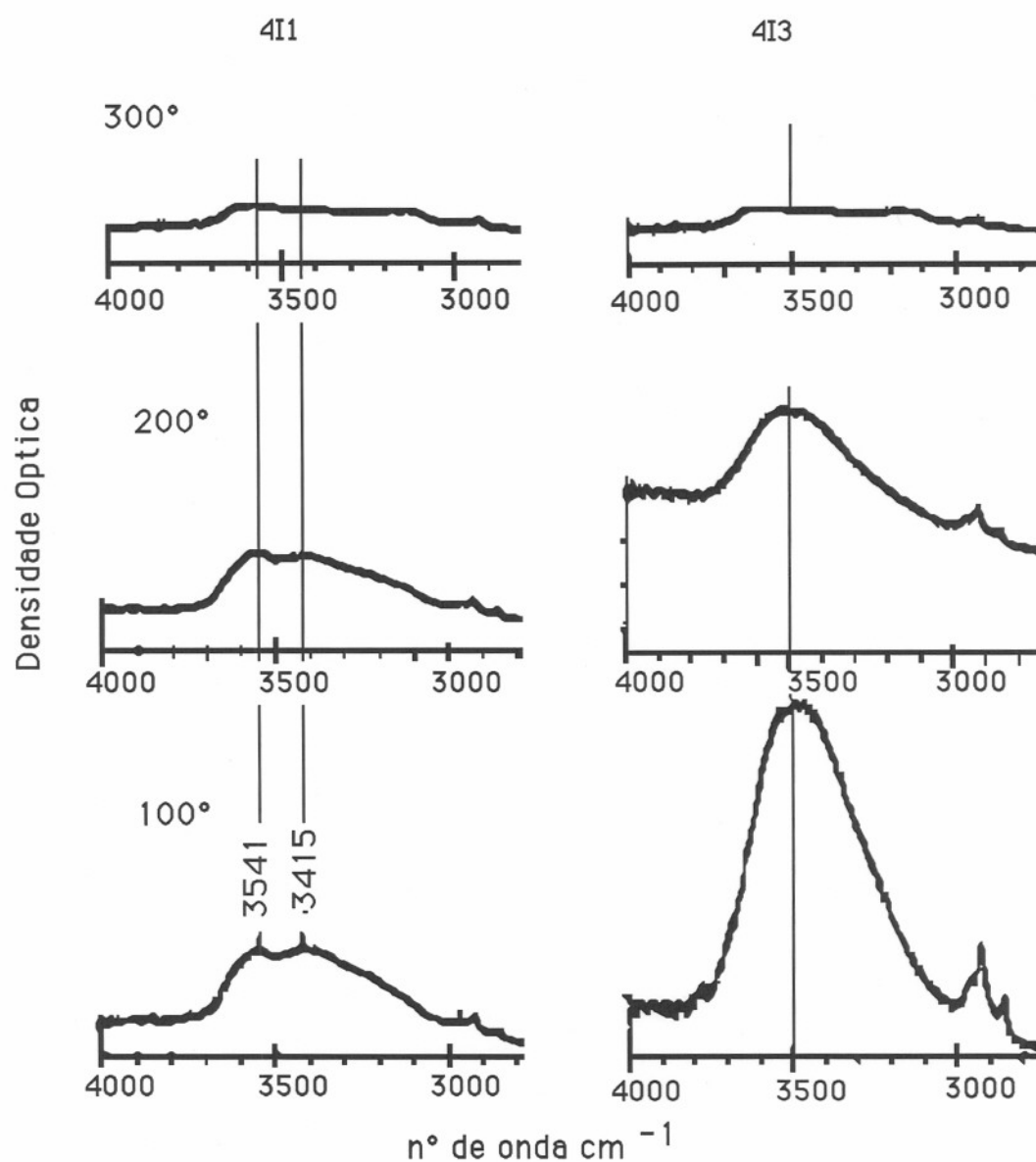


Figura 72 Espectros infravermelho com transformada de Fourier na região das altas frequências dos materiais intersticiais de alteração. 4I1 corresponde aos materiais intersticiais do "corestone", 4I3 corresponde a materiais intersticiais das auréolas externas ao "corestone".

A fração argila separada por sedimentação foi misturada com KBr. A mistura, preparada em um disco de 12mm de diâmetro, foi aquecida por uma noite a 100° C para reduzir a quantidade de água adsorvida no KBr e na amostra (Farmer, 1966).

Nestas condições, a amostra 4I1, do "corestone", apresentou duas bandas de absorção na região das altas frequências, 3541 cm^{-1} e 3415 cm^{-1} e a amostra 4I3, das auréolas externas ao corestone, apresentou uma banda de absorção a 3500 cm^{-1} . Estas bandas correspondem às vibrações dos OH ligados às moléculas de água e sua importância é de colocar em evidência o caráter muito hidratado destes produtos.

Aquecimentos sucessivos atenuaram (200°C) e progressivamente eliminaram a 300°C estas bandas (fig. 72).

Na região entre 1700 e 900 cm^{-1} , aparecem bandas de absorção a 1640, 1388, e uma forte absorção a 1020 cm^{-1} para as duas amostras (fig 73).

Na região entre 1000 e 400 cm^{-1} , surgem novamente diferenças entre as duas amostras.

Para os materiais intersticiais do núcleo, amostra 4I1 aparece um abaulamento a 775 cm^{-1} , uma fraca absorção a 584 cm^{-1} e uma forte absorção a 465 cm^{-1} . Para os materiais intersticiais das auréolas externas de alteração, amostra 4I3, aparecem duas bandas de absorção: 578 e 465 cm^{-1} .

Materiais amorfos como alofanos e imogolitas, comuns em solos, apresentam bandas de absorção em quatro regiões distintas, (2800-3800 cm^{-1}), com um máximo entre 3475 a 3500 cm^{-1} devido às vibrações OH stretching de grupos OH estruturais ou água adsorvida (Wada, 1989); na segunda região, uma banda de absorção devido às vibrações de deformação da água adsorvida aparece entre 1630 e 1640 cm^{-1} .

A principal diferença entre alofano e imogolita surge na terceira região (800-1200 cm^{-1}) em que as alofanos apresentam um único máximo de absorção entre 975 e 1020 cm^{-1} e a imogolita apresenta dois máximos de absorção a 940 e 1000 cm^{-1} . Estas bandas de absorção são devidas principalmente às vibrações Si (Al) O (Wada, 1989).

Se se comparar os espectros infravermelhos dos materiais intersticiais com os de alofanos e imogolitas apresentados por Wada (1989), verifica-se grandes semelhanças:

Região entre 2800-3800 cm^{-1} ; a banda de absorção a 3500 cm^{-1} da amostra 4I3 (materiais intersticiais alterados) correspondem às das alofanos e imogolitas; O desaparecimento desta banda sob aquecimento a 300°C indica tratar-se de água adsorvida.

Banda a 1640 cm^{-1} , presente nas duas amostras, deve-se às vibrações de deformação da água adsorvida;

A forte absorção a 1020 cm^{-1} , para as duas amostras coincide com a banda de absorção das alofanos resultante das vibrações Si (Al) O (Wada, 1989).

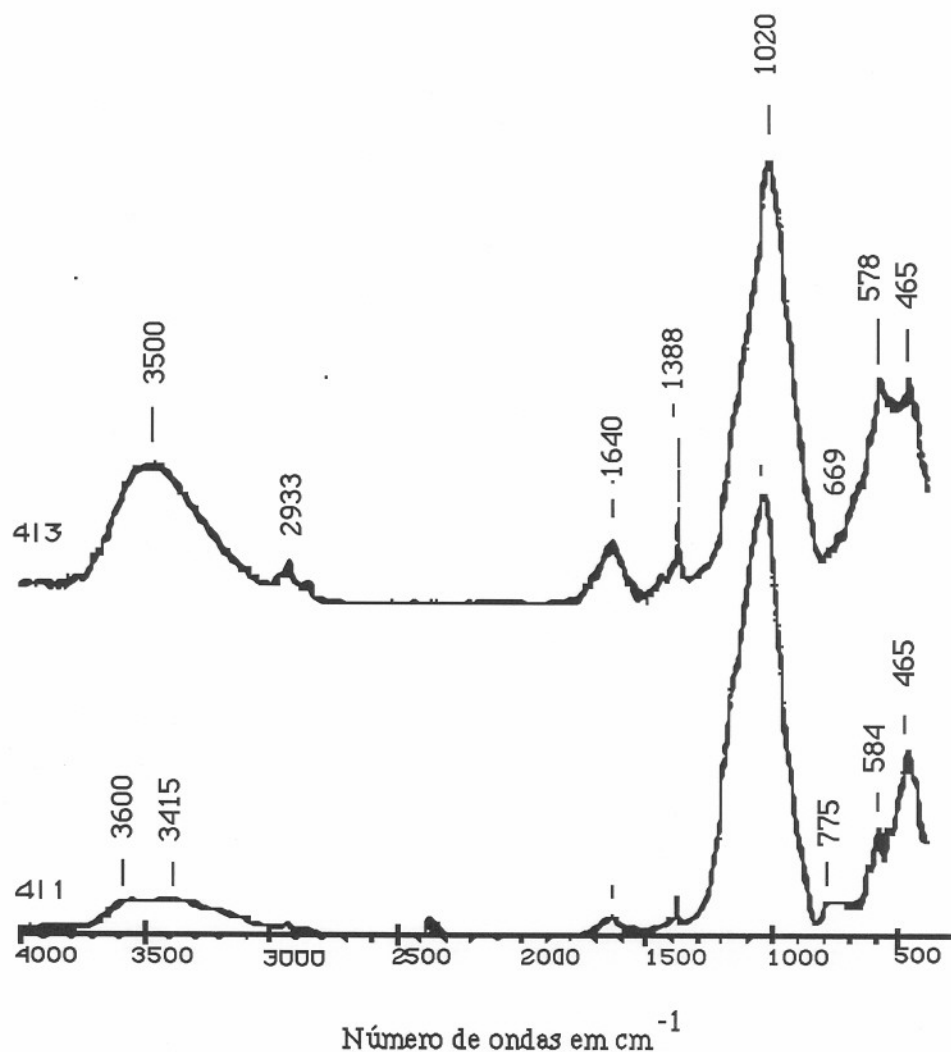


Figura 73. Espectros IVTF dos materiais intersticiais 4I1 (corestone) e 4I3 (auréolas).

3.3.4.1.5. Conclusões

As observações petrográficas sugerem que estes materiais intersticiais do núcleo ou “corestone” e das auréolas externas (fig. 66) tenham origem: (a) na alteração do vidro vulcânico das porosidades primárias da rocha; (b) porém, a existência de pedaços de minerais primários englobados na massa criptocristalina reforça a hipótese de que estes materiais tenham se formado em vazios mirolíticos, diretamente à partir dos fluidos magmáticos (Ildefonse, 1987). (c) Uma explicação alternativa para estes produtos ricos em Fe e sílica e amorfos seria a de resíduos de oxidação de camadas mistas glauconita-esmectita pré-existentes em vazios mirolíticos como os descritos por Bentor & Kastner (1965). A origem destes materiais intersticiais deve ser investigada em setores menos alterados das lavas basálticas.

A alteração nestes sítios provocou transformações químicas como diminuição do SiO₂, MgO, CaO e Na₂O, enriquecimento em Fe e Al alternadamente em zonas concêntricas da rocha. As razões SiO₂/ Al₂O₃ são extremamente altas no corestone e na borda preta (enriquecida em ferro).

O ferro parece ser “estrutural”, visto que apresenta uma correlação positiva com a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nos materiais intersticiais amarelos da auréola externa (os mais pobres em Fe_2O_3), a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ corresponde à dos argilominerais 1:1.

A difração de raios x mostrou que estes materiais apresentam uma organização estrutural pouco evidente, o que poderia ser atribuído pequeno tamanho dos cristais ou ao pequeno número de camadas. A espectroscopia infravermelho caracterizou materiais muito hidratados, ricos em Si e que se desidratam a 300°C .

Estes materiais, formados a temperaturas acima das reações intempéricas (visto que os minerais primários não estão alterados no "corestone"), são os primeiros a se alterarem nas zonas mais externas. A forte alterabilidade e conseqüente porosidade destes materiais intersticiais instabiliza todos os outros minerais da rocha, nas partes mais externas, promovendo uma intensa alteração centrípeta. Nos córtex ferruginosos mais externos, eles constituem os prováveis antecessores das goethitas (quando ricos em ferro) ou de minerais 1:1 (quando empobrecidos em ferro).

Portanto, no plano geoquímico, a alteração intempérica destes materiais intersticiais se caracteriza por uma acumulação relativa de ferro que imprime cores alaranjadas a estes produtos "amorfos". A mobilização do ferro, nestes materiais que preenchem todos os interstícios da rocha, ocorre de fora para dentro dos blocos alterados. Têm-se sempre uma auréola empobrecida em ferro (amarela), exterior a uma enriquecida em ferro (laranja), até o limite da borda preta (fig.66), em que os materiais intersticiais adquirem a concentração máxima em Fe_2O_3 . A origem deste ferro, está provavelmente ligada à alteração intempérica inicial destes materiais intersticiais das porções mais externas dos blocos de rocha. A migração do ferro, de fora para dentro e em zonas concêntricas, deve-se à alternância de condições de circulação da água (boa e má drenagem) nos blocos de rocha alterada, segundo os caminhos de maior porosidade.

3.3.4.2. ESTUDO DO CÓRTEX ESFEROIDAL

Abruptamente, o “corestone” e as auréolas concêntricas são invadidos pelas cores marrom alaranjadas dos óxidos de ferro.

Instala-se a crosta ferruginosa onde todos os minerais primários são alterados por plasmas de pseudomorfose ricos em Fe_2O_3 . Neste córtex, foram efetuadas análises químicas pontuais por microsonda eletrônica correlacionáveis com as observações ao microscópio óptico.

Na observação dos plasmas, foram utilizadas as imagens do MEV e análises pontuais.

A análise, por DRX, do pó da fração total do cortex ferruginoso, mostra a presença dos picos da halloysita 10 e 7\AA , goethita aluminosa (18% mol AlOOH), cristobalita e titanomaghemita, também aparecem fracas reflexões correspondentes às esmectitas (fig. 74).

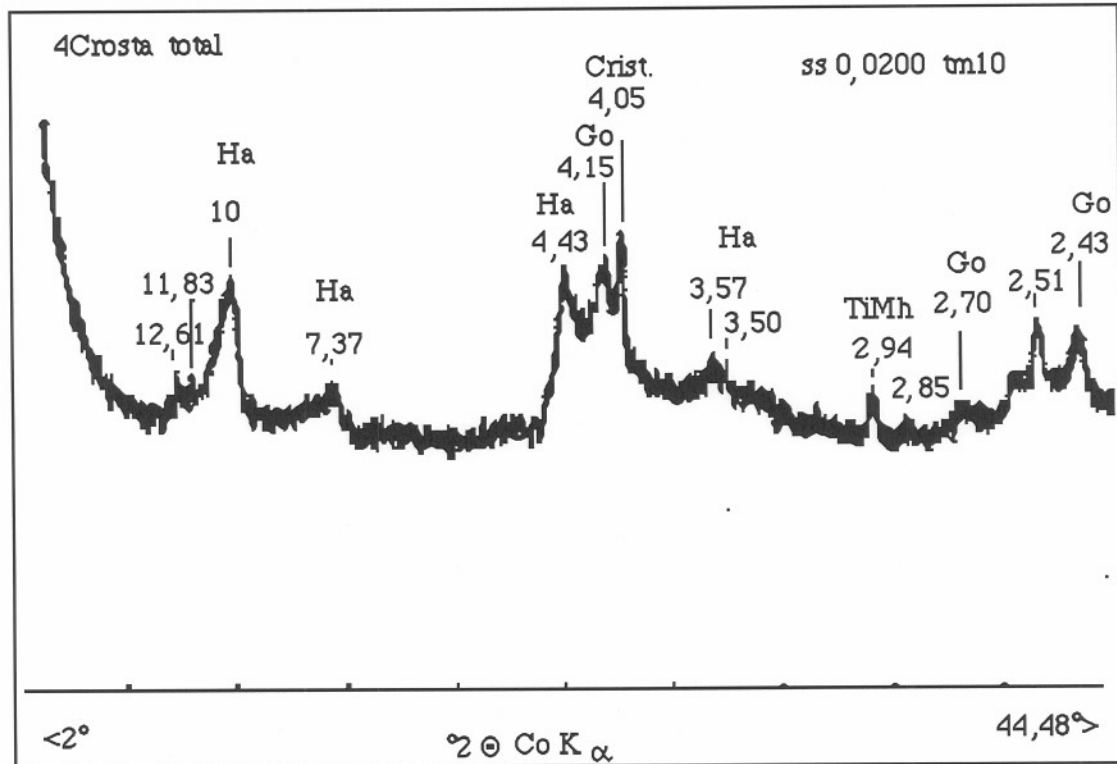


Figura 74. DRX da fração total do córtex do alterito esferoidal, análise do pó.

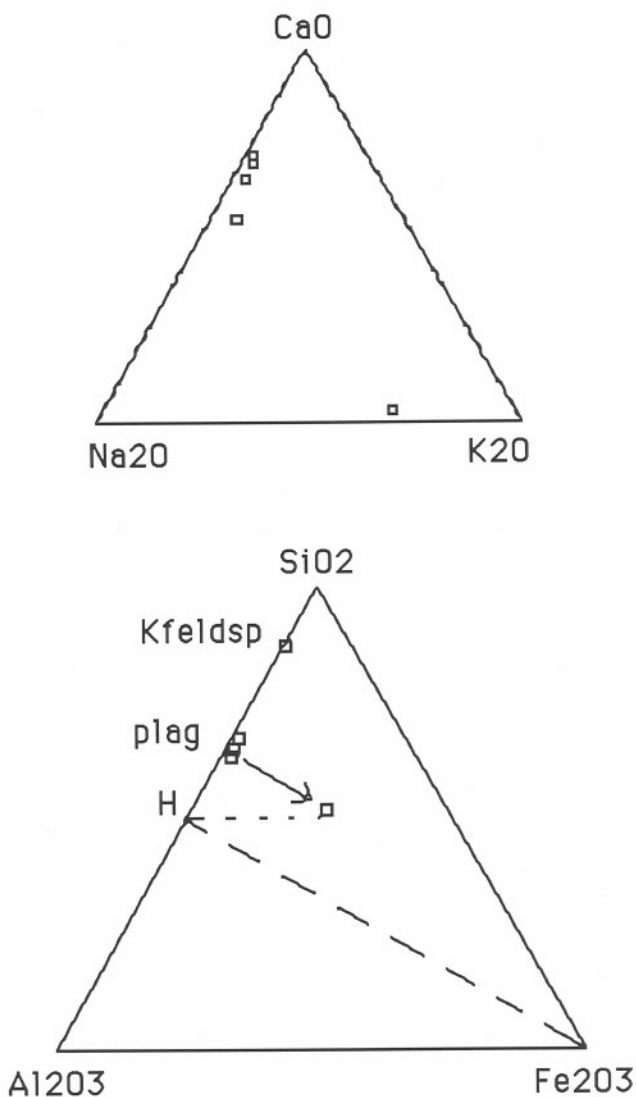
Na separação da fração menor que $2\mu\text{m}$, foi necessária a desferrificação. A difração de raios x deste material desferrificado e desorientado apresenta os picos da halloysita 7, 10\AA (7\AA mais abundante que 10\AA) e da cristobalita. Na preparação orientada, aparecem os mesmos minerais e o tratamento de aquecimento a 110°C faz desaparecer a banda a 10\AA .

Análises químicas pontuais dos feldspatos vizinhos ao córtex mostram que, em alguns μm , os plagioclásios (tabela 62) transformam-se em plasmas silico-aluminosos ricos em ferro (análise 24).

Os plagioclásios, inicialmente, com feições de dissolução, perdem as cores de interferência e um plasma amarelo começa a preencher todos os vazios intraminerais e interminerais.

Tabela 62 análises químicas pontuais dos plagioclásios da borda externa do corestone.

mineral	anal.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	total
plag	19	56,12	26,04	0,91	0,07	0,12	0,09	8,94	6,43	1,01	99,73
K feldsp	20	79,53	10,7	0,28	tr	0,06	0,03	0,26	2,42	5,80	99,08
plag	21	54,42	27,88	0,98	0,09	0,03	tr	10,46	5,09	0,42	99,37
plagalt	24	45,00	19,54	21,98	0,24	0,15	0,07	6,00	2,40	0,22	95,59
plag	17	52,17	29,02	1,33	0,03	0,11	0,02	11,8	4,27	0,26	99,01



alteração dos plagioclásios na crosta

Figura 75. Representação da alteração dos plagioclásios da crosta no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Os clinopiroxênios alteram-se perdendo os tons de verde e rosa e adquirindo uma cor amarela. Ao longo das clivagens e fraturas, a cor torna-se vermelha e apresenta características ópticas de hematita em luz refletida, mas esta hematita não chega a aparecer na difração de raios x por constituir uma quantidade pouco expressiva.

A titanomaghemita constitui 80% dos cristais da titanomagnetita primária; apresenta tonalidade azulada, em luz refletida natural, e está intensamente fraturada. Em alguns locais dos grãos, aparecem concentrações significativas de Ti com características ópticas distintas: cinza rosado com reflexões internas alaranjada (foto 41).

3.3.4.2.1. Organização dos materiais

As análises ao MEV da organização dos materiais da crosta, mostra uma porosidade expressiva, com as formas dos cristais da rocha preservadas. Os poros estão contornados por plasmas que também se localizam ao longo de antigas fraturas. Têm-se, em toda a extensão, “box-works” ou “cloisons”, rede de plasmas, preservando formas e fissuras dos minerais parentais (foto 39).

Entre estas estruturas litorreliquiais, aparecem os materiais da mesóstase da rocha parental, constituídos por fragmentos de cristobalita e materiais silicosos ricos em K, da ordem de $0,3\mu\text{m}$, apresentando uma microporosidade e com aspecto de “esponja”.

Os materiais silicosos das porosidades primárias, apresentam-se enriquecidos em Na e K. Observa-se que, no centro destes sítios, os fragmentos são maiores e mais ricos em K, em direção à periferia eles são menores e se aproximam da composição da cristobalita, identificada pela difração de raios X. A figura 78, de representação química destes materiais, mostra que os teores de alumínio não correspondem, em geral, aos teores esperados para uma cristobalita ou opala TC, a única fase silicosa a se salientar na difração de raios X. No triângulo Ca-Na-K, estes materiais mostram conter pouco Ca, apresentando teores em álcalis como os K-feldspatos.

O diagrama triangular das fácies de zeolitas alcalinas de baixas temperaturas de Velde (1985), no sistema Na-K-Si (fig. 78), mostra a existência de um máximo de soluções sólidas entre os termos Na-K.

Observa-se que a reta que une os materiais silicosos divide o pólo Si ao meio. Estes materiais têm proporções de Na-K como as zeolitas alcalinas de baixas temperaturas.

Os teores de SiO_2 sugerem, para estes materiais, uma mistura de cristobalita, predominante, e zeolitas alcalinas.

No meio desta rede de poros, mantida pelos plasmas ferruginosos e litorrelíquias das porosidade primárias, aparecem cristais de titanomagemita intensamente fraturados e apresentando feições de dissolução como pequenas perfurações. Estas feições de dissolução e as fissuras apresentam-se parcialmente colmatadas por plasmas ferruginosos.

Também são encontradas nesta crosta, relíquias dos materiais intersticiais, de aspecto vítreo, porém, intensamente fraturados

As análises químicas dos materiais constituintes da crosta foram obtidas através do sistema EDS do MEV (tab.63).

Foram analisados os plasmas constituintes da rede ferruginosa, mantenedora da textura parental, os materiais silicosos dos sítios intersticiais as titanomagemitas e os materiais intersticiais vítreos.

Os plasmas que revestem as paredes das porosidades, correspondem a produtos depositados nestes espaços após dissolução dos plagioclásios e piroxênios da rocha.

Como mostra a figura 76, os plasmas da parede interna do poros, junto à matriz, contêm menos Fe_2O_3 que os plasmas externos, os quais se apresentam em agregados esféricos de $0,1\mu\text{m}$ de diâmetro, (MEV).

A representação química destes plasmas (fig. 76) mostra que as composições se localizam entre o pólo halloysita e o pólo goethita, correspondendo a misturas destes dois minerais, como evidencia a difração de raios X, onde são definidos nítidamente estes dois minerais, (fig. 74).

Tabela 63. Análises químicas MEV-EDS dos materiais constituintes da crosta ferruginosa

	crosta 4C	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O
1	plasma poro	28,92	31,40	37,95	0,86	0,47	tr	0,40
2	plasma poro	28,96	31,84	37,51	0,85	0,46	tr	0,39
3	plasma c/ Fe	19,68	20,05	57,77	2,19	0,24	tr	0,07
4	parede ext poro	25,67	28,73	44,49	0,86	0,1	tr	0,16
5	parede int poro	33,58	31,87	33,51	0,69	0,24	tr	0,10
6	materiais silicosos	67,01	17,33	0,44	0,35	0,34	6,11	8,42
7	crystalita	90,41	4,09	1,40	0,48	0,23	2,18	1,21
9	plasma de poro	19,66	25,8	52,95	1,08	0,25	tr	0,26
10	mat silicoso mesóstase	72,85	8,34	16,88	1,16	0,16	tr	0,61
11	materiais silicosos	72,77	14,82	0,29	0,08	0,14	4,57	7,33
12	materiais silicosos	76,53	11,97	0,47	0,38	0,18	3,92	6,55
13	crystalita	82,74	6,98	5,66	0,8	0,64	1,90	1,28
14	anatásio	1,09	1,02	44,67	53,03	0,16	tr	0,03
15	Ti-maghem	3,79	13,47	59,71	22,39	0,57	tr	0,07
16	plasma fibroso	15,1	23,37	59,64	1,77	0,08	tr	0,04

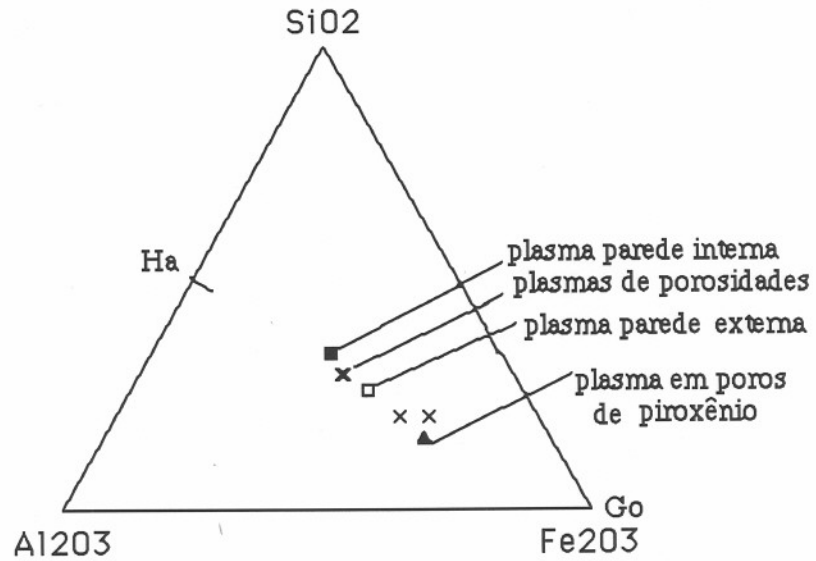


Figura 76. Composição química dos plasmas das porosidades da crosta do perfil 2.

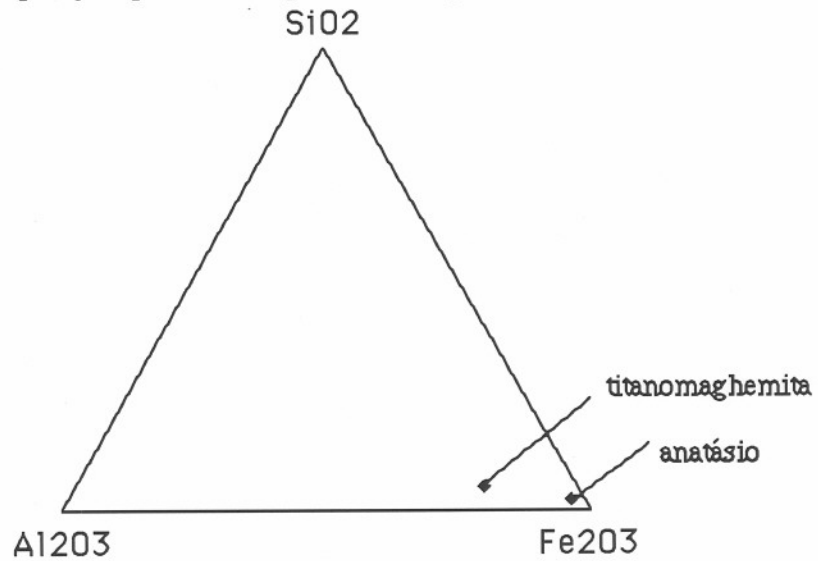


Figura 77. Composição química de titanomaghemita e anatásio da crosta, perfil 2

A titanomaghemita, intercrescida com o anatásio, apresenta teores elevados de Al_2O_3 evidenciando substituições do Fe pelo Al e índice de intemperismo intenso.

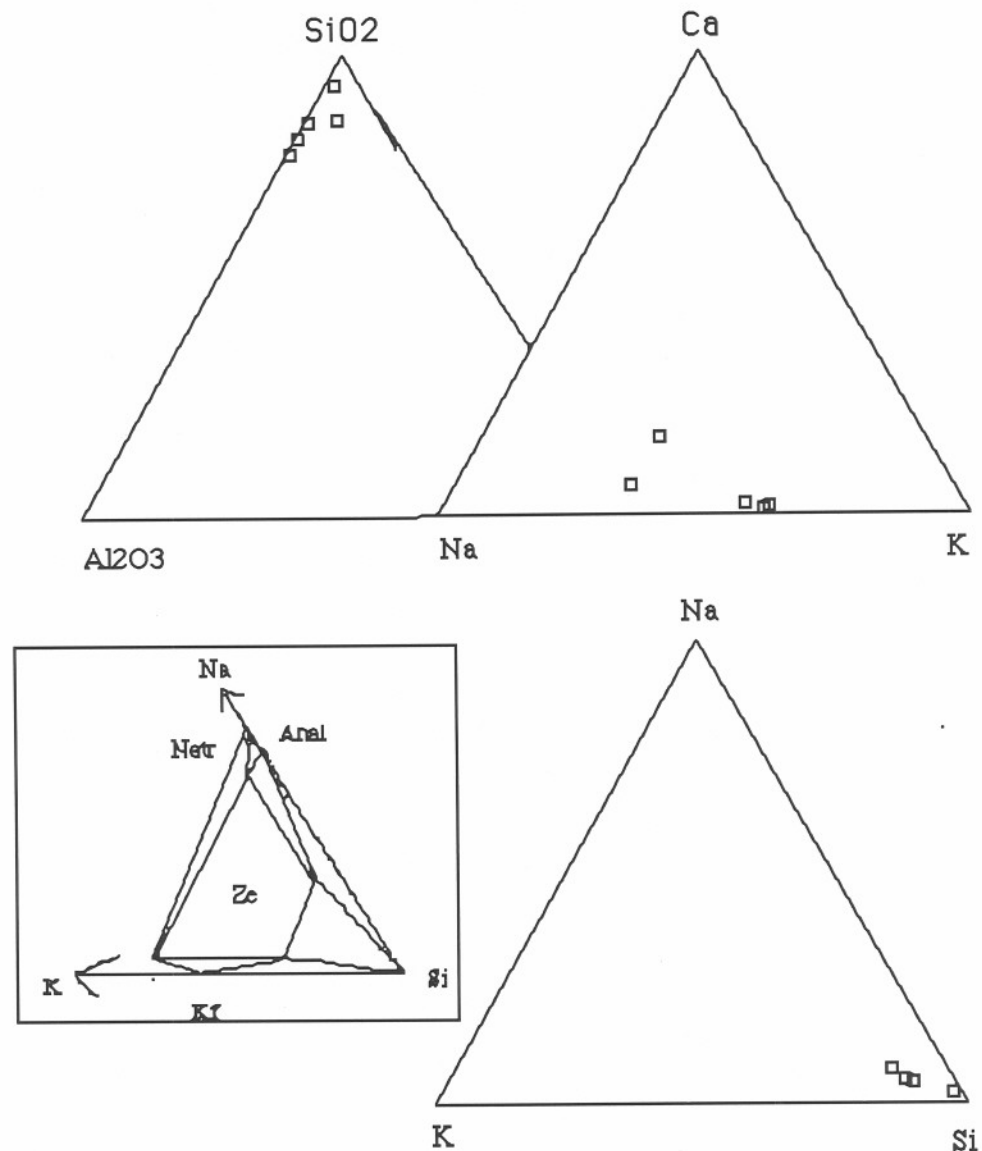


Figura 78. Composição química dos materiais silicosos da porosidade primária da crosta do perfil 2. Delineado aparece as zeolitas, fácies de baixa temperatura, projetadas em uma porção do sistema Na-K-Si, Velde, 1985: Natr, natrolita; Anal., analcima; Ze, zeolita, Kf, feldspato potássico.

3.3.5 "STONE LINES"

Este conjunto, composto por fragmentos grossos de litorrelíquias de alteritos, pedaços de couraças de cor amarela, geodos de ametista, pedaços de quartzo corroídos encontra-se no topo dos conjuntos de textura conservada. Os fragmentos têm tamanhos variados e estão dispersos numa matriz S vermelha fina e friável.

Alguns nódulos deste conjunto foram estudados através de análises químicas globais.

Tabela 64. Análises químicas globais das camadas concêntricas do córtex de pisólitos e do fundo matricial de "stone line" do perfil 2.

Br285 amostra	km30 rocha	Pisólitos			latossolo
		cortex ext	cortex m	cortex int	matriz S
SiO ₂	51,79	16,73	31,84	23,42	34,67
Al ₂ O ₃	13,64	23,35	19,68	23,81	21,08
FeO	7,12	0,43	0,27	tr	0,01
Fe ₂ O ₃	6,20	34,98	24,72	25,75	18,60
MgO	5,74	0,15	0,19	0,17	0,27
TiO ₂	1,37	4,36	2,46	2,92	2,89
MnO	0,20	0,09	0,14	0,16	0,07
CaO	8,23	0,14	0,14	0,16	0,03
Na ₂ O	3,10	0,75	0,34	0,03	tr
K ₂ O	1,25	0,44	0,42	0,46	0,13
P ₂ O ₅	0,27	0,49	0,20	0,35	0,13
H ₂ O-	0,41	3,64	7,78	7,09	9,79
pf	tr	14,88	11,51	15,66	11,80
TOTAL	99,32	100,43	99,69	99,98	99,47

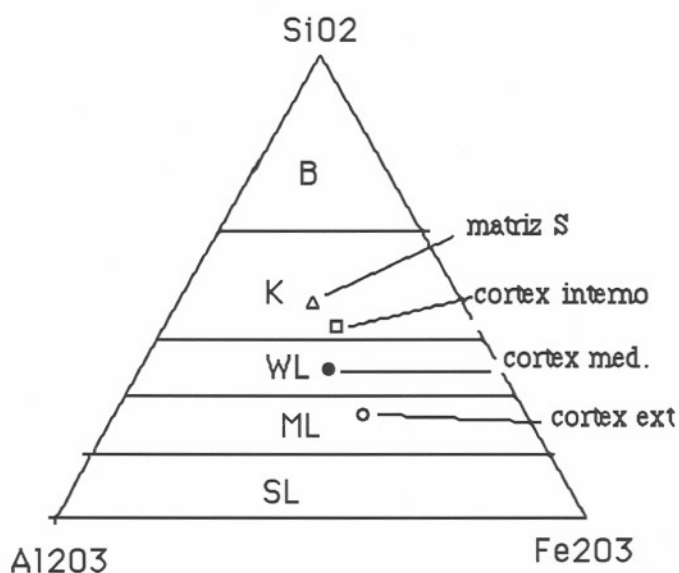


Figura 79. Diagrama triangular dos graus de intemperismo em rocha básica (Schellman, 1981) com a composição química global das camadas concêntricas das glébulas da stone line e da matriz -S.

Observa-se teores de Al₂O₃ e Fe₂O₃ muito mais elevados no cortex dos nódulos que na matriz S. Estes cortex apresentam composição química global de fácies lateríticas em basaltos, segundo o gráfico triangular de Schellmann, 1981 (fig. 79).

Já a análise química global da matriz-S cai no campo dos basaltos caolinizados. Schuck & Formoso (1991) caracterizaram quimicamente o fundo matricial destas glébulas como de fácies caolinítica, usando o diagrama triangular de Schellman (1981).

3.3.6 COBERTURAS MÓVEIS SUPERIORES

A análise por difração de raios x, do pó da fração total destes latossolos revela uma composição constituída por : quartzo e cristobalita (mais quartzo que cristobalita), ainda goethita, hematita, argilominerais do tipo 1:1 e traços de esmectitas (fig. 80).

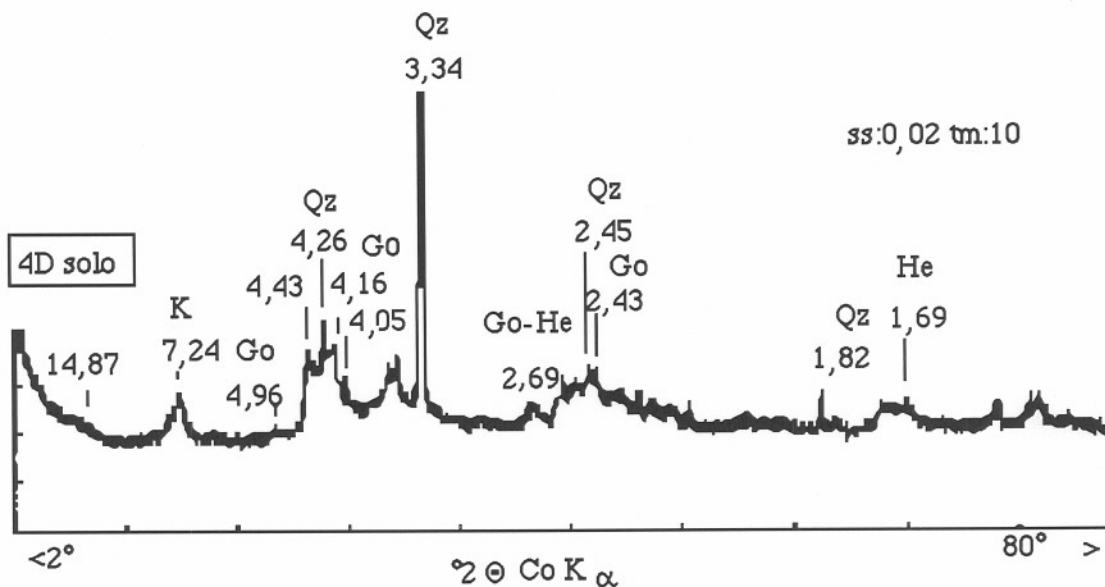


Figura 80 DRX da fração total das coberturas móveis (solos ferralíticos) do perfil 2

A cristobalita, ou opala ct, identificada pela reflexão a $4,05\text{Å}$, é um mineral típico de rochas vulcânicas e metaestável a temperaturas ambientes até $200\text{-}275^\circ\text{C}$.

Os picos do quartzo são os mais intensos do difratograma e a coexistência com a cristobalita, também existente nos conjuntos do alterito, sugere a passagem cristobalita-quartzo que levaria de 4 a 5 milhões de anos a 50°C , segundo Ernst & Calvert (1969).

A goethita, caracterizada pelas reflexões 111 e 110 apresenta uma substituição de 18% de Fe por Al. Portanto, menos aluminosa que as goethitas do córtex do alterito esferoidal. Esta queda na taxa de substituição do Fe por Al nas goethitas dos horizontes de desmantelamentos de couraças é citado por Tardy (1993).

A hematita é detectável pelas reflexões 104 a $2,69\text{Å}$ e 116 a $1,695\text{Å}$.

A goethita é mais abundante que a hematita, o que fica evidenciado pela cor do conjunto: marrom moderado 5YR 4/4.

Finalmente, os argilominerais 1:1 são identificados pela banda 001 a $7,24\text{Å}$ e pela banda 003 a $4,43\text{Å}$, mais intensa que a 001.

As argilas expansivas verdes (ao microscópio óptico) são identificáveis por reflexões em difração de raios x a $14,87\text{Å}$, que expande a 17Å no tratamento com etileno glicol.

A organização destes materiais pode ser descrita segundo a terminologia micromorfológica de Brewer (1964), e mais recente a de Tardy (1993).

O fundo matricial é constituído pelo esqueleto, plasma e vazios organizados de maneira isotrópica ; e os tratamentos pedológicos são constituídos pelos pedotubos, cristalárias e glóbulas.

Os plasmas do fundo matricial, marrom - avermelhado, em luz natural, apresentam o predomínio da goethita sobre a hematita.

3.4. DISCUSSÃO SOBRE OS ASPECTOS PETROLÓGICOS

Nos dois perfis, os conjuntos de análises petrológicas caracterizaram nitidamente os processos de transferência, os modos de acumulação e as transformações mineralógicas típicas das facies lateríticas.

Três principais conjuntos de horizontes de coberturas lateríticas (Bocquier *et al.*, 1984) são identificados: um conjunto inferior de alteração, um conjunto médio glebular e um conjunto superior móvel.

Este zoneamento foi também observado por Gonçalves (1987), nas coberturas de alteração intempérica de rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná Setentrional.

No conjunto inferior de alteração, existem semelhanças com a alteração isovolume (Milot & Bonifas, 1955) dos perfis lateríticos. Elas são evidenciadas no estudo petrológico através da identificação das alterações associadas às pseudomorfozes: do tipo "cloison" ou "Box Work" onde entram em ação as nanotransferências cristalinas (Bocquier *et al.*, 1984) e pseudomorfozes, na parte mais interna dos grãos minerais parentais, por argiliplasmas nos quais também podem ocorrer transferências químicas intracristalinas.

Ainda neste conjunto, são verificadas transferências de matéria através da porosidade herdada. Nas paredes destes poros, ocorre acumulação absoluta de plasmas silico - aluminosos e acumulações mangano - ferruginosas (principalmente goethita) nas posições mais altas do perfil. Estes plasmas originam-se provavelmente de remobilizações de alterações situadas em posições superiores que estão atualmente desaparecidas pelo aprofundamento vertical do perfil (Tardy, 1993).

O conjunto médio de acumulação é pouco expressivo nestas coberturas, não aparecendo em alguns dos perfis estudados. Ocorre principalmente de forma fragmentária, como "stone-lines" de geodos de sílica e concreções amarelas constituídas de camadas concêntricas de composição goethítica, englobando núcleos litorreliquiais de alteritos. Este conjunto é sustentado por organizações móveis avermelhadas com esqueleto quartzoso.

Finalmente, os conjuntos móveis superiores são constituídos por materiais argilosos e quartzo finamente agregados, segundo uma microestrutura particularmente friável e micronodular ou microgranular, que poderia testemunhar a presença de estruturas de acumulação correspondentes a antigas couraças lateríticas, fragmentadas pelos processos de degradação de couraças.

Tardy (1993) discute a estabilidade destas coberturas móveis, também cartografadas como oxissolos e apresenta três tipos de origem a elas atribuídas;

Neoformação da microestrutura em clima úmido e estável em solos bem drenados;

Microestrutura adquirida graças ao trabalho das térmitas;

Origem numa couraça anteriormente formada e atualmente desmantelada. O couraçamento, pouco desenvolvido nas antigas coberturas lateríticas brasileiras, é atribuído, por Tardy *et al.* (1991) à diversidade dos climas atuais e recentes, como também à evolução de climas antigos que se sucederam em torno do Atlântico nos últimos 150 m.a.

O caráter autóctone destes conjuntos foi evidenciado através de filiações estruturais e geoquímicas com o conjunto glebular por Gonçalves (1987) para as coberturas lateríticas móveis da parte Norte da Bacia do Paraná.

Volkoff (1984) observou que os limites de extensão dos latossolos do Brasil correspondem às fronteiras do domínio antigamente couraçado e que estes latossolos apresentam frequentemente uma “stone line” de restos de couraça, situada entre o horizonte de superfície microgranular trabalhado pelas térmitas e a lithomarga com estrutura massiva e arquitetura parental conservada.

Por outro lado, alguns autores atribuem caráter alóctone para estes solos. King (1956 e 1962) caracteriza séries de solos vermelhos do Terciário médio que se assentam sobre a superfície Sul-Americana e são cortados pela escarpa do ciclo de erosão Velhas. Para King (1956 e 1962) estes solos têm origem na desagregação, por erosão, do arenito Botucatu.

Kampf & Klamt (1978) devido a presença de grãos de quartzo rolado na fração areia, provavelmente originados da Formação Tupanciretã, consideram estes oxissolos, como alóctones, em parte.

Valeton (opinião verbal, 1989) interpreta estes solos ferralíticos, como compostos por lateritas retrabalhadas, resultado de deslocamentos locais por movimentos de massa, preenchendo as depressões do terreno.

3.4.1. A MINERALOGIA

As figuras 81 e 82 resumem a composição mineralógica dos conjuntos de alteração dos perfis estudados e a abundância relativa dos seus constituintes.

Nos dois perfis, observa-se uma diminuição constante das esmectitas e camadas mistas da rocha aos alteritos. Neste conjunto, dos alteritos, as esmectitas diminuem sensivelmente, e nas coberturas móveis, elas aparecem em pequenas quantidades (5%).

A halloysita é abundante no alterito argiloso (20%), ocorrendo nas porosidades fissurais e nos fragmentos entre as fissuras. Nas partes superiores do alterito argiloso torna-se escassa, dando lugar à caolinita desordenada. No alterito esferoidal predomina como principal filossilicato. Nas coberturas móveis (oxissolos), predomina a caolinita desordenada sobre a halloysita como foi demonstrado por Almeida *et al.* (1992).

A gibbsita aparece nos difratogramas do córtex do alterito esferoidal e nos pisólitos das coberturas móveis no perfil 1, mas não aparece no perfil 2.

A goethita está presente em todos os conjuntos de alteração, sendo a fase mais abundante no córtex do alterito esferoidal.

A hematita aparece em fenocristais automorfos do saprólito; no alterito argiloso do perfil 1, ela aparece como alteração de fenocristais automorfos ou somente nas bordas e fissuras destes sítios, constituindo box-works e perfazendo entre 5 a 7% do volume do alterito. Nos alteritos do perfil 2 ela não foi identificada. Finalmente aparece nos nódulos das coberturas móveis dos dois perfis, onde é o mais abundante dos óxidos. Aí a porosidade é

mais fina e ela é identificada na difração de raios x através das reflexões mais intensas que a goethita.

A titanomaghemita, produto de oxidação da titanomagnetita, aparece em todos os conjuntos de alteração, sendo que se observa uma diminuição de abundância nas coberturas móveis.

Os minerais de sílica apresentam um aumento da abundância nas coberturas móveis, onde o quartzo é o mineral de sílica predominante. Nos conjuntos com textura conservada (saprólito, alterito argiloso e alterito esferoidal), a cristobalita é a fase presente.

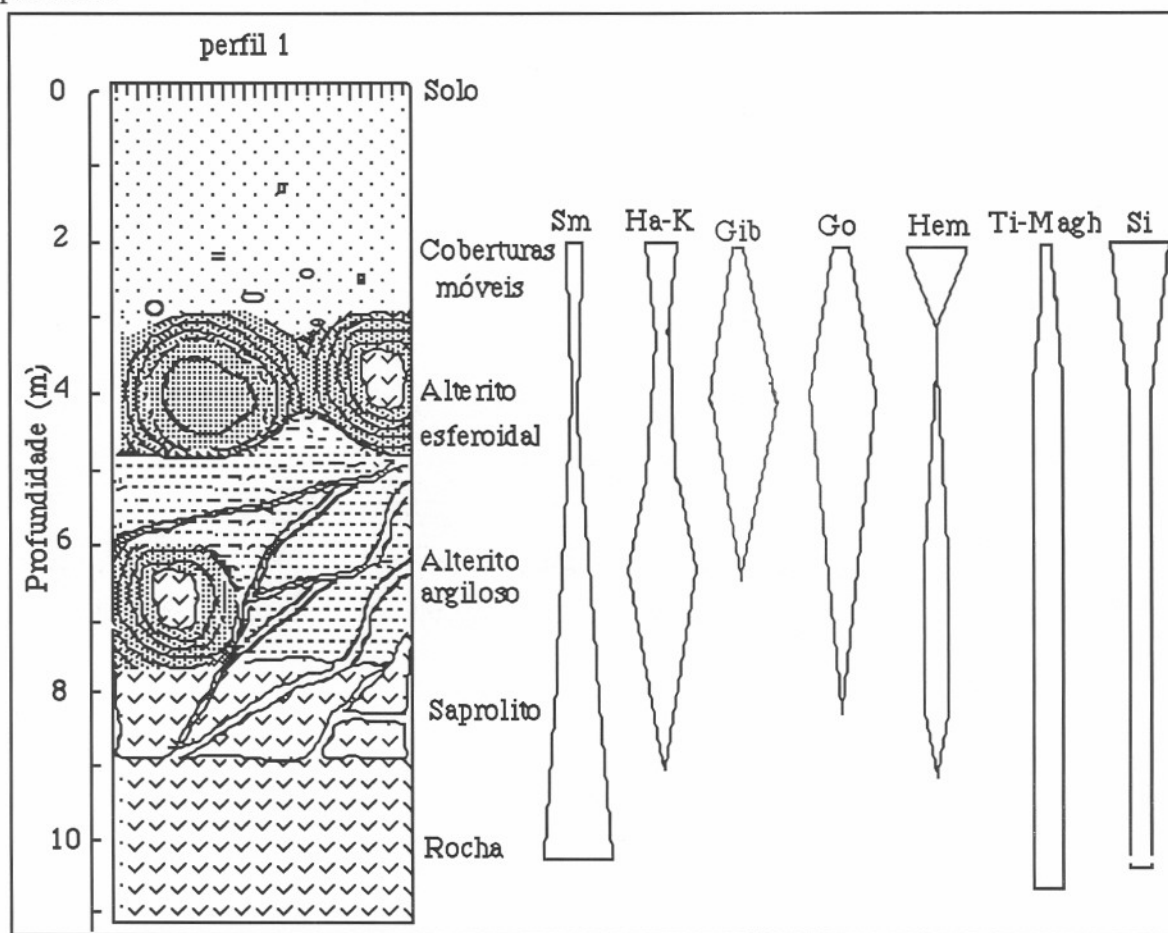


Figura 81. Abundância relativa dos minerais no perfil 1 S, esmectitas; Ha-K, halloysitas e caolinitas; Go, goethita; Gi, gibbsita; Hem, hematita; Ti-maghem., titanomaghemita; Si, minerais de sílica.

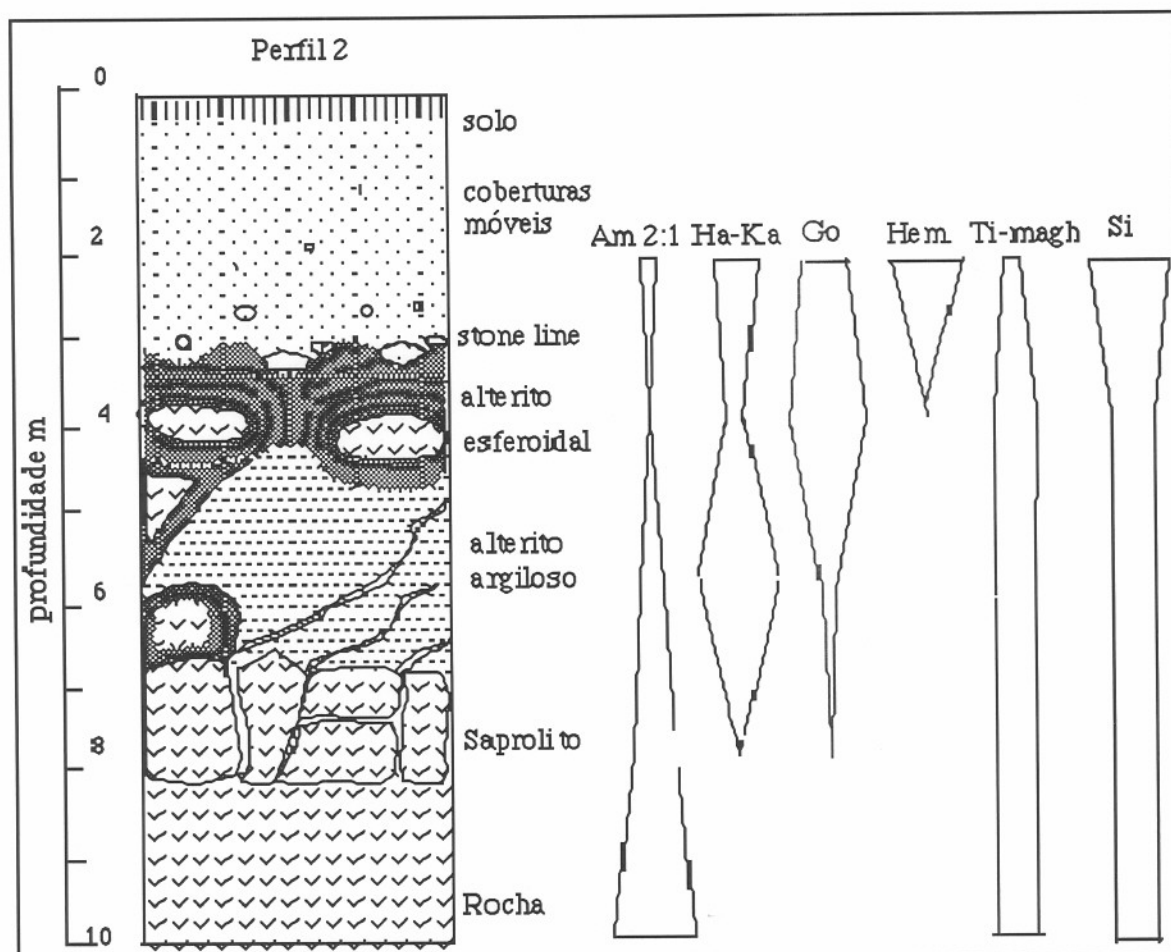


Figura 82. Abundância relativa dos minerais no perfil 2. Am. 2:1, argilominerais 2:1; Ha-K, halloysitas e caolinitas; Go, goethita; Hem, hematita; Ti-maghem., titanomaghemita; Si, minerais de sílica.

3.4.2. OS SÍTIOS INTERSTICIAIS

No estudo dos fragmentos de rocha do saprólito, nos dois perfis, salientaram-se, a partir do estudo petrológico, materiais diferenciados em sítios intersticiais resultantes de alterações hidrotermais, em geral, associadas às fases finais de cristalização da rocha.

Os sítios intersticiais criptocristalinos e zonados com cristalizações esparsas de argilominerais verdes apresentam, nos dois perfis, alteração em halos concêntricos, onde cada um destes halos, resultam de mudanças de cor dos materiais intersticiais. Estes materiais são muito hidratados e ricos em Fe_2O_3 . As descrições dos materiais intersticiais, as zonações concêntricas de cor, o halo preto, se assemelham às descrições de alterações oxidantes de baixa temperatura ($<100^\circ\text{C}$) de vidros basálticos pela água do mar (Bohlke *et al.* 1980). A alteração intempérica destes materiais intersticiais, (provavelmente resíduos finais de cristalização magmática) se caracteriza por uma acumulação relativa do ferro original e que imprime cores alaranjadas a estes produtos. A mobilização do ferro ocorre de fora para dentro dos blocos alterados. Têm-se sempre uma auréola empobrecida em ferro

(amarela), exterior a uma enriquecida em ferro (laranja), até o limite da borda preta (fig.66), em que os materiais intersticiais adquirem a concentração máxima em Fe_2O_3 . A origem deste ferro, mobilizado centrípetamente, está provávelmente ligada à alteração intempérica inicial destes materiais intersticiais das porções mais externas dos blocos de rocha. A migração do ferro, de fora para dentro e em zonas concêntricas, deve-se à alternância de condições de circulação da água (boa e má drenagem) nos blocos de rocha alterada, nos estágios iniciais do intemperismo. Os produtos residuais de alteração destes materiais tendem a uma composição próxima da halloysita nos halos amarelos e birrefringentes mais externos, com 9 % de Fe_2O_3 . No halo alaranjado mais interno (borda preta, limite de mobilização do ferro), as concentrações de Fe_2O_3 chegam a atingir 49,50%.

Os sítios intersticiais cristalizados apresentaram mineralogias distintas:

No perfil 1, a paragênese esmectitas trioctaédricas - camadas mistas - cristobalita dos sítios intersticiais (vazios miarolíticos) apareceram provávelmente com a acentuação do resfriamento, a partir de fluidos hidrotermais, juntando-se às apatitas existentes nestes vazios. Análogamente, Kristmannndottir (1982), Meunier *et al* (1991), observam que entre

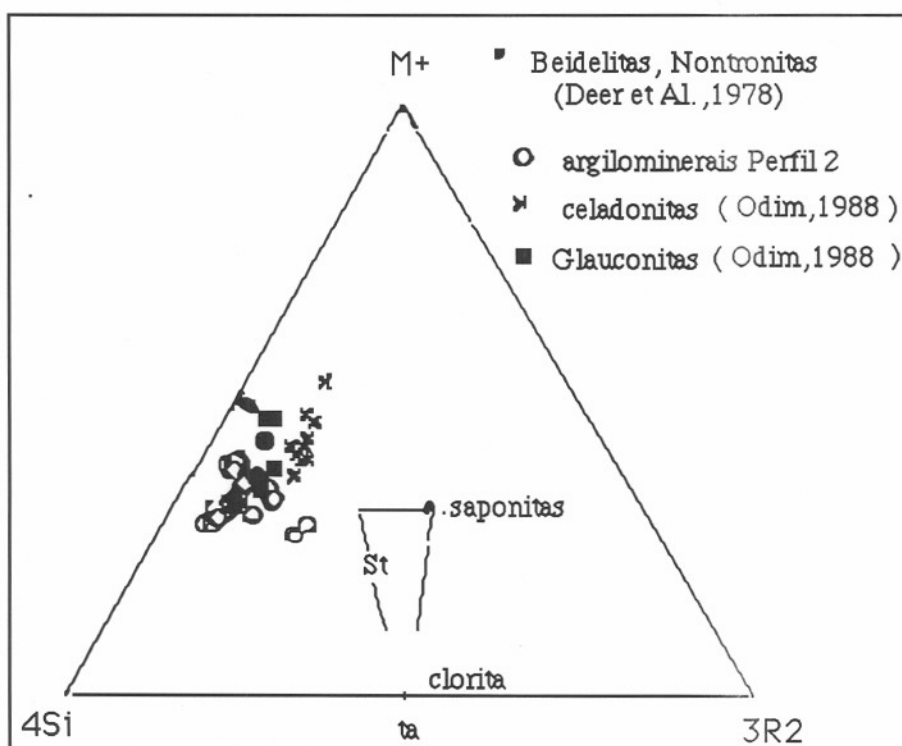


Figura 83 Representação quimiográfica dos argilominerais do perfil 2 no diagrama triangular $M+4Si-3R_2$ (Meunier & Velde, 1989). Os argilominerais camadas mistas do perfil 2 apresentam composição química que se superpõe com a das glauconitas (Odim, 1988). St, stevensita; ta, talco.

200°C e 100°C, a percentagem de camadas saponíticas torna-se dominante nas camadas mistas resultantes do abaixamento da temperatura dos fluidos hidrotermais e da relação água-rocha .

A mesma origem pode ser associada à paragênese camadas mistas (esmectita-glaucônita) (fig.83), cristobalita, feldspato potássico nos sítios intersticiais do basalto do perfil 2. A cristalização tardia em vesículas foi observada.

3.4.3. OS ALTERITOS

Como observou Delvigne (1967), no interior de uma mesma rocha todos os minerais presentes não se alteram, segundo os mesmos processos. A velocidade de alteração não é necessariamente a mesma em cada caso. Encontra-se para um mesmo mineral como o plagioclásio, no perfil 1, uma alteração direta à gibbsita na fácies alterito esferoidal, e uma alteração plagioclásio-halloysita na fácies argilosa.

Os estudos sobre a alteração dos feldspatos em condições supergênicas mostram uma grande variação de produtos, conforme a taxa e quantidade de água que percola através do perfil, refletindo-se em diferentes microambientes químicos no perfil (Anand *et al.*, 1985).

Assim, Eswaran (1979) descreve montmorilonitas e aluminossilicatos amorfos em ambientes ainda ricos em bases; aluminossilicatos amorfos e metahalloysitas em ambientes mais ácidos; caolinita e, localizadamente, gibbsita em ambientes muito bem drenados. Os produtos mais frequentemente associados à alteração dos plagioclásios são as halloysitas a 7 e 10 Å (Eswaran & De Coninck, 1971; Tazaki, 1979; Proust, 1983; Anand *et al.* 1985; Nagasawa & Noro, 1987). Em condições tropicais, as halloysitas podem estar associadas a produtos amorfos (Eswaran, 1979; Tazaki, 1979; Boulangé, 1984). A gibbsita pode pseudomorfizar totalmente os plagioclásios em condições tropicais (Delvigne, 1965; Eswaran, 1979; Anand *et al.* 1985).

Os estudos de alteração de piroxênios, em meio natural, mostram que a alteração dos piroxênios é função da taxa e quantidade de água que percola através do perfil, (Eswaran, 1979) resultando em óxidos e hidróxidos amorfos de Fe em ambientes ácidos e em goethita em solos muito bem drenados.

Nahon e Colin (1982), Colin *et al.* (1985), mostram através de observações ao MEV que os produtos de alteração dos piroxênios em rochas básicas são amorfos ricos em Fe.

Os produtos de alteração supergênica das augitas das rochas básicas estudadas são essencialmente silico-alumino- ferríferos. No alterito argiloso predominam os plasmas ricos em sílica e alumínio com pequenas quantidades de goethita como mostra o difratograma de raios x da figura 84. A goethita aluminosa predomina nos córtex de alteração no alterito esferoidal. Estas alterações necessitam de perdas de matéria (Ca, Mg e Si) em um ambiente aberto.

O Fe se acumula intensamente de maneira relativa nas porosidades intraminerais e o Al mostra enriquecimentos importantes que podem provir de minerais ou fases vizinhas como o plagioclásio e argilominerais.

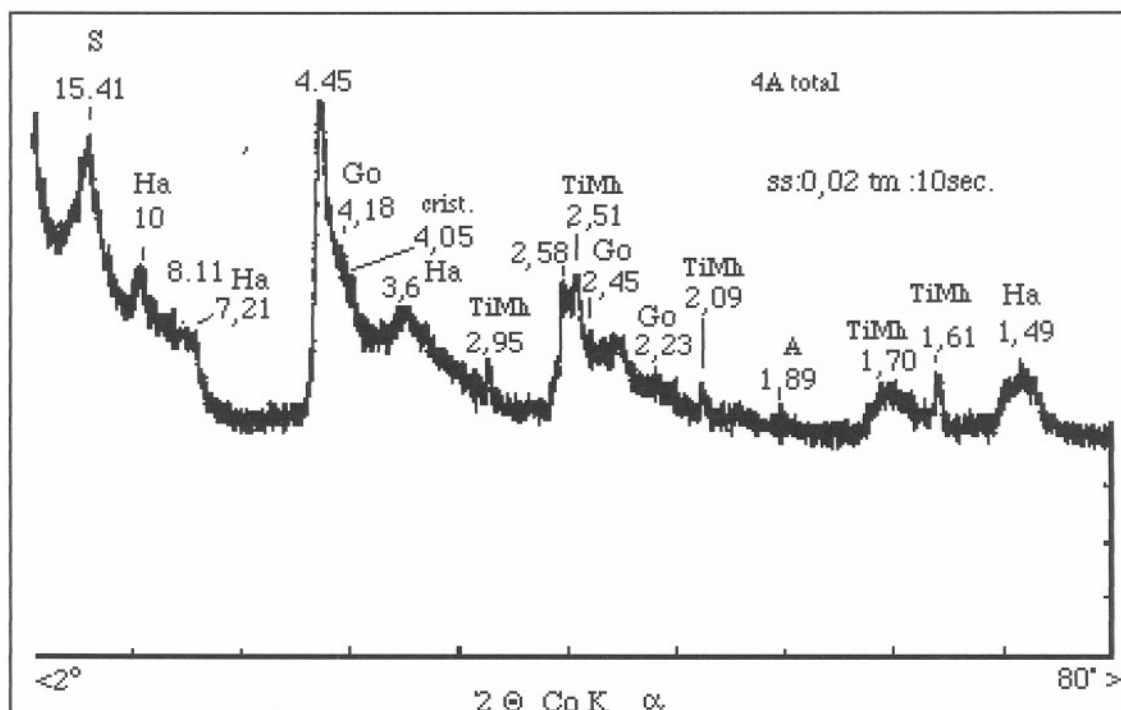


Figura 84. DRX da fração total do alterito argiloso do perfil 2, onde a goethita é pouco expressiva: S, esmectita; Ha, halloysita, Go, goethita; crist, cristobalita; TiMh, titanomaghemita; A, anatásio.

No conjunto alterito argiloso, nos dois perfis, os plasmos de pseudomorfose constituem frequentemente misturas de fases onde as halloysita 7 Å e 10 Å são predominantes, mas estão quase sempre misturadas com óxidos de ferro e produtos ricos em ferro e sílica (amorfos?). Esta heterogeneidade dos plasmos dificulta e mesmo impede a caracterização química das fases minerais através de análises químicas pontuais por microsonda eletrônica, visto que em um ponto analisado, existe sempre mistura de fases. Neste caso, considera-se que a caracterização química ideal das fases constituintes deveria ser a nível de partículas, seja através do MEV ou do MET.

O alterito argiloso se caracteriza como sede de processos de alteração que resultaram em pseudomorfoses dos minerais magmáticos, mas que não destruíram a estrutura cristalina 2:1 dos filossilicatos de origem hidrotermal da porosidade primária. Estes minerais sofreram transformações químicas, especialmente oxidação do Fe^{2+} , dissolução dos elementos mais móveis como os cátions alcalinos, restando uma estrutura ainda de argilo-minerais 2:1 expansivos, mas diferente das camadas mistas e saponitas da porosidade primária da rocha respectivamente nos perfis 2 e 1.

3.4.4. A FÁCIES "TACHETÉ"

Dentro de um mesmo conjunto, o alterito argiloso, foi observada a transição halloysita 7Å e 10Å nas pseudomorfoses das partes mais baixas para caolinita desordenada nas partes superiores do perfil 1. Este fato pode ser explicado, em parte, por que a caolinita desordenada tem maior possibilidade de abrigar o ferro estrutural que as caolinitas bem cristalizadas (Mestdagh *et al.*, 1980).

Novikoff (1974) explica a sequência halloysita - caolinita como resultado da transformação de minerais secundários de primeira geração (pseudomorfoses), cristalizados a partir de soluções intraminerais mais concentradas, em minerais secundários de segunda geração, cristalizados a partir de soluções mais diluídas (resultantes da mistura com soluções extraminerais).

Também Quantin (1984), Delvaux *et al* (1989), Churchman & Gilkes (1989) e Delvaux *et al* (1990) apontam que a halloysita aparece mais como um produto inicial do intemperismo de rochas que a caolinita, comum em estágios avançados de intemperismo.

Trolard & Tardy (1989) explicaram a presença do Fe em caolinitas lateríticas em função da solubilidade do ferro que aumenta e a cristalinidade das caolinitas que geralmente decresce da base para o topo dos perfis: quanto menor a cristalinidade, maior a possibilidade de entrada do Fe e, conseqüentemente, maior o teor em ferricaolinita. Considerando as observações de Bocquier *et al.* (1984) de que a ferruginização é maior nas partes superiores dos perfis lateríticos esta seria uma explicação para a transformação halloysita -ferricaolinita.

Propõe-se que as mudanças observadas na parte superior do alterito argiloso do perfil 1: manchas de acumulação de ferro, sob forma de hematita, canais em forma de pés de meia, dissolução da halloysita, reprecipitação de caolinita desordenada rica em ferro e de pequeno tamanho ($<5\mu\text{m}$) possam corresponder aos processos de dissolução, redistribuição e transformação de plasmas característicos dos horizontes "tacetés" dos perfis lateríticos.

3.4.5. ALTERITO ARGILOSO & ALTERITO ESFEROIDAL

A principal diferença mineralógica entre estas fácies, no perfil 1, corresponde ao predomínio de minerais mais hidratados e sem SiO_2 , no alterito esferoidal (goethita-gibbsita) e minerais menos hidratados no alterito argiloso (halloysita 7Å e 10Å- goethita-hematita) e com mais SiO_2 , resultando numa cor predominantemente amarelada para o alterito esferoidal e mais ou menos rosada para o alterito argiloso (conforme o teor de hematita). No perfil 2, aparecem goethita-halloysita no alterito esferoidal e halloysita + goethita no alterito argiloso.

No alterito argiloso as halloysitas 7 e 10 Å são dominantes (pseudomorfoses de plagioclásios), mas estão quase sempre misturadas com óxidos de ferro (predominantes nas pseudomorfoses de piroxênios). As mesmas pseudomorfoses, no alterito esferoidal são constituídas por plasmas crísticos de gibbsita (pseudomorfoses de plagioclásios do perfil 1) e goethita (pseudomorfoses de piroxênios, perfil 1).

Esta diferenciação é explicada de forma geral por Tardy *et al.* (1988) como resultante de flutuações da atividade da água e pelo funcionamento hídrico do perfil.

A atividade da água é um parâmetro controlado pela umidade do clima, drenagem geral e tamanho dos poros onde as reações se produzem. Ela é igual à umidade relativa do ar: $\{H_2O\} = HR(\%) / 100$ que está em equilíbrio com a água capilar. Quando a umidade relativa do ar ou o nível freático baixa, a água capilar tende a se refugiar nos pequenos poros e o

ambiente torna-se desidratado (Tardy & Novikoff, 1988). Nestas condições, a hematita é mais estável que a goethita; se a atividade da água aumentar, o contrário se produz e a goethita é mais estável (Tardy & Nahon, 1985; Trolard & Tardy, 1987).

Em bauxitas e couraças lateríticas aluminosas, ferruginosas e manganíferas, são frequentemente encontradas sequências (de baixo para cima): mineral hidratado- mineral desidratado- mineral hidratado (Tardy *et al.*, 1988) que testemunham as variações da atividade da água em perfis lateríticos.

Conforme as observações de campo, as esferas do alterito esferoidal situam-se acima, ao lado ou abaixo do conjunto alterito argiloso, nos cortes estudados.

As sequências de alteritos, nestes perfis, sugerem variações da atividade da água e da sílica, já que, no alterito esferoidal, o mineral mais abundante é a goethita (hidratada) associada à gibbsita (sómente no perfil 1); no alterito argiloso predominam as halloysita 7Å e 10Å, menos hidratadas em relação à gibbsita.

Paragênese do alterito argiloso, perfil 1:

halloysita 7Å

halloysita 10Å

Goethita & Hematita

Paragênese do alterito argiloso, perfil 2:

halloysita 7Å (14% de H₂O)

halloysita 10Å (24 % de H₂O)

Goethita

Paragênese alterito esferoidal, perfil 1:

Goethita

Gibbsita (35% de H₂O)

Paragênese alterito esferoidal, perfil 2:

Goethita

Halloysita 10Å e halloysita 7Å

3.4.6. O SISTEMA FISSURAL.

Como observou Gonçalves (1987), a rocha alterada pode apresentar pelo menos dois tipos principais de porosidade : vazios herdados da rocha mãe (estruturais) e vazios desenvolvidos como resultado da alteração meteórica e pedogênese.

A porosidade estrutural nas rochas básicas estudadas está relacionada com a própria atividade magmática, bem demarcada nas vesículas e nos sítios intersticiais.

A porosidade dos alteritos constitui dois tipos de vazios: **Os vazios primários**, observados a nível micromorfológico, resultantes de dissolução de minerais primários e reorganização de alteroplasmas e **os vazios secundários** constituídos por canais, fissuras de alguns centímetros até fraturas de alguns metros de comprimento, observáveis a nível macroscópico.

Estas porosidades secundárias estão preenchidas por plasmas cutânicos que acompanham os bordos dos vazios e ou contornam plasmas argilosos até o preenchimento total dos poros.

Nestes plasmas secundários, foi observado, nos dois perfis, uma composição química variada, mostrando tratar-se de plasmas de transferência de elementos em solução,

provenientes da alteração de minerais primários ou de produtos da alteração hidrotermal (esmectitas, zeolitas, cristobalita), (fig.85).

A mineralogia destes vazios secundários nos dois perfis estudados apresenta como principal diferença a presença de lithioforita no Perfil 1 e Mn "amorfo" no Perfil 2.

A formação de lithioforita requer a existência de núcleos de gibbsita nas soluções, segundo Chukhrov *et al.*, (1983).

Como o teor em Al das rochas básicas é relativamente alto (13,66% Al_2O_3), os núcleos de gibbsita que se formam nos córtex do perfil 1, propiciam a cristalização de plasmás secundários constituídos de lithioforita com o Mn em solução.

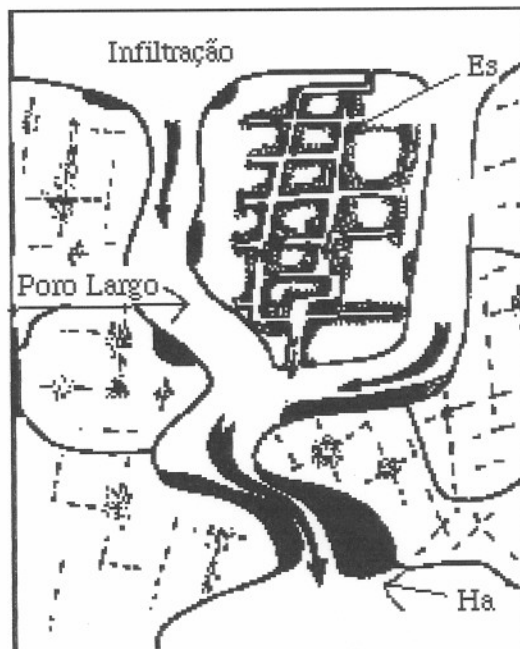


Figura 85. Representação da porosidade fissural no saprólito. Coexistência de dois sistemas de equilíbrio cristalóquímico. Na porosidade primária herdada as esmectitas estão estáveis. Nos poros de circulação das soluções meteóricas o sistema é mais aberto e ocorrem deposições de plasmás caolíníticos (de Tardy, 1983 modificado).

Já no perfil 2, a inexistência de núcleos de gibbsita (que só se forma em rochas porfíricas mas não afíricas) não favorece a formação de lithioforita e o Mn em solução precipita em estado não cristalino, constituindo os plasmás de Mn amorfo.

3.4.7. AS "STONE - LINES"

A linha de pedras observada no perfil 2 e também em vários outros perfis da região pode ser correlacionada com as observações de Volkoff (1984) que os limites de extensão dos latossolos do Brasil correspondem às fronteiras do antigo domínio das couraças.

Estes latossolos apresentam frequentemente uma stone line de restos de couraça situada entre o horizonte de superfície microgranular, trabalhado pelas térmitas e os alteritos com arquitetura parental conservada.

Mudanças paleoclimáticas de climas tropicais contrastados a climas úmidos estariam na origem da degradação das couraças e formação dos solos ferralíticos (latossolos).

3.4.8. AS COBERTURAS MÓVEIS

Também classificados como oxissolos (Tardy, 1993), solos ferralíticos (Pedro & Melfi, 1983), estas coberturas apresentam aspectos geoquímicos e mineralógicos indicadores de fácies de desmantelamento de couraças.

Embora a rocha básica não seja rica em minerais de sílica, ocorre aumento dos teores de SiO_2 .

Este aumento em SiO_2 é explicado por Tardy (1993) como resultante da mistura com a terra transportada pelas térmitas. Os materiais tornam-se menos ferruginosos, e mais hidratados.

O solo vermelho microgranular (perfil 1) é constituído principalmente de plasma caolinítico e plasmas ricos em hematita e goethita, em que a hematita é mais abundante o que é a causa da cor avermelhada. Aparecem ainda grânulos, pisólitos e nódulos herdados diretamente das antigas couraças desmanteladas; quartzo, resultante da mistura com a terra retrabalhada pelas térmitas. No perfil 2, estas coberturas apresentam a cor marrom sugerindo o predomínio da goethita, como indica a difração de raios x, mas são observáveis nódulos plásmicos de hematita, ao microscópio óptico. A goethita destes solos apresenta uma taxa de substituição de 18 mol % (amostra 320, perfil 1) e 19% (amostra 4D-perfil 2). Nos grânulos, pisólitos e nódulos herdados dos horizontes subjacentes observa-se uma taxa de substituição mais variada. As taxas de substituição de Fe por Al nas goethitas servem como indicadoras dos processos formadores dos solos (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982). Goethitas formadas em ambientes de intemperismo apresentam altas substituições (15 - 32 % mol). O aumento desta substituição restringe o crescimento dos cristais e produz menores tamanhos de partículas (Norrish & Taylor, 1961).

Segundo Volkoff *et al.* (1989) um clima úmido sem estação seca, como o clima da borda Sudeste da bacia do Paraná, favorece a formação de goethita medianamente substituída por Al que se mantém em presença de gibbsita.

Kampf & Schwertman (1983) discutem a distribuição da hematita e goethita nestes oxissolos. Para esses autores, a taxa Go/He+Go varia com o clima e propriedades do solo.

Altas temperaturas favorecem a cristalização de hematita, enquanto maior umidade, matéria orgânica e baixo pH favorecem a goethita. Também o fator profundidade explica o predomínio de goethita no horizonte A, com o aumento da profundidade, diminui a matéria orgânica favorecendo a formação de hematita no horizonte B.

Estas coberturas móveis apresentam um fundo matricial constituído por um plasma isotóico, onde salientam-se micro agregados ovóides de plasma de 35 μm de diâmetro em média (**foto 26**). O esqueleto é essencialmente quartzoso, aparecendo minerais opacos finamente dispersos. Entre os microagregados de plasma, desenvolve-se um fino sistema de

vazios interconectados mamelonares. O conjunto plasma - esqueleto é porfirítico. Aparecem ainda vários tipos de tratos pedológicos: nódulos litorreliquiais de materiais intersticiais dos alteritos e fragmentos de alteritos que sugerem uma origem autóctone, a partir da intensificação dos processos pedogenéticos lateríticos, sobre os alteritos.

Ainda segundo Volkoff *et al.* (1989) existe uma lógica da distribuição geográfica das goethitas substituídas e das hematitas decorrente das inteirações específicas entre organização pedológica e clima.

Para os perfis estudados, todas estas considerações reforçam a hipótese de Tardy (1993) que os solos vermelhos lateríticos que contêm nódulos ferruginosos são o resultado do desmantelamento, sob um pedoclima mais úmido, de antigas formações ferruginosas endurecidas, formadas sob um pedoclima mais contrastante. Enquanto o clima se torna mais úmido, as formas tabulares dos antigos platôs são substituídas por formas mais arredondadas de colinas.

3.4.9. A SEQUÊNCIA DE MINERAIS NOS PERFIS

Na grande parte dos perfis lateríticos, é comum encontrar-se a sequência mineral gibbsita no topo e a montante dos perfis e caolinita na base e à jusante dos perfis (perfis tipo Leneuf, 1959, fig.7). Também o perfil laterítico ideal, simulado por Fritz (1975), apresenta goethita + gibbsita no topo e, horizontes caoliníticos na base do perfil.

Entretanto, em alguns perfis estudados, existe uma “inversão” da sequência mineral gibbsita-caolinita, segundo Tardy (1993). A gibbsita se forma nas crostas que contornam os núcleos de rocha inalterada do alterito esferoidal (facies *pain d'épice*). No alterito argiloso, que pode estar situado acima do alterito esferoidal, a gibbsita não aparece ou aparece como traços, sendo dominante a halloysita 7Å.

Poderia se atribuir um caráter invertido ao perfil 1 (onde aparece a gibbsita), interpretando Tardy (1993), como o perfil do tipo Delvigne (1965), (fig. 86).

Vários autores constataram esta “inversão” de sequências minerais em perfis de países tropicais: Bonifas (1959) em sienitos da Nova Guiné, Delvigne (1965, 1967) em granitos e rochas básicas de Côte d'Ivoire, Gense (1976) em rochas básicas de Madagascar.

A interpretação da sucessão mineral gibbsita-caolinita-gibbsita encontrada em perfis lateríticos pode ser explicada pela drenagem, velocidade de circulação das soluções, teor em sílica dissolvida e propriedades capilares do espaço poral do domínio não saturado (Fritz & Tardy, 1973; Tardy & Novikoff, 1988).

A relação entre o grau de hidratação dos minerais e o tamanho dos poros no contato dos quais os minerais se formam (Tardy & Novikoff, 1988), é bastante significativa nestes perfis lateríticos.

A gibbsita bem cristalizada (mineral hidratado) tende a se formar nas paredes dos grandes poros formados pela dissolução de fenocristais de plagioclásio, como no alterito esferoidal do perfil 1, deixando um vazio central (foto 23). A halloysita (mineral menos

hidratado que a gibbsita) tende a preencher os poros pequenos do alterito esferoidal resultantes das dissoluções minerais na rocha de textura subafírica do perfil 2. Têm-se, nestes perfis, a textura da rocha original definindo o tamanho dos poros e a mineralogia secundária.

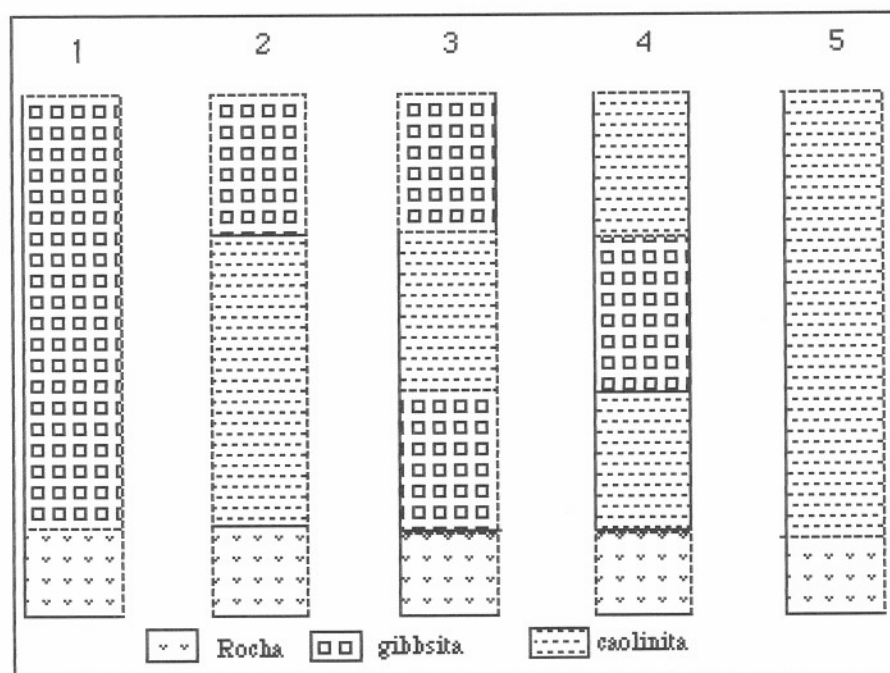


Figura 86 Cinco tipos de perfis lateríticos a gibbsita e caolinita: 1- somente gibbsita em clima úmido e em rocha sem quartzo (perfil tipo Boulangé, 1984). 5- somente caolinita em clima pouco contrastante e rocha rica em quartzo (perfil tipo Sifferman, 1973). 2, 3, 4- perfis intermediários: 2- perfil normal tipo Leneuf (1959); 3- perfil invertido tipo Delvigne (1965); 4- perfil invertido tipo Lucas (1989). De Tardy (1993), modificada.

3.4.10. SUPERPOSIÇÃO DE SEQUÊNCIAS DE ALTERAÇÃO

Dentro da crosta terrestre, as rochas se transformam em função das variações da temperatura, da pressão e da composição dos fluidos percolantes. Os basaltos da Bacia do Paraná situam-se em posição crustal superficial, sendo atingidos, após a sua solidificação pela percolação de fluidos aquecidos a temperaturas de até 300° C. Estes fluidos quentes, hidrotermais, cuja origem pode estar na água meteórica que se infiltra por descensus e é aquecida em profundidade (Tardy, 1993), ou a resíduos finais da cristalização magmática (como no perfil 1) reagem com as fases primárias dos basaltos, especialmente as olivinas e o vidro (Velde, 1985; Scopel, 1990).

As interações fluidos-rocha resultaram em precipitações secundárias de filossilicatos (camadas mistas) associados à cristobalita e zeolitas em vazios residuais. Estas paragêneses resultam da natureza do fluido, da temperatura e do modo de alteração (pervasiva ou fissural).

Assim, têm-se nestas rochas, minerais de natureza hidrotermal, formados a temperaturas entre 300°C e 60°C, associados aos minerais primários cristalizados a partir do resfriamento da lava. Também foram encontrados sítios intersticiais criptocristalinos

(resíduos finais da cristalização magmática). As águas meteóricas frias da superfície atuaram sobre este conjunto de materiais vulcânicos e hidrotermais, sob um clima contrastante, gerando uma diferenciação de horizontes superficiais de características lateríticas.

Na base destes horizontes os processos de intemperismo ocorrem ao longo das fissuras intraminerais e da porosidade primária (sítios intersticiais criptocristalinos), em ambiente não muito aberto. Este tipo de interação água-rocha, deu origem aos saprólitos, formação de alteração situada à base dos perfis, caracterizada por uma separação mecânica nítida de fragmentos de rocha. Nestes fragmentos, nos sítios intersticiais de materiais criptocristalinos (a porosidade primária da rocha), são observados os primeiros efeitos das condições alternadas, de boa e má drenagem, dos estágios iniciais do intemperismo: auréolas concêntricas de empobrecimento e enriquecimento em ferro.

Acima deste conjunto, o horizonte dos alteritos se diferenciou através das interações água-rocha em ambiente aberto, sensível às variações da atividade da água e da temperatura do solo, como foi demonstrado por Fritz (1975), em espaços porais definidos pela textura original da rocha. Tem-se aqui o domínio da alteração intempérica ou climática (Tardy, 1993), do tipo laterítico. As fácies identificadas, alterito esferoidal e alterito argiloso, resultam de condições de saturação hídrica (provocando condições redutoras temporárias, com redistribuição e segregação do ferro), alternadas a condições de boa drenagem.

Variações climáticas na direção de um clima mais úmido, (Tardy *et al.*, 1988) provocaram a degradação de antigas couraças resultantes da alteração laterítica. Nas novas condições de pedoclima mais úmido, os materiais lateríticos foram retrabalhados em solos vermelhos não couraçados, a partir de mecanismos de associação de argilominerais e óxidos de ferro, a pedogênese ferralítica (Pedro & Melfi, 1983).

3.5. CONCLUSÕES- ASPECTOS PETROLÓGICOS

As análises petrológicas permitiram as seguintes conclusões sobre estes perfis de alteração de rochas básicas:

1. No conjunto inferior de alteração, existem semelhanças com a alteração isovolume, com a textura da rocha preservada associada às pseudomorfozes dos minerais parentais: salienta-se a textura porfirítica, nas pseudomorfozes de alteritos do perfil 1, e a textura subafírica, nos alteritos do perfil 2.

2. Para os dois perfis estudados, em rochas quimicamente semelhantes (tab.7), em situações topográficas e morfológicas semelhantes (fig.9 e 10) a alteração intempérica originou fácies de mineralogias distintas. A gibbsita, no alterito esferoidal do perfil 1 e os grandes cristais de hematita, no alterito argiloso do perfil 1, não estão presentes nas fácies correspondentes do perfil 2 (fig.81 e 82).

3. No saprólito, os pedaços de rocha fragmentada permitiram o estudo das alterações hidrotermais principalmente refletidas nas paragêneses dos microssítios intersticiais, constituídos por materiais criptocristalinos e materiais cristalinos.

Os minerais destes microssítios são, respectivamente, esmectitas trioctaédricas e cristobalita (perfil 1); camadas mistas esmectita- glauconita e mistura de cristobalita e zeolitas e feldspato potássico (perfil 2). A identificação de agulhas de apatita junto aos argilominerais intersticiais do perfil 1 sugerem origem a partir de fluidos hidrotermais, em vazios miarolíticos, previamente ocupados por minerais ígneos (Bohlke *et al.*, 1980, Ildefonse, 1987). A cristalização tardia em vesículas também foi observada.

4. Nos núcleos dos “corestones” do alterito esferoidal, nos dois perfis, em meio aos minerais ígneos inalterados, foram encontrados materiais intersticiais ricos em Fe com zoneamento de cor, segundo halos concêntricos, apresentando esparsas cristalizações de argilominerais fibrorradiados verdes, alterados. A mobilização do ferro, nestes materiais, que preenchem todos os interstícios da rocha, aparentemente, ocorre de fora para dentro dos blocos alterados, sugerindo forte porosidade destes materiais. Têm-se sempre uma auréola empobrecida em ferro (amarela), exterior a uma enriquecida em ferro (laranja), até o limite interno da borda preta, em que os materiais intersticiais adquirem a concentração máxima em Fe_2O_3 . A origem deste ferro, está provavelmente ligada à alteração intempérica que inicia nestas porosidades primárias, atingindo, também, os argilominerais fibrorradiados verdes (escassos) (fig. 68 e foto 36). A migração do ferro, de fora para dentro e em zonas concêntricas, deve-se à alternância de condições de circulação da água (boa e má drenagem) nos blocos de rocha alterada (foto 35).

O processo de alteração, no alterito esferoidal, inicia-se pelos sítios intersticiais (colmatados por materiais criptocristalinos). Este processo instabiliza, dissolvendo, simultaneamente, todos os minerais e gera uma forte porosidade.

5. O alterito argiloso é sede de processos de alteração que ocorrem, inicialmente, com algum controle dos minerais primários sobre as fases secundárias de pseudomorfose.

Os filossilicatos de origem hidrotermal da porosidade primária sofreram transformações químicas: oxidação do Fe^{2+} , dissolução de elementos móveis como os cátions alcalinos, restando uma estrutura de argilominerais 2:1 dioctaédricos, expansivos (nontronitas). Estas esmectitas, ocupando os sítios das camadas mistas e esmectitas trioctaédricas hidrotermais, podem ter origem na alteração intempérica das camadas mistas e esmectitas precursoras em um micro-ambiente de baixa atividade da água e alta atividade da sílica. Os fenocristais automorfos do saprólito ("iddingsitas") apresentam-se totalmente substituídos por hematita (sómente no perfil 1).

6. Os plagioclásios e piroxênios, nos estágios de alteração inicial em microssítios de contato, ambiente fechado (saprólito), apresentam figuras de corrosão que evidenciam uma forte dissolução. Estes minerais ígneos estão completamente substituídos por plamas de pseudomorfozes que não ocupam a totalidade dos poros litorrelíquias, nos alteritos.

Os plagioclásios são substituídos por plamas constituídos predominantemente por halloysita 7 e 10 Å, no alterito argiloso dos dois perfis.

No alterito esferoidal, foram observadas pseudomorfozes de gibbsita nos bordos dos grandes poros deixados pela dissolução dos fenocristais de labradorita do perfil 1. Nos pequenos poros resultantes da dissolução de plagioclásios da rocha subafírica do perfil 2, aparecem plamas constituídos por misturas de halloysita e óxidos de ferro, mas não aparece gibbsita.

Os produtos de alteração supergênica das augitas das rochas básicas estudadas são essencialmente silico-alumino-ferríferos. No alterito argiloso, predominam os plamas ricos em Fe e Si, com pequenas quantidades de goethita. A goethita aluminosa predomina nos córtex de alteração do alterito esferoidal, nos dois perfis.

7. A titanomagnetita descrita nos estudos petrológicos destes basaltos (Melfi *et al.* 1988 - a), está sempre oxidada à titanomaghemita. O processo de maghemitização provoca o aparecimento de manchas azuladas irregulares, em várias tonalidades. No saprólito, a titanomaghemita apresenta-se muito fraturada mas mantendo a forma original das titanomagnetitas. Nos alteritos a titanomaghemita está muito fragmentada e com feições de dissolução. A fração magnética dos saprólitos e alteritos apresenta sempre espaçamentos basais correspondentes à maghemita. As observações petrográficas sugerem que a origem do processo de maghemitização está associado à alteração hidrotermal.

8. No topo do alterito argiloso do perfil 1, verifica-se estruturas endurecidas por impregnação hematítica e predomínio de ferricaolinitas desordenadas sobre as halloysitas, caracterizando os processos de dissolução, redistribuição e transformação de plamas característicos dos horizontes "tacetés" dos perfis lateríticos (Tardy, 1993). No perfil 2 esta fácies é ausente.

9. São verificadas transferências de matéria através da porosidade herdada: acumulação absoluta de plamas silico - aluminosos (na base) e acumulações mangano - ferruginosas (principalmente goethita) nas posições mais altas do perfil.

O saprólito é recortado por fissuras preenchidas por plasmas silico-aluminosos. Estas fissuras são finas e sómente visíveis em escala microscópica. A composição química do material de preenchimento de fissuras do saprólito apresenta uma mistura de fases, com o predomínio de argilominerais do tipo 1:1. A mineralogia destes vazios secundários, nos dois perfis estudados, apresenta como principal diferença a presença de **lithioforita** no Perfil 1 e **plasma manganésífero** no Perfil 2. A formação de lithioforita, que só ocorre no perfil 1, requer, segundo Chukhrov *et al.*, 1983, a existência de núcleos de Al_2O_3 em solução.

10. Evidencia-se, nestes perfis, que a estrutura (níveis do derrame, Gomes *et al.*, 1995) e a natureza das alterações hidrotermais condicionaram as fácies de alteritos:

O alterito esferoidal desenvolveu-se em rochas com materiais intersticiais muito mal cristalizados, porosos, onde o ferro é mobilizado; neste caso, a alteração dos plagioclásios conduz à gibbsita (à partir de fenocristais) ou à halloysita (para os microcristais). Os plasmas halloysíticos e goethíticos são intimamente associados.

O alterito argiloso desenvolveu-se a partir de rochas com materiais intersticiais hidrotermais do tipo esmectitas ou camadas mistas; os plasmas argilosos (halloysita) e goethíticos são mais separados que na fácies precedente.

11. A existência destas duas fácies de alterito com textura conservada para uma mesma rocha (basalto) em que a principal diferença mineralógica é o predomínio da goethita no córtex do alterito esferoidal, e halloysita 7Å e 10Å, no alterito argiloso, evidencia variações de atividade de SiO_2 e flutuações da atividade da água, nestes perfis mas também caracterizam diferentes caminhos de circulação dos fluidos, relacionados à diversidade mineralógica e textural originais da rocha.

12. O conjunto médio de acumulação é pouco expressivo nestas coberturas e ocorre principalmente de forma fragmentária, como "stone-lines" de geodos de sílica e concreções amarelas.

13. As coberturas móveis apresentam um fundo matricial constituído por um plasma isótico. O esqueleto é essencialmente quartzoso, aparecendo minerais opacos finamente dispersos. O conjunto plasma - esqueleto é porfirítico. Aparecem vários tipos de tratos pedológicos: abundantes nódulos de hematita, alguns com feições de dissolução; grânulos com franjas de deferruginização, pisólitos de córtex externo goethítico e núcleo constituído de plasmas ferruginosos e argilosos organizados segundo textura dos alteritos. O plasma é caolinítico e rico em hematita e goethita; onde a hematita é mais abundante a cor é avermelhada (perfil 1); onde a goethita é mais abundante, a cor é amarelada (perfil 2). A goethita destes solos apresenta uma taxa variada de substituição de Fe pelo Al.

14. Nos dois perfis estudados, verificou-se a influência direta da textura da rocha nas paragêneses das fácies que mostraram diversidades mineralógicas tanto nas pseudomorfozes primárias (plagioclásio → gibbsita, perfil 1; e plagioclásio → halloysita + goethita, perfil 2) como nos plasmas secundários (halloysita + lithioforita, perfil 1; e halloysita + Mn "amorfo", perfil 2).