**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS E ESTRUTURAIS RELACIONADAS À
ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL E INTEMPÉRICA DE ROCHAS VULCÂNICAS
BÁSICAS DA BACIA DO PARANÁ SETENTRIONAL -
(REGIÃO DE RIBEIRÃO PRETO-S.P., BRASIL)**

Neide Maria Malusá Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Armand Chauvel

TESE DE DOUTORAMENTO

Área de Concentração: Geologia Geral e de Aplicação

**São Paulo
1987**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS E ESTRUTURAIS RELACIONADAS À
ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL E INTEMPÉRICA DE ROCHAS VULCÂNICAS
BÁSICAS DA BACIA DO PARANÁ SETENTRIONAL -
(REGIÃO DE RIBEIRÃO PRETO S.P., BRASIL)

Neide Maria Malusá Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Armand Chauvel

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	Dr. A. Chauvel
Examinadores:	Dr. J.M. Correia Neves
	Dr. M.L.L. Formoso
	Dr. A.J. Melfi
	Dr. A. Carvalho

Ass.

Armand Chauvel
J.M. Correia Neves
M.L.L. Formoso
A.J. Melfi
A. Carvalho

São Paulo

1987

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS E ESTRUTURAIS RELACIONADAS À
ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL E INTEMPÉRICA DE ROCHAS VULCÂNICAS
BÁSICAS DA BACIA DO PARANÁ SETENTRIONAL -
(REGIÃO DE RIBEIRÃO PRETO S.P., BRASIL)**

Neide Maria Malusá Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Armand Chauvel

TESE DE DOUTORAMENTO

Area de Concentração: Geologia Geral e de Aplicação

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005036

**São Paulo
1987**

Lionel, meu esposo, companheiro de todos os momentos, pela imensa compreensão e estímulo a prosseguir sempre ...
Pelo seu exemplo de profissional competente e despreendido, inteiramente voltado na busca da verdade científica e divulgação do saber.

Rosane, Karin e Daniel, meus filhos, pelo carinho, incentivo, paciência e, sobretudo, pelas responsabilidades assumidas, pelo espírito de solidariedade e união familiar, tão importantes nos dias atuais.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Esta parte do meu trabalho, certamente estará incompleta por não conter todos os qualificativos e menções àqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a concretização do mesmo. Portanto, que todos aqueles que me ajudaram, pessoas e instituições, inclusive os involuntariamente omitidos, encontrem aqui a expressão de meus mais sinceros agradecimentos.

No desenvolvimento desta tese, os ensinamentos recebidos, as orientações e estímulos, as críticas construtivas, as demonstrações de carinho e amizade, as manifestações de apoio e reconhecimento nas etapas de grande dificuldade, tudo isso foi fundamental e contribuiu decisivamente para minha formação profissional, dando-me confiança para prosseguir na busca da verdade e dos princípios que conduzem à uma completa realização profissional. A todos desejo render a minha gratidão, dedicando meus agradecimentos, mesmo que sejam representados apenas na lembrança de seus nomes ou de singelas palavras:

Ao Prof. Dr. Armand Chauvel, Diretor de Pesquisas do ORSTOM (Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération), Professor Colaborador do Instituto de Geociências-USP e atualmente a serviço de Pesquisas no INPA-Manaus (Convênio CNPq-ORSTOM), pela orientação, por todo incentivo nestes anos de trabalho, pelos ensinamentos adquiridos e por confiar a mim um assunto de pesquisa particularmente interessante, pelo acompanhamento direto dos trabalhos de campo e nos laboratórios da Universidade de Poitiers (França), os meus profundos agradecimentos. Particularmente, pela grande demonstração de amizade oferecida por sua pessoa e maravilhosa família, que de maneira incansável, muito me apoiaram na França, o meu reconhecimento e afeição.

Ao Prof. Dr. Adolpho José Melfi, Diretor do Instituto de Astronomia e Geofísica da USP, caro ex-orientador do qual sempre recebi todo o incentivo e apoio durante minha formação a nível de pós-graduação, sempre oferecendo orientação segura e constante em todas as etapas de minha vida profissional, proporcionando inclusive, os contatos imprescindíveis com pesquisadores e instituições, nacionais e estrangeiros, para que os estágios e a presente tese fossem realizados. Pela determinação e espírito científico aliados ao exemplo de administrador dinâmico e interessado na ciência e desenvolvimento deste país, demonstrado por sua brilhante folha de serviços junto à USP, FAPESP, CNPq, CNRS, etc. e, acima de tudo, pela preciosa amizade dedicada a mim e minha família, toda nossa admiração e respeito.

Ao caro amigo Prof. Dr. Adilson Carvalho, chefe do Departamento de Geologia Geral e de Aplicação do Instituto de Geociências da USP, pelo incentivo em todas as fases deste trabalho, pela sua eficiente e imprescindível colaboração na qualidade de orientador-substituto junto à Pós-Graduação, pelo constante apoio, pela estima e sobretudo pela sincera amizade, presente em todos os momentos, os meus mais profundos agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Daniel Nahon (atual Diretor do Laboratório de Geologia Dinâmica da Faculdade de Ciências Saint-Jérôme em Marseille, França), por me ter aceito na Universidade de Poitiers onde, por duas vezes, durante sua gestão como Diretor dos Laboratórios de Petrologia da Superfície, Petrologia das Alterações Hidrotermais e Pedologia (Unidades Associadas ao CNRS) tive a oportunidade de realizar estágios que possibilitaram o desenvolvimento do presente trabalho, também por sua amizade e apoio científico constantes.

Ao Prof. Dr. Alain Meunier, atual Diretor daqueles Laboratórios da Universidade de Poitiers, pesquisador entusiasta e competente no campo das Alterações Hidrotermais, pelo seu imprescindível apoio, desde a coleta de parte das amostras em Ribeirão Preto, sugestões e acompanhamento de perto da pesquisa sobre alteração hidrotermal colocando, à minha disposição, todas as facilidades de seus laboratórios e acervo bibliográfico específico, além da sincera amizade demonstrada, meus agradecimentos especiais.

Aproveito este instante para expressar também ao Dr. Patrick Dudoignon, integrante da equipe do Dr. Meunier, todo meu reconhecimento, por ter consagrado grande parte de seu tempo na discussão dos numerosos problemas pertinentes ao assunto específico da alteração hidrotermal sobre rochas básicas.

Aos integrantes da Missão ORSTOM, dentro da cooperação Brasil-França, toda minha gratidão. De maneira especial:

- Dr. Claude Gense, pesquisador responsável pelos laboratórios de Microsonda Eletrônica, pelo grande apoio dado, colocando à disposição os modernos recursos dos laboratórios do ORSTOM, em Bondy.

- Dr. Bruno Boulange, pela sua especial atenção dedicando-se ao estudo minucioso e crítico desta tese, que muito foi enriquecida pelas suas importantes e seguras sugestões.

- Dr. Jean Delvigne, pelo auxílio nas etapas iniciais do trabalho, desde o reconhecimento de campo, esmerada técnica de confecção de lâminas e primeiros estudos petrográficos.

- Senhor Sylvain Locati, técnico-químico que acompanhou grande parte das análises na Sonda Eletrônica.

- Madame Boulot, pela presteza e disponibilidade nas análises ao Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Desejo também agradecer:

Às gentis e prestativas funcionárias do ORSTOM, responsáveis pelos alojamentos colocados à minha disposição, em Bondy.

A todos os funcionários, técnicos, e auxiliares, do Instituto de Geociências-USP, pelo apreço e atenção solícita com que sempre me distinguiram.

Aos funcionários, técnicos e auxiliares da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, pelas demonstrações de simpatia, dedicação e boa vontade: em especial aos Senhores Carlos Alberto Brunello, Claudinei Tavares Dias, Eurípedes Antonio Ferreira Costa, Marcos Ribeiro de Souza e Sidney Bento da Silva, pelo importante auxílio prestado em seus respectivos setores de trabalho.

Aos pesquisadores, técnicos, funcionários, estagiários e estudantes franceses e estrangeiros da Universidade de Poitiers que, de alguma maneira colaboraram com este trabalho, e em especial pelas demonstrações de estima, atenção e carinho.

À Srta. Ana Lucia Kempinas, meus mais sinceros agradecimentos pelo esmerado e dedicado serviço de processamento do texto da presente tese, em micro-computador, e ao Prof. Dr. David De Jong, docente do Departamento de Genética da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto-USP, Setor de Genética de Abelhas, pelo inestimável apoio colaborando nas diferentes fases da programação de texto e ilustrações, com o auxílio do Micro-computador Macintosh.

À FAPESP, CNPq e CAPES que contribuíram decisivamente para a realização deste trabalho, através da concessão de auxílios.

À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP, da qual participo como docente junto ao Departamento de Geologia, Física e Matemática e ao Instituto de Geociências da USP através da Pós-Graduação, apresento os meus sinceros agradecimentos pelo apoio recebido e facilidades de trabalho. O meu agradecimento especial aos amigos e colegas dessas duas Instituições da Universidade de São Paulo, pelas manifestações de estímulo e amizade.

Finalmente desejo mencionar que as demonstrações de amizade recebidas, o apoio irrestrito e as facilidades proporcionadas para mim e minha família pelos Drs. A. Chauvel, D. Nahon, A. Meunier, J.J. Trescases, Y. Lucas, J.C. Parisot e Srta. Jacqueline Beauquim, secretária junto aos Laboratórios da Universidade de Poitiers, é que permitiram que eu pudesse me dedicar com tranquilidade aos estudos desenvolvidos durante minha permanência na França. A todos o meu agradecimento e gratidão.

INDICE

Pg

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

I - GENERALIDADES	1
II - OBJETIVOS	3

Capítulo 2 – CONTEXTO GEOLOGICO DOS MATERIAIS ESTUDADOS

I - A BACIA DO PARANA E VULCANISMO DE DERRAME CONTINENTAL - GENERALIDADES	4
II - ASPECTOS PETROLOGICOS DO VULCANISMO DA BACIA DO PARANA	5
III - O CONTEXTO DE RIBEIRÃO PRETO, SP NA BACIA DO PARANA	
1. Situação geográfica	10
2. O meio natural	10

Capítulo 3 – MATERIAIS E METODOS. CONDIÇÕES ANALITICAS

I - INTRODUÇÃO	19
II - ANALISES DIRETAS	20
1. Microscopia óptica	20
2. Microsonda Eletrônica	22
3. Microamostragens Pontuais	25
a. Microamostragens	25
b. Preparação da microamostragem	27
c. Análises Difratométricas	29
4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
III - ANALISES INDIRETAS.....	31
1. Análises químicas	31
2. Análises por Difração de Raios X	31
3. Análise Térmica Diferencial (ATD)	34
4. Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho	36
a. Preparação das pastilhas	36
b. Determinação da cristalinidade	36
5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	39

IV - CRITÉRIOS DE IDENTIFICAÇÃO E APRESENTAÇÃO DAS FASES DE ALTERAÇÃO	39
1. Identificação por Difração de Raios X	40
2. Utilização de Análises por Sonda Eletrônica	40

Capítulo 4 - ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL (Pré-Meteórica)

I - ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL SOBRE ROCHAS BASICAS	
TRABALHOS PRÉVIOS E DEFINIÇÕES DE FASES	45
1. Introdução	45
2. Fácies Hidrotermal de baixas temperaturas.....	48
a. Alteração pré-jazimento: Palagonitização.....	49
b e c. Alteração não oxidante e oxidante .	
(Pós-jazimento)	55
d. Zeólitas	61
II - ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL DAS ROCHAS BASICAS DA BACIA DO PARANA SETENTRIONAL REG. DE RIBEIRÃO PRETO	
1. Introdução	66
2. Definição das zonas de alteração	
A sequência de alteração hidrotermal	70
a. Alteração na rocha	70
b. Alteração no halo cinza	74
c. Colmatagem do sistema de vazios	
primário da rocha	86
3. Discussão e Conclusões	94

Capítulo 5 - ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA

I - ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA E PEDOGENESE: TRABALHOS PRÉVIOS E DEFINIÇÃO DOS SISTEMAS, NÍVEIS DE ALTERAÇÃO E DE ACUMULAÇÕES SUPERFICIAIS	
1. Introdução	105
2. Sistemas e níveis de alteração	106
3. Perfil de Alteração e de Acumulações Superficiais	110
II - DESCRIÇÃO DOS AFLORAMENTOS E PERFIS: NÍVEIS REPRESENTATIVOS DE ALTERAÇÃO E ACUMULAÇÕES PEDOLÓGICAS	113
1. Pedreira Construcap	114
2. Afloramentos de Cravinhos	114
a. Perfil Cravinhos	114
b. Perfil Vereador	115
3. Afloramento de Bonfim Paulista	117

III - AS TRANSFORMAÇÕES NAS ALTERITAS	118
1. Transformações Rocha-Cortex de Alteração	118
a. Rocha	118
b. Cortex de alteração	121
2. Transformações dos Minerais	126
a. Minerais secundários da alteração hidrotermal	126
b. Plagioclásios	131
c. Piroxênios	137
3. Acumulações nos Vazios	141
4. Fundo Matricial: transformações e organizações plásmicas	146
a. Nas Isoalteritas	146
b. Nas Aloalteritas	158
IV - CONJUNTO GLEBULAR	164
1. Fundo Matricial Interglebular	165
2. Glébulas	169
a. Dissolução do Quartzo	173
b. Transformação glebular	175
V - CONJUNTO MOVEL SUPERIOR	177
VI - SINTESE E ENSAIO DE RECONSTITUIÇÃO DA HISTÓRIA EVOLUTIVA DAS ALTER. E ACUMULAÇÕES SUPERFICIAIS	
1. Síntese	181
2. História Evolutiva.	
Ensaio de Reconstituição	183
BIBLIOGRAFIA	187
RESUMO	210
ABSTRACT	211

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

I. GENERALIDADES

Rochas básicas, de origem vulcânica, ocupam mais de 60% da superfície terrestre, distribuídas principalmente em enormes volumes de derrames oceânicos, como os da cadeia meso-oceânica (MORB) e, continentais, como os de platô do Deccan (Índia), Karroo e Etiópia (África) e o da Bacia do Paraná (Brasil).

Do ponto de vista petrológico essas rochas são principalmente basaltos toleíticos, constituídos essencialmente por silicatos ferromagnesianos (clinopiroxênios) e aluminosos (plagioclásios) que, nos processos de intemperismo, se comportam como materiais simples (sem quartzo, somente silicatos), como revelam os estudos realizados em várias partes do mundo: Delvigne (1965); Eswaran (1970, 1979); Eswaran & De Conninck (1971); Dan & Singer (1973); Sieffermann (1973); Gense (1976a); Moirerau (1977a e b); Bain et al. (1980); Chesworth et al. (1981, 1983); Proust (1983); Rosello (1984), entre outros.

No Brasil as rochas básicas da Bacia do Paraná que, de um lado, são caracterizadas também por paragêneses simples de constituintes mineralógicos (plagioclásios, minerais ferromagnesianos, opacos e vidro intersticial), que lhes confere um certo caráter "homogêneo", de outro, exibem grande variedade nas suas características químicas que dificultam correlações com os magmas parentais (Rüegg, 1969, 1975).

Entretanto, a petrologia dessas rochas começa a ser profundamente conhecida. Os estudos sobre o magmatismo básico do Paraná (Bellieni et al, 1984a, b, c) enfatizam a existência de dois litotipos principais de rochas, que se diferem essencialmente nas suas composições químicas de altos e baixos teores em TiO_2 e presença de elementos incompatíveis. Em função desses litotipos os autores compartimentaram a Bacia do Paraná em três regiões principais.

Particularmente, as rochas ricas em TiO_2 prevalecem na região norte da Bacia (N.P.B.) - Situada acima do lineamento do rio Piquiri - ou, Bacia do Paraná Setentrional, em cujo contexto geológico está inserida a região de Ribeirão Preto, S.P.

Sobre essas rochas, as ações intempérica e pedológica fizeram por desenvolver os solos mais bem aproveitados do Brasil, cujos materiais mereceram estudos por parte de vários pesquisadores.

Naturalistas

Assim, os primeiros estudos desses materiais devem-se a Paiva Netto et al. (1949), Setzer (1949), Bramão & Simonson (1956), Paiva Netto & Nascimento (1957) e Benema et al. (1959). Em 1960, a Comissão Nacional de Solos (C.N.S.) adotaria, para solos derivados de rochas básicas, duas unidades principais: solos com B latossólico (Terra Roxa Legítima) e solos com B textural (Terra Roxa Estruturada) que constituem a vasta e importante cobertura agrícola do sul do Brasil.

A partir daí, prosseguiram-se estudos mineralógicos quali-quantitativos, sobretudo da fração argila desses materiais, representados pelos trabalhos de Melfi (1967), Moniz (1967, 1973), Pedro et al. (1976). Em 1970, Carvalho caracteriza os solos de uma topossequência de Ribeirão Preto, relacionando-os à determinadas posições no relevo e Gonçalves (1978) retoma o assunto, cartografando as coberturas superficiais sobre rochas básicas, através de cartas de declividades detalhadas. O mais recente mapeamento e caracterização pedológica da quadrícula de Ribeirão Preto deve-se a Oliveira & Prado (1987).

Apesar desses trabalhos, os estudos sobre as primeiras fases de evolução superficial dessas rochas são raros, entre eles destaca-se os de Melfi & Levi (1971) e Levi & Melfi (1972) que caracterizaram mineralogicamente os primeiros estádios de alteração de rochas básicas, no Estado de São Paulo.

Ainda, deve-se destacar os trabalhos no campo da geotecnia realizados por Ruiz (1962), Farjallat & Suguio (1966) e o de Guidicini & Campos (1968), este último definindo aspectos morfogenéticos de derrames basálticos, suas alternâncias texturais e descontinuidades, em observações detalhadas efetuadas em várias barragens de hidroelétricas dos rios Paraná e Tietê, no Estado de São Paulo. Na Argentina, Cortelezzi, Traversa et al. (1986) observaram que a durabilidade de basaltos, explorados como concretos, apresentam problemas geotécnicos na construção de pontes devido a presença de argilo-minerais expansíveis (montmorilonitas), que os autores relacionam à alteração do vidro e à ação hidrotermal no preenchimento de fissuras e alvéolos da rocha.

Por outro lado, é frequente rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná apresentarem associações mineralógicas de preenchimento de vesículas e outras descontinuidades primárias (planos de disjunção de vários tipos de diaclases; juntas, fissuras, etc), além de argilo-minerais detectados em rochas aparentemente sãs, que têm levado os autores a registrar tais ocorrências como sendo de natureza secundária, resultado de fenômenos de alteração intempérica ou de origem deutérica (Franco, 1952; Hayase & Manera, 1972; Rüegg, 1975). Os mais recentes estudos sobre essas associações deve-se a Roisenberg et al. (1984) e

Murata et al. (1986), este último relacionando tipos de zeólitas e sua distribuição em lavas basálticas da Bacia Meridional do Paraná.

Essas paragêneses mineralógicas secundárias devem representar episódios de alteração pré-meteórica ou hidrotermal que, se por um lado, não provoca grandes modificações texturais e/ou geoquímicas da rocha, de outro, desencadeia grandes transformações mineralógicas, a ponto de fases mineralógicas parentais da rocha serem totalmente pseudomorfóseadas por produtos de recristalizações provocadas por esse tipo de alteração.

II. OBJETIVOS

Do que se acaba de expor, constata-se que as rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná começam a ser petrologicamente bem definidas, no entanto poucos estudos têm sido apresentados sobre episódios de alterações hidrotermais e mesmo de fases iniciais da ação intempérica sobre essas rochas.

A realização de um trabalho, contando com o recurso de técnicas sofisticadas de análises que permitisse, de um lado, diferenciar as alterações de origem hidrotermal e supérgena e, de outro, caracterizar as principais transformações mineralógicas e estruturais relacionadas a cada um desses processos e fases pedogenéticas subsequentes, constituíram os objetivos da pesquisa aqui apresentada.

CAPITULO 2

CONTEXTO GEOLOGICO DOS MATERIAIS ESTUDADOS

I. A BACIA DO PARANÁ E VULCANISMO DE DERRAME CONTINENTAL. GENERALIDADES.

A Bacia do Paraná, situada no centro-leste da América do Sul, abrange uma área de 1.600.000 Km², distribuídos pelos territórios do Brasil (1.000.000 Km²), da Argentina (400.000 Km²), do Uruguai e Paraguai (100.000 Km² de extensão, cada).

Considerada como uma Bacia intracratônica ou uma sinéclise verdadeira (Bacia intraplaca continental), a Bacia do Paraná apresenta um contorno estrutural, subelipsoidal, cujo eixo maior tem orientação NNE-SSW e uma história tectônica bastante complexa, como apresentada nos trabalhos de Ferreira (1982) e Fulfaro et al. (1982).

A ciclicidade de eventos tectônico deposicionais, posteriores à cratonização, levou alguns autores (Soares et al., 1974; Almeida et al., 1981 e Mabesoone et al., 1981) a reconhecerem também sequências sedimentares relacionadas à estádios de evolução da Bacia do Paraná com eventos semelhantes de outras Bacias intracratônicas (Amazonas e Parnaíba) e conciliá-los às teorias geotectônicas mais modernas. O último e importante estágio dessa evolução - Estádio de Reativação - de idade marcadamente mesozóica, acentuaria a compatimentação da Bacia pelo soergimento da área que passou a constituir o Arco de Ponta Grossa, pela definição de alinhamentos tectônicos (Guapiara, S. Jerônimo-Curuiva, dos rios Alonzo e Piqueri), pela incidência de erosão e pelo aparecimento de ciclos seguramente continentais fluviais e eólicos, do Grupo S. Bento (Ferreira, 1982; Fulfaro et al., 1982 e Petri e Fulfaro, 1983).

No final da deposição dos sedimentos eólicos da Formação Botucatu, no eo-mesozóico, ocorreria uma sobrelevação generalizada da Bacia do Paraná, associada à abertura de geoclases sub-retilíneas e instalação de intenso vulcanismo básico de grande porte, e ácido (secundário).

Esse grandioso vulcanismo seria o reflexo máximo do estágio de Reativação da Bacia do Paraná (Reativação Wealdeniana, Almeida, 1967), amplamente citada nos mais diversos estudos, o mais recente de Almeida (1986). A Figura 1 representa um mapa geológico geral, esquematizado, da Bacia do Paraná, apresentado por Bellieni et al. (1986).

Dentre uma gama enorme de trabalhos que abrangem vários aspectos da Bacia do Paraná e seu vulcanismo (geológico, petrológico, geocronológico e estratigráfico, paleomagnético, etc.) citamos, a partir da década de 40 e em ordem cronológica de apresentação, os seguintes autores: Leinz (1949), Setzer (1949), Franco (1952), Almeida & Barbosa (1953), Ab'Saber (1954), Almeida (1956), Amaral et al., (1966), Leinz et al. (1966), Mc Dougall & Ruegg (1966), Cordani & Vandomos (1967), Melfi (1967), Guidicini & Campos (1968), Fulfaro (1971), Minioli et al. (1971), Halpern et al. (1974), Ruegg (1975), Sartori et al. (1975), Sartori & Maciel (1976), Pacca & Hiodo (1976), Ernesto et al. (1979), Cordani et al. (1980), entre outros.

A maior parte desses trabalhos constituem estudos fundamentais sobre o magmatismo ocorrido na Bacia do Paraná; mas é a partir da década de 80 que sua província vulcânica seria extensivamente investigada, não só pela comunidade científica nacional como pela cooperação italo-brasileira de pesquisadores que, num esforço conjunto, vêm procurando completar os estudos anteriores e tentando elucidar, sob os mais diversos aspectos, uma das maiores manifestações vulcânicas do tipo fissural, até hoje registrada na literatura geológica: Ernesto et al. (1979, 1984a, b); Bellieni et al. (1983, 1984a, b, c, 1986); Comin-Chiaramonti et al. (1983); Marques (1983); Marques et al. (1984); Dal Negro et al. (1984); Pacca et al. (1984) e Almeida (1986).

II. ASPECTOS PETROLOGICOS DO VULCANISMO DA BACIA DO PARANA

O vulcanismo do tipo fissural que ocorreu em toda extensão da Bacia do Paraná, no mesozóico, constitui uma sucessão de derrames de lavas de grandes espessuras, e que ocupa uma área de cerca de 1.200.000 Km² (Maack, 1952). A maior espessura conhecida encontra-se no poço de Cuiabá Paulista, S.P., região mais subsidente da Bacia, onde atinge 1.700 m. Essas lavas extravasaram entre 147-119 m.a., no Cretácio inferior, com máximo de intensidade entre 130-120 m.a., conforme indicam os estudos cronológicos (datações K-Ar e Rb-Sr) de Amaral et al. (1966); Cordani e Vandomos (1967); Melfi (1967); Sartori et al (1975) e Cordani et al. (1980).

O magmatismo básico da Bacia do Paraná constitui hoje uma unidade litostratigráfica, a Formação Serra Geral, do Grupo São Bento, que representa um lapso de tempo e espaço geológico bem definido, além de uma grande importância na compreensão da evolução da Bacia do Paraná (Gama Jr. et al., 1982) e nas relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil (Almeida, 1986). Associados aos derrames extrusivos, comparecem também um grande número de

Figura 1 - Mapa geológico geral da Bacia do Paraná esquematizado por Bellieni et al. (1986), e sua localização na América do Sul. 1= Embasamento cristalino pré-Devoniano; 2= Sedimentos pré-vulcanismo (principalmente Paleozóico); 3= Derrames vulcânicos básico e intermediário (Formação Serra Geral=Ki); 4= Derrames de lavas ácidas (Fm Serra Geral) - tipo Palmas (4a) e tipo Chapecó (4b); 5= Sedimentos pós-vulcânicos (principalmente Ks); 6= Estrutura tipo arco; 7= Estrutura tipo sinclinal; 8= lineamentos oceânicos (Asmus & Baisch, 1983) e 9= lineamento tectônico e/ou magnético.

intrusões menores, na forma de sills e diques, cortando ou intercalando-se entre as estruturas sedimentares de formações geológicas mais antigas e subjacentes da Bacia, ou mesmo preenchendo fraturas relacionadas à própria atividade magmática fissural (Minioli et al, 1971). Muitos desses sills intrumeteram-se sobretudo nas camadas paleozóicas, dando preferência à certas formações geológicas como a Formação Irati, em que são contrastantes a reduzida espessura de sedimentos e a frequência com que ocorrem as soleiras (Almeida, 1986), que chegam a atingir espessuras de até 200m. Idades radiométricas desses sills (120-130 m.a., Melfi, 1967) indicam também idade Ki para as vulcânicas intrusivas, além de composições gerais similares àquelas das rochas extrusivas.

As mesmas observações são relativamente válidas para os diques, cujos estudos levados a efeito por Comin-Chiaramonti et al. (1983), revelam variações na composição toleítica-transicional, com elevados teores em TiO_2 e "trending" W-E.

De um modo geral, as pesquisas mais recentes sobre as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná (Bellieni et al., 1983, 1984a, b, c; Comin-Chiaramonti et al., 1983) demonstram que essa Bacia pode ser esquematicamente dividida em três porções principais: (Fig. 1)

A- Bacia do Paraná Meridional (S.P.B.): região sul do lineamento do rio Uruguai.

B- Bacia do Paraná Central (C.P.B.): região entre os lineamentos dos rios Uruguai e Piquiri.

C- Bacia do Paraná Setentrional (N.P.B.): região norte do rio Piquiri.

Nestas três regiões as rochas vulcânicas constituem litotipos predominantes de basaltos toleíticos, revelados pelas composições químicas médias de um grande número de amostras analisadas anteriormente por Cordani & Vandomos (1967) e Ruegg (1975). Entretanto, dois tipos principais de rochas, contrastados fundamentalmente pelos conteúdos em TiO_2 e elementos incompatíveis (La, Ce, Zr, Ba, etc) se apresentam bem compartimentadas nas três porções da Bacia, ao lado de litotipos ácidos e intermediários como é revelado pelos estudos de Bellieni e colaboradores, destacando-se o trabalho de Bellieni et al. (1984c).

Assim as rochas básicas da região meridional (S.P.B.) apresentam concentrações mais baixas em TiO_2 (média 1,4%) e muitos elementos incompatíveis, enquanto que rochas com significativo conteúdo em TiO_2 (3-4%) e variação no conteúdo em elementos incompatíveis (exceto Rb e Y) prevalecem na região setentrional (N.P.B.). Essa mesma distinção também pode ser aplicada às vulcânicas ácidas da S.P.B. (rochas tipo Palmas) e da N.P.B. (tipo Chapecó); o mesmo ocorre com os sills e diques das regiões norte (alto TiO_2) e sul (baixo TiO_2) da Bacia (Comin-Chiaramonti et al., 1983 e Bellieni et al., 1984a, b, c, 1986). A Bacia do Paraná Central (C.P.B.) sendo considerada pelos autores como uma zona de transição entre as outras duas, (N.P.B. e S.P.B.). Nela ocorrem associações de rochas tipicamente com baixo TiO_2 e lavas ácidas, tipo Palmas, com rochas ricas em TiO_2 e lavas ácidas tipo Chapecó, embora em áreas relativamente restritas, como em ambas margens do Rio Iguaçu (Bellieni et al., 1986).

As proporções de volume dessas diversas rochas, para a Bacia do Paraná inteira, são aproximadamente as seguintes (Bellieni et al., 1984c.):

Bacia do Paraná Setentrional (N.P.B.) + B.P. Central (C.P.B.)

Basaltos ricos em TiO_2 72,4%

Lavas ácidas (tipo Chapecó) 0,1%

Bacia do Paraná Meridional (S.P.B.) + B.P. Central (C.P.B.)

Basaltos Pobres em TiO_2 17,9%

Rochas andesíticas, pobres em TiO_2 7,0%

Lavas ácidas (tipo Palmas) 2,6%

Total: 100,00%

Note-se a ampla predominância das rochas vulcânicas ricas em TiO_2 (>70%), que ocorrem sobretudo na porção norte da Bacia do Paraná, na qual se acha inserida a região de Ribeirão Preto, S.P.

Desse modo, a apresentação de alguns aspectos petrológicos e geoquímicos importantes dessas rochas, referem-se aos litotipos principais, representativos das porções norte e sul da Bacia, em especial à diferenciação no conteúdo em TiO_2 .

As rochas básicas da Bacia do Paraná (SiO_2 -53wt%) são principalmente basaltos afíricos a subafíricos, com conteúdo de fenocristais inferior a 5% do volume. Esses fenocristais (0,5-2mm) e/ou microfenocristais (0,2-0,5 mm) são representados por plagioclásios cálcicos (An= 86-50), piroxênios tipo augita (Wo= 42-28) e pigeonita (Wo= 12-6), rara olivina, em geral completamente alterada (Bellieni et al., 1983). A matriz fundamental usualmente é constituída por plagioclásios ripiformes, microlitos de piroxênios e abundância em opacos (Ti-magnetita e ilmenita).

Notadamente as rochas ricas em TiO_2 (N.P.B.) apresentam conteúdo modal inferior de pigeonita, superior em Ti-magnetita em relação às rochas pobres em Ti (S.P.B.). No geral, porém, a ocorrência comum em ambas porções da Bacia de rochas com piroxênios ricos e pobres em Ca (Comin-Chiaramonti et al., 1983 e Bellieni et al., 1984a, b, c;), a grande concentração de minerais opacos na matriz afanítica e pobreza em Mg-olivina, indicam claramente que as vulcânicas da Bacia do Paraná pertencem à suíte toleítica.

Uma feição interessante é que as rochas ricas em TiO_2 , tanto da região meridional (S.P.B.), mais raras, como da região setentrional (N.P.B.), abundantes, recaem, nos diagramas de De La Roche (o mesmo diagrama utilizado no importante trabalho de Rugg, 1975, modificado por Bellieni et al. 1981 in Bellieni et al. 1983), frequentemente na direção ou no campo das lavas transicionais-intermediárias. Segundo os autores, essa distinção parece essencialmente relacionada, para conteúdo similar de SiO_2 , às concentrações elevadas de alcalinos

($K_2O + Na_2O$) das rochas ricas em Ti do Hawaii; observação também válida para as vulcânicas do Paraná: rochas mais ricas em TiO_2 apresentam também concentrações mais elevadas em alcalinos. Entretanto, segundo Bellieni et al. (1984c) tanto as rochas ricas como pobres em TiO_2 da Bacia do Paraná não mostram diferenças significativas nas paragéneses mineralógicas, em contraste aos basaltos toleítico e alcalino hawaianos.

Uma síntese geral da composição química das rochas vulcânicas do Paraná, indicam também que as rochas da N.P.B. São distintas não só pelos elevados conteúdos em Ti, Fe, P, Sr, La, Ba como pela distribuição relativa de $Rb \times Sr$, $Rb \times Ba$ ou $Zr \times Y$, evidenciados nos diversos diagramas de Bellieni et al. (1984a e b). As rochas da S.P.B., pobres em Ti, têm uma variação relativamente contínua de elementos maior e traço. Outras diferenças químicas como o estudo das razões atômicas (M), o índice de solidificação (S.I.) são também analisadas nos trabalhos de Bellieni e colaboradores (op. cit.) levando à hipóteses do vulcanismo estar conectado à problemas de suas origens no manto.

Assim, as principais diferenças químicas observadas entre as rochas vulcânicas das porções N e S da Bacia do Paraná não são compatíveis com diferentes graus de fusão de uma fonte homogênea do manto, ou por processos exclusivos de cristalização fracionada (Bellieni et al., 1984c) mas essas diferenças podem ser compatíveis com processos de fusão afetando materiais heterogêneos do manto (Bellieni et al., 1984b).

Esses dados e a existência de estudos de isótopos de Sr (Cordani et al., 1980; Sartori et al., 1982; Halpern et al., 1984; Mantovani et al., 1985) podem ser consistentes com a hipótese de diferentes fontes do manto, uma vez que, as razões (Sr^{87}/Sr^{86}) de rochas pobres em Ti (S.P.B.) são muito mais elevadas que aquelas de rochas ricas em Ti (N.P.B.).

Além disso, Bellieni et al. (1984c) propõem uma comparação das rochas com baixo e elevado teor em titânio, com os basaltos da Cadeia Meso-Oceânica, tipos "normal" e "plume" (N-MORB e E-MORB). Os resultados indicaram que as rochas da Bacia, principalmente as ricas em TiO_2 (N.P.B.) têm conteúdo em elementos traços e padrões de variação muito semelhante àquelas do E-MORB. Em relação ao conteúdo (ppm) de elementos incompatíveis calculado, revelam que a fonte do manto das rochas alto Ti (N.P.B.) é também muito semelhante às do E-MORB, exceto no conteúdo em Rb e Ba.

Finalizando, Bellieni et al (op. cit.) sugerem que durante o tempo "pré-rift" (antes de 120 m.a.) grandes volumes de basaltos foram ejetados na América do Sul e África do Sul. Essas lavas parecem estar relacionadas à diferentes fontes do manto uma vez que, rochas ricas em TiO_2 , prevalecem em direção ao norte dessas

extensas áreas continentais de derrames basálticos, enquanto rochas pobres em TiO_2 dominam nas regiões meridionais das Províncias do Karroo (África) e Paraná (Brasil).

Como se observa, as sequências comparativamente uniformes e volumosas de derrames continentais das grandes províncias mesozóica-terciária (como as do Deccan-Índia, Paraná-Brasil e Karroo-África) têm despertado problemas em relação à natureza da fonte de seus materiais (Cox, 1980), aos processos de evolução e de contaminação crustal e mais modernamente esses vulcanismos imensos parecem estar relacionados à separações continentais e aos maiores eventos de "rifting" oceânico (Wilkinson (1982), é o que apontam os últimos trabalhos sobre as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná.

III. O CONTEXTO DE RIBEIRÃO PRETO, S.P. NA BACIA DO PARANÁ

1. Situação Geográfica

A região de Ribeirão Preto está situada na parte NNE do Estado de São Paulo, próxima a divisa com o S.W. do Estado de Minas Gerais, na região geográfica conhecida como Sudeste Brasileiro.

A área de estudo abrange parcialmente os municípios de Ribeirão Preto e Cravinhos, sendo balizada pelos paralelos $21^{\circ}00'$ e $21^{\circ}25'$ de latitude sul e os meridianos $47^{\circ}40'$ e $47^{\circ}50'$ de longitude W.G. (Fig. 2).

O acesso à área é facilitado pela Rodovia asfaltada SP-330 (Anhanguera), ou BR-050 (S. Paulo/Franca), que interliga as cidades de Ribeirão Preto-Cravinhos, num percurso de 25 Km aproximadamente. A rodovia secundária, SP-338, estabelece ligação entre a Anhanguera e a Rodovia SP-255 (Rodovia A.C. Santana) que liga Ribeirão Preto-Araraquara, passando pelo distrito de Bonfim-Paulista. Nessas rodovias se localizam os principais afloramentos levantados (Fig. 2).

2. O Meio Natural

Os diversos aspectos do meio natural são apresentados, dada a importância que suas características intrínsecas e específicas podem exercer na dinâmica dos processos supérgenos de intemperismo e pedogênese.

Assim, são os elementos climáticos (temperatura, precipitação, etc.) que determinam uma maior ou menor intensidade de agressão das soluções no contato com o substrato orgânico e rochoso i.e., temperaturas elevadas e grande disponibilidade de água favorecem não só as transformações e decomposição da

Figura 2 - Mapa de localização da Região e dos afloramentos levantados.

matéria orgânica como também o ataque mais rápido das rochas, em proveito de espessas coberturas superficiais e de solos.

Clima: Os dados referentes aos elementos climáticos térmicos (temperatura) e hídricos (precipitação, umidade, evaporação) foram extraídos do Levantamento sobre o Clima do Estado de São Paulo, levado a efeito pela Seção de Climatologia (I.A.C.), em 1974.

O Quadro 1 e a figura 3 apresentam numérica e graficamente as médias mensais da temperatura, precipitação pluvial e os resultados dos balanços hídricos calculados segundo Thornthwaite, 1948 e Thornthwaite & Mather, 1955 contidos naquele levantamento.

Os dados permitem identificar, segundo o sistema internacional de Köppen, o clima da região de Ribeirão Preto como sendo do tipo Aw, definido como: Clima tropical úmido, bem demarcado sazonalmente por uma estação de verão quente e chuvosa (temperatura $> 23^{\circ}\text{C}$ e mais de 250 mm de chuva no mês mais quente) e uma estação de inverno seca e amena (temperaturas mínimas ao redor de 18°C e precipitação menor que 30 mm no mês mais frio). O índice pluviométrico da maior parte da região acha-se compreendido nas isoietas de 1.100 a 1.300 mm anuais.

Este tipo climático fica bem definido para as áreas mais baixas da região (na cota dos 600 m). As áreas mais elevadas, ocupando cotas acima de 700 m, como é o caso de Cravinhos e Bonfim Paulista, apresentam um maior índice pluviométrico (1.700 mm anuais), e uma, ainda que ligeira, diminuição das médias térmicas mensais de inverno (inferior a 18°C); em consequência o tipo climático transiciona entre os tipos Aw e Cwa de Köppen, ou seja, para um clima tropical úmido de altitude. (Quadro abaixo).

Estação Experimental Localidade	Classif. seg. Köppen	Altitude (m)	Média das máximas ($^{\circ}\text{C}$)	Média das mínimas ($^{\circ}\text{C}$)	Mês mais quente ($^{\circ}\text{C}$)	Mês mais frio ($^{\circ}\text{C}$)	Precipitação anual (mm)	Mês mais chuvoso (mm)	Mês mais seco ($^{\circ}\text{C}$)	Grandes dias/ano
Ribeirão Preto	A _w	600	23,0	18,6	Jan-Fev. 23,3	Junho 18,2	1.416	Jan. 283	Agosto 15,0	5
Cravinhos	C _{wa}	850	22,1	17,9	Jan. 22,8	Junho 16,0	1.745	Dez. 349	Julho 8,0	-

Desse modo verifica-se, pelo confronto dos dados climáticos médios da região, a íntima relação entre relevo e clima, mesmo na área restrita estudada. Embora esses dois tipos climáticos, Aw e Cwa, apresentem variações climáticas sensíveis, eles exercem o mesmo tipo de ação na evolução dos materiais superficiais, ou seja: transformação rápida da matéria orgânica; alteração dos constituintes primários das rochas, pela ação hidrolítica de soluções muito

Quadro I - Dados mensais da temperatura média do ar, da precipitação pluviométrica e dos balanços hídricos em 125 mm de profundidade do solo - Região de Ribeirão Preto, SP. Os dados do balanço hídrico com sinal positivo indicam os excedentes de água no solo e os com sinal negativo, as deficiências hídricas ou a intensidade da seca do mês.

M E S	Ribeirão Preto - SP		
	Lat. 21°11'S		
	Long. 47°43'W		
	Temperatura Média	Precipitação Pluviométrica	Balanço hídrico
	°C	mm	mm
Janeiro	23,3	283	+166
Fevereiro	23,3	216	+114
Março	22,9	169	+ 65
Abril	21,3	61	-1
Maio	19,2	45	-3
Junho	18,2	24	-7
Julho	18,3	17	-17
Agosto	20,5	15	-37
Setembro	22,6	40	-43
Outubro	23,0	130	0
Novembro	23,2	162	0
Dezembro	23,2	254	+114
Ano	21,6	1.416	+459 -108

Figura 3 - Curso anual da precipitação e da evapotranspiração potencial mensais, e disponibilidades normais de água no solo da Região de Ribeirão Preto, SP - Cálculo segundo Thornthwaite e Mather, 1955.

diluídas e ligeiramente ácidas, levando ao desenvolvimento de formações superficiais e solos tipicamente minerais.

Vegetação: A presença de vegetação no meio natural tem um papel de destaque no controle erosivo e, portanto, no modelado do relevo. É a vegetação que, em parte, condiciona o avanço da frente de erosão em relação à frente de alteração, além de influenciar diretamente na evolução de horizontes pedológicos orgânicos, pela presença ou ausência de ácidos húmicos.

Na região de Ribeirão Preto a vegetação original já se acha inteiramente devastada. A derrubada, praticada no intuito de aumentar as áreas de cultivo ou de pastagens, assim como o desmatamento parcial pela retirada das essências mais preciosas levaram, em consequência, a mudança do panorama da região que, até o início do século, era coberta pela vegetação exuberante da floresta latifoliada tropical. Hoje, só através de preservação oficial (Horto Florestal, Bosque Municipal e Campus da USP), em raríssimas propriedades particulares como as das Fazendas Santa Maria, no Município de Cravinhos e São José, no Município de Ribeirão Preto (atravessada pela estrada em direção à Guataporã), ou onde o desmate não favoreceu o aproveitamento agrícola (cumes de fortes declives topográficos) é que se encontram acanhadas reservas daquela floresta, uma vez que é inexistente a prática generalizada do reflorestamento que, quando feito, trata-se de plantio de monoculturas de eucalipto.

Um outro tipo de vegetação original, invariavelmente localizada em solos de menor fertilidade (Oliveira & Carvalho, 1966) é a do campo cerrado representado pelos sub-tipos cerrado e cerradão, com suas fisionomias típicas de vegetação arbórea-arbustiva de plantas de caules tortuosos, de casca espessa e suberosa, folhas grandes, grossas, as vezes coriáceas e copas irregulares. A vegetação rasteira sendo constituída por gramíneas tipo capim barba de bode, espécies herbáceas e sub-arbustivas.

No mais, a maior superfície da região já foi transformada pela atividade agro-pastoril intensiva, o que tornou-a um dos polos agrícolas mais importantes do Estado de São Paulo. Os campos cultivados tiveram na expansão cafeeira, até meados do fim do século passado, o motivo do rápido crescimento populacional e econômico da região. Nos últimos decênios, a cultura de cana de açúcar tomara um impulso extraordinário, além da cultura de soja bastante incrementada na década atual.

Geologia e elementos morfo-estruturais: é a litologia, ao lado do relevo, que constitui a matéria original de toda a evolução das paisagens. O processo de intemperismo, por exemplo, age diferencialmente para cada rocha-mãe, uma vez

que é a natureza química-mineralógica, textural e estrutural que determina, em grande parte, os rumos que ele pode tomar. É ele também, responsável pelas formas de relevo, elemento do meio natural e fator determinante nos produtos finais da interação morfogênese-pedogênese.

A alteração e evolução pedológica ocorrem diferentemente em cada compartimento topográfico, uma vez que, no quadro paisagístico, níveis morfo-estruturais podem condicionar meios abertos de drenagem intensa ou meio confinados, mal drenados.

Todo o contexto geológico morfo-estrutural da região NNE do Estado de São Paulo está essencialmente condicionado à sua posição na borda nordeste da Bacia do Paraná, especificamente na Bacia do Paraná Setentrional (N.P.B.).

Segundo Soares et al. (1973) nessa parte marginal da Bacia, os processos erosivos foram muito mais intensos que sua própria subsidência, determinando, em consequência, um registro sedimentar muito incompleto do tempo geológico. Entretanto, os ciclos seguramente continentais são bem representados e as formações geológicas que ocorrem na região constituem unidades litoestratigráficas bem definidas. Dessas unidades a que predomina na área de estudo é a Formação Serra Geral; subordinadamente comparecem também as formações sedimentares Pirambóia e Botucatu subjacentes. Todas elas são incluídas numa unidade litoestratigráfica maior, de idade mesozóica, o Grupo São Bento. Por constituir a unidade sobre a qual recai particularmente esse trabalho, tratar-se-a unicamente do contexto da Formação Serra Geral, na região. Só no município de Ribeirão Preto ela abrange uma área de 87% aproximadamente, apresentando uma espessura média de 100 metros (Andrade & Soares, 1971).

O contexto petrológico e de gênese das rochas básicas dessa Formação na porção norte da Bacia do Paraná (N.P.B.) e na qual está inserida a área de estudo, aponta para o grande predomínio do grupo de rochas básicas ricas em TiO_2 , qualquer que seja sua manifestação, intrusiva (sills e diques) ou extrusiva (os derrames), conforme ficou caracterizado nos sub-capítulos anteriores.

Por outro lado, a questão do tectonismo e distribuição espacial dessas rochas, na borda nordeste da Bacia, vem sendo objeto de cogitação de um novo modelo geológico por parte de Davino et al. (1982, 1984) Sinelli et al. (1984) e Davino (inédito).

Anteriormente, a Formação Serra Geral, nessa região, era tomada como ocupando, via de regra, áreas de interflúvios e apresentando uma distribuição bastante descontínua, principalmente onde predominam os diques e as soleiras de diabásio. Uma faixa de maior representatividade dessa Formação passa por Ribeirão Preto e Sertãozinho onde predominam os derrames de lavas; a

continuidade da Formação sendo geralmente truncada por sedimentos das formações areníticas (Pirambóia-Botucatu) e pelas coberturas superficiais cenozóicas (Andrade e Soares, 1971; Soares, 1974, DNPM, 1979).

O corte geológico Serrana-Ribeirão Preto-Sertãozinho de Soares (1974) - Fig. 4, esquematiza tal situação além de evidenciar que, estruturalmente, a área de Ribeirão Preto encontra-se rebaixada, constituindo a chamada Depressão Estrutural de Ribeirão Preto, anteriormente apontada por Sinelli (1971) e Wernick (1972). Esses últimos autores também apresentam uma série de evidências de falhamentos para a área, abrangendo os municípios de Ribeirão Preto e Cravinhos, sendo as falhas orientadas com maior frequência para NNE, e as de maior importância para NW.

Além disso, observando-se o mapa da rede de drenagem dessa região, destaca-se o paralelismo exibido pelos principais cursos d'água: os rios Mogi-Guaçu, Pardo e Sapucaí e, bem ao norte, o do Carmo. A retilidade exibida por longos segmentos de seus percursos, revelam a existência do marcante controle estrutural na fixação da rede de drenagem.

Desse modo, por estar situada entre as redes hidrográficas formadoras do médio Rio Pardo, pelo lado setentrional, e do Rio Mogi-Guaçu e do Ribeirão da Onça, pelo meridional, o relevo da área estudada está condicionado ao entalhamento desses três cursos principais consequentes para os quais correm, quase perpendicularmente, seus afluentes. A feição dominante desse relevo é a existência de grandes testemunhos tabuliformes sobressaindo em meio a uma superfície ondulada suave. Esses testemunhos se distribuem na forma de elevações isoladas ou de plataformas interfluviais amplas e contínuas, cujas cotas altimétricas estão acima de 700 m. Próximo aos vales os níveis decrescem até 500 m. Essas feições topográficas são morfologicamente bem delineadas, apresentando um modelado singular essencialmente balizado pelo substrato rochoso da Formação Serra Geral. Gonçalves (1978) associou materiais superficiais, com distintos graus de evolução, a cada uma dessas superfícies morfológicas, delimitadas e bem compartimentadas, dentro da paisagem, através de cartas de declividades detalhadas. Aos níveis mais aplainados se correlacionam formações superficiais espessas, mais evoluídas, enquanto nos níveis mais acidentados ocorrem materiais superficiais menos evoluídos, quase sempre autóctones por alteração direta do substrato.

Para Davino, Sinelli e colaboradores (1984) um novo modelo geotectônico, mais complexo, explicaria as expressões topográficas, o modelado de relevo e as causas da distribuição das feições lineares (falhas principalmente). Para esses autores, na região NE do Estado de São Paulo, o mecanismo das manifestações

magmáticos básicos estaria afeto a corpos magmáticos exclusivamente intrusivos de diabásio (Fig. 5).

Figura 4 - Corte Geológico Serrana-Ribeirão Preto-Sertãozinho (segundo Soares 1974).

Figura 5 - Corte Geológico Cravinhos-Ribeirão Preto-Brodósqui (Segundo Davino/Sinelli e colaboradores, 1984).

Obs.: As duas figuras ilustram os modelos geológicos antigo e moderno propostos para as atividades magmáticas básicas na região de Ribeirão Preto, SP.

O novo modelo geológico implica no provável não existência de derrames de lavas basálticas que recubram extensas e espessas camadas das formações areníticas Botucatu-Pirambóia; considerado modelo geológico extremamente simples. Haveria predominância de diques, lacólitos e estruturas dômicas de caráter intrusivo, como mecanismo preferencial de manifestação das rochas vulcânicas na borda setentrional da Bacia do Paraná, de cujo contexto faz parte a região de Ribeirão Preto, S.P.. Davino (inédito) propõe que o mecanismo dessas intrusões parece ser mais facilmente explicado se se levar em conta a "ação de cunha", que consiste na decomposição da pressão original do magma em duas componentes que tendem a abrir caminho nas rochas encaixantes, relativamente consolidadas. Em grandes profundidades, portanto, a essa ação se juntam falhamentos que facilitam a formação de "anticlinais" sobre os domos de diabásio. Para as intrusões nos sedimentos areníticos Botucatu-Pirambóia, o mecanismo não deve ser o mesmo, segundo o autor, pois o material dessas formações em grande parte era completamente inconsolidado, no momento das manifestações magmáticas, contemporâneas.

Para o presente trabalho ambos modelos geológicos atendem os afloramentos estudados. O primeiro, e mais antigo, é perfeitamente aplicado nas características apresentadas pela Pedreira Construcap, na Via Anhanguera, enquanto o novo modelo parece ser compatível com as exposições de rochas alteradas nos arredores de Cravinhos e na topossequência de Bonfim Paulista. (Descrição desses afloramentos serão abordados nos capítulos subsequentes).

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS. CONDIÇÕES ANALÍTICAS.

I- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a introdução de técnicas cada vez mais refinadas (como por exemplo a ultramicroscopia) ao lado do aprimoramento de metodologias já existentes, têm permitido estabelecer os conceitos mais modernos sobre sistemas de alteração (Ildefonse et al., 1979; Meunier, 1983) além de abrir novos domínios de observação na identificação, organização, cronologia e aplicações dos materiais alterados e sua evolução pedológica (Robert e Tessier, 1974; Pedro, 1980; Tessier, 1980; Bisdom, 1981, 1985; Boninn et al., 1982; Beaufort et al., 1983; Cases et al., 1986; entre outros).

Assim, os progressos mais recentes na metodologia do estudo das alterações e materiais pedológicos têm proporcionado um domínio cada vez mais pormenorizado da geoquímica desses materiais e da cristaloquímica dos produtos de neoformação, graças à resolução extraordinária e interpretação precisa das análises e observações "in situ" ou em microquantidades de matéria (Meunier e Velde, 1982; Beaufort et al., 1983; Graziani, 1983).

O conceito de sistemas de alteração, mais precisamente, microssistemas de alteração, pode ser definido como a interpretação mineralógica e geoquímica das análises de fases e microfases de desestabilização e recristalização sucessivas, no complexo das estruturas de alteração.

Esta interpretação tem conduzido à observação de 3 microssistemas de alteração principais: de contato, plásmico e fissural que podem se apresentar numa única lâmina delgada e independentemente do tipo de alteração: hidrotermal e/ou supérgena (Parneix e Meunier, 1982; Proust, 1983). Esses microssistemas são apresentados e bem definidos por Meunier (1983). Entretanto, as técnicas de análises clássicas que vêm sendo utilizadas (Raios X, A.T.D., Absorção Atômica, etc.) exigem quantidades muito grandes de matéria para serem aplicadas à escala de um microssistema de alteração. A título de exemplo, (extraído de Proust, 1983), um cristal primário de hornblenda de 500 X 100 µm, representa uma quantidade de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mg. Da mesma forma, a quantidade mínima de matéria necessária para uma análise de Raios X, em lâmina orientada, é da ordem de 0,1 mg (Meunier & Velde, 1982) ou seja, 1000 vezes maior que para um "microponto" de alteração cujo tamanho médio é de 50 X 50 X 30 µm (espessura da lâmina delgada).

Nestas condições, o estudo de "microzonas" ou "micropontos" de alteração necessita de um método analítico mais fino, preciso, adaptado à dimensão dos materiais a analisar. Assim, um sistema de alteração pesquisado consiste na identificação mineralógica e química "in situ" das diferentes fases constitutivas de cada "microponto de alteração".

No desenvolvimento deste trabalho, de um modo geral, procurou-se aplicar alguns métodos e técnicas de campo e de laboratório envolvendo uma combinação de diferentes tipos de observação, análises e escalas, desde à macroscopia (amostragens orientadas no campo, por exemplo), microscopia óptica à análises por microsonda eletrônica. A Figura 6 esquematiza as principais etapas de uma sequência de análises que foram, total ou parcialmente, utilizadas na caracterização dos materiais amostrados.

Observando o esquema da figura, pode-se verificar que duas grandes linhas de estudo puderam ser aplicadas, a partir de amostras orientadas, coletadas no perfil.

De um lado, técnicas qualificadas como diretas (Fig. 6A) foram empregadas sobre materiais não perturbados, ou seja, diretamente sobre lâminas delgadas ou fragmentos de amostras, de outro lado, métodos de análises indiretas (Fig. 6B) aplicados sobre fases separadas por processos manuais ou mecânicos (com auxílio de equipo odontológico, granulométrico, etc).

No presente trabalho a metodologia concernente abrangeu, portanto, uma sequência básica de análises: Microscopia Óptica, Microsonda Eletrônica, (S.E. = Sonda Eletrônica), Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.), Difração de Raios X, Microamostragens Sequenciais, Análise Térmica Diferencial (A.T.D.), Espectrofotometria Infra-Vermelho.

II - ANÁLISES DIRETAS

1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica constitui a base de todas as observações e análises. Ela ocupou um grande espaço nas etapas analíticas, tendo sido efetuada sobre lâminas delgadas.

O estudo petrológico-micromorfológico sobre lâminas delgadas permite uma caracterização dos constituintes mineralógicos, locais específicos de alteração e suas relações, a partir de amostras não perturbadas, incluídas e solidificadas em resina artificial. Neste particular (confeção de lâminas), reportamos aos trabalhos de Gaine (1973), Hanrion (1976), Guilloire (1980) e em especial ao de

(A)

Figura 6 - Métodos de Análises - sequências diretas (A) e indiretas (B) de análises utilizadas nos estudo das alterações.

Crovisier (1979), que apresenta uma técnica de endurecimento superficial, rápido e simples, levando em consideração a natureza, tamanho e tipo de porosidade dos materiais. Para materiais argilosos Blackburn et al. (1985) adotam a técnica de Crovisier (op. cit) recomendando um método de substituição capilar da amostra por NaCl, antes da impregnação com verniz.

As observações microscópicas tiveram por objetivo estudar e delimitar as diversas fases de alteração, em lâminas delgadas, para investigações posteriores à microsonda eletrônica e microamostragens sequenciais, sobretudo para análises sob difração de Raios X. Desse modo, o objetivo de uma minuciosa análise microscópica é o de selecionar e definir microzonas e micropontos a analisar, classificá-los em função de microssistemas e depois estimar a sua importância nos mecanismos que comandam as transformações mineralógicas e estruturais de um determinado nível ou fácies de alteração, nos afloramentos. Microfotografias e esquemas gráficos são indispensáveis na localização óptica precisa dos micropontos e zonas que representam assembléias de fases de alteração a serem analisadas.

Cada uma destas fases possui características ópticas específicas (birrefringências, pleocroísmo, clivagens, etc) que, se de um lado, não apresenta maiores problemas na determinação quando se trata de minerais primários da rocha-sã, o mesmo não ocorre quando são produtos de alteração neo-formados ou de transformação, em especial os argilo-minerais. Primeiro porque esses minerais se apresentam, com frequência, sob a forma de produtos criptocristalinos, de tamanho ínfimo, de difícil resolução microscópica e muitas vezes associados a oxi-hidróxidos de Fe que mascaram seus caracteres ópticos próprios e, segundo, porque certos argilo-minerais possuem caracteres ópticos semelhantes, que não permitem uma diferenciação óptica segura.

Por essas razões a identificação microscópica, sob luz polarizada, das fases argilosas de alteração torna-se árdua, de difícil resolução, devendo ser completada com o conhecimento de sua composição química e de sua estrutura cristalina.

A análise química dessas fases só é possível graças a microsonda eletrônica, com seus diferentes sistemas e limites de utilização. Através dessa técnica tornou-se possível conhecer a composição cristaloquímica pontual, "in situ", de cada fase alterada.

2. Microsonda Eletrônica

(Sonda Eletrônica = S.E.)

Análises químicas pontuais, "in situ", devem ser efetuadas sobre as mesmas lâminas estudadas sob microscopia óptica. A utilização da Microsonda Eletrônica (S.E.) pode ser bem acompanhada nos trabalhos de Bocquier e Nalovic (1972), Gomes (1980), Proust (1983). Detalhes sobre os princípios e instrumentação da

microsonda eletrônica, assim como limites de aplicações, são bem expostos por Gomes (1980) e Proust (1983).

A análise química "in situ", realizada com auxílio de S.E., consiste em analisar um espectro de emissão X emitido pela amostra (microPontos analisados) sob o impacto de uma faísca eletrônica. (Essa técnica de análise deve-se a Castaing, 1952, citado por Bocquier e Nalovic, 1972 e Proust, 1983).

Essas emissões secundárias constituem, para a Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.), elétrons secundários, enquanto que para a S.E. elas constituem emissões de Raios X. O espectro de emissão X é então diretamente analisado por espectrofotômetros que trabalham sob dois sistemas: sistema E.D.S. (por dispersão de energia) e sistema W.D.S. (por dispersão de comprimento de onda).

De modo simplificado, pode-se comparar os dois Sistemas de Análise por S.E. apontando as vantagens e desvantagens de cada um. Ambos sistemas permitem analisar e quantificar 10 elementos químicos, na forma de óxido.

Inicialmente é necessário utilizar lâminas delgadas de material bem impregnado, endurecido, previamente polidas automaticamente (Aparelho Templemann-Metallog Bedarf, para polimento automático), aparelho especial provido de cilindros à diferentes sensibilidades, usando-se lubrificantes oleosos e "spray" de diamante especiais. Para materiais de alteração muito frágeis, ou de difícil impregnação, o polimento final deve ser feito à mão, sobre papéis e filtros especiais (SCAN-DIA), pó de CeO_2 (Cer IV-oxid Merck) e água. A lâmina estará perfeitamente polida quando sua superfície se tornar como um "espelho" plano e uniforme. Essa superfície deve ser metalizada com Carbono, antes das análises pela Sonda Eletrônica.

Esses procedimentos não modificam as propriedades ópticas dos minerais e permite reconhecê-los ao microscópio da Sonda. No caso da Sonda CAMBRIDGE (ORSTOM-Bondy) ela oferece, além dos recursos ópticos simples, observações diretas de Microscopia Eletrônica de Varredura sobre o material.

- Sistema E.D.S. (por dispersão de energia): esse sistema utiliza um semi-condutor Si-(Li) criostado, sob vácuo. O fóton X, emitido pela amostra, é absorvido pelo semi-condutor (efeito foto-elétrico) originando uma carga elétrica proporcional à energia do fóton X incidente, característica de cada elemento. Nesse sistema todos os fótons X são aceitos simultaneamente, sendo estocados e classificados em um analisador de multicanais, permitindo visualizar o espectro total de emissão X, característica do microPonto analisado, a partir do elemento Sódio (Na), com $Z=11$. Esse sistema permite assim comparações rápidas das composições químicas, de mineral a mineral, ou em diferentes pontos de um

mesmo mineral ou de uma fase específica de alteração. Além disso a boa sensibilidade do detector Si-(Li) permite utilizar a sonda fracamente energética (15 Kv-1,5 nA) limitando ao máximo, riscos de contaminação, volatilização (especialmente os minerais fortemente hidratados, como são os argilo-minerais) e migrações de elementos no decorrer da análise (Autefage, 1980, Autefage et al., 1981 in Proust, 1983). Os inconvenientes da aplicação desse sistema estão essencialmente relacionados às frequentes superposições (encavalamentos) dos espectros de emissão, cujo desdobramento necessita de programas de computação muito complexos, e também a não detecção de elementos químicos de número atômico inferior a 11 ($Z < 11$).

- Sistema W.D.S. (por dispersão de comprimento de onda): esse sistema utiliza um contador à fluxo gasoso, acoplado a um monocromador (cristal curvo de SiO_2 , PET, LiF, etc) que é sucessivamente "regulado", segundo os comprimentos de onda características de cada elemento presente no microponto analisado.

O sinal recebido pelo detector é amplificado e depois transmitido ao analisador de amplitude.

O sistema W.D.S. oferece algumas vantagens como uma boa resolução energética final que permite detectar raios de emissão vizinhos, sem superposições; melhor relação pico/fundo, melhor determinação dos raios de elementos traços, apesar do espectro de emissão contínuo, a faixa dos elementos analisados é maior, i.e., inicia com elementos de $Z=5$. A alta resolução do sistema W.D.S. permite assimilar a intensidade do pico (I_p) com a altura da imagem do raio de emissão para cada elemento. Realiza-se assim, uma série de contagens durante um tempo t dando a intensidade do pico (I_p) e a intensidade do "barulho" de fundo contínuo (I_b) sobre o padrão e sobre a amostra, calculando-se a concentração relativa de cada elemento analisado.

Por outro lado o sistema W.D.S. apresenta uma série de inconvenientes entre outros: necessidade de uma sonda mais energética que, conseqüentemente, pode provocar volatilização, contaminação, migração de elementos, etc. A geometria do conjunto monocromador-detector requer um ângulo de emergência dos fótons constante e portanto um polimento perfeito da amostra, condição esta de difícil realização sobre amostras de materiais alterados, ricos em argilo-minerais, fracamente impregnados pela resina, etc.. A impossibilidade de visualizar o espectro de emissão em certas microzonas onde existem misturas de mineral primário e fases de alteração, constitui mais uma desvantagem desse sistema.

Portanto, leva-se em consideração as características do material a ser analisado, antes de optar por um ou outro sistema de análise, por S.E.. As

condições requeridas pela aparelhagem dependem também da fragilidade das microfases argilosas uma vez que elas são rapidamente desintegradas por um feixe de elétrons muito energético.

Obedecidas todas as condições da aparelhagem e feita a opção do Sistema Analisador, os dados são calculados e corrigidos segundo um programa de computação Z.A.F. que leva em conta os efeitos do número atômico (Z), da Absorção (A) e da Fluorescência Secundária (F).

As análises químicas quantitativas apresentadas neste trabalho foram realizadas tanto no sistema E.D.S. como W.D.S., utilizando-se as Microssondas Eletrônicas CAMECA MS 46 pertencente aos Laboratórios de Física e Geologia da Universidade de Poitiers; CAMEBAX do CNRS-BRGM da Universidade de Orleans-la-Source e CAMBRIDGE do ORSTOM-Bondy.

3. Microamostragens Pontuais

O desenvolvimento de técnicas de microanálises por Sonda Eletrônica refletiu no aprimoramento de métodos ultrafinos de análises difratométricas por Raios X. Esses métodos vem sendo aplicados não só no estudo de microfases de argilo-minerais (Meunier & Velde, 1982) como também no estudo de inclusões minerais e de fluídos, como apresenta Graziani (1983) abrangendo, essencialmente, tres etapas principais: microamostragem, preparação da microquantidade de amostra extraída e análise difratométrica "passo a passo" ou de modo ultramoderno, através de um acelerador linear de partículas.

a) Microamostragens: amostragem de microquantidades de matéria extraída diretamente do ponto escolhido na lâmina delgada ou sobre a superfície endurecida e polida da rocha ou agregado natural, passagem direta sob difração de Raios X (Meunier & Velde, 1982; Beaufort et al, 1983 e Graziani, 1983).

Os detalhes do método podem ser assim resumidos:

— Os micropontos de alteração escolhidos, fotografados e esquematizados, são delimitados por pequenos círculos (feitos com ponta de diamante acoplada à uma objetiva especial do microscópio ou com caneta especial de ponta fina), seja diretamente sobre a lâmina (Meunier e Velde, 1982) ou sobre o bloco endurecido e polido da amostra selecionada para a confecção da lâmina (Beaufort et al, 1983) ou do mineral que apresenta inclusões ou fluídos (Graziani, 1983).

— As microamostragens são realizadas sob um estereomicroscópio (Wild-Leitz M8), equipado com "zoom" permitindo aumentos 2.4 a 160 vezes (Fig. 7) (Beaufort et al, 1983). A técnica de Graziani (1983) de micromostragens de inclusões e fuidos (M.E.A. - "microscopic extracting assemblage") se baseia num

princípio idêntico ao da metodologia de Beaufort et al (1983), mas se utiliza de uma aparelhagem mais aperfeiçoada (Fig. 8).

Figura 7 - Aparelhagem utilizada em microamostragens diretas da amostra ou da lâmina delgada polida (sem lamínula).

Como se observa, em ambos os métodos a microextração se faz sob uma lupa binocular cuja grande distância objeto-objetiva, permite o emprego de um microperfurador (TECHDENT) acoplado a um micromanipulador auxiliar (PRIOR) com 3 eixos de deslocamento (horizontal, vertical e inclinado). Na extremidade do conjunto uma agulha "afiada" para 5μ permite extrair, sob rotação, microquantidades das fases a serem analisadas, da ordem de cerca de 0,01 mg de material. É necessário trabalhar sempre com uma gota de água destilada, para evitar dispersão das partículas liberadas pela rotação da agulha (Fig. 9a).

Recentemente foi desenvolvido no Laboratório de Alteração Hidrotermal da Universidade de Poitiers-França (Beaufort et al, a publicar) um micromanipulador à n eixos acoplado a uma microseringa aspiradora, o que permite uma maior segurança de recuperação do extrato.

Figura 8 - Vista geral da Aparelhagem de extração de microamostras, inclusões e fluidos, apresentado por Graziani (1983). 1) Estereomicroscópio 2) Aparelho microamostrador: 2a) Posição vertical; 2b) Posição horizontal 3) Sistema de aspiração e resfriamento da microamostra: 3a) Sistema aspirador 3b) Secção esquemática.

b) Preparação da microamostragem extraída: na etapa anterior viu-se que aparelhagens especiais permitem extrair microquantidades de materiais em superfícies mínimas de lâminas e/ou blocos endurecidos de amostras. As maiores dificuldades estão na recuperação das partículas extraídas. Nesse particular, a recuperação mais eficaz se faz segundo esquema da figura 9, apresentada por Proust (1983). Coloca-se uma pequena gota de H₂O destilada sobre o microextrato (Fig. 9a), para suspensão das partículas extraídas. Essa gota é então transferida da lâmina delgada para outra lâmina cuja superfície contém outra gota de cerca de 0,5 ml de H₂O destilada. O contato entre as duas gotas (Fig. 9b) provoca a difusão das partículas do microextrato de uma lâmina a outra e, após essa delicada operação de transferência, as partículas são dispersas diretamente

sobre a lâmina com auxílio de um aparelho à ultrassons (Fig. 9c). Trata-se de um vibrador de ultrassons usado em ortodontia (Suprason, Piézomatic P2) de pequeno diâmetro ($d < 2$ mm). Essa dispersão também é controlada sob lupa, até o desaparecimento dos agregados das microamostragens. Essa dispersão ultrasônica é capital tanto na dispersão como na orientação e sedimentação das partículas de argila, segundo os planos basais (001) (Fig. 9d), seguida de secagem lenta e natural da lâmina.

Uma nova metodologia, aplicada nos laboratórios de Poitiers, vem permitindo uma melhor recuperação do microextrato. Ela consiste em colocar cuidadosamente na vertical a microseringa contendo a gota d'água + microextrato e injetar, lentamente, a microsolução sobre a superfície de um microfiltro colocado dentro de um funil de porcelana perfurada, acoplado à uma bomba a vácuo. Desse modo a aspiração provocada pela bomba fará com que o líquido dispersante (água destilada) seja aspirado e, conseqüente condensação das micropartículas extraídas, numa área exata do microfiltro. Essa microárea é cuidadosamente recortada, colada sobre um suporte e diretamente analisada no difratômetro de Raios X, acoplado ou não a um acelerador linear de partículas.

Figura 9 - Esquemas das etapas de preparação de microquantidades de materiais, para Difração de Raios X. (Proust, 1983).

c) Análises Difratométricas: sob esse aspecto, as condições das análises de Raios X dependem do modo de utilização da varredura do aparelho: "contínuo" ou "passo a passo". De modo "contínuo" a velocidade varia de $1/8^\circ$ a $4^\circ 2\theta$ /minuto. O interesse no modo "passo a passo" é de aumentar o tempo de exposição ou o número de impulsos que chegam, por unidade de ângulo, até o detector, obtendo assim uma melhor resolução dos picos de difração. A velocidade, nesse caso, pode ir até o infinito, tornando possível analisar quantidades de até 0,1 mg de argilo-minerais presentes na microamostragem, Meunier & Velde (1982) e Beaufort et al. (1983).

A tabela 1, apresentada por Proust (1983), reúne uma série de condições de análises de difração "passo a passo", para uma varredura de 2° a $15^\circ 2\theta$.

As condições gerais do difratômetro PHILIPS PW 1730 utilizado, foram: Radiação $\text{CoK}\alpha$; Filtro: Fe; Alta tensão: 30 Kv; Corrente: 50 mA; Fenda de análise: 0.1° ; Fenda de Divergência: 1° . O tempo de contagem variando de acordo com a necessidade e dificuldades de detecção dos picos esperados. Na maioria dos casos o "passo" foi de $0.05^\circ 2\theta$, tempo de contagem: 200-400 segundos, para uma varredura de 2° a $15^\circ 2\theta$, o que consome um tempo total de análise de 14h26' e uma precisão de $0.1\text{\AA}$ (tabela 1). O difratômetro é interligado a um microcomputador o que permite traçar difratogramas a partir de estocagem de ângulos 2θ e do número de impulsos medidos pelo detector. O mesmo procedimento ocorre na utilização do detector linear de partículas ELPHYSE para microquantidade inferior a 10^{-3} mg.

Tempo de contagem : 200 segundos - varredura : 2° a $15^\circ 2\theta$		
Passo	Precisão	Tempo de análise
$0.01^\circ 2\theta$	$\pm 0.02\text{\AA}$	72h 13'
$0.05^\circ 2\theta$	$\pm 0.1\text{\AA}$	14h 26'
$0.1^\circ 2\theta$	$\pm 0.2\text{\AA}$	7h 13'
$0.2^\circ 2\theta$	$\pm 0.4\text{\AA}$	3h 36'
$0.5^\circ 2\theta$	$\pm 1.0\text{\AA}$	1h 26'

Tabela 1 - Condições de Análises de Difração por Raios X.

O desenvolvimento dessas técnicas refinadas por Raios X coloca, à nossa disposição, uma cadeia de análises completas (microscopia óptica-microsonda eletrônica-microamostragens) que permitem abordar de maneira muito precisa a identificação de minerais de alteração secundários e estabelecer correlações mais

íntimos entre a composição química de cada fase (obtida "in situ" pela Sonda) e sua estrutura cristalina (Difratometria "passo a passo" e detector linear).

4. Microscopia Eletrônica De Varredura (M.E.V.)

A exploração sob Microscopia Eletrônica de Varredura (S.E.M. - "Scanning Electron Microscopy" ou M.E.B. "Microscopie Electronique à Balayage"), de agregados naturais não perturbados, de rocha alteradas ou de solos, permite visualizar, à escala ultra-microscópica, a morfologia dos constituintes mineralógicos e as relações existentes entre eles. O Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) fornece uma imagem elétrica da superfície dando profundidade e aumento extraordinários de campo, a partir da captação de elétrons secundários emitidos pelo objeto focalizado. Sob esse aspecto a melhor imagem se obtém sobre uma fratura aleatória do agregado, ocasionada artificialmente, a fim de se obter uma superfície fresca e limpa. Segundo Tessier (1980) a fratura ocorre sempre segundo descontinuidades macroscópicas do material, o que dificulta as observações ao M.E.V. O autor sugere congelar a amostra e fraturá-la imediatamente. O esquema da Fig. 10 mostra que o gelo desempenha um papel de cimento entre as partículas e a fratura corresponderá a um plano que cortará todos os níveis de organização. Essa técnica é bem adaptada ao estudo de agregados de solos.

Sob o M.E.V. uma gama enorme de aumentos (1000 a 10.000 vezes) permite localizar detalhes da morfologia e arranjos das estruturas cristalinas, em pequenos volumes de amostra ($1/10$ a $1/2$ cm³) cuja superfície, recém fraturada e limpa, torna-se condutora após metalização com ouro, sob vácuo.

Figura.10 - Fraturamento de uma amostra para estudo ao M.E.V.

a) previamente desidratada b) congelada no estado úmido. (Tessier, 1980).

Os microscópios eletrônicos de varredura (JEOL T200 do Laboratório de Petrologia da Superfície - Universidade de Poitiers e o Aparelho CAMBRIDGE do tipo Stereoscan 200 do ORSTOM - Paris) tornaram possíveis observações de detalhe ultramicroscópicas como estudos morfológicos dos minerais primários e secundários, suas relações mútuas, estado das suas superfícies, arranjo tridimensional das partículas, etc. Análises químicas semi-quantitativas puderam ser obtidas com o Aparelho Cambridge, (do ORSTOM-Paris) equipado com um detector de energia para análises de Raios X (sistema E.D.S.), concomitantes à certas observações sob M.E.V.

III - ANÁLISES INDIRETAS

1. Análises químicas

As análises químicas globais foram efetuadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica, no laboratório de Pedologia da Universidade de Poitiers. Os elementos maiores dosados foram: K, Na, Ca, Si, Al, Fe, Mg, Mn e Ti e a perda ao fogo (H_2O) a fim de verificar a evolução geoquímica da rocha e as variações desses elementos em função do tipo de alteração, podendo-se ainda comparar as variações das composições químicas e mineralógicas de diferentes fácies de alteração (Rocha, cortex, glébulas, solos, etc).

2. Análises por Difração de Raios X

As análises por difração de Raios X constituem uma das primeiras etapas nas determinações mineralógicas globais (rochas, alteritas, solos) ou aplicadas sobre fases separadas desses materiais (Fig. 6). Especialmente no estudo de argilo-minerais, esse tipo de análise tornou-se rotineiro, quase obrigatório. A literatura referente ao assunto é vasta; entre vários trabalhos e textos básicos sobre princípios, utilização do método e identificação das estruturas cristalinas destacamos Robert (1975) e Brindley e Brown (1980).

A evolução nas técnicas de análises por difração de Raios X, desde a preparação da amostra até estudos sobre a natureza, propriedades, irregularidades, interestratificações, substituições e defeitos na estrutura cristalina dos minerais, etc, têm proporcionado inúmeras aplicações e resoluções no domínio das pesquisas de argilo-minerais como se verifica nos trabalhos de Plançon e Tchoubar (1977) e Cases et al. (1982).

A Análise Difratométrica Clássica é utilizada no estudo global dos minerais da rocha, das fases extraídas ou de solos, mas sobretudo para o estudo das frações

obtidas desses materiais, em especial o estudo semi-quantitativo da fração argilosa (Brindley e Brown, 1980) e que necessita um conjunto de técnicas de separação (Robert, 1975). Assim, a fração argilosa ($< 2\mu$) pode ser obtida após a moagem do material original, sedimentação em água e ultracentrifugações sucessivas do sobrenadante. A seguir, prepara-se lâminas orientadas, capitais na identificação de filossilicatos. Com efeito, os minerais com estrutura lamelar adquirem, por sedimentação na água, uma orientação estatística segundo seus planos (001). Os picos de difração de Raios X sobre esses planos (reflexos basais) são intensificados e suas posições são características da estrutura cristalina (parâmetro C da malha) de cada espécie argilosa. Além disso, pode-se utilizar tratamentos baseados no deslocamento das reflexões basais (001) das argilas orientadas (Robert, 1975), que são: glicolagem, aquecimentos, saturações catiônicas, testes com lítio de Hofmann-Klemen, etc. Defeitos estruturais na rede cristalina das caolinitas, por exemplo, podem ser evidenciados pelos espectros de Raios X:

- defeitos no plano (a, b) devidos à rotações ($\pm 2\pi/3$), à translações ($\pm b/3$) de deslocamentos e perdas em posição octaédrica (Plançon e Tchoubar, 1977);

- testes de Hinckley (Hi) e de Range et al. (QF) in Lietard (1977) sensíveis ao conjunto de defeitos (ordenados e aleatórios no plano a, b). Ambos determinados levando em consideração os triplets de difratogramas obtidos entre ângulos $2\theta=23^\circ$ a 30° . (Fig. 11).

- defeitos segundo o eixo C, calculando-se o domínio de coerência (L), segundo a fórmula de Scherrer (Guinier, 1956) sobre Raios X de lâminas orientadas. Casassa (1982) demonstra que o teste é sensível aos defeitos cristalinos, escolhendo-se o pico 002, para as medidas. Caolinitas bem cristalizadas apresentam valores de L bastante elevados.

- Teste Hidrazina - a preparação da argila em lâmina orientada é saturada sob atmosfera de hidrazina. Aos raios X, constata-se um deslocamento do raio basal (001), de $7,15 \text{ \AA}$ para $10,4 \text{ \AA}$, em caolinita bem cristalizadas. Desde que a caolinita seja mal cristalizada, as interações interlamelares se opõe a essa expansão, permanecendo no difratograma um raio de $7,15 \text{ \AA}$. A relação entre a intensidade desse raio residual sobre a soma das intensidades das duas bandas (a 7 e $10 \text{ \AA}$), expresso em %, é um valor que varia no mesmo sentido que os defeitos cristalinos presentes. Fripiat et al. (1980) mostraram que a intensidade do máximo da reflexão (001) da fase expandida é 8 vezes superior àquela do máximo do pico não expandido. Deve-se portanto levar em conta este fator para se obter uma relação, a mais correta possível.

Figura 11 - Testes cristalográficos aplicáveis sobre Difractogramas de Raios X, apresentados por Lietard (1977), na detecção de defeitos estruturais da rede cristalina de caolinitas.

A partir dos espectros sobre a fração argila, desde que em quantidade suficiente, determina-se o politipo de certos filossilicatos (micas, cloritas, caolinitas, etc) podendo-se ainda diferenciar os edifícios dioctaedrais e trioctaedrais, segundo a posição do raio (060).

A maior parte das análises difratométricas deste trabalho foram realizadas em um Difrátômetro PHILIPS PW 1730, equipado com tubo cobalto e um detector proporcional; o conjunto acoplado à microcomputadores 3M ou APPLE II. Condições gerais do aparelho: Radiação Co K α ; Filtro: Fe; Alta tensão: 40 Kv; Corrente: 40 mA; Fenda de Divergência: 1°; Fendas de análise: 0,1°; 1° e 2°. O tempo de contagem e a velocidade de análise variando de acordo com a necessidade de precisão do registro dos picos esperados.

No entanto, o maior inconveniente da difração clássica sobre a fração argila global, tal como preconizada por Mackenzie (1956); Brown (1961), entre outros, é que consegue-se isolar os minerais de argila do seu contexto petrográfico sem reconhecer seus micropontos de alteração, i.e., ela não permite a identificação

precisa de microfases puras que ocorrem em micropontos de alteração bem definidos.

Desse modo torna-se impossível correlacionar as microanálises químicas pontuais feitas pela Microsonda e as análises globais das fases argilosas por Difração Clássica de Raios X. Tal correlação só se tornou possível graças à análise difratométrica aplicada sobre o microponto de mesma natureza, analisado pela Sonda. Para tanto deve-se trabalhar na escala da lâmina (ou na superfície polida da amostra endurecida) em "microamostragens" das fases semelhantes analisadas pela Sonda. (Cap. 3 - II - 2 e 3, anterior).

3. Análise Térmica Diferencial (A.T.D.)

A análise térmica diferencial (A.T.D.) é utilizada como um método auxiliar na identificação dos componentes da fração argila. Embora ela represente certos inconvenientes e seja, muitas vezes, de uso restrito (Souza Santos, 1975), em determinados casos sua utilização é de real importância como na caracterização de componentes de argilo-minerais, presença de fases amorfas e de certos constituintes mineralógicos (gibbsita, goethita, etc) que, mesmo em diminutas proporções (da ordem de ou mesmo inferior a 1%), são passíveis de serem detectados por método da A.T.D. (Mackenzie 1957; Didier 1983; Thomas 1982).

O princípio do método é o seguinte: uma mínima quantidade conhecida da amostra, inferior a 1 mg, é uniformemente compactada dentro de uma microcápsula térmica e submetida a aquecimento até 1000°C, na presença de um corpo de referência termicamente inerte (alumínio calcinado, por exemplo). Se a amostra se aquece seguindo as mesmas leis que o corpo de referência, a curva registrada será paralela ao eixo das temperaturas. Se a amostra apresentar durante o aquecimento modificações físicas ou químicas, endo ou exotérmicas, estas se traduzem sobre os diagramas pela presença de picos cujos máximos representam os finais das reações. Esses picos são características do mineral mas também de sua cristalinidade, peso e compactação na microcápsula. É conveniente, portanto, operar nas mesmas condições experimentais para todas as amostras.

A aplicação dessa metodologia no estudo de caolinitas é encontrada nos trabalhos de Thomas (1982) e Didier (1983). O espectro do registro é esquematizado por Mackenzie (1970), *in* Thomas (1982). (Figura 12).

O primeiro pico registrado endotérmico aparece entre 60-100°C que corresponde à saída de água de absorção.

Figura 12 - Esquema de um diagrama A.T.D. da caolinita a) Curva geral b) Determinação do critério "Slope Ratio" (SR). O valor aumenta quando a cristalinidade diminui.

A saída da água de constituição se inicia ao redor de $430^{\circ}C$ e se traduz por um pico endotérmico máximo que se situa ao redor de $550^{\circ}C$. Esta reação corresponde à transformação da caolinita em metacaolinita com possível formação de óxidos amorfos. Ao redor de $940-950^{\circ}C$ se inicia um outro pico agora exotérmico, que tem seu máximo a $975^{\circ}C$; ele corresponde a uma reorganização estrutural em mullita.

Além de $1000^{\circ}C$, após um ligeiro pico a $1250^{\circ}C$, a curva mostra um outro pico a $1350^{\circ}C$ correspondente à cristalização de cristobalita, a partir da Sílica amorfa.

A diminuição das temperaturas do pico endotérmico de deshidroxilação e do pico exotérmico marca respectivamente uma diminuição da cristalinidade ou do tamanho das partículas, um aumento dos teores em Fe ou a presença de óxidos (Todor, 1976).

O segundo pico endotérmico ($550^{\circ}C$) pode apresentar modificações em função da cristalinidade da caolinita na amostra:

- seu máximo pode chegar até 510°C por diminuição da cristalinidade e,
- uma mudança de forma (assimetria do pico), que pode ser apreciada com auxílio do teste "Slope Ratio" (SR), igual a relação das tangentes dos braços descendente ($\text{tg } \alpha$) e ascendente ($\text{tg } \beta$) do pico, (Fig. 12). O valor de SR aumenta quando a cristalinidade diminui.

4. Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho

a) Preparação das pastilhas

De 0,5 a 1 mg do produto a analisar deve ser perfeitamente misturado a 300 mg de KBr (brometo de potássio), em gral de ágata. Ambos produtos devem estar muito bem secos antes das pesagens e a mistura deve passar uma noite na estufa a 45°C . Esta mistura, livre de umidade, é submetida à uma operação delicada na confecção de pastilhas sob alta pressão e vácuo. As pastilhas são deixadas na estufa, durante uma noite, à 60°C . A concentração do material a analisar influi na intensidade dos raios de absorção do espectrofotômetro de tal sorte que, as vezes, é necessário diminuir essa concentração para evitar a supersaturação das bandas em determinadas regiões do espectro (por exemplo na região de 300 a 600 cm^{-1}). 42

A seguir, cada pastilha é colocada num suporte especial, ao lado de uma pastilha de referência (300 mg de KBr puro). O aparelho utilizado foi um Espectrofotômetro Beckman IR 4240, do Laboratório de Bioquímica da Universidade de Poitiers-França. 42

b) Determinação da cristalinidade

Particularmente, sobre o espectro infra-vermelho das caolinitas, estuda-se as bandas de absorção devidas às vibrações de 4 tipos de agrupamentos de hidroxilas ligados ao Al. As caolinitas perfeitamente cristalinas são caracterizadas segundo as seguintes bandas de absorção: (Fig. 13).

- duas bandas situadas respectivamente à 3695 e 3672 cm^{-1} correspondentes às hidroxilas externas da camada octaédrica e que faz um ângulo de 13° em relação ao eixo c do cristal (Giese et al, 1973).
- uma banda à 3655 cm^{-1} correspondente às hidroxilas externas que faz um ângulo de 76° em relação ao eixo c (Giese et al, op. cit.).
- uma banda a 3620 cm^{-1} correspondente às vibrações de hidroxilas internas,

- nas regiões de mais baixas frequências de absorção, as caolinitas mostram, segundo Farmer (1974): banda à 1107 cm^{-1} (vibração Si, paralela, em fase); à 1035 cm^{-1} (vibração Si, paralela, com defasagem), 1022 cm^{-1} (vibração Si, perpendicular); $795,760$ e 705 cm^{-1} (da camada tetraédrica) e enfim bandas $540, 462, 435$ e 350 cm^{-1} (vibrações Si-O) também são características da caolinita.

Outras bandas de absorção que podem aparecer nos espectros e que estão ligadas à impurezas ou presença de outros minerais (Didier, 1983):

- bandas a 3440 e 1625 cm^{-1} , correspondem à água adsorvida;
- largas bandas a 3420 cm^{-1} , 1630 e 1400 cm^{-1} são indicativas da presença de amorfos. Wada et al. (1972) indicam que tais bandas correspondem a compostos amorfos do tipo alofanos ou imogolita.
- bandas a 3525 à $3440, 3390, 750$ e 670 cm^{-1} , pertencentes à gibbsita.
- bandas à 290 e 2860 cm^{-1} devidos à poluições de óleo ou de gordura;
- uma banda a 1400 cm^{-1} proveniente do CO_2 da atmosfera
- bandas à 1172 cm^{-1} , $1082, 798, 718, 695, 512$ e 460 cm^{-1}
correspondentes ao Quartzo
- uma banda a 880 cm^{-1} ligada à presença de Fe
- bandas à 880 e 900 cm^{-1} correspondentes à goethita
- uma banda à 600 cm^{-1} correspondentes à hematita;

As vibrações de deformação devidas, por exemplo, ao movimento de prótons em relação ao eixo Al-O que levam a defeitos aleatórios no plano (a, b), defeitos de empilhamento segundo o eixo c, entre outros, são revelados por alguns testes aplicados no estudo do espectro Infra-Vermelho obtido, como os apresentados por Van der Marel & Khroner (1969); Farmer (1974); Hlavay (1977); Lietard (1977); Cases et al. (1982, 1986) e Cruz-Cumplido et al. (1982).

- Sobre a banda de absorção 915 cm^{-1} : as vibrações de deformação devidas aos movimentos dos prótons em relação ao eixo Al-O absorvem à 915 e 938 cm^{-1} . As intensidades relativas destas bandas são um efeito do grau de cristalinidade das caolinitas (Van der Marel & Khroner, 1969). Para um grau de cristalinidade crescente, observa-se que a banda à 915 cm^{-1} apresenta sobre seu flanco de altas frequências um pico à 938 cm^{-1} , nas amostras bem cristalizadas. O desaparecimento das bandas a 938 cm^{-1} , que se torna um ligeiro abaulamento à 915 cm^{-1} é indicativo de má cristalinidade (Fig. 13). Segundo Lietard (1977), ele será devido aos defeitos de empilhamento segundo o eixo c. O teste de Cases et al. (1982) faz a relação das intensidades dos picos à 938 cm^{-1} e 915 cm^{-1} .

Figura 13 - Determinação do grau de cristalinidade de filossilicatos 1:1 (caolinitas e haloisitas) por espectros infra-vermelho (Thomas, 1982 e Didier, 1983).

Thomas (1982) utiliza um outro teste, que é a medida do declive do ponto de inflexão do mínimo entre as bandas 938 e 915 cm^{-1} . Este valor é tanto menor para caolinitas de baixas cristalinidades.

- Sobre as absorções de altas frequências devidas às hidroxilas: os OH responsáveis pelas bandas à 3695 e 3672 cm^{-1} têm uma orientação um pouco diferente daquelas normais aos planos lamelares da caolinita. Essas hidroxilas são portanto mais sensíveis às modificações que sofre a ligação hidrogênio com os oxigênios da camada SiO_2 , vizinha (Cases et al., 1982). A medida que decresce o grau de cristalinidade, a banda 3672 cm^{-1} vê sua intensidade diminuir, tornando-se inferior à banda 3655 cm^{-1} , até seu desaparecimento. Segundo Lietard (1977) o desaparecimento da banda à 3670 cm^{-1} é precedida pela inversão das mínimas entre as bandas à 3655 e 3670 cm^{-1} . Ela é decorrência de defeitos aleatórios no plano (a,b); o parâmetro sendo definido pela relação das intensidades dos picos 3672 cm^{-1} e 3655 cm^{-1} (Teste Van der Marel & Khroner, 1969).

As caolinitas perfeitamente cristalinas terão assim um valor do parâmetro ligeiramente negativo; esse valor aumentando à medida da diminuição de sua

cristalinidade, como por comparação com a haloisita, considerada termo último e que apresenta uma camada de moléculas de água entre as lamelas (Thomas, 1982 e Didier, 1983, Figura 13).

5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (M.E.T.)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (M.E.T.) permite observações de caráter mineralógico e morfológico (tamanho e grau de cristalinidade) dos argilo-minerais, completando os estudos com as técnicas de Raios X, A.T.D. e Infra-Vermelho.

A técnica da preparação das amostras é aquela adotada nos Laboratórios de Micromorfologia da ORSTOM-Paris, consistindo em obter-se uma suspensão, muito diluída da fração argilosa previamente deferrificada (método de TAMM, modificado por De Enorey *in* Segalen (1970), numa solução dispersante coloidal. Uma microgota da suspensão diluída é colocada sobre pequenas grades de cobre, e após secagem natural e recobrimento com película de Carbono as observações são realizadas num microscópio eletrônico à transmissão do tipo MET JEOL JEM 100, pertencente ao ORSTOM-Paris. Esse aparelho permite também análises difratométricas de Raios X (diagramas de pó) sobre as partículas em estudo sob M.E.T..

O reconhecimento das partículas basearam-se nas descrições e ilustrações fotográficas do Atlas de Microscopia Eletrônica de Argilo-Minerais e sua Misturas (Beutelspacher e Van der Marel, 1968), nos resultados obtidos por Sieffermann (1973).

IV - CRITÉRIOS DE IDENTIFICAÇÃO E APRESENTAÇÃO DAS FASES DE ALTERAÇÃO

Os minerais primários e seus produtos de alteração são pois identificáveis essencialmente por análises combinadas, que necessitam, além de testes específicos para cada fase mineralógica presente, uma representação quimiográfica que permita seguir a evolução de um mineral específico na alteração (Diagramas de Composição) ou o conjunto das paragêneses encontradas, num nível de alteração considerada (Diagrama de Fases).

1. Identificação por Difração de Raios X

Os minerais primários são identificados graças aos raios observados sobre os difratogramas, utilizando-se o índice de valores (d) do "Powder Diffraction File". Os minerais de alteração são mais facilmente identificados em função da posição de seus raios basais (001), sobre preparações orientadas e de suas reações após diferentes tratamentos. Distinguem-se assim os filossilicatos do tipo 1/1 (Te/Oc), 2/1 (Te/Oc/Te), 2/1/1 (Te, Oc, Te + camada hidróxido contínua) e os interestratificados. O trabalho de Robert (1975) apresenta diversas tabelas de determinações dos argilo-minerais baseadas na primeira reflexão sobre os planos (001) e de suas variações após diversos tratamentos.

2. Utilização de Análises por Sonda Eletrônica

a) Seleção: - As análises químicas por Sonda Eletrônica são apresentadas sob forma de óxidos e/ou na de fórmulas estruturais. Autefagel (1980), *in* Proust (1983) mostra que a precisão das concentrações de elementos medidos é da ordem de 1,5%, sendo inútil apresentar os cálculos das fórmulas com mais de duas casas decimais, sendo atribuídos para cada grupo de filossilicatos, os seguintes conteúdos catiônicos: filossilicatos 1/1 (tipo caolinita): $O_5(OH)_4$; filossilicatos 2/1 (tipo micas e esmectitas): $O_{10}(OH)_2$; filossilicatos 2/1/1 (tipo clorita): $O_{10}(OH)_8$.

Entretanto a Sonda Eletrônica não permite a dosagem de oxi-hidróxidos; as fórmulas estruturais são portanto calculadas supondo-se a malha cristalina desidratada; o número de hidróxidos são fixados pela composição estequiométrica dos minerais analisados por via química clássica. As bases do cálculo portanto são as seguintes:

Filossilicatos 1/1 - base: 7 (O) por unidade de fórmula

Filossilicatos 2/1 - base: 11 (O) por unidade de fórmula

Filossilicatos 2/1/1 - base: 14 (O) por unidade de fórmula

Feldspatos - base: 8 (O) por unidade de fórmula

Note-se que o ferro total é contado em Fe^{2+} ou Fe^{3+} e as fórmulas estruturais assim calculadas são selecionadas em função da precisão das análises, segundo os seguintes critérios (Velde, 1977):

Posições tetraédricas: ocupação inferior a 4,05 átomos para os filossilicatos 2/1 e 2/1/1; inferior a 2,03 para os filossilicatos 1/1.

Posições octaédricas: ocupação compreendida entre 3,05 e 2,50 ou entre 2,05 e 1,96 átomos para os filossilicatos tri ou dioctaédricos não cloritosos, inferior a 6,10 átomos para as cloritas.

Posições interfoliares: ocupação inferior a 1,10 átomos para estruturas não cloritosas. Se os teores em Ca superiores a 0,20 átomos são muito elevados para as cloritas e as micas, a análise é então polifásica.

b) Representação química: as composições químicas das fases analisadas pela Sonda podem ser estudadas com o auxílio de diagramas binários ou ternários que são as representações quimiográficas que permitem uma boa interpretação junto com as análises difratométricas. Os diagramas binários permitem relacionar dois parâmetros químicos de uma determinada fase ou assembléia mineralógica. Por exemplo: Noack et al (1983) demonstram que os fatos mais importantes da composição química de esmectitas e celadonitas, pseudomórficas sobre vidro e olivinas na alteração de basaltos submarinos, são revelados pela relação Mg/Fe e o conteúdo de K/Fe. Os diagramas binários mostraram que estes dois parâmetros podem ser relacionados: argilo-minerais ricos em Fe contêm mais K que os ricos em Mg.

As figuras 14a, b e c representam exemplos de diagramas (binário e ternários) que podem ser utilizados na caracterização de filossilicatos.

O diagrama binário da Fig. 14a, por exemplo, permite discriminar os interestratificados sobre uma reta traçada entre o polo muscovita e illita, assim como as áreas representativas das esmectitas.

Figura 14a. Posição dos interestratificados e das esmectitas em relação à reta illita-muscovita segundo Hower & Mowatt (1968), *in* Cantinolle (1984).

Os diagramas ternários são estabelecidos a partir de coordenadas triangulares em que cada polo é escolhido, segundo o mineral ou fase estudada, em função dos elementos maiores apresentando uma variação significativa nos diferentes tipos de alterações. Tais diagramas servem assim para colocar em evidência as modificações químicas sofridas pelos minerais, primário ou secundário, no curso de alteração. Os diagramas de fases representam sistemas termodinâmicos construídos também segundo coordenadas triangulares, cada polo representando uma variável do sistema; as assembléias mineralógicas sendo definidas a partir de suas composições químicas expressas em porcentagens catiônicas. Por conseguinte, os diagramas podem ser divididos segundo domínios de estabilidades químicas, separados por linhas representando as paragêneses mineralógicas predominantes. Esses diagramas de fases foram particularmente bem definidos por Velde (1977), para paragêneses mineralógicas com uma e várias fases de alteração.

Assim, o diagrama ternário Ca-Na-K, por exemplo, permite estudar a composição de camadas interfoliares dos filossilicatos dioctaedrais; Al-Fe-Mg, Si-Al-Fe + Mg, Si-Al-Ca + Na + K são adaptados a diferenciar tipos de argilo-minerais entre si e de minerais primários (feldspatos, piroxênios, zeólitas, etc).

Particularmente, o diagrama ternário $MR^3-2R^3-3R^2$ apresentado por Velde (1977) a partir dos dados de Yoder (1952) e reanalisado por Velde (1985) permite representar o conjunto de argilo-minerais di e trioctaedrais (Fig. 14b). Os polos são:

$$2R^3 = \frac{Al^{3+} + Ti^{4+} + Fe^{3+} - MR^3}{2} \quad e \quad 3R^2 = \frac{Mg^{2+} + Fe^{2+} + Mn^{2+}}{3}$$

O diagrama Muscovita-Celadonita-Pirofilita de Hower e Mowatt (1968), in Cantinolle (1984) permite até estimativas da porcentagem de folhetos expansíveis. Os polos são: $K(Si_3Al)Al_2O_{10}(OH)_2$ = Muscovita (Musc.), $KSi_4(AlR^{2+})O_{10}(OH)_2$ = Celadonita (Ce) e $Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$ = Pirofilita (Pir.). (Figura 14c). Esse triângulo permite assim representar e comparar fases micáceas; com efeito as ilitas derivam da muscovita ideal através de dois tipos de substituição: - tipo celadonita quando o Al octaédrico é parcialmente substituído por Fe e Mg ou tipo Pirofilita quando o teor em Si nos tetraedros aumenta enquanto a carga interfoliar diminui; as substituições entre o polo Muscovita e Celadonita são do tipo: $(R^{2+})_{VI} + (Si^{4+})_{IV} = (Al^{3+})_{VI} + (Al^{3+})_{IV}$ e as substituições entre o polo Muscovita e Pirofilita são do tipo $(K^{+})_{interf} + (Al^{3+})_{VI} = (Si^{4+})_{IV}$.

Figura 14b. Composição de diferentes minerais no diagrama triangular de Velde (1977) - MR^3 , $2R^3$ e $3R^2$.

Figura 14c. Posição dos interestratificados no diagrama Muscovita-Celadonita-Pirofilita, de Hower & Mowatt (1968), in Cantinolle (1984).

- Assim, diagramas de fases, que são representações quimiográficas das assembléias estáveis, nas mesmas condições, podem ser traçados.

Concluindo, observa-se que a caracterização de uma fase argilosa observada num determinado microponto de alteração resulta do emprego de um conjunto de técnicas que são inter-relacionadas. Por exemplo, utilizando-se métodos de análises como difração de Raios X sobre micramostragens, na mesma escala da Sonda Eletrônica, é possível caracterizar "in situ" as transformações mineralógicas de um mineral primário no curso de sua alteração. De mais, os dados químicos obtidos pela Sonda e plotados quimiograficamente (diagramas binários ou ternários), servem na representação das paragêneses das alterações.

CAPITULO 4

ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL
(pré-meteórica)I - ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL SOBRE ROCHAS BASICAS: TRABALHOS
PRÉVIOS E DEFINIÇÕES DE FASES.1. Introdução

A natureza essencial da alteração hidrotermal é traduzida pelo mecanismo das transferências químicas nas interações rocha-fluídos, sob dependência de vários fatores, em especial, de temperatura e pressão. Num mesmo tipo de rocha podemos encontrar evidências da variação desses fatores. Em veios e fissuras, essencialmente, pode ocorrer variação de temperatura ($T-\mu x$) desde milímetros a vários metros de distância e parece ser esta superposição de diferentes regimes de variação $T-\mu x$ uma característica de depósitos de origem hidrotermal (Figura 15, Velde, 1985). As interações entre fluídos, soluções aquosas e a rocha geram paragêneses mineralógicas secundárias cujos componentes principais são argilo-minerais. O esquema da Fig. 15 mostra zonas preferenciais de evolução de assembléias mineralógicas específicas onde: veio = local do depósito mineralógico hidrotermal; contato = locais das primeiras interações de alteração rocha-solução e halo = evolução de uma zona de interações secundárias entre rocha e solução aquosa percolante.

Figura 15 - Esquema de alteração hidrotermal em vazios (fissuras, veios, etc). Diferentes zonas mostram paragêneses mineralógicas específicas: veio=deposição; contato=interações iniciais rocha-solução e alteração; halo=zona de interação secundária rocha-solução. ΔT =decréscimo de temperatura em direção à rocha. Δx =movimento de trocas em solução. Baseado em Velde (1985).

Nota-se ainda, pelo esquema da Fig. 15, que a temperatura decresce a partir do veio e componentes químicos podem migrar ou serem trocados entre a rocha e a solução. Δx indica o movimento bidirecional de materiais e elementos químicos em solução, enquanto ΔT mostra o sentido unidirecional do decréscimo da temperatura em direção ao halo e rocha original. O trabalho de Ganeyev (1985), nessa mesma linha de conduta, representa também importante contribuição a um avanço na compreensão de um modelo físico-químico de um sistema hidrotermal, envolvendo transporte e deposição de materiais como complexos.

Considera-se que a hidratação é a mudança mais proeminente na composição da rocha devida a alteração hidrotermal e a interação rocha-solução pode ocorrer a partir de baixas temperaturas ($<30^{\circ}\text{C}$), segundo Kristmannsdóttir (1978). Essa é uma questão ainda bastante discutível e a configuração de veios e fissuras na rocha tornou-se a observação geológica mais comum, indicadora de paleoexistência de um processo hidrotermal (Velde, 1985). Esses são os locais preferidos para estudo da interação rocha-soluções, pois eles representam canais preferenciais de circulação, transporte e deposição de material, durante alteração hidrotermal.

Essa alteração pode ocorrer em qualquer rocha e o resultado das reações químicas e fases mineralógicas poderá ser controlada diretamente pelo tipo de rocha. Atualmente um dos problemas existentes sobre o assunto é o de entender o significado das variações químicas e os parâmetros que formam uma dada assembléia mineralógica, em especial a origem dos filossilicatos hidrotermais. A metodologia mais conveniente para esses estudos se baseia nas observações ópticas petrográficas associadas às microanálises químicas pontuais (Sonda Eletrônica ou Detector linear de partículas) e a Difração de Raios X em microquantidades de matérias (Meunier & Velde, 1982; Beaufort et al., 1983; Graziani, 1983 e Meunier, 1983).

No caso específico de rochas básicas, sabe-se hoje que as lavas basálticas do fundo oceânico tendem a se alterar devido a hidratação da rocha em contato com a água do mar, a diferentes temperaturas. A maior expressão dessa influência se traduz pela formação de argilo-minerais, que geralmente constituem assembléias complexas de várias fases mineralógicas entre elas esmectitas, zeólitas, ilitas, etc. (Melson & Thompson, 1973; Bass, 1975; Böhlke et al., 1980; Hart & Staudigel, 1980; Mevel, 1980; Desprairies & Jehanno, 1983; Malley et al., 1983; Noack et al., 1983; Staudigel & Hart, 1983 e Pouteau et al., 1985 entre outros). Uma fase especial, aparentemente amorfa (Palagonita) vem merecendo estudos específicos,

uma vez que ocorre como resultado da alteração do vidro basáltico (Noack, 1979; Noack, 1983; Noack et al., 1983; Ramanaidou, 1985).

Particularmente, sobre alteração hidrotermal de rochas basálticas submarinas, intenso programa de pesquisas vem sendo desenvolvido pelo Projeto Internacional DSDP ("Deep Sea Drilling Project"), que através de uma imensa série de publicações ("Initial Reports DSDP" e revistas internacionais) vem trazendo importantes informações a respeito das interações basaltos-água do mar, à diferentes temperaturas (Andrews, 1977, 1980; Humphris & Marriner, 1979; Juteau et al., 1979; Lawrence et al., 1979; Pritchard et al., 1979; Pertsev & Rusinov, 1980; Rusinov et al., 1980; Scarfe, 1980; Scheidegger & Stakes, 1980; Besse et al., 1981 e Honnorez et al., 1983). Nesta mesma linha de pesquisas e incluindo ensaios experimentais de laboratório (Crovisier et al., 1982, 1983a, b; Thomassin et al. 1983a, b, c e Thomassin 1984), o Science Geological Bulletin, 36, 2-3, 1983; reúne todos os trabalhos apresentados na reunião especial "Interaction des Basaltes et de l'Eau de Mer a Basse Temperature", realizada em Paris, dezembro 1982.

Por outro lado, o Projeto IRDP ("Iceland Research Drilling Project") também vem contribuindo no estudo das alterações hidrotermais de rochas básicas em áreas geotermiais da Islândia, destacando-se os trabalhos de Kristmannsdóttir (1976, 1978, 1982); Kowallis et al. (1982); Mehegan et al. (1982) e Jakobsson & Moore (1986). Muito mais raros são os trabalhos sobre alteração hidrotermal de caráter continental afetando rochas básicas (Fujishima & Pow-Foong, 1977; Curtin & Smillie, 1981; Taylor & Surdam, 1981; Walters, 1983 e Murata et al., 1986).

O sistema de alteração hidrotermal de rochas básicas é bastante complexo e a maioria dos autores apontam essas rochas, em especial os basaltos, como um sistema químico aberto quando em contato com soluções aquosas, sob variação de temperatura. Perda e ganho de elementos ocorrem e o resultado raramente é uma assembléia monomineralica; várias fases mineralógicas são encontradas substituindo as fases de cristalização inicial da rocha. Segundo Velde (1985), pode-se reunir diferentes fases de alteração em 3 grupos principais, embora uma mesma rocha possa sofrer alterações superimpostas, no decorrer do processo:

- Alteração hidrotermal submarina (interação rocha-água do mar-temperatura baixa) assim considerada por Hart (1973); Bass (1975); Andrews (1977, 1980); Mevel (1980). Scarfe (1980) considera como um tipo de alteração percolante fraca com variações de temperatura inferior a 100°C, tendo como solução aquosa reagente, a água do mar.

- Alteração hidrotermal "sensu strictu", revelada principalmente nas fases de preenchimento de veios, fissuras, amígdalas, etc. como apresentada nos

trabalhos de Scheidegger & Stakes (1977, 1980); Juteau et al. (1979); Lawrence et al. (1979); Humphris & Marriner (1979); Pritchard et al. (1979) e Honnorez et al. (1983). Este tipo de alteração considera-se como um fácies hidrotermal de baixas temperaturas ($<150^{\circ}\text{C}$).

Alteração hidrotermal de altas temperaturas. Este tipo de alteração representando, provavelmente, o sistema equivalente, fechado, das rochas serpentinizadas: sistema de altas temperaturas ($> 200^{\circ}\text{C}$) onde estão presentes epidoto e actinolita. Todos os minerais originais da rocha são transformados deixando uma assembléia mineralógica clorita-serpentina (serpentinização ou fácies serpentina). O fácies de altas temperaturas é abordado, por Velde (1985), como um fácies de alteração deutérica.

Particularmente as paragêneses mineralógicas e balanços químicos das alterações hidrotermais de média e altas temperaturas são bastante estudadas nas áreas geotérmicas da Islândia (Kristmannsdóttir, 1982), em regiões vulcânicas do Hawai (Fujishima & Pow-Foong, 1977) e nos fácies de alteração de basaltos submarinos da Índia (Besse et al., 1981), México e Filipinas (Desprairies & Johanno, 1983) e da Turquia (Malley, 1981 e Malley et al., 1983).

Nos resultados apresentados por todos esses autores reconhece-se domínios de estabilidade de minerais neoformados, sob atividades hidrotermais. A relação entre zonas de alteração e temperatura, portanto, é evocada em todos os trabalhos, para explicar as condições de evolução de certas assembléias mineralógicas e a geoquímica das rochas. No caso específico de áreas geotérmicas, como da Islândia, o estudo das alterações hidrotermais está relacionado e é aplicado na própria reconstrução da evolução da crosta Islândica (Mehegan et al., 1982). As assembléias minerais secundárias sendo formadas pela ação de fluidos geotérmicos, onde a temperatura se apresenta como o fator mais importante e que controla uma alteração hidrotermal progressiva e gradativa. Encontram-se zonas de baixa temperatura, mais superficiais ($< 100^{\circ}\text{C}$ e presença de zeólitas de baixas temperaturas como as phillipsitas) até zonas de média e altas temperaturas (presença de epidoto, estável a mais de 260°C) que ocorrem em profundidade, como no complexo vulcânico de Thingmuli e seus derrames de lavas associados (Kristmannsdóttir, 1976, 1978, 1982).

2. Fácies hidrotermal de baixas temperaturas

Dos três grandes grupos de alteração hidrotermal, propostas por Velde (1985), os estudos de detalhe têm recaído sobre os dois primeiros (percolante fraca e "sensu strictu"), por apresentarem uma grande variedade de minerais, em

sítios específicos de cristalização. Além disso eles abrangem um único fácies hidrotermal, predominante, de baixas temperaturas (em geral, inferior a 150°C).

As alterações da rocha desse fácies são de caráter percolante parcial ou fraco, enquanto que assembléias mineralógicas secundárias de caráter filoniano (Scarfe, 1980; Velde, 1985) se desenvolvem nos depósitos de veios, fissuras, amígdalas, etc.

Bass (1975); Andrews (1977, 1980); Honnorez et al. (1983), Noack et al. (1983), estão de acordo em diferenciar esse fácies de alteração hidrotermal de baixas temperaturas (<150°C) em 3 estádios principais de ocorrência, distribuídos segundo zonas de alteração:

a) Alteração oxidante, pré-jazimento: - caracterizada pela transformação da massa vítrea da rocha em Palagonita; o fenômeno da Palagonitização ou Alteração de Vidro pela Água (em geral pela água do mar).

b) Alteração ou Diagênese não oxidante, pós-jazimento; caracterizada por intensa hidratação e limitada oxidação. Esmeclitas substituem minerais primários da rocha (olivinas, principalmente) e preenchem os vazios estruturais.

c) Alteração ou Diagênese oxidante pós-jazimento: - caracterizada pelo aparecimento de fases férricas independentes. Iddingsita e hidróxidos de Fe podem estar presentes.

a) Alteração pré-jazimento: Palagonitização

O estudo da ação hidrotermal sobre a massa vítrea de rochas basálticas (Fenômeno da Palagonitização) se iniciou no século XIX, com a descoberta da Palagonita, em 1845, por Von Walterhausen, no tufo da Palagonia, Sicília-Itália. Nesse local a Palagonita se apresenta sob a forma de uma substância castanha-amarelada, transparente e vítrea. Em 1853, esse mesmo pesquisador completaria suas observações considerando a Palagonita como um vidro basáltico hidratado.

A partir dessas constatações outros pesquisadores se interessariam pelo estudo de detalhes dessa alteração como Peacock (1926) que, através de observações ópticas petrográficas distingue dois tipos de Palagonita: "gel-palagonita" - isotrópica e de baixa temperatura e a "fibro-palagonita" ou "palagonita birrefringente" - anisotrópica e de temperaturas mais elevadas. Quatro anos mais tarde, o mesmo autor (Peacock, 1930) demonstraria que a Palagonitização é um processo acompanhado de perdas em Ca, Na, e oxidação do Fe e que a Palagonita

resulta da alteração do vidro basáltico pela ação de soluções externas a média e baixas temperaturas. Raw (1943), estabeleceria a presença de um mineral argiloso do grupo das montmorilonitas como responsável pela "Palagonita-birrefringente", e, Nayudu (1964) apresentaria um estudo geral da palagonitização, cujo processo de alteração do vidro compreenderia várias fases (histórico condensado de Noack, 1979):

- uma hidratação
- uma oxidação do Fe
- uma zeolitização, com lixiviação de certos elementos, estes últimos podendo ser fonte de neo-filossilicatos.

Em 1972, Honnorez publica uma obra essencial sobre a Palagonitização, concluindo que: "o fenômeno é regido por fatores físico-químicos, sendo um dos mais importantes a superfície do vidro exposta à alteração "e que", a palagonitização é um processo físico-químico complexo envolvendo uma redistribuição dos elementos constituintes do vidro fresco inicial entre uma fase vítrea hidratada residual, uma fase de cristalização neoformada (os minerais secundários) e uma solução residual, eventual, perdida".

Se todos os autores estão de acordo com o fato de que a alteração do vidro basáltico conduz à evolução da Palagonita, suas opiniões divergem sensivelmente quanto às concepções dos processos de alteração e das condições físico-químicas relacionadas. De qualquer modo a Palagonita é o resultado da alteração do vidro pela água, geralmente água do mar (Noack, 1979). Graças aos trabalhos sob condições experimentais de Crovisier et al. (1982, 1983 a e b); Thomassin et al. (1983a,b,c) e Thomassin (1984); as hipóteses de formação da Palagonita são estendidas também às interações de alteração do vidro pela água doce, além das águas oceânicas.

Desse modo percebe-se que a água (doce ou marinha) é um reativo necessário que inicia a alteração do vidro, podendo criar modificações estruturais e morfológicas pela migração de elementos e desestabilização da rede criptocristalina do vidro primário.

Um esquema-geral da alteração dos vidros, em diferentes meios, é apresentado por Ramanidou (1985):

- Em meio ácido a dissolução do vidro é seletiva e se desenvolve da seguinte maneira:

Verifica-se pois uma troca iônica entre elementos alcalinos do vidro fresco e os protons da solução aquosa. A camada superficial do vidro se empobrece em alcalinos e se enriquece em silício. Esta camada limita a extração dos alcalinos até sua passagem para solução. Esta primeira fase leva à um aumento do pH das soluções.

— Em meio básico, a dissolução do vidro é muito mais rápida, e uma desagregação do edifício vítreo toma lugar diretamente à partir da sua superfície. Não se trata mais de uma troca iônica predominante, mas também da ruptura das ligações Si-O, segundo o esquema:

Há, portanto, uma desagregação da rede vítrea e o Si é solubilizado na forma de ácido ortosilícico. Trata-se de uma dissolução congruente do vidro, com formação de microtúbulos e figuras esféricas de corrosão, dando um aspecto "cavernoso-lunar" na superfície, às vezes observadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (Mevel, 1980; Thomassin, 1984 e Jakobsson & Moore, 1986). Essas figuras são frequentemente preenchidas por precipitações amorfas ou cristalinas secundárias, associadas à alteração do vidro.

São essas fases amorfas e cristalinas que colocam em evidência a heterogeneidade da estrutura da Palagonita que, em função do grau de alteração, pode evoluir em numerosas bandas de zonação concêntrica. Para Noack (1979, 1981) o número e a espessura das bandas concêntricas aumentam com o tempo, de maneira centrípeta ao redor da massa vítrea e as cores (marrom, verde, amarelo, cinza, etc.) e estruturas (granular, fibrosa, estriada) são muito variadas sob microscopia óptica. Para Geptner (1978) a zonação concêntrica de alteração é causada por uma distribuição irregular dos poros de corrosão de diferentes tamanhos existindo assim uma ligação entre as características do microrelevo, a cor e mineralogia das bandas. Dos estudos feitos por Geptner (op. cit.), sob Microscopia Eletrônica de Varredura foram constatados:

- "Deep granular relief": rede de grandes poros (0,1 a 0,5 μm).
- "Microgranular relief": rede de poros de diâmetro inferior a 0,1 μm , interligados por pequenos canais (0,2 a 0,5 μm). No bordo do vidro alterado o autor observou uma zona de poros (> 2 μm) perpendiculares à superfície vidro-palagonita.

Outras microestruturas, utilizando-se da mesma aparelhagem, são descritas por Furnes (1980) como a presença de pequenos corpos esféricos de 0,2 a 0,8 μm de diâmetro, em estrutura mamelonar, consideradas um material secundário não cristalino (fase amorfa). Essas mesmas estruturas, mas de menor tamanho (200 a

600 Å) são tomadas como precursoras de minerais argilosos, em estudos sob microscopia de alta resolução por Eggleton & Keller (1982) *in* Ramanaidou (1985). A mineralogia exata de cada banda ainda não é bem conhecida, mas análises de detalhe têm revelado que os argilo-minerais presentes têm uma evolução do tipo trioctaedral para dioctaedral, dependendo do tempo ou temperatura de alteração. Ao mesmo tempo, nas bordas externas do vidro alterado e nos espaços intergranulares ocorrem precipitações de zeólitas (do grupo das Phillipsitas, principalmente), como uma estrutura típica da Palagonitização, (Melson & Thompson, 1973; Juteau et al., 1979; Lawrence et al., 1979; Noack, 1979, 1981, 1983; Pritchard et al., 1979; Mevel, 1980 e Pertsev & Rusinov, 1980).

A evolução química da alteração do vidro pela água tem revelado (mesmo em condições experimentais, Thomassin, 1984) uma diminuição em SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO e Na_2O do vidro e um aumento de H_2O , K_2O , variações em TiO_2 e Fe total, além de oxidação mais intensa. Ao mesmo tempo que a química da palagonita muda, também pode variar a das zeólitas: no início as razões Na/K são altas e Si/Al baixas; no final essas razões são invertidas (Noack, 1983).

Nas bandas de alteração do vidro ocorre, portanto, uma constante hidratação, aumento de oxidação e um enriquecimento em K, acompanhados de um empobrecimento constante em Si, Al, Mg e Ca. Parte desses elementos entram na formação das assembléias mineralógicas secundárias associadas (zeólitas e filossilicatos). O Na é o único elemento que tem um comportamento dependente do estágio de evolução do processo. No início parece ser extraído da solução para desencadear a formação de zeólitas e, com o decorrer do tempo ele é liberado pela transformação total do vidro, tornando-se suficiente e até mesmo excessivo para formar novas zeólitas (Noack, 1979, 1983).

As Figuras 16 e 17 e Tabela 2 de Noack (1983) representam, de maneira esquemática, os dados analíticos da evolução da Palagonitização, em função do tempo.

Em síntese, sabe-se que as evoluções estruturais, química e mineralógica durante a Palagonitização, conduzem ao desaparecimento do vidro, formação de fases amorfas e/ou cristalinas secundárias (argilo-minerais di e trioctaedrais: esmeclitas tipo nontronitas, saponitas e micas tipo celadonitas) Melson & Thompson (1973); Andrews, (1977, 1980); Scheidegger & Stakes (1980) entre outros autores; além de zeólitas de baixa temperatura, como as phillipsitas (Noack, 1979, 1983 e Malley, 1981).

Figura 16 - Evolução esquemática das trocas químicas durante alteração hidrotermal (palagonitização) de vidros toleíticos. 1- vidro-fresco; 2- palagonita; 3 - zeólita. Noack (1983).

Tempo (milhões anos)	0	0.2	1.5	3	5	13
Decaimento de Ti-magnetita		18	84		95	
Razão (%) de alteração		25	50		75	
Estádios de alteração	1a Proto-palagonita	1b Palagonita	2 Esmeectitas	3 Carbonatos		4 Desidratação
Trocas químicas nas rochas	← aumentos de H ₂ O, K ₂ O e razão de oxidação → ← Diminuição em CaO → ← aumento em CaO → aumento de Na					

Figura 17 - Estádios de alteração hidrotermal na crosta oceânica, com suas principais características e tempo de evolução (Noack, 1983 - baseado em Hall & Robinson, 1979; Staudigel et al., 1981).

Tempo de alteração (milhões anos)	Vidro fresco	Palagonita				
		1	2	10	10	30
SiO ₂	50.0	44.4	42.6	39.4	40.0	45.6
TiO ₂	1.5	2.9	2.2	3.0	3.7	1.2
Al ₂ O ₃	15.0	9.4	12.1	11.6	10.7	15.5
FeO ⁺	10.0	19.0	17.0	17.4	20.4	9.4
MgO	8.0	4.1	4.9	2.6	3.0	4.8
CaO	12.0	1.1	1.1	1.4	1.9	1.2
Na ₂ O	2.5	0.2	1.9	1.9	0.9	1.3
K ₂ O	0.1	3.3	3.0	3.6	3.3	3.5
H ₂ O	0.5	15.5	15.2	19.1	16.1	17.5
Fe ₂ O ₃						
Fe ₂ O ₃ + FeO	< 0.05	0.3	0.4			> 0.9

Tabela 2 - Análises de vidro basáltico fresco e palagonitas (Noack, 1983).

b e c) Alteração não oxidante e oxidante (pós-jazimento)

As características mais importantes dessas fases é o início da alteração percolante parcial que atinge os minerais primários da rocha, pseudomorfosando inicialmente as olivinas; mais raramente piroxênios e plagioclásios. Além disso, o aparecimento de condições diagenéticas diferentes, durante alteração percolante e filoniana de baixa temperatura, é marcado por fronte nítidas de difusão, separando halos de rocha alterada da fase não oxidativa (de cores cinza-beige) dos halos da fase oxidativa (ocre avermelhados), que refletem a presença das paragéneses de minerais secundários, característicos de cada fase.

Os principais minerais associados à alteração hidrotermal de basaltos, sob baixa temperatura, são os filossilicatos do grupo das esmectitas (di e trioctaedrais) e das micas verdes (celadonitas), além de cristalizações de zeólitas, carbonatos, calcedônia, opala, iddingsita (mistura de montmorilonita e goethita), oxi-hidróxidos de ferro e pirita. Toda uma variação de cores (desde os mais variados tons de verde, amarelo, cinza, azulado, índigo, marrom, etc.) suas características pleocróicas, formas e modo de ocorrência, auxiliam na identificação dos filossilicatos com propriedades ópticas e composições químicas-estruturais muitas vezes distintas entre eles.

Honnorez et al. (1983), por exemplo, descrevem e analisam pelo menos seis tipos de argilo-minerais (um deles sub-dividido em 3 sub-tipos), em dois halos de alteração hidrotermal (não oxidante e oxidante) de basaltos do "rift" da Costa Rica. Essa grande assembléia mineralógica é encontrada preenchendo vesículas e fissuras, mas principalmente pseudomorfosando cristais de olivina e raros piroxênios e plagioclásios. Além dos filossilicatos outros produtos de alteração como carbonatos, zeólitas, quartzo, anidrita, pirita e iddingsita (como indicador de diagênese oxidativa) são encontrados em menores quantidades.

De um modo geral, a composição química e mineralógica dessas assembléias é bastante variável, a maioria dos tipos são pobres em Al, com raras exceções.

Melson & Thompson (1973); Bass (1975); Andrews (1977); Humphris & Marriner (1979); Juteau et al. (1979); Pritchard et al. (1979); Bohlke et al. (1980); Mevel (1980); Pertsev & Rusinov (1980); Rusinov et al. (1980); Scarfe (1980); Scheidegger & Stakes (1980) e Noack et al. (1983), apresentam estudos semelhantes ao de Honnorez et al. (op. cit.) com sequências de alteração hidrotermal de basaltos, de temperaturas inferiores a 150°C, cujos fatos mais importantes são aqui resumidos:

Três grupos de argilo-minerais ocorrem em todos os casos de alteração hidrotermal de baixas temperaturas :

- um grupo rico em Si, K e Fe, mas pobre em Mg e Al, geralmente de cores verde brilhante características, pertencente às micas e hidromicas dioctaédricas (as celadonitas e protoceladonitas);

- outro grupo pobre em Si, K e Fe e mais rico em Mg, apresentando-se nas mais variadas cores, vários tons de verde a marron, passando pelo amarelo e avermelhado, caracterizando um complexo conjunto de esmectitas. Dependendo da composição, distribuição e comportamento dos elementos nas estruturas cristalinas, ocorrem esmectitas trioctaédricas (saponitas, por exemplo), dioctaédricas (nontronitas) e toda uma gama imensa de fórmulas intermediárias, complexas, de esmectitas interestratificadas ("mixed-layers") até aluminosas, dependendo das condições de formação. A neoformação de esmectitas é favorecida por soluções alcalinas.

- um terceiro grupo é mais raramente identificado: os interestratificados mica-esmectitas.

A título de ilustração, apresentamos a composição química de celadonitas e esmectitas, além de palagonitas, representadas por Pertsev & Rusinov (1980), através de diagramas triangulares de fases. Figuras 18 e 19.

Uma característica da composição química das esmectitas é a grande variação no grau de oxidação do Fe e sua extrema pobreza em Na (quase ausente). Elas ocorrem frequentemente pseudomorfosando olivinas na forma de saponitas (Mevel, 1980), preenchendo fraturas, veios, vesículas na forma de nontronitas ricas em Fe, ou saponitas associadas à zeólitas, carbonatos e sulfeto, em diagênese não oxidante (Juteau et al, 1979). Podem ocorrer em pseudomorfoses de piroxênios (Andrews, 1977) e também de plagioclásicos, tornando-se mais aluminosas (Mevel, 1980). Nesses casos a alteração seria mais pronunciada, caracterizando halos oxidados.

As celadonitas correspondem estruturalmente a uma mica dioctaédrica de composição geral $K(R^{3+}, R^{2+})Si_4O_{10}(OH)_2$ onde $R^{2+}=Mg^{2+}, Fe^{2+}$ e $R^{3+}=Fe^{3+}, Al^{3+}$. Uma diferença importante entre as celadonitas e outras micas dioctaédricas está na substituição do Si dos tetraedros por íons trivalentes na malha estrutural. No caso das celadonitas, essa substituição é muito fraca, quase inexistente, enquanto nas demais micas 1/4 do Si dos tetraedros é substituído por íons trivalentes (Foster, 1969).

As celadonitas são comumente reconhecidas pela sua cor verde brilhante (embora possam variar para marron-amareladas) que se manifesta em intenso pleocroísmo nas acumulações de finos cristais escamosos preenchendo vesículas e fissuras ou mesmo metamorfosando o vidro intersticial e as olivinas dos

basaltos. A sua composição química, mais rica em K, os diferencia do grupo das esmectitas (Figs. 18 e 19).

Figura 18 - Diagrama triangular de fases da composição de celadonitas (1) e (2) e de esmectitas (3); produtos de alteração hidrotermal em basaltos submarinos. (1) e (3) dados originais; (2) segundo Derr et al., 1964 *in* Pertsev & Rusinov (1980).

Figura 19 - Diagrama triangular de fases da composição de celadonitas (1); esmectitas (2) e palagonitas (3); produtos de alteração hidrotermal em basaltos submarinos (Pertsev & Rusinov, 1980).

Um alto grau de substituição do Al por óxido de Fe é muito evidenciado e as celadonitas ocorrem frequentemente associadas com calcedônia e opala, preenchendo vazios da rocha ou junto com esmectitas em pseudomorfoses de componentes primários da rocha (olivinas, vidro), ocasionando transições de cores pelos arranjos de interestratificações mineralógicas (Pritchard et al., 1979; Scarfe, 1980 e Pertsev & Rusinov, 1980). Em certos casos, a ocorrência de auréolas de Saponita (esmectita trioctaedral) em torno de vesículas, cujo centro é preenchido por celadonitas, sugere que numa fase de alteração hidrotermal mais redutora, inicial, se forma a saponita, sucedida pela fase oxidante tardia da celadonita, que se aproveita da riqueza em K das soluções intersticiais (Scheidegger et al., 1980).

Parece que os fatos mais importantes da química dessas assembléias são revelados pela relação Mg/Fe e o conteúdo de K/Fe. Noack et al. (1983) demonstram, através de um grande número de análises de argilo-minerais de origem hidrotermal plotados em diagramas binários (MgO X FeO e K₂O X FeO) que estes dois parâmetros podem ser relacionados (Figura 20): argilo-minerais ricos em Fe contêm mais K que os ricos em Mg, no que concorda Bohlke et al. (1980). Para Humphris et al. (1980) as esmectitas ricas em Fe e K representam uma resposta inicial à reação do resfriamento da rocha, em contato com a água por exemplo, e que o processo inicial de alteração deve ocorrer rapidamente após a extrusão da lava, no fundo oceânico, Bohlke et al. (1980) demonstram também que os filossilicatos ricos em K são encontrados nos halos menos alterados (diagênese não oxidante).

Para Scheidegger & Stakes (1980), durante a fase de alteração percolante inicial, de baixas temperaturas, predominam condições alcalinas não oxidantes, onde o Mg, Fe de minerais ferromagnesianos primários, e da mesostase associada, são mobilizados e vão precipitar esmectitas ricas em Fe e Mg (como as saponitas, por exemplo). A presença de celadonitas bem cristalizadas (micas ricas em Fe e K) pode refletir uma diferença fundamental na natureza do processo de alteração. A circulação de fluidos constantes (água, por exemplo) faz o aporte de concentração em K e induz a oxidação do Fe, necessários para a estrutura cristalina das celadonitas. Para os autores, as esmectitas ricas em Fe podem ser precursoras de celadonitas, durante etapas mais avançadas de diagênese oxidativa. Entretanto, em condições muito oxidantes as celadonitas cristalinas não são formadas e as ricas em Fe são destruídas, formando esmectitas aluminosas, mais raras.

A representação esquemática, Figura 21 (Noack et al., 1983) reúne uma sucessão de etapas de diagênese não oxidante para oxidativa da alteração das olivinas de rochas basálticas do fundo oceânico. Observa-se que durante o primeiro estadio da alteração prevalece um ambiente não oxidante (sub-oxidante):

Figura 20 - Conteúdo em % de MgO/FeO (I) e K₂O/FeO (II) de argilo-minerais localizados em olivinas, veios e vesículas em alteração hidrotermal de basaltos submarinos (Noack et al., 1983).

Figura 21 - Representação esquemática de alteração hidrotermal de olivinas. (A a D)= estádios sucessivos de alteração não oxidante para oxidante. (Noack et al., 1983).

Observa-se que durante o primeiro estágio da alteração prevalece um ambiente não oxidante (sub-oxidante): esmectitas do tipo saponita substitui os fenocristais de olivinas e preenchem vazios intersticiais. Como consequência halos cinza-amarelados aparecem e invadem a rocha fresca (Fig. 21A). Mais tarde, durante estágio mais oxidante, pequenas manchas vermelhas de iddingsita (goethita + esmectita) aparecem na saponita que perde Si, Al e Mg (Fig. 21B). Quando o Si, Fe e principalmente o K é suficientemente abundante no fluido intersticial, precipita-se a celadonita (Fig. 21C). O estágio final é o aparecimento extensivo do halo mais alterado (oxidante), rico em hidróxidos de ferro (Fig. 21D).

Assim, observa-se que diagêneses mineralógicas não oxidativas e oxidativas representando o fácies de alteração hidrotermal de baixas temperaturas podem ocorrer simultaneamente, quase se aproximando de uma assembléia mineralógica em equilíbrio.

d) ZEÓLITAS : Ao lado das assembléias secundárias de filossilicatos uma paragênese zeolítica pode comparecer, com maior ou menor expressão, no fácies de alteração hidrotermal de baixas temperaturas ($< 150^{\circ}\text{C}$). As zeólitas constituem uma enorme família de alumino-silicatos hidratados de alcalinos ou alcalino-terrosos com uma estrutura em canais. Elas apresentam uma fórmula geral $M(\text{Al}, \text{Si}, \text{O}_2)_n \cdot x \text{H}_2\text{O}$ onde $M = \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$. Moléculas de água podem entrar ou sair da rede cristalina sem afetar a estrutura, ao menos na teoria (Deer et al., 1963). As fórmulas das zeólitas mais comuns segundo esse autor, são apresentadas na Tabela 3. Zeólitas do grupo das phillipsitas são frequentemente identificadas no fácies hidrotermal de baixas temperaturas, sendo mais comuns nas zonas de alteração da massa vítrea (associadas à fibro-palagonitas) e preenchendo vazios estruturais das rochas (veios, fissuras, amígdalas, vesículas, etc.) em associação com as demais paragêneses de alteração hidrotermal (Honnorez, 1972; Melson & Thompson, 1973; Juteau et al., 1979; Noack, 1979, 1980, 1983 e Mevel, 1980). Outras zeólitas como chabazite, gmelinita (Hay & Iijima, 1968), heulandite e mordenite (Furnes & El-Anbaawy, 1980), são também frequentemente constatadas nesse fácies. As zeólitas podem substituir também, com mais raridade, fenocristais de plagioclásio durante a alteração (Andrews, 1977, Juteau et al. 1979, Mevel, 1980).

NOME	GRUPO	FÓRMULA
K ~ Na	Phillipsite	$(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3(\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Harmotome	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Erionite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_4(\text{Al}_9\text{Si}_{17}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	Heulandite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Clinoptilolite	$(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Na-rich	Analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Natrolite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Na Ca	Chabazite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Mordenite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{Al}_7\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Gmelinita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ca-rich	Wairakite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Stilbite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{Al}_7\text{Si}_{10}\text{O}_{24}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	Laumontite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabela 3 - Fórmulas químicas de zeólitas comuns (Deer et al., 1963).

Em geral, esses minerais se apresentam homogêneos, dentro de uma amostra, mas podem variar de composição de uma amostra para outra. Uma ordem

de cristalização destes minerais definida por Hoy e Iijima (1968) e confirmada por Noack (1979) mostra que ocorre uma precipitação de zeólitas potássicas (phillipsitas) às zeólitas sódicas (analcima, natrolita), passando pelas zeólitas cálcio-sódica (mordenita, gmelinita, chabazita). Portanto é a relação K/Ca/Na e Si/Al que varia na composição da complexa família das zeólitas. A representação química de diversas espécies de zeólitas pode ser facilmente verificada no diagrama de Gottardi (1978) in Malley et al. (1983) (Fig. 22), utilizado no estudo de zeólitas de alteração hidrotermal de basaltos submarinos. Verifica-se, por exemplo, que zeólitas como as phillipsita e chabazita ocupam grandes campos superpostos no diagrama, fato que comprova a complexidade da composição química desses minerais. Além disso, suas evoluções químicas podem variar com o tempo, como é o caso das phillipsitas. No início as relações Na/K são bastante elevadas decrescendo com o tempo, como demonstrado por Noack (1983).

Figura 22 - Representação química, em diagrama triangular de fases, de diferentes espécies de zeólitas encontradas na alteração hidrotermal de basaltos oceânicos. Notar, por exemplo, a superposição de grandes campos de variação química apresentado por zeólitas tipo phillipsita (linha pontilhada) e chabazita (linha interrompida). Malley et al. (1983).

Para Malley (1981), as transformações de um tipo de zeólita para outro requerem quebras e rearranjos estruturais muito complexos que dependem não só do fator tempo mas, sobretudo, do fator temperatura, além da permeabilidade e pressão parcial do CO_2 , durante a alteração hidrotermal.

As relações entre zonas de alteração e temperatura, portanto, têm sido evocadas, por vários autores, para explicar as condições de evolução de certas assembléias mineralógicas e a geoquímica das rochas, uma vez reconhecidos domínios de estabilidade de minerais neoformados (inclusive zeólitas) sob atividades hidrotermais, até acima de 300°C. A relação entre zonas de alteração-temperatura pode ser facilmente reconhecida na Figura 23 (Malley et al., 1983) obtida dos estudos de evolução das paragêneses mineralógicas de baixa a altas temperaturas, durante a alteração hidrotermal de basaltos submarinos.

Figura 23 - Evolução esquemática da mineralogia secundária de alteração hidrotermal de basaltos submarinos, em função da temperatura. Os limites de temperaturas são apenas indicativos: 80°C: zeólitas K (phillipsita); 150°C: stilbita → laumontita; 200°C: analcita + quartzo = albita + água. Malley et al. (1983).

O esquema da figura 23 se baseia principalmente nas mudanças sequenciais das espécies zeolíticas, nas transformações dos filossilicatos e na presença de outros minerais indicativos ou essenciais. Também, em áreas geotérmicas (caso da Islândia), as paragêneses mineralógicas e balanços geoquímicos das alterações hidrotermais de rochas básicas são definidas segundo as relações zona de alteração-temperatura, nas quais a fase zeolítica é de extrema importância (Kristmannsdóttir, 1976, 1978, 1982; Mehegan et al., 1982).

Como se observa, os domínios minerais neoformados sob atividades hidrotermais, segundo uma variação ou gradiente térmico, vêm sendo frequentemente estabelecidos nos trabalhos sobre alteração hidrotermal de rochas básicas (Besse et al., 1981; Desprairies & Jehanno, 1983).

Particularmente, Velde (1985) também apresenta a disposição quimiográfica das novas fases de zeólitas e argilo-minerais formados durante atividades hidrotermais, em basaltos de fundo oceânico. Os diagramas de composição de fases (Fig. 24) abrangem essencialmente 3 grandes fácies de alteração hidrotermal relacionadas às composições e disposições das paragêneses zeolítica e filossilicatos neoformados, até a saturação do sistema. Nesses diagramas os elementos maiores (Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg) se distribuem em 3 polos críticos de evolução das fases. O polo Al representa a fase das zeólitas e/ou esmectitas mais aluminosas; o polo Fe^{3+} , a fase do sistema de evolução das nontronitas e/ou celadonitas e o polo Fe^{2+} , Mg a composição da fase saponita, cloritas até serpentinização. Assim, os dois primeiros polos (Figs. 24a, b, c) estão diretamente relacionados aos fácies hidrotermais de baixa a média temperaturas enquanto o polo Fe^{2+} , Mg, (Fig. 24d) ao fácies de temperaturas elevadas. A Figura 24e representa o sistema fechado no qual, os 3 polos, se encontram saturados e as paragêneses mineralógicas definidas segundo a temperatura da atividade hidrotermal de cada fácies.

Figura 24 - Disposição quimiográfica triangular de neofases de argilo-minerais e zeólitas formadas durante eventos hidrotermais de alteração, em basaltos de fundo oceânico. n= nontronita z=zeólitas sm=esmectitas ce=celadonitas sap=saponita chl=clorita. Velde (1985).

II- A ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL DAS ROCHAS BÁSICAS DA BACIA DO PARANÁ SETENTRIONAL - REGIÃO DE RIBEIRÃO PRETO, SP.

1. Introdução

As interações entre fluidos e rochas básicas geram paragêneses mineralógicas secundárias, cujos componentes principais são argilo-minerais. Em ambiente supérgeno a ação de águas meteóricas provoca um intemperismo sobre rochas básicas onde esmectitas Ca-Mg trioctaedrais podem se cristalizar ao lado de filossilicatos 1:1 da família da caolinita e de oxi-hidróxidos de Fe tipo hematita (Ildefonse, 1978; Proust, 1983). Nos sistemas de alteração hidrotermal, principalmente marinho, fases de filossilicatos 2:1 (di e trioctaedrais), além de interestratificados, estão sempre associados à paragêneses onde comparecem zeólitas e outros minerais indicativos como carbonatos, opala, calcedônia, pirita, etc (Bass, 1976; Andrews, 1977; Scarfe, 1980; Noack, 1983).

O principal problema em entender os mecanismos desses dois tipos de alteração é determinar como cada componente primário da rocha interage com a solução meteórica (no caso de alteração supérgena) ou marinha (alteração submarina). Como vimos no sub-capítulo precedente, a sequência das reações mineralógicas que governa o balanço de massa geoquímica durante o processo de alteração é largamente descrito para as atividades hidrotermais de rochas básicas, em fundo oceânico.

O interesse das rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná, em sua porção NNE é que elas foram afetadas por uma alteração hidrotermal de caráter exclusivo continental, que atingiu um grande volume da rocha.

O cenário geológico, durante a enorme extrusão magmática no tempo Cretáceo, não cogita a presença de ambiente marinho em todo o sistema, de acordo com os conhecimentos da estrutura e geologia da Bacia do Paraná (Paulipetro-CESP/IPT, 1982).

Por outro lado, essas rochas são recortadas por uma rede de fissuras, veios e vênulas milimétricos que obedecem certas direções preferenciais (grosseiramente hexagonais, refletindo a disjunção colunar prismática original dos derrames) ao redor dos quais evoluem sistematicamente halos de alteração cinza, enquanto os vazios se apresentam colmatados por assembléias mineralógicas de cores claras (branco e verde-azuladas predominantes). Na identificação mineralógica dessas fácies o procedimento analítico adotado, além da microscopia óptica, foi o emprego de métodos analíticos "in situ", necessários de acordo com o tamanho dos micropontos observados nas microsequências de

alteração. O objetivo desses estudos microanalíticos foi o de identificar diferentes paragêneses a fim de inferir suas origens específicas e suas evoluções durante interações rocha-solução. Transferências químicas podem então ser discutidas de acordo com as mudanças de composição de fases.

Os minerais de alteração foram inicialmente localizados sob microscopia polarizada, em lâminas delgadas polidas à mão. As microsequências desenhadas em detalhe, sob microscopia, foram analisadas por Sonda Eletrônica. A seguir, minerais secundários foram diretamente extraídos das secções delgadas pelo método de microamostragens e então detectados em preparações orientadas, em difratômetro de Raios X com um detector proporcional em varredura contínua ou "passo a passo". Para ultra-micro-quantidades de material extraídos foi utilizado um detector linear de partículas ELPHYSE (Laboratório de Alteração Hidrotermal-Universidade de Poitiers. As análises por S.E. foram plotadas em diagramas binários ou triangulares de fases.

As amostras estudadas são provenientes da Pedreira Construcap, onde se observa um belo afloramento de derrames de lava superpostos, vertical a sub-verticalmente prismados. (Foto 1). Os prismas têm cerca de 20-30 cm de largura sendo frequentemente selados entre si por depósitos de minerais secundários e seus lados contornados por halos cinzas centimétricos, de rocha alterada.

As observações petrográficas revelam tratar-se de rochas basálticas afíricas a subafíricas, apresentando uma estrutura microlítica muito fina, com amplo predomínio de mesostase (95%) e baixo conteúdo em fenocristais (< 5%). Micro vacúolos e vesículas estão caoticamente distribuídos na massa fundamental, sendo geralmente preenchidos por paragêneses mineralógicas secundárias. As rochas são compostas principalmente por 54% de plagioclásios cálcicos ripiformes (An 58%), microlitos de piroxênios (25% em augita e rara pigeonita), 10% de opacos (magnetita, ilmenita, titano-magnetita), vidro potássico toleítico (8%) e olivinas totalmente alteradas (3%), comumente observadas em toda Bacia do Paraná (Bellieni et al. 1983, 1984a, c).

A ocorrência de piroxênios ricos e pobres em Ca (Comin-Chiaramonti et al. 1983; Bellieni et al. 1984 a, b, 1986), a escassez de Mg-olivina e a grande concentração de opacos na matriz afanítica, indicam que as rochas básicas representativas do vulcanismo da Bacia do Paraná pertencem a suite toleítica. Particularmente, a porção norte da Bacia do Paraná (N.P.B.), à qual pertence as amostras em estudo, é representada por vulcânicas muito ricas em Ti, ocupando um volume de 72,4% do total daquelas rochas. A composição química média de dois lotes de rochas da (N.P.B.), num total de 162 amostras, apresentadas por

Foto 1. Aspecto geral da Pedreira Construcap. Observar a disjunção colunar prismática dos basaltos.

Bellieni et al. (1984c) não difere muito daquelas de 8 amostras da região de Ribeirão Preto analisadas por Ruegg e Dutra (1965), e das amostras coletadas nos afloramentos da área em estudo, (Tabela 4 e Fig. 25), classificados como Andesi-basaltos ricos em TiO_2 (conforme os diagramas de classificação de De La Roche, aplicados por Bellieni et al., op. cit).

	(A)	(B)	(C)	(D)
SiO ₂	51,55	51,41	49,11	52,39
Al ₂ O ₃	13,83	13,56	14,09	13,80
Fe ₂ O ₃	1,83	1,86	4,39	1,64
FeO	12,21	12,42	9,85	12,05
MgO	3,82	3,80	4,03	3,64
TiO ₂	3,25	3,50	3,44	3,10
MnO	0,19	0,19	0,23	0,18
CaO	6,51	6,40	8,54	8,37
Na ₂ O	2,86	2,84	2,93	3,03
K ₂ O	1,39	1,45	1,24	1,32
P ₂ O ₅	0,56	0,57	0,46	0,48

Tabela 4: Análises totais de rochas vulcânicas básicas da região N da Bacia do Paraná (N.P.B.). (A e B) Bellieni et al. (1984_c) - média de 98 e 64 análises; (C) Ruegg e Dutra (1965) - média de 8 análises; (D) Gonçalves - média de 6 análises (4 da Pedreira e 2 de Cravinhos)

Figura 25 - Diagrama ternário Si-Al-Fe+Mg, mostrando a distribuição das composições químicas das rochas vulcânicas da região Norte da Bacia do Paraná (N.P.B.).

2. Definição das zonas de alteração. A sequência de alteração hidrotermal.

As observações petrológicas foram feitas em amostras de rocha *sã*, recortadas por fissuras ou fraturas fechadas, separando prismas verticais de disjunção basáltica. As fissuras (de 1 a 3 mm de espessura) são preenchidas por uma assembléia mineralógica complexa, acompanhada de um halo de alteração cinza, de $\pm$ 5-10 mm de espessura desenvolvido na rocha escura "fresca". (Figura 26 e foto 2). A sequência da alteração hidrotermal observada será descrita segundo as seguintes zonas:

- a) Alteração na rocha escura "fresca"
- b) Alteração no halo cinza
- c) Colmatagem do sistema de vazios

a) Alteração na rocha:- Os filossilicatos secundários, observados sob luz polarizada em lâminas delgadas da rocha "sã", estão essencialmente relacionados à alteração de minerais primários como as olivinas. Os plagioclásios e piroxênios da matriz, assim como quase todo o vidro intersticial permanecem ópticamente inalterados.

As olivinas são substituídas pseudomorficamente por uma matriz bege criptocristalina (Figura 27).

As análises de difração de Raios X realizadas sobre microamostragens delicadamente extraídas desse material forneceram reflexos basais (001) de filossilicatos com estruturas de interestratificados, mas predominantemente pertencente ao grupo das esmectitas: reflexo a 15,08 Å em lâmina orientada, passa para 17,09 Å após tratamento com glycol, e 1,493 Å mais 1,507 Å de reflexões (060) indicativos da presença de pelo menos duas fases dioctaédrais. (Figura 28).

As composições químicas dessas recristalizações de argilo-minerais sobre olivinas (Tabela 5) a partir de análises pontuais na Sonda Eletrônica, são consistentes para estruturas de filossilicatos dioctaédrais revelados pelo conteúdo atômico de (Si-3,60 a 3,88; Mg-0,32 a 0,41; K-0,43 a 0,59 e ocupações octaédricas (Σ oct) - entre 1,95 a 2,02, por meia unidade de célula, quando calculado o Fe total como Fe^{3+} . Além disso, as elevadas porcentagens em SiO_2 (48,13 a 57,86%) e K_2O (4,99 a 6,51%) sugerem a presença de um componente micáceo, provavelmente a celadonita, o que justifica a presença de tintas pontuais esverdeadas esporádicas na matriz bege de alteração das olivinas, sob microscopia óptica. Walters & Ineson (1983) também indicam que um excesso em

Figura 26 - Esquema das zonas de alteração hidrotermal desenvolvidas em torno das fissuras.

Foto 2 - Fotomicrografia geral de paragéneses mineralógicas das zonas de alteração na fissura e no halo cinza. Luz Natural.

Figura 27 - Alteração das olivinas (O) na zona da rocha escura "fresca"; outros minerais primários permanecem inalterados como os plagioclásios (pl); a massa vítrea intersticial, quase totalmente isótropa, apresenta fases hidratadas ou de raras recristalizações (V).

Figura 28 - Análises difratométricas de microamostragens da matriz bege, criptocristalina, pseudomórfica das olivinas, na zona de alteração rocha escura "fresca". N= natural G= saturado com etileno glycol.

SiO2	53,71	53,57	51,11	50,45	52,64	56,70	55,23	51,41	49,11	51,13	53,55	53,52	57,86	48,13	48,48
Al2O3	7,35	8,20	7,57	7,05	7,65	8,10	7,70	7,15	6,69	7,86	7,60	7,91	8,84	7,09	7,18
FeO	18,84	17,99	17,23	18,64	17,56	18,36	18,72	18,64	18,52	17,38	17,91	17,84	17,85	15,95	16,87
MgO	3,85	3,59	3,30	3,22	2,97	3,95	3,77	2,99	2,74	3,24	3,39	3,49	3,78	2,98	2,72
TiO2	0,53	0,43	0,52	0,47	0,35	0,41	0,47	0,27	0,36	0,57	0,60	0,29	0,48	0,51	0,57
MnO	0,10	0,10	0,13	—	0,02	0,02	0,12	—	—	0,19	—	0,04	0,02	—	0,07
CaO	0,18	0,24	0,02	0,25	0,09	0,17	0,08	0,24	0,29	0,22	0,14	0,06	0,32	0,20	0,28
Na2O	—	0,22	0,23	0,25	0,39	0,17	0,04	0,27	—	0,02	0,14	0,46	0,35	0,22	0,21
K2O	6,51	4,81	5,03	5,06	5,23	5,21	4,99	5,85	5,87	5,32	5,86	5,61	6,04	5,15	5,03
TOTAL	90,87	91,15	85,14	85,39	86,90	93,09	91,12	86,85	83,58	85,93	88,99	89,22	95,34	80,23	81,41
Si	3,82	3,87	3,84	3,80	3,87	3,89	3,86	3,82	3,81	3,81	3,85	3,84	3,87	3,84	3,82
Al	0,62	0,67	0,67	0,63	0,66	0,65	0,63	0,63	0,61	0,69	0,65	0,67	0,68	0,67	0,67
Fe3+	1,12	1,05	1,08	1,17	1,08	1,05	1,09	1,16	1,2	1,08	1,08	1,07	1,00	1,07	1,11
Mg	0,41	0,37	0,37	0,36	0,33	0,40	0,39	0,33	0,32	0,36	0,36	0,37	0,38	0,35	0,32
Ti	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
Mn	0,01	0,01	0,01	—	—	—	0,01	—	—	0,01	—	—	—	—	—
Ca	0,01	0,02	—	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	—	0,02	0,02	0,02
Na	—	0,03	0,03	0,04	0,06	0,02	0,01	0,04	—	—	0,02	0,06	0,05	0,03	0,03
K	0,59	0,43	0,48	0,49	0,49	0,45	0,45	0,55	0,58	0,51	0,54	0,51	0,52	0,52	0,51
Zoet.	1,99	2,00	2,00	1,99	1,96	2,00	2,02	1,95	1,95	1,99	1,97	1,98	1,96	1,96	1,96
Carga interf	0,62	0,49	0,52	0,66	0,56	0,50	0,46	0,63	0,63	0,54	0,58	0,59	0,61	0,59	0,59

Tabela 5 - Análises à Microsonda Eletrônica efetuadas sobre recristalizações beiges, pseudomórficas de olivinas microlíticas alteradas, observadas na matriz afanítica da rocha "fresca".

K, associado à alteração hidrotermal de basaltos de South Pennines (Inglaterra), resulta na neoformação de interestratificados illitas-esmectitas secundárias, portanto mistura de fases filossilicáticas, com predominância de esmectitas. Entretanto, a ausência ou a insignificante reflexão ao redor de $10\text{\AA}$ (001), típica das micas, nos difratogramas de Raios X "passo a passo" e nas análises do detector linear, indicam que o componente celadonita não deve existir como uma fase independente, separada, mas é muito provável, que ela compareça como uma interestratificação irregular nas esmectitas dioctaedrais do tipo Nontronita.

b) Alteração no halo cinza:- No halo de alteração cinza tanto as olivinas como o vidro, se apresentam alterados. Observações petrográficas minuciosas permitem distinguir microseqüências de alteração a partir da banda interna do halo (no contato com a zona da rocha escura "fresca") em direção à banda externa, junto à faixa de contato com a fissura colmatada.

Na banda interna do halo de alteração cinza, olivinas são substituídas por um fácies de argilo-minerais criptocristalinos de cores verde e bege. O vidro, na matriz intersticial afonítica, torna-se mais claro, anisotrópico, sendo localmente substituído por uma matriz de cores bege criptocristalina, ligeiramente bandeada, (Figura 29). Nas vizinhanças da fissura, numa estreita faixa de ± 2 mm de largura, a zona externa do halo apresenta áreas do vidro completamente alteradas que se manifestam por microseqüências de alteração bandeadas, em ordem centrípeta de apresentação: - filitos amarelados ($10-20\mu\text{m}$), filmes verdes criptocristalinos e uma matriz central bege ou incolor. Essa mesma seqüência é frequentemente constatada preenchendo micro-vesículas e esferulitos na matriz fundamental da rocha.

b₁) Banda interna do halo de alteração cinza: matriz criptocristalina verde e bege em substituição às olivinas e vidro.

Os difratogramas de Raios X de microamostragens da matriz argilo-criptocristalina verde e bege, pseudomórfica das olivinas, mostram a presença de duas fases distintas de filossilicatos dioctaedrais (segundo os parâmetros $d(001)$ e $d(060)$): uma fase dominante com reflexo a $15,80\text{\AA}$ ($d(001)$) em lâmina orientada natural que se desloca para $17,60\text{\AA}$, após tratamento com etileno glycol. Esse é o típico comportamento de filossilicato 2:1 do grupo das esmectitas; e uma fase micácea, pela presença de reflexão fraca, porém nítida, a $9,96\text{\AA}$ pertencente à celadonita. (Figura 30). Na mesma Figura, os parâmetros $d(060)$ correspondem respectivamente aos reflexos $1,504$ e $1,493\text{\AA}$ desses duas fases dioctaedrais: celadonita e esmectita.

Figura 29 - Recristalizações pseudomórficas da olivina e do vidro, na zona interna do halo de alteração. Minerais primários, como os plagioclásios, permanecem inalterados. ce= celadonita, n= nontronita, pl= plagioclásio.

Figura 30 - Análises difratométricas de microamostragens dos filossilicatos que substituem olivinas e vidro na zona interna do halo. N= natural, G= saturado com etileno-glucol.

As análises químicas, por Sonda Eletrônica, e respectivas proporções atômicas calculadas para essas fases são apresentadas nas Tabelas 6, 7 e 8.

SiO ₂	55,37	48,64	53,70	50,81	54,33
Al ₂ O ₃	0,17	—	0,45	1,15	1,76
FeO	29,03	27,58	27,56	26,83	25,84
MgO	3,15	2,97	2,77	3,58	4,29
TiO ₂	0,01	—	0,07	0,34	0,21
MnO	0,11	—	—	—	—
CaO	0,37	0,14	0,09	0,20	0,24
Na ₂ O	0,24	0,47	—	0,12	—
K ₂ O	8,64	8,25	8,06	7,75	7,05
TOTAL	97,09	88,05	92,70	90,78	93,72
Si	3,88	3,83	3,96	3,80	3,85
Al	0,01	—	0,04	0,10	0,15
Fe ³⁺	1,37	1,41	1,27	1,47	1,45
Fe ²⁺	0,43	0,40	0,42	0,21	0,08
Mg	0,33	0,35	0,30	0,40	0,45
Ti	—	—	—	0,02	0,01
Mn	0,01	—	—	—	—
Ca	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
Na	0,03	0,07	—	0,02	—
K	0,78	0,83	0,76	0,74	0,64
Σoct.	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Carga interf	0,87	0,92	0,77	0,78	0,67

Tabela 6 - Análises químicas por Sonda Eletrônica e respectivas proporções atômicas das res cristalizações verdes, criptocristalinas (celadonitas) pseudomórficas de olivinas, no halo de alteração cinza.

Ainda, pelo fato dessas duas fases secundárias serem dioctaedrais, calculou-se a razão do Fe³⁺ e Fe²⁺, a fim de se respeitar a ocupação octaedral ao redor de 2 (Σoct = 2).

As análises químicas da fase criptocristalina verde (Tabela 6) aproximam-se da composição da celadonita com elevada presença (7,0 a 8,6%) de K, em posição interfoliar (0,67 a 0,87), fraca ocupação tetraédrica (0,01 a 0,15) dos cátions trivalentes (Al) que, de acordo com Wise & Eugster (1964), na celadonita, é inferior a 0,30. Ocupações octaedrais por cátions bivalentes estão estruturalmente equilibradas. As análises químicas da fase bege (Tabela 7) revelam a composição de uma esmectita dioctaedral rica em Fe (nontronita - Fe), com elevada ocupação octaedral (Σoct 2,07 a 2,17) explicada pela presença de alguns íons Mg⁺⁺ ocupando sítios interfoliares na estrutura. A matriz bege que substitui o vidro isotrópico apresenta as mesmas características cristaloquímicas dos argilo-minerais bege das olivinas (Tabela 8).

SiO ₂	44,78	44,00	50,11	57,72	47,92	48,22	51,68	46,12	46,46
Al ₂ O ₃	3,63	3,56	3,67	4,72	4,00	6,51	7,56	3,08	3,36
FeO	26,53	24,97	26,96	26,34	26,03	23,65	21,58	28,10	27,77
MgO	3,19	3,14	3,25	3,62	3,90	6,70	4,28	2,70	2,36
TiO ₂	0,24	0,18	0,22	0,20	0,09	0,47	0,25	0,06	0,06
MnO	—	0,20	—	0,16	0,22	—	—	0,05	0,17
CaO	1,09	1,15	1,19	0,92	1,10	0,58	0,65	1,13	1,17
Na ₂ O	—	0,18	0,18	0,38	0,54	0,50	—	—	0,11
K ₂ O	1,13	0,81	0,84	1,32	1,38	2,70	3,40	0,89	0,68
TOTAL	80,59	78,19	86,42	95,38	85,18	89,33	89,40	82,13	82,14
Si	3,62	3,65	3,75	3,85	3,65	3,68	3,71	3,65	3,67
Al	0,35	0,35	0,32	0,37	0,36	0,57	0,64	0,29	0,31
Fe ³⁺	1,79	1,73	1,68	1,47	1,66	1,71	1,29	1,86	1,83
Mg	0,38	0,39	0,36	0,36	0,44	0,49	0,45	0,32	0,28
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	—	—
Mn	—	0,01	—	0,01	0,01	—	—	—	0,01
Ca	0,09	0,10	0,09	0,07	0,09	0,60	0,05	0,10	0,10
Na	—	0,03	0,03	0,05	0,08	0,07	—	—	0,02
K	0,12	0,09	0,08	0,11	0,13	0,29	0,31	0,09	0,07
Σoct.	2,15	2,14	2,11	2,07	2,13	2,17	2,11	2,13	2,11
Carga interf	0,30	0,32	0,30	0,29	0,39	0,45	0,41	0,28	0,28

Tabela 7 - Análises químicas por Sonda Eletrônica e respectivas proporções atômicas das recristalizações beiges criptocristalinas (esmectitas dioctaedrais), pseudomórficas de olivinas, no halo de alteração cinza.

SiO ₂	45,60	44,99	50,11	51,70
Al ₂ O ₃	4,19	3,95	4,67	4,60
FeO	26,44	24,91	29,91	27,52
MgO	2,62	2,30	3,87	2,54
TiO ₂	0,87	0,33	0,16	0,15
MnO	0,31	0,25	—	0,19
CaO	1,45	1,44	0,80	1,63
Na ₂ O	0,22	0,10	0,55	—
K ₂ O	1,15	0,83	2,19	1,14
TOTAL	82,85	78,38	92,26	89,47
Si	3,59	3,70	3,56	3,72
Al	0,39	0,38	0,39	0,39
Fe ³⁺	1,74	1,67	1,78	1,66
Mg	0,31	0,28	0,41	0,27
Ti	0,05	0,02	0,01	0,01
Mn	0,02	0,02	—	0,01
Ca	0,12	0,13	0,06	0,13
Na	0,03	0,02	0,08	—
K	0,12	0,09	0,21	0,10
Σoct.	2,10	2,07	2,15	2,07
Carga interf	0,39	0,36	0,40	0,36

Tabela 8 - Análises químicas por Sonda Eletrônica e respectivas proporções atômicas das recristalizações beiges criptocristalinas (esmectitas dioctaedrais), em substituição ao vidro isotrópico, no halo cinza.

Quando plotados nas coordenadas triangulares Al-Fe-Mg, as análises do halo de alteração cinza se distribuem em dois campos de composição: o campo da argilo-matriz verde (área da celadonita -Ce) e o campo da argilo-matriz bege (área nontronita -Nh). Esses dois campos de composição se deslocam da área das esmectitas (Nr) da zona rocha escura "fresca", em direção ao polo Fe, apresentando porém os mesmos valores do total em Mg^{++} (0,27 a 0,49) (Fig. 31).

Figura 31 - Diagrama ternário Al-Fe-Mg evidenciando a composição química das nontronitas que substituem olivinas na zona de alteração rocha escura "fresca" (Nr), das celadonitas (Ce) e nontronitas (Nh), recristalizadas nas olivinas e vidro, na banda interna do halo de alteração cinza.

b₂) Banda externa do halo de alteração cinza, no contato com a fissura: microsequências de alteração do vidro e recristalizações da olivina.

As análises de Raios X realizadas nas microamostragens extraídas do vidro anisótropo, na zona de alteração do halo cinza, próximo aos sistemas de vazios, caracterizam uma sequência completa de recristalizações bandeadas em que compõem: filitos amarelos, filmes verdes criptocristalinos e matriz interna bege ou incolor, em depósitos centrípetos, como se observa na Figura 32 e Foto 3.

Análises semelhantes foram realizadas sobre os argilo-minerais delicadamente microamostrados das olivinas alteradas. Todos esses materiais forneceram difratogramas cujos parâmetros (d_{001}) de reflexões basais a 15,80Å, em lâmina orientada, se deslocam para 17,60Å, após tratamento com glicol, pertencem à fase esmectitas, enquanto o reflexo basal, a 9,97Å, é típico para a fase micácea (celadonita). Os reflexos dos parâmetros d_{060} confirmam a presença de fases dioctaedrais (1,507Å) e estruturas de argilo-minerais trioctaedrais (1,535Å), ilustrados na Figura 33.

Figura 32 - Representação esquemática das micro sequências mineralógicas no halo cinza, no contato com a fissura (C) e sequência mineralógica que preenche as fissuras (1 a 6). S= saponita, Ce= celadonita, Ce-S= assembléias celadonita-saponita, z= zeólita, S-Z= assembléia incolor saponita-zeólita, P= portlandita (hidróxido de Ca).

Foto 3 - Fotomicrografia das sequências de recrystalizações no halo cinza, no contato com a fissura e na colmatagem do vazio. Nicóis X.

A coexistência de fases mineralógicas di e trioctaedrais, nesta zona mais externa do halo de alteração cinza, explica a grande variabilidade e composição de uma mistura de fases cristal químicas diferentes reveladas pelas análises por Sonda Eletrônica. Os resultados estão assim distribuídos: composição química das recristalizações pseudomórficas de olivinas, junto ao contato do halo cinza e as fissuras - Tabela 9; composição das recristalizações observadas na massa vítrea do halo, em ordem centrípeta de ocorrência: franja externa de filitos fibro-granulares amarelados (10-20 μm de largura) - Tabela 10; filme verde criptocristalino interno - Tabela 11; matriz central criptocristalina bege - Tabela 12 e/ou assembléia microcristalina incolor-amarelada - Tabela 13. Nas Tabelas, cada análise apresenta o cálculo das respectivas proporções atômicas na estrutura cristalina.

Figura 33 - Análises Difratométricas de microamostragens na zona mais externa do halo de alteração cinza, junto ao contato halo-fissura. N= natural G= glicolado.

Os estudos cristal químicos mais detalhados dessas assembléias de recristalizações complexas, mostram que a mistura é composta por esmectita-Mg trioctaedral (saponita), com uma pequena carga de celadonita, ao lado das esmectitas-Fe dioctaedrais (nontronita). A microsequência de alteração do vidro pode ser completada pela cristalização de zeólitas (incolor) na parte central da área vítrea alterada (Fig. 32, S-2). A presença zeolítica é confirmada pelas análises ao Raios X (reflexo a $9,00\text{\AA}$ - Figura 33), sobre microamostragens desses materiais.

SiO ₂	38,58	50,80	53,77	51,54	49,98	51,00
Al ₂ O ₃	4,16	2,74	3,96	5,06	6,84	6,06
FeO	21,81	24,25	22,94	23,52	16,81	20,66
MgO	4,19	3,64	4,58	5,91	8,52	6,18
TiO ₂	0,43	0,39	0,83	0,50	1,00	1,25
MnO	—	—	0,12	0,26	0,03	—
CaO	0,10	0,14	0,19	0,68	0,42	0,53
Na ₂ O	0,05	0,17	0,24	0,85	0,04	0,49
K ₂ O	6,16	8,18	8,05	8,05	5,63	5,58
TOTAL	75,48	90,31	94,68	91,05	89,27	91,75
Si	3,45	3,77	3,77	3,67	3,63	3,64
Al	0,44	0,24	0,33	0,43	0,59	0,51
Fe ³⁺	1,63	1,50	1,34	1,40	1,02	1,23
Mg	0,56	0,42	0,48	0,63	0,92	0,66
Ti	0,03	0,02	0,04	0,01	0,05	0,02
Mn	—	—	0,01	0,02	—	—
Ca	0,01	0,01	0,01	0,05	0,03	0,04
Na	0,01	0,02	0,03	0,12	0,01	0,70
K	0,70	0,77	0,72	0,27	0,52	0,51
Zoot.	2,11	1,93	1,97	2,16	2,22	2,10
Carga interf	0,73	0,82	0,78	0,49	0,59	0,66

Tabela 9 - Análises à microsonda eletrônica efetuadas sobre recristalizações verdes e bege pseudomórficas de olivinas microlíticas alteradas, na zona do halo cinza, em contato com a fissura.

SiO ₂	49,28	52,32	42,84	49,68	48,81	46,53	47,30	51,67	47,95	51,25	52,48
Al ₂ O ₃	8,05	8,43	6,92	8,08	7,52	8,16	6,52	8,12	7,83	8,46	8,37
FeO	18,84	18,53	19,08	18,17	19,75	19,38	17,91	19,02	19,44	18,57	18,02
MgO	8,83	9,45	7,94	8,82	8,66	9,96	6,16	9,67	8,87	10,37	8,83
TiO ₂	0,53	0,80	0,75	0,64	0,75	0,45	0,66	0,61	0,52	0,47	0,77
MnO	—	0,06	0,22	0,10	—	—	—	—	—	0,09	—
CaO	0,38	0,21	0,72	0,18	0,22	0,20	0,24	0,22	0,69	0,24	0,06
Na ₂ O	0,48	0,60	0,32	0,36	0,89	0,68	0,32	0,26	0,22	0,28	0,75
K ₂ O	4,96	5,67	4,31	5,36	5,27	4,43	6,14	5,22	4,65	5,07	5,98
TOTAL	91,35	96,07	83,10	91,39	91,87	89,79	85,25	94,79	90,17	94,80	95,26
Si	3,51	3,54	3,39	3,54	3,48	3,39	3,63	3,54	3,47	3,51	3,58
Al	0,68	0,67	0,65	0,68	0,63	0,70	0,59	0,66	0,67	0,68	0,67
Fe ³⁺	1,12	1,05	1,26	1,08	1,18	1,18	1,15	1,09	1,18	1,06	1,03
Mg	0,94	0,95	0,94	0,94	0,90	1,08	0,70	0,99	0,96	1,06	0,90
Ti	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,04
Mn	—	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	0,01	—
Ca	0,03	0,02	0,06	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	—
Na	0,07	0,09	0,05	0,05	0,12	0,10	0,05	0,03	0,03	0,04	0,10
K	0,45	0,49	0,44	0,49	0,48	0,41	0,60	0,46	0,43	0,44	0,52
Zoot.	2,27	2,26	2,30	2,27	2,25	2,38	2,12	2,30	2,30	2,34	2,22
Carga interf	0,58	0,60	0,61	0,56	0,64	0,54	0,69	0,52	0,57	0,51	0,63

Tabela 10 - Análises à microsonda eletrônica da sequência de recristalizações do vidro intersticial na zona do halo cinza, junto à fissura. Micropontos analisados da "franja" criptocristalina externa de filitos amarelados.

SiO ₂	41,94	47,39	47,58	44,86	50,34	49,24	49,48
Al ₂ O ₃	6,59	7,99	8,37	7,36	8,44	8,00	7,25
FeO	18,24	18,79	18,70	18,52	18,28	19,36	18,04
MgO	7,09	9,39	10,48	7,89	9,28	8,81	6,70
TiO ₂	0,48	0,73	0,60	0,53	0,72	0,65	0,52
MnO	0,13	0,05	—	—	0,19	0,06	0,09
CaO	0,17	0,24	0,20	0,15	0,33	0,42	0,36
Na ₂ O	—	0,50	0,56	0,39	0,63	0,19	—
K ₂ O	4,87	4,18	4,43	4,79	5,25	4,77	6,34
TOTAL	79,51	89,36	90,92	84,49	93,46	91,50	88,78
Si	3,47	3,45	3,41	3,47	3,51	3,50	3,64
Al	0,64	0,69	0,71	0,67	0,69	0,67	0,63
Fe ³⁺	1,26	1,14	1,12	1,20	1,06	1,15	1,11
Mg	0,87	1,02	1,12	0,91	0,96	0,93	0,73
Ti	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
Mn	0,01	—	—	—	0,01	—	0,01
Ca	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03
Na	—	0,08	0,08	0,06	0,09	0,03	—
K	0,51	0,39	0,40	0,47	0,47	0,43	0,59
Zoot.	2,28	2,34	2,39	2,28	2,28	2,29	2,14
Carga Int	0,54	0,51	0,51	0,56	0,60	0,52	0,65

Tabela 11 - Análises à microsonda eletrônica da sequência de recristalizações do vidro intersticial na zona do halo cinza, junto à fissura. Micropontos analisados do filme verde, criptocristalino interno.

SiO ₂	45,88	45,86	50,07	46,29	48,90	49,50	48,22
Al ₂ O ₃	7,96	7,81	8,43	8,05	9,06	8,55	8,01
FeO	19,21	19,69	19,31	19,41	19,61	18,96	18,21
MgO	10,17	10,83	10,72	9,58	11,54	11,21	9,85
TiO ₂	0,35	0,40	0,62	0,52	0,42	0,65	0,56
MnO	—	—	0,30	0,13	—	—	—
CaO	0,22	0,16	0,18	0,01	0,13	0,17	0,17
Na ₂ O	0,42	0,42	0,84	0,24	0,44	0,54	0,17
K ₂ O	4,26	4,18	4,65	4,38	4,30	4,39	4,58
TOTAL	88,47	89,15	95,12	88,61	94,40	93,98	89,77
Si	3,39	3,35	3,43	3,41	3,37	3,42	3,48
Al	0,69	0,68	0,68	0,70	0,74	0,70	0,68
Fe ³⁺	1,19	1,21	1,11	1,20	1,13	1,10	1,10
Mg	1,12	1,19	1,10	1,05	1,18	1,16	1,05
Ti	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03
Mn	—	—	0,02	0,01	—	—	—
Ca	0,02	0,01	0,01	—	0,01	0,01	0,01
Na	0,06	0,06	0,11	0,03	0,06	0,07	0,02
K	0,40	0,39	0,41	0,41	0,39	0,39	0,42
Zoot.	2,41	2,44	2,37	2,39	2,45	2,40	2,36
Carga Int	0,50	0,48	0,54	0,45	0,46	0,48	0,47

Tabela 12 - Análises à microsonda eletrônica da sequência de recristalizações do vidro intersticial, na zona do halo cinza junto à fissura. Micropontos analisados da matriz central criptocristalina bege.

Características morfológicas de corrosão e preenchimento por recristalizações complexas, no vidro alterado (Foto 4), foram também detectadas sob Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.). A Foto 5 ilustra a paragênese zeólita-esmectitas, que completa a sequência de alteração hidrotermal da massa vítrea, na banda externa do halo cinza, junto à fissura.

Foto 4 - Figuras de corrosão e preenchimento por recristalizações complexas no vidro alterado, na zona do halo cinza. Observações ao M.E.V.

Foto 5 - Paragênese zeólita - esmectitas da sequência de alteração hidrotermal, observada ao M.E.V.

As proporções químicas quando calculadas com o total de Fe considerado no estágio Fe^{3+} , mostram boa correlação entre o conteúdo em K e a ocupação octaédrica. As extrapolações para uma ocupação octaédrica de 2 átomos fornece, por exemplo, um conteúdo em K, do componente celadonita, de cerca de 0,70. Uma relação similar entre os conteúdos de K e Mg mostra que para um conteúdo em K=0, o total em Mg aproxima-se de 2 átomos por unidade de célula. (Figura 34). Neste caso, a mistura de fases revela a presença dominante do componente esmectita-Mg trioctaédrica (saponita) e um componente dioctaédrica micáceo fraco, a celadonita.

Figura 34 - Representações quimiográficas das paragéneses criptocristalinas evoluídas na zona do halo de alteração cinza, junto às fissuras. Proporções atômicas do conteúdo em Mg e ocupação octaédrica ($\Sigma \text{ oct}$) versus conteúdo em K. Diagrama Ternário (Al-Fe-Mg) da composição dessas fases. $\circ$ = recristalizações das olivinas alteradas; $\blacksquare$ = recristalizações do vidro alterado; $\bullet$ = assembléia incolor-amarelada, na área central do vidro alterado (zeólita-esmectita).

No caso específico das alterações sobre os olivinos microlíticos, as análises cristaloquímicas, realizadas sobre os argilo-minerais pseudomórficos, apresentam também composições similares de uma assembléia de celadonita-esmectita trioctaedral. Os conteúdos em K (Tabela 9) variando de 0,27 a 0,77; o de Mg de 0,42 a 0,92 e as cargas atômicas octaedrais de 1,93 a 2,22, por meia unidade de célula, sugerem a rica composição nessa mistura de fases do componente celadonita (Fig. 34).

Observa-se assim, na zona do halo de alteração cinza próxima à fissura, uma atividade hidrotermal amplamente desenvolvida que culmina pela presença de zeólitas que se cristalizam na área central do vidro alterado, em micropontos misturados com a fase de argilo-minerais, do grupo das esmectitas. A coexistência de filossilicatos e zeólitas explica também as elevadas porcentagens em SiO_2 (> 55%) e as baixas ocupações octaedrais (<1,78, predominantes) reveladas pelas análises químicas micropontuais da Sonda Eletrônica (Tabela 13).

Ainda, quando todas as análises químicas, desta zona de alteração são plotadas nos diagramas triangulares de fase como o da Fig. 34, de coordenadas Al-Fe-Mg, que favorecem o agrupamento das composições de filossilicatos (celadonita-esmectitas) em torno dos polos Fe e Mg, verifica-se nitidamente o deslocamento para o polo Al, da assembléia zeolítica.

SiO ₂	61,63	64,70	55,0	57,42	59,59	56,32	63,49	59,79
Al ₂ O ₃	7,12	16,27	12,83	14,24	10,88	10,52	13,16	15,16
FeO	16,59	4,33	3,69	3,82	4,92	6,42	2,74	3,87
MgO	8,63	0,94	1,39	0,61	2,59	4,14	1,77	1,03
TiO ₂	0,67	0,43	0,57	0,48	0,21	0,35	0,28	0,43
MnO	—	0,17	0,06	0,10	0,05	0,13	—	0,18
CaO	1,15	0,60	0,74	1,48	1,32	1,27	1,71	1,25
Na ₂ O	0,39	0,67	0,28	0,13	0,02	0,23	0,30	0,29
K ₂ O	4,82	4,00	4,02	2,54	2,91	3,74	3,86	4,83
TOTAL	91,00	92,11	78,60	80,82	82,49	83,16	87,31	86,83
Si	3,66	4,20	4,20	4,21	4,31	4,13	4,33	4,16
Al	0,59	1,24	1,16	1,23	0,93	0,91	1,06	1,24
Fe ³⁺	0,98	0,23	0,24	0,23	0,30	0,40	0,16	0,22
Mg	0,91	0,09	0,16	0,07	0,28	0,45	0,18	0,11
Ti	0,04	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02
Mn	—	0,01	—	0,01	—	0,01	—	0,01
Ca	0,09	0,04	0,06	0,12	0,10	0,10	0,12	0,09
Na	0,05	0,08	0,04	0,02	—	0,03	0,04	0,04
K	0,44	0,33	0,39	0,24	0,27	0,35	0,34	0,43
Zoct.	2,18	1,60	1,59	1,57	1,52	1,78	1,41	1,61
Carga Int (Int. ch)	0,66	0,50	0,55	0,49	0,48	0,58	0,63	0,65

Tabela 13 - Análises à microsonda eletrônica da sequência de recristalizações do vidro intersticial na zona do halo cinza, junto à fissura. Micropontos analisados na assembléia microcristalina incolor-amarelada.

c) Colmatagem do sistema de vazios primário da rocha

A assembléia de minerais secundários que preenche o sistema de vazios original da rocha (fissuras, veios, etc) constituem microzonas de influência da atividade hidrotermal, desde o contato com a parede da rocha para o interior do vazio. Uma assembléia mineralógica completa de preenchimentos foi estudada numa fissura de alguns milímetros de espessura, onde são distinguidas 6 microzonas cristalquímicas distintas, a saber (Fig. 32 e Foto 3 - pág. 79):

- banda verde-amarelada criptocristalina no contato (C) com a matriz fundamental da rocha, representando a microzona (1)
- primeira microzona subisotrópica microcristalina cinza (2)
- microzona cristalina de minerais verdes brilhantes, dispostos numa franja de finíssimas lamelas ("palhetas" verdes) imbricadas de forma caótica com filitos amarelados e minerais incolores (3)
- segunda microzona subisotrópica microcristalina cinza (4)
- banda fibrosa, cinza-amarelada, de extinção ondulante (5)
- matriz central criptocristalina cinza incluindo micro-áreas esporádicas, de minerais incolores subisotrópicos (6)

- Microzona (1) - banda verde-amarelada no contato fissura-halo.

A microzona de preenchimento do veio ou fissura, no contato com o halo de alteração cinza da rocha, se inicia por uma banda sinuosa criptocristalina composta principalmente por celadonita, indexada pelo reflexo típico (001) a $9,98\text{\AA}$ e por pequenas quantidades de argilo-minerais do grupo esmectita identificados pelo pico $14,7\text{\AA}$ que se expande a $17,7\text{\AA}$, em lâmina de microamostras orientadas e tratadas com glycol. Os reflexos do parâmetro $d(060)$ são tipicamente de estruturas cristalinas dioctaedral ($1,504\text{\AA}$), da celadonita e trioctaedral ($1,530\text{\AA}$) da saponita. As análises pontuais por microsonda, realizadas ao longo da banda, são características de misturas de fases mica-esmectita (Tabela 14).

No diagrama triangular de fases Al-Fe-Mg, essas composições estão superpostas no campo da assembléia celadonita-saponita. (Fig. 35).

SiO ₂	52,47	46,68	47,09	54,07	53,53	51,51
Al ₂ O ₃	6,42	5,92	6,14	6,90	7,05	6,74
FeO	18,03	17,48	18,46	17,06	17,25	17,93
MgO	9,08	8,04	8,41	8,59	8,23	9,26
TiO ₂	0,76	0,73	0,83	0,77	0,77	0,64
MnO	0,13	—	—	0,04	—	0,04
CaO	0,29	—	0,13	0,47	0,46	0,13
Na ₂ O	0,30	0,20	0,10	—	0,19	0,30
K ₂ O	6,65	5,97	5,56	5,96	6,10	5,79
TOTAL	94,13	85,02	86,72	93,86	93,58	92,34
Si	3,64	3,59	3,55	3,72	3,70	3,62
Al	0,33	0,54	0,55	0,56	0,57	0,56
Fe ³⁺	1,05	1,13	1,16	0,98	1,00	1,05
Mg	0,94	0,92	0,95	0,88	0,85	0,97
Ti	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03
Mn	0,01	—	—	—	—	—
Ca	0,02	—	0,01	0,03	0,03	0,01
Na	0,04	0,03	0,01	—	0,03	0,04
K	0,59	0,59	0,54	0,52	0,54	0,52
Σoct.	2,20	2,22	2,26	2,18	2,16	2,25
Carga Int	0,67	0,62	0,57	0,59	0,63	0,58

Tabela 14 - Análises à microsonda eletrônica efetuadas na banda verde-amarelada criptocristalina, microzona (1), de preenchimento da fissura no contato com a matriz fundamental da rocha (halo cinza).

- Microzonas (2) e (4) - bandas subisotrópicas microcristalinas cinzas

As duas microzonas subisotrópicas cinza, idênticas, e que ocorrem no preenchimento do sistema fissural (Fig. 32), apresentam composições químicas essencialmente de microcristalizações de mineral do grupo das zeólitas (Tabela 15). Quando calculada na base de O₇₂, a composição química média desse zeólita é:

As microamostragens extraídas desse material fornecem um reflexo basal, $d(001)$, sob difração de Raios X, a 9,00 Å. Essas características sugerem a presença da zeólita mordenita, numa variedade muito rica em Ca e K. Zeólitas do tipo mordenita são frequentemente constatadas como produtos secundários de preenchimento de vazios, por ação hidrotermal em rochas básicas Kristmannsdóttir (1976, 1978, 1982) e Besse et al. (1981). Além disso, por ser

estável a temperaturas de até 200°C, a ocorrência de mordenita vem auxiliando na definição de zonas de evolução de paragêneses mineralógicas, provenientes de atividades hidrotermais sobre rochas básicas, quer em áreas geotermiais (Kristmannsdottir, op.cit) quer em ambiente submarino (Besse et al., op.cit).

SiO ₂	66,93	66,57	62,69	68,20	65,39	65,48	65,45	62,05	65,16	65,52	66,26	67,93	67,95	68,47
Al ₂ O ₃	11,27	12,73	12,15	12,24	11,22	11,70	12,33	11,51	10,28	11,25	11,36	11,41	12,05	11,68
FeO	0,35	1,28	1,85	0,54	0,70	1,31	1,87	0,12	0,17	—	0,11	0,20	0,28	0,16
MgO	0,62	0,80	0,87	0,77	0,76	0,88	1,05	0,50	0,39	0,30	0,07	0,35	0,85	0,91
TiO ₂	0,21	0,21	0,03	0,03	0,08	0,15	0,11	—	—	0,01	—	—	—	0,01
MnO	0,09	0,02	0,07	0,02	0,17	0,01	0,02	—	—	—	—	—	—	—
CaO	3,22	3,58	3,33	0,02	2,99	3,31	3,19	3,85	2,58	2,86	2,56	2,90	2,19	2,30
Na ₂ O	0,23	0,24	—	—	—	0,14	0,18	0,46	0,29	—	0,09	0,10	0,12	0,07
K ₂ O	2,62	2,62	2,98	2,23	3,31	2,69	2,94	2,29	4,15	1,88	2,92	2,95	2,32	3,14
TOTAL	85,54	88,05	83,97	87,05	84,62	85,67	87,14	80,78	83,02	81,92	83,37	85,84	85,76	86,74

Tabela 15 - Análises à microsonda eletrônica das neocrystalizações incolores que compõem as microzonas 2 e 4, de colmatagem da fissura.

- Microzona (3) - banda cristalina confusa de minerais em "franja" de palhetas verdes, brilhantes, imbricados com filitos amarelados e cristais incolores.

Os resultados cristaloquímicos obtidos nessa microzona complexa de cristais incolores, desordenados, no seio de filossilicatos predominantes, aciculares verdes brilhantes ("palhetas") e pontualmente bege-amarelados, são caracterizados por elevados conteúdos em SiO₂ (56 a 73%), baixas porcentagens de Al₂O₃ (2,3 a 3,8%) e variados conteúdos em FeO (6,90 a 17,5%), como são apresentados na Tabela 16. No diagrama triangular de fases Al-Fe-Mg, essas análises químicas estão localizadas no campo das composições de celadonita-esmectita trioctaedral e nas coordenadas SiO₂-Al₂O₃-FeO, as análises se deslocam para o polo SiO₂ (Figura 35). Elas caracterizam uma mistura de fases na paragênese de argilo-minerais- celadonita/saponita- e silicatos (zeólita) confirmadas pelos difratogramas de Raios X (Fig. 36) obtidos em microamostragens na microzona 3:

- presença da fase micácea (celadonita) a 10Å;
- presença da fase esmectita trioctaedral (saponita) a 14Å, expansível para 17,7Å e,
- uma fase de zeólita a 9,0Å; com predomínio, na lâmina petrográfica, da matriz complexa de filossilicatos esverdeados (Fotos 2 e 3, págs. 71 e 79).

SiO ₂	72,91	70,09	72,99	64,90	63,72	64,25	56,09	67,97	67,25
Al ₂ O ₃	2,73	3,06	2,29	2,96	2,90	3,02	3,81	2,63	3,24
FeO	9,32	11,55	6,90	12,90	13,33	13,63	17,52	12,27	13,25
MgO	3,52	3,97	2,29	4,34	4,72	4,64	6,41	3,65	5,48
TiO ₂	0,39	0,30	0,19	0,37	0,14	0,13	0,10	0,15	0,35
MnO	0,30	—	0,06	—	0,12	0,22	0,09	—	0,03
CaO	0,25	0,31	0,26	0,36	0,23	0,53	0,18	0,34	0,29
Na ₂ O	0,11	—	—	0,08	0,18	—	0,02	—	0,07
K ₂ O	5,14	6,04	4,02	6,67	7,00	6,92	8,34	5,61	6,92
TOTAL	94,67	95,32	89,00	92,58	92,34	93,34	92,56	92,60	96,88
Si	4,66	4,52	4,86	4,38	4,34	4,33	4,01	4,30	4,35
Al	0,20	0,23	0,18	0,23	0,23	0,24	0,25	0,21	0,24
Fe ³⁺	0,49	0,62	0,38	0,72	0,75	0,76	0,78	0,69	0,70
Mg	0,34	0,38	0,23	0,44	0,48	0,46	0,50	0,37	0,52
Ti	0,02	0,01	—	0,02	—	—	—	—	0,02
Mn	0,02	—	—	—	—	0,01	—	—	—
Ca	0,02	0,02	0,08	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	0,02
Na	0,01	—	—	0,01	0,02	—	—	—	—
K	0,42	0,49	0,34	0,57	0,60	0,59	0,64	0,45	0,57

Tabela 16 - Análises à microsonda eletrônica efetuadas na banda cristalina, em franja de "palhetas" aciculares verdes imbricada com filitos amarelados e cristais incolores (microzona 3).

Figura 35 - Diagramas ternários (Al-Fe-Mg) e (SiO₂-Al₂O₃-FeO) evidenciando as composições químicas das argilo-matrizes cristalizadas no preenchimento de fissuras, pela atividade hidrotermal (microzonas 1 e 3). As áreas 1 e 3 dos diagramas correspondem aos campos superpostos da celadonita e de esmectitas trioctaédrais; Z= deslocamento para o polo zeolítico, da mistura de fases argilo-mineral (palhetas-verdes) e minerais incolores (zeólita), distinguidos na microzona (3).

Figura 36 - Difratogramas de microamostragens da assembléia mineralógica (microzona 3), de preenchimento da fissura N= natural G= saturado com etileno-glycol S= saponita Ce= celadonita e Z= zeólita.

A "franja" de palhetas verdes observadas no microscópio óptico mostra, sob o M.E.T. (Fotos 6, 7 e 8) e também sob M.E.V. (Foto 9), aspectos morfológicos característicos das esmectitas e de cristais aciculares de celadonita que compõem a microzona (3). A composição química, semi-quantitativa, obtida diretamente sobre cristais aciculares de celadonitas (Foto 9), indica riqueza em K e Fe, conforme gráfico do espectro obtido sob M.E.V. (Fig. 37).

Foto 6 - Aspectos morfológicos das celadonitas (Ce) e "flocos" de esmectitas (S) que compõem a "franja" de palhetas verdes (microzona 3), de colmatagem da fissura. Observações ao M.E.T. (X 20.000).

Fotos 7 e 8 - Aspecto de detalhe e difratograma correspondente da esmectita da microzona (3). Observações ao M.E.T. (X 40.000).

Figura 37 - Análises semi-quantitativas diretas sobre cristalizações aciculares verdes (celadonitas) observadas ao M.E.V. Aspectos morfológicos das "palhetas" de celadonitas na Foto 9.

- Microzonas 5 e 6 - bandejamento fibroso cinza-amarelado e matriz criptocristalina central cinza

A banda fibrosa radial cinza-amarelada (microzona 5) e a matriz criptocristalina central cinza (microzona 6), são compostas essencialmente por sílica. O aspecto petrográfico e as análises químicas (Tabela 17) pontualmente obtidas por Sonda, sugerem que na primeira banda (microzona 5) ocorreram precipitações de calcedônia (> 96% em SiO₂) e na segunda (microzona 6) predomina a opala, com porcentagens menos elevadas em SiO₂ (< 94%). Nesta última, ocorrem ainda micro-áreas centrais de matrizes subisotrópicas incolores (Figura 32, pag.79) finalizando a sequência de preenchimento da fissura. Trata-se de um mineral subisotrópico, incolor, que sela a fissura, na forma de micro-áreas ou pequenos bolsões de precipitação inclusos na matriz predominantemente silicosa (opala). As composições químicas desse mineral riquíssimo em Ca (> 70% em CaO) e consistente com a da portlandita (hidróxido de Ca), conforme os dados da Tabela 18, porém, as microamostragens específicas dessas micro-áreas centrais não revelaram nenhum reflexo sob detecção linear de Raios X; explicado talvez pela má cristalinidade do mineral que, mesmo ao microscópio petrográfico se revela praticamente isotrópico.

SiO ₂	97,25	96,23	93,82	92,56	91,38
Al ₂ O ₃	0,26	0,18	1,09	0,72	1,63
FeO	0,05	—	0,20	0,02	0,23
MgO	—	—	0,22	0,05	0,16
TiO ₂	—	—	0,14	—	0,11
MnO	0,07	0,03	—	—	—
CaO	—	—	0,66	0,16	0,47
Na ₂ O	0,09	0,03	0,22	0,04	0,14
K ₂ O	0,07	0,05	0,29	0,27	0,36
TOTAL	96,77	97,54	96,74	93,82	94,48

Tabela 17 - Análises à microsonda eletrônica das precipitações que compõem os bandeamentos, (microzonas 5 e 6), de preenchimento central da fissura. Note-se a riqueza em SiO₂ (> 90%).

SiO ₂	0,99	1,14	1,02
Al ₂ O ₃	0,21	0,29	—
FeO	0,13	—	0,26
MgO	—	0,17	—
TiO ₂	—	—	—
MnO	—	0,12	0,05
CaO	73,62	74,01	72,69
Na ₂ O	0,62	0,76	0,84
K ₂ O	0,07	—	0,06
TOTAL	75,64	76,49	74,92

Tabela 18 - Análises químicas pontuais do mineral incolor, subisótropo, de ocorrência restrita e que sela as micro-áreas (ou bolsões) mais centrais da colmatagem final da fissura (microzona 6).

3. Discussão e Conclusões

A interpretação das observações e análises das alterações hidrotermais que afetaram a assembléia mineralógica original de rochas básicas da Bacia do Paraná, em sua região N (N.P.B.) mostram que os resultados obtidos estão essencialmente relacionados à paragéneses mineralógicas localizadas nos minerais primários alterados (olivinas e massa vítrea intersticial) e na colmatagem de vazios. As estruturas cristalinas e composições químicas dependem claramente da localização das zonas de cristalização: na rocha escura "fresca", no halo de alteração cinza e no preenchimento do vazio. A partir da rocha original "fresca", em direção ao sistema de vazio (fissura), distinguem-se zonas de alteração na própria rocha e nas sequências mineralógicas do depósito de colmatagem do vazio.

a) Na rocha escura "fresca" as olivinas são substituídas por filossilicatos potássicos interlamelares (mixed layer) dos grupos mica (celadonita) - esmectita (nontronita) cujas fórmulas estruturais puderam ser calculadas em Fe^{3+} , a fim de serem consistentes com as estruturas dioctaedrais identificadas com os padrões dos difratogramas de microamostragens, ao Raios X. Nesta zona, o vidro também se apresenta parcialmente hidratado e/ou alterado. A solução de alteração deve ter fornecido Al e K para as cristalizações dos filossilicatos pseudomórficos das olivinas que, em troca, cederam Fe e Mg para a solução percolante:

A presença de figuras de corrosão e neoformações criptocristalinas do vidro intersticial, demonstram a existência da dissolução da massa vítrea primária da rocha. Os elementos constitutivos dessa massa podem ser relaxados em solução, nas mesmas proporções que se encontram na rede vítrea (caso de dissolução congruente), ou pode ocorrer a passagem de apenas determinados elementos para a solução (caso de dissolução incongruente).

No caso de dissolução congruente, que ocorre em meios muito alcalinos (demonstrado mesmo em condições experimentais por Crovisier et al., 1982, 1983 a e b; Thomassin et al., 1983 e Thomassin, 1984) a corrosão do vidro se processará por um ataque nucleófilo da cadeia silicatada de acordo com as seguintes reações esquemáticas:

O agrupamento $-\text{SiO}-$ (silanol) estará apto a reagir com uma molécula de água (vidro hidratado) para produzir um novo íon, como segue:

e assim sucessivamente.

No caso da corrosão do vidro, provocada pela difusão de uma solução menos alcalina ligeiramente ácida, a dissolução será incongruente e o processo poderá ocorrer em duas etapas:

- Interdifusão de elementos alcalinos $(\text{Alc})^+$ para a solução e de íons OH^- para a rede vítrea:

Esta reação conduz à formação de géis silico-hidratados cuja espessura e cristalizações aumentam com o tempo, e também com a passagem de elementos alcalinos para a solução, até que ocorra ataque do gel de silício formado. No caso onde a solução se torna saturada ou insuficientemente renovada (meio confinado), produz-se uma acumulação de íons hidroxila em solução que pode, eventualmente, conduzir à um regime de dissolução congruente de acordo com as reações (1) e (2).

Em resumo, este seria o processo da palagonitização do vidro, observado tanto em condições experimentais [Crovisier et al. (op. cit), Thomassin, 1984 e Thomassin et al. (op. cit)] como em condições naturais (Noack, 1979, 1980, 1981, 1983; Ramanaidou, 1985 e Jakobsson & Moore, 1986;) e que levam a neogênese e transformações do vidro basáltico desde géis a recristalizações de argilo-minerais e silicatos (zeólitas). Particularmente, resultados semelhantes, apresentados por Jakobsson & Moore (1986) indicam a palagonitização e as cristalizações iniciais do vidro de rochas basálticas da Islândia, como resultante de um importante processo de alteração hidrotermal, fortemente dependente da temperatura. Neste caso, sob temperaturas superiores a 100°C, 90% do vidro da rocha foi palagonitizado e as primeiras cristalizações dominantes são de esmectita (nontronita). Ao mesmo tempo todos os cristais de olivina são também substituídos por nontronita.

No caso das rochas básicas de Ribeirão Preto é bastante provável a dissolução e hidratação do vidro, pela solução hidrotermal percolante, na zona da rocha escura "fresca". A liberação de íons dessas reações foram reaproveitados na precipitação de filossilicatos interlamelares mica/esmectita, com predominância desta última. A dissolução, com figuras de corrosão inicial do vidro, indica que o fluido percolante seria levemente alcalino, levando à reações iniciais congruentes principalmente nas pseudomorfoses das olivinas alteradas.

b) No halo de alteração cinza: em direção à fissura, na banda interna do halo, as olivinas, já alteradas da fase anterior, são substituídas por neofomações independentes de celadonitas - nontronitas, enquanto o vidro mostra áreas nítidas de recristalizações e vazios ou figuras de dissolução, parcial ou totalmente selada com depósitos de argilo-minerais. Tanto as áreas recristalizadas como os vazios de dissolução são preenchidos, predominantemente, por esmectita dioctaedral do tipo nontronita. As reações qualitativas podem ser assim equalizadas:

Os argilo-minerais dioctaedrais neoformados nesta zona são caracterizados pelo conteúdo similar em Mg (0,25 a 0,45).

- Na borda externa do halo cinza de alteração, na vizinhança da fissura, o vidro é intensamente alterado e corroído; as reações e as neocristalizações de argilo-minerais podem ser assim expressas:

Enquanto essas reações ocorrem nas massas vítreas do halo de alteração a assembléia, celadonita/nontronita, que substitui a olivina, é transformada em nova paragênese mineralógica mista constituída por celadonita/saponita. A composição da celadonita permanece a mesma (conteúdo médio de Mg 0,40), sugerindo que somente a esmectita dioctaedral foi recristalizada em esmectita trioctaedral, tipo saponita (o conteúdo médio de Mg da saponita se eleva para 2,00). A reação pode ser assim representada:

c) Nos sistemas de vazios, a sequência mineralógica de colmatagem apresenta, pelo menos, duas paragêneses maiores, a partir da rocha para o centro do vazio:

- um duplo depósito de assembléia celadonita/saponita + zeólita (mordenita). O depósito externo (de limite em franja sinuosa verde- amarelada) substitui a rocha totalmente dissolvida enquanto um depósito de minerais imbricados, mas em zonas de limites retilíneos, é precipitado dentro da fratura, no contato com a parede da rocha; a reação global seria a seguinte:

- um depósito central constituído de precipitações de sílica (calcedônia e opala) e de hidróxidos de Ca (portlandita), que selam a fratura. A reação final seria:

A presença do hidróxido de Ca final (somente encontrada nas micro-áreas centrais de preenchimento do vazio) implica em condições de pH muito elevadas do

fluido percolante, durante o último estágio de precipitações (cerca de pH 12 sob 25-30°C segundo Lea, 1970), no que é concorde com Seyfried et al. (1978), que condiciona a cristalização de saponitas desde que pH alcalino esteja presente, tanto no preenchimento de vazios como em pseudomorfoses de minerais primários, como as olivinas.

De todo o exposto, as alterações que afetaram as rochas básicas do NE da Bacia do Paraná (região de Ribeirão Preto) demonstram que os principais resultados da interação rocha-fluido são uma intensa cristalização de argilo-mineral micáceo, tipo celadonita, associada com esmectitas tipo nontronita e saponita, na matriz fundamental da rocha e, precipitações de sílica e cálcio, nos vazios primários. Casos similares de expulsão final de Si e Ca das rochas básicas e neocristalizações de filossilicatos em substituição a minerais primários, por atividades hidrotermais, são observadas nas interações experimentais rocha-água do mar (Keene et al., 1976; Seyfried & Bischoff, 1979; Hajash & Chandler, 1981 e Seyfried & Mottl, 1982). Em tais casos o sistema de alteração opera como um sistema aberto, onde a água do mar funciona como fonte de íons K e Mg requerida pelas estruturas dos argilo-minerais neo-formados.

Essas conclusões estão de acordo com a elevada presença de micas verdes (protoceladonitas e celadonitas) além de saponitas constatadas em ambientes de alteração hidrotermal de basaltos submarinos (Bass, 1976; Humphris & Marriner, 1979; Lawrence et al., 1979; Andrews, 1980; Böhlke et al., 1980; Mevel, 1980; Pertsev & Rusinov, 1980; Rusinov et al., 1980; Scarfe, 1980; Besse et al., 1981 e Honnorez et al., 1983 entre outros). Além disso, alterações hidrotermais de basaltos submarinos produzem assembléias de outros argilo-minerais, zeólitas e/ou carbonatos, sendo os argilo-minerais interlamelares principalmente potássicos e/ou do grupo das esmectitas.

No presente estudo, a localização exclusivamente continental das rochas básicas da Bacia do Paraná (no tempo mesozóico) é incompatível com interações ambientais basaltos-águas marinhas. As paragêneses mineralógicas observadas excluem processos de alteração supérgena que produziriam assembléias de argilo-minerais ao lado de oxi-hidróxidos de Fe (hematita, goethita, etc), além de materiais amorfos, e produtos de intemperismo agindo na desestabilização da maioria dos minerais primários de rochas básicas (Ildefonse, 1978 e Proust, 1983).

De acordo com as paragêneses química e mineralógica encontradas nas diversas zonas de alteração pré-meteoríticas, que afetaram as rochas vulcânicas de Ribeirão Preto, a variação da concentração de íons está relacionada com a distância do vazio estrutural (fissuras, etc.), meio que facilitaria a difusão de

soluções percolantes no sentido rocha-vazio e vice-versa. A Figura 38 esquematiza a situação, baseando-se nas concentrações dos íons em relação as zonas de alteração da rocha, depósitos da fissura e as respectivas paragêneses detectadas.

Quadro II - Representação esquemática da variação da concentração de íons, com a distância da fissura de acordo com as paragêneses mineralógicas e as zonas de alteração da rocha e depósito fissural. O sistema metassomático, em relação ao gradiente químico associado, está limitado ao halo de alteração cinza e preenchimento do vazio (fissura).

zonas de alteração e depósito	rocha			fissura	
	rocha escura "fresca"	HALO de alteração cinza		depósito externo	depósito central
		zona interna	zona externa		
paragênese	celadonita + nontronita (interlamelar)	celadonita + nontronita	celadonita + seponita	celadonita + seponita + zeólita	calcedônia + opala + hidrox. Ca
Si	3,65	3,65	3,60	4,10	
Al	0,65	0,38	0,65	1,00	0,00
K	0,50	0,10	0,48	0,60	0,00
Ca	0,01	0,12	0,02	0,30	
Fe	1,10	1,90	1,10	0,30	
Mg	0,40		1,00	0,25	0,00

Pode-se explicar tal gradiente de variação, através de dois estádios sucessivos da atividade hidrotermal: (Fig. 38)

1) expulsão da água das rochas, através dos vazios estruturais, durante o último estágio de resfriamento da lava primordial e 2) um processo de infiltração isothermal metassomático (Korzhinskiy, 1970).

1) A expulsão da água-original das rochas, através dos sistemas de vazios estruturais, durante o último estágio de resfriamento da lava, induz os primeiros eventos de alteração hidrotermal (ou pré-meteórica). Hidratação e solubilização

de uma parte do Si, Al, Ca e principalmente K do vidro fresco (Fig. 38-1), e que constitui a única fonte potássica primária do processo (Tabela 19); e recristalizações dos microlitos de olivina em argilo minerais-potássicos interlamelares, na rocha escura "fresca".

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	
(%)	49,76	9,14	14,94	0,31	2,56	5,52	1,69	2,46	3,04	10,5

Tabela 19- Análises químicas micropontuais do vidro, na rocha escura "fresca" (Média de 5 análises).

Os íons solubilizados $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+} + \text{K}^+$, são parcialmente expulsos através do vazio (fissura), acompanhados da liberação dos íons Fe^{2+} e Mg^{2+} do mineral primário rico nesses elementos e facilmente alterado (as olivinas). Os íons remanescentes são mobilizados e aproveitados nas neoformações dos filossilicatos mistos (mica/esmectitas).

2) O processo metassomático contínuo abrangeria tres mecanismos concomitantes: (Figura 38 - 2 e 3).

- dissolução da parede da rocha
- difusão iônica na rocha
- difusão iônica através do sistema de vazios e precipitação das sequências mineralógicas compostas por elementos mais móveis

Figura 38 - Esquema dos estádios sucessivos da atividade hidrotermal sobre rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná Setentrional, abrangendo essencialmente um processo inicial de expulsão da água (1) estágio de resfriamento da rocha e um processo metassomático contínuo (2 e 3) envolvendo dissolução da rocha, difusão iônica e colmatagem da fissura por precipitação de SiO_2 e Ca.

- A dissolução da parede da rocha atinge a rocha escura "fresca" onde os componentes primários alterados durante a fase inicial (1) de alteração hidrotermal (vidro hidratado e recristalizado e olivinas substituídas por lamelas mistas celadonita/nontronita) são dissolvidos e substituídos por assembléias de celadonita + saponita e pelas zeólitas que se cristalizam mais nas vizinhanças do sistema de vazios (fissura).

As reações qualitativas seriam:

Essas etapas demonstram as tendências de mobilidade dos íons: Si^{4+} e Ca^{2+} , em direção aos vazios e Fe^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , em direção à rocha.

A difusão iônica do Fe^{2+} e Mg^{2+} na rocha induz a formação do halo de alteração cinza, zonado. Na zona externa (halo externo), que é vizinha e acompanha os bordos do vazio (fissura), as lamelas mistas celadonita/nontronita (das olivinas e vidro alterados) são substituídas pela assembléia celadonita-saponita. Na zona interna (halo interno), no contato com a rocha "fresca", as lamelas mistas celadonita/nontronita são substituídas pela assembléia celadonita + nontronita como fases independentes enquanto o vidro hidratado é substituído pela nontronita. Essa zonação mineralógica observada demonstra a menor mobilidade do Mg^{2+} comparado ao Fe^{2+} ; a difusão do Mg^{2+} é mais restrita à zona do halo externo, aproveitado nas recristalizações da saponita, enquanto o Fe^{2+} é utilizado pela celadonita e nontronita que se cristalizam sob condições percolantes mais oxidativas.

A difusão iônica de Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} e K^{+} em direção ao vazio (fissura) induz à sua colmatagem, pelas neoformações de assembléias mineralógicas em microzonas sequenciais de celadonita + saponita, zeólita, sílica e hidróxido de Ca, este último em micro-áreas centrais finalizando o selamento total do vazio.

Assim, inicialmente, celadonita, saponita e zeólita se cristalizam no contato com a parede da rocha usando, na edificação de suas estruturas cristalinas, o $\text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ e K^{+} residual da solução que se tornará mais saturada em $\text{Si}^{4+} + \text{H}^{+}$ ou $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^{+}$. Estes íons restantes na solução se precipitarão na forma de opala, calcedônia (sílica amorfa e criptocristalina) e hidróxido de Ca (portlandita).

A presença marcante de celadonita e nontronita sugere condições relativamente oxidantes que prevaleceram durante os primeiros eventos de alteração (alteração percolante oxidativa fraca), e anteriormente constatada por Banks, 1972; Hart, 1973; Bass, 1976; Honnorez et al., 1979, 1983; Seyfried, 1979; Rusinov et al., 1980; Scarfe, 1980; Despreire et al., 1980; Noack et al., 1983; Jakobsson & Moore, 1986, em processos de alteração hidrotermal inicial de rochas básicas em ambientes marinhos e geotérmicos. Durante os últimos eventos da alteração, as cristalizações sucessivas de esmectitas-zeólita-sílica-portlandita demonstram um aumento nítido do pH da solução, a partir da rocha "fresca" em direção às partes internas dos vazios (Stringham, 1952 in Barrer, 1982).

As alterações observadas, nas rochas vulcânicas da Bacia do Paraná Setentrional, devem ter afetado os derrames de lavas em ambiente aéreo continental (nenhum episódio aquático marinho durante o tempo cretáceo, é aventado) e argilo-minerais potássicos, interlamelares inicialmente são explicados pela hidratação, dissolução e recristalização do vidro primário: o sistema de alteração hidrotermal, no caso, operaria como um sistema

metassomático onde a dissolução do vidro produziria a maior parte dos componentes químicos requeridos pelas cristalizações secundárias constatadas.

A principal diferença, comparada com as paragêneses hidrotermais submarinas, é a escassez de cloritas e saponitas magnesianas que representam as primeiras e mais abundantes fases neoformadas durante as interações rocha basáltica/água-marinha (Mottl & Holland, 1978; Hajash & Chandler, 1981). As condições de pressão foram condições atmosféricas e as temperaturas, durante as atividades hidrotermais devem ter sido inferiores a 150°C. Dentro de temperaturas similares, a razão de alteração reage 2,8 µm/ano no vulcão Surtsey, Islândia (Jakobsson & Moore, 1986), levando em consideração os seguintes parâmetros: espessuras dos halos de alteração da rocha, temperaturas efetivas durante alteração e duração da alteração.

De acordo com esses dados, a espessura ($\pm 30\mu\text{m}$) de rocha dissolvida, no contato com a fissura, indicam um tempo de, no mínimo, 10 anos para a ação da atividade hidrotermal ter se processado, após os derrames de lavas vulcânicas, nesta área restrita estudada, do norte da Bacia do Paraná.

ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA

CAPITULO 5

ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA

1 - ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA E PEDOGENESE: TRABALHOS PRÉVIOS E DEFINIÇÃO DOS SISTEMAS, NIVEIS DE ALTERAÇÃO E DE ACUMULAÇÕES SUPERFICIAIS

1. Introdução

A alteração intempérica ou supérgena pode ser definida como o conjunto de fenômenos que provocam a friabilidade de um substrato rochoso levando à evolução de solos e coberturas de alteração superficiais (Pedro, 1968); essa evolução sendo comandada pela ação de agentes atmosféricos sobre rochas maciças, coerentes e praticamente anidras da superfície terrestre (a litosfera). A alteração pode ser de origem física, neste caso conservando a individualidade química e mineralógica da rocha no curso de sua desagregação ou pode ser de origem química, acarretando modificações das características iniciais da rocha, refletidas sobretudo nas transformações e neogêneses mineralógicas.

Assim, a alteração supérgena das rochas é, em princípio, uma desconsolidação, i.e., a criação de uma rede de quebras e fissuras irregulares da rocha por onde irão circular soluções meteóricas que, em contato com os minerais primários iniciam uma evolução química que se traduz finalmente pela formação de produtos de neogênese secundária.

De um modo geral, as consequências da alteração supérgena sobre rochas básicas cristalinas se tornaram motivo de estudos muito detalhados para se compreender os mecanismos dessa alteração. De qualquer forma, é o mecanismo da "Hidrólise" que constitui a base do que se costuma denominar alteração superficial "normal" e que representa a "referência" em relação a todos os demais mecanismos das alterações superficiais (Millet, 1964 *in* Pedro, 1979) e é esse mecanismo que tem sido objeto de numerosos trabalhos fundamentais tanto do ponto de vista teórico como experimental (Pedro 1966, 1968, 1979, 1981).

Uma primeira aproximação do estudo da evolução supérgena é a de estabelecer o balanço geoquímico dos ganhos e perdas de matéria sofridas pela rocha, no decurso de sua alteração. Esses balanços podem ser estabelecidos seja pela comparação química da rocha e das águas meteóricas percolantes (Tardy, 1969), seja pela comparação química da rocha original e seus diferentes níveis de evolução, no perfil de alteração (Segalen, 1957; Eswaran, 1970; Chesworth, 1973;

Dan & Singer, 1973; Wackermann, 1975; Gense, 1976a,b; Moinereau, 1977a; Bain et al., 1980; Glasmann, 1982; Dejou et al., 1982) completadas pelo estudo da natureza das fases neogenéticas susceptíveis de se formar durante o processo (Bates, 1962; Delvigne, 1965; Sieffermann & Millot, 1968, 1969; Sieffermann et al., 1968; Eswaran & De Conninck, 1971; Melfi & Levi, 1971; Eswaran, 1972; Levi & Melfi, 1972; Wada et al., 1972; Askenasy et al., 1973; Sieffermann, 1973; Kounetsron, 1976; Moinereau, 1977b; Singer & Navrot, 1977; Quantin et al., 1978; Eswaran, 1979; Tazaki, 1979; Curtin & Smille, 1981; Parfitt et al., 1983; Walters & Ineson, 1983 e Chesworth & Larroque, 1984).

Uma segunda aproximação, baseada nos estudos termodinâmicos teóricos experimentais, das interações rocha-solução a partir das reações de dissolução dos minerais primários-concentração de soluções. Processos reversíveis, como os equilíbrios entre fases de neoformações são distinguidos dos processos irreversíveis, como a dissolução dos minerais primários. As análises desses processos permitiriam a elaboração de numerosos diagramas de estabilidade entre as soluções e as complexas fases de alteração (Pedro, 1966, 1981; Loughnan, 1969; Fritz & Tardy, 1976; Chesworth, 1977; Henin & Pedro, 1979; Pedro & Delmas, 1980; Chesworth et al., 1981, 1983; Robert & Delmas, 1984 e Velde, 1985).

Uma terceira aproximação, voltada essencialmente à mineralogia das evoluções supérgenas que, numa primeira instância, se baseou nos estudos globais das fases de alteração (vide primeira aproximação). Com o desenvolvimento de técnicas e aparelhagens modernas, como a Sonda Eletrônica, as pesquisas progressivamente se voltaram para os estudos mineralógico-cristaloquímico ultra-finos, de tal modo que as fases neoformadas podem ser descritas em termos de paragêneses mineralógicas, com características precisas dos sistemas geoquímicos da alteração (Meunier, 1977; Ildefonse, 1978; Fontanaud, 1982; Parneix, 1983; Proust, 1983; Noack, 1985 e Velde, 1985).

Ainda, nesta terceira etapa, a definição de "microssistemas de alteração" seria estabelecida, (Ildefonse et al., 1979, Meunier, 1983), colocando em evidência as microtransformações estruturais e interpretação cristaloquímicas da alteração, desde os minerais primários das rochas, à luz das análises de micropontos alterados.

2. Sistemas e Níveis de Alteração

O conceito de microssistemas de alteração pode ser definido como a interpretação dos processos de alteração à níveis sutis de observação e análises

(até às escalas de ultramicroscopia de resolução). Essa concepção levou Ildefonse et al. (1979) a diferenciar 3 microssistemas de alteração, cuja ação sucessiva ou simultânea condicionam a evolução da estrutura global dos níveis de alteração e de acumulações no perfil.

a) microssistemas de contato - que agem em todos os primeiros estádios da alteração supérgena, enquanto os minerais primários estão ainda unidos na matriz rochosa.

b) microssistemas plásmicos - que aparecem logo que a rocha se torna friável e que os minerais primários se degradam dando um plasma argiloso, reconhecendo-se 3 estádios:

- superfícies de desestabilização dos minerais ao longo das clivagens, quebras, etc.

- plasma primário, que se desenvolve no seio do mineral primário respeitando seu volume original.

- plasma secundário, que resulta de uma redistribuição do plasma primário, à medida que ocorrem a progressão e reorganização dos produtos alterados.

c) microssistema fissural - que aparece como consequência generalizada da expansão de fissuras e canais, que atravessaram a rocha e os minerais, e nos quais os fluídos meteóricos circulam mais facilmente.

Esses microssistemas aparecem hoje bem adaptados ao conhecimento dos mecanismos da alteração superficial das rochas cristalinas, em função das características físicas do meio em vias de evolução e principalmente do desenvolvimento da porosidade do meio. Assim, as propriedades cristaloquímicas desses microssistemas dependem de duas variáveis importantes:

- da quantidade de fluido em contato com o meio em vias de se alterar, circunstância esta que depende diretamente da porosidade local do material e,

- das características dos minerais primários e a natureza da evolução de seus produtos secundários (paragênese de argilo-minerais, em particular).

Levando em consideração essas observações, tanto a nível de estudos experimentais como observações de terreno, Pedro (1981) estabeleceu as principais relações entre a caracterização dos níveis de alteração e sistemas de alteração superficial (Quadro III).

Quadro III - Caracterização dos principais níveis e sistemas de alteração superficial (Pedro, 1981).

Nível de Alteração	Grau de Alteração (Wackerman, 1975)	Sistema de Alteração Predominante	Características Fundamentais dos Constituintes	Tipos de Minerais Secundários
Solo A B	Alteração de 3º Grau	Sistemas plás-micos secundários e sistema fissural	Minerais secundários e Hidroxilados e Hidratados	Argilas Hidróxidos e oxi-hidratados
ALTERADA	Estrutura Modificada	Alteração de 2º Grau	Sistemas plás-micos primários	Edifícios criptocristalinos (<2µm)
	Estrutura Conservada			
Rocha Alterada Compacta	Alteração de 1º Grau	Sistemas de Contato	Minerais secundários Hidroxilados e anídros Edifícios microcristalinos (~100-200µm)	Cloritas, sericitas, serpentinas
Rocha sã			Minerais primários anídros	

A posição esquemática dos diferentes níveis de alteração e dos minerais de neogênese também podem ser relacionados em função de condições hídricas, o diâmetro dos poros e a natureza do sistema de alteração, como apresentam Pedro & Delmas (1980).

Segundo esses autores existem três grandes níveis de alteração superficial, qualquer que seja a escala de estudo:

- Um nível profundo, pouco hidratado, onde a alteração se inicia nos microssistemas em potencial e de contato dos minerais primários. É o domínio da alteração de primeiro grau de Wackermann (1975) ou da rocha alterada compacta (Pedro, 1981). Neste caso inicial, quando a circulação do fluído é muito precária, porque o material original é compacto e anidro, o único contato se efetua no seio dos minerais primários, em suas descontinuidades (clivagens, quebras, etc). Trata-se do microssistema de alteração de contato, deficiente em solvente e em condições de instabilidade de água. Os minerais secundários são todos hidroxilados, i.e., que contém o que se denomina água de constituição, mas não são hidratados; sua constituição cristaloquímica é estequiométrica e, em se tratando de argilo-minerais, sua carga interfoliar é sempre muito elevada.

- Um nível intermediário, hidratado (sem chegar à saturação) no qual a alteração progride, determinando uma grande friabilidade da rocha original e

desenvolvimento de sistemas plásmicos. Corresponde à alteração de segundo grau de Wackermann (1975). Os minerais endógenos anidros se degradam dando um "plasma argiloso", primário (se o plasma ocupa, ou melhor, respeita o volume do mineral) ou plasma secundário (se o plasma resulta da redistribuição e reorganização do plasma primário). Neste nível a água é estável, com mobilidade restrita, de sorte que resulta neoformações de minerais hidroxilados e hidratados (tipo argilas 2:1), de constituição ainda próxima aos minerais primários. É o domínio das alteritas com estruturas conservadas ou isoalteritas (Chatelin, 1972).

A medida que a alteração progride, fenômenos de transformação começam a aparecer no perfil e o nível intermediário se torna um domínio de alteritas com estruturas modificadas ou aloalteritas. Neste domínio prepondera a macroporosidade do material (sistemas de fraturas, canais e poros desenvolvidos) e as soluções são susceptíveis de circular livremente. Os minerais de neoformação evoluem em função da velocidade e renovação das soluções, são hidroxilados (filossilicatos) e hidróxidos de cargas fracas; a composição química está muito distante da estequiométrica.

- O último nível de alteração é, de fato, um nível superficial submetido diretamente à ação de fatores bioclimáticos diretos (alternância de humectação-dissecação, vegetação e fauna). Este nível verdadeiramente zonal (i.e. diretamente relacionado com as condições climáticas) é o domínio da alteração de 3º grau de Wackermann (1975) ou o domínio da Pedogênese, "sensu strictu" (Pedro, 1981). Os dois níveis anteriores podem ser considerados como azonais.

Através dessas indicações verifica-se que as condições das alterações superficiais não são uniformes no seio da rocha; elas variam mesmo dentro dos microssistemas, dependendo da sua hidratação. Como consequência a configuração estrutural dos produtos secundários da alteração está relacionada com as variações, mais ou menos intensas, do meio superficial de evolução do perfil.

Para Pedro (1981), desde seus estudos experimentais de 1964, o ponto de ligação fundamental parece estar na concentração respectiva de cátions tetraédricos (Si) e cátions octaédricos (Al, Mg), dependendo naturalmente do tipo da rocha inicial mas, sobretudo, da abertura ou confinamento do meio superficial, de modo a permitir que os mecanismos de hidrólise se processem no seio da rocha. A natureza da estrutura das neogêneses cristalinas dependerá do meio de alteração: em meios abertos (lixiviados) o fenômeno de hidrólise se faz sentir de maneira total (alitização) ou parcial (monossilitização e bissilitização) enquanto em meios fechados (confinados) a evolução de malhas cristalinas,

hidroxiladas, de filitos ricos em cátions octaédricos (como o Mg), revelam ausência da hidrólise.

Dentro de todas as situações intermediárias, variáveis possíveis, os mecanismos das alterações superficiais tendem a colocar sempre o mineral em equilíbrio com o meio. Os dados mineralógicos globais podem indicar as grandes tendências zonais de uma evolução superficial, como apresentam Pedro (1966, 1968, 1979, 1981), Pedro & Sieffermann (1979) e Millot (1980).

3. Perfil de Alteração e de Acumulações Superficiais

A nível de perfís, os estudos da alteração superficial da rocha e sua pedogênese podem caracterizar uma ou várias evoluções mineralógicas e geoquímicas tendo em vista a seguinte relação:

rocha-mãe + meio $\rightarrow$ mineralogia e geoquímica dos produtos secundários

Assim, no estudo da evolução de coberturas superficiais deve-se levar em consideração as condições do meio em que elas se desenvolvem. De particular interesse, para esse trabalho, as espessas coberturas lateríticas, que recobrem cerca de 30% da superfície terrestre (Pedro 1985), em meios tropicais, apresentam sucessões complexas de materiais de diferentes fácies, distribuídas em níveis ou conjuntos principais de horizontes que resultam da alteração intempérica e pedogênese da rocha, qualquer que seja sua natureza: ígnea, metamórfica ou sedimentar, (Pedro & Melfi, 1983). Essas coberturas, segundo Bocquier et al. (1984), designadas simplesmente pelo termo lateritas, também pode ser tomado como sendo todas os materiais superficiais da zona intertropical marcados por uma forte expressão de seus constituintes em Fe. De acordo com os mais diversos autores, o fenômeno da laterização se estabeleceu ao longo do tempo geológico, sobre superfícies continentais mais estáveis do globo levando à evolução de acumulações superficiais muito espessas, cujos conjuntos principais de horizontes podem apresentar uma evolução contínua ou serem marcados por descontinuidades entre eles (Müller et al., 1980-1981; Bocquier et al., 1984; Boulange, 1984; Fritsch, 1984; Latham, 1986; Nahon, 1986). Para esses autores a definição dos níveis de alteração e de acumulações superficiais, no perfil, é assim apresentado:

a) Conjuntos inferiores de alteração (Alteritas): caracterizados pela natureza dos minerais primários, pela sua coloração e sobretudo pelo grau de

conservação do volume, textura e estrutura do rocho-mãe original. Este último critério permitiu a Chatelin (1972, 1974), definir as isoalteritas (volume, textura e estrutura originais conservados) e as aloteritas (características litológicas e estruturais parcial ou totalmente modificadas; presença frequente de "ilhas" litorelictuais). A coloração das alteritas pode variar segundo os diferentes estádios de hidromorfia do material, desde cores homogêneas (vermelho, amarelo, branco) a mosqueadas (róseo-vermelho-amarelado, por exemplo).

b) Conjuntos médios de acumulação (Pedoturbado e/ou Glebular): o conjunto dos horizontes de acumulações se caracteriza pela elevada concentração de oxí-hidróxidos e argilo-minerais, endurecidos ou não; as organizações litorelictuais precedentes são transformadas, raramente conservadas. Fritsch (1984) subdivide esse conjunto de acumulações em: conjuntos de acumulações pedoturbados, caracterizados por uma distribuição regular do esqueleto e uma reorientação do plasma (modificações que apagam as organizações herdadas da rocha-mãe e que refletem processos de pedoturbação) e conjuntos de acumulações endurecidas, glebulares, propriamente dito, caracterizados pelo desaparecimento total das orientações litológicas primárias e presença de estruturas de acumulação variavelmente endurecidas contínuas (couraças lateríticas) e descontínuas, - as glébulas, de Brewer (1964). Segundo esse autor distinguem-se: os halos glebulares com estruturas pouco diferenciadas, os nódulos com estruturas claramente diferenciadas em relação ao fundo matricial (matriz) e as concreções com estruturas concêntricas, do córtex de evolução. Assim, as estruturas de acumulação endurecidas contínuas são representadas pelas couraças lateríticas e as descontínuas pelas glébulas (halos, microagregados, nódulos, concreções, etc.) sustentados por um fundo matricial interglebular.

c) Conjuntos superiores móveis: os horizontes superiores móveis se opõem, macroscopicamente, aos horizontes de acumulações subjacentes, pelo domínio brusco de seus materiais componentes muito finos e caracteres gerais de horizontes superiores ferralíticos comuns: presença de minerais primários resistentes (quartzo e opacos essencialmente), fases secundárias residuais por degradação dos conjuntos precedentes (como fragmentos residuais de glébulas, litorelíquias, etc). À escala microscópica os vazios são cada vez mais numerosos em direção à superfície, o que confere uma grande friabilidade à esses materiais superficiais.

O esquema de uma formação laterítica, evoluída em paisagens tropicais, idealizada no recente trabalho de Nahon (1986), Fig. 39, reúne as principais feições das evoluções mineralógicas e estruturais do perfil laterítico, a partir da rocha magmática inalterada.

Figura 39 - Esquema de um perfil laterítico (tipo ferricrete) e sua evolução mineralógica. I-rocha-mãe sã. II e III- rocha alterada com estruturas preservadas: (II) e não preservadas (III). IV-fácies transicional entre III e IV. V-estrutura nodular ou pisolítica. VI- nível superior móvel por dismantelamento do nível glebular (V). Evolução mineralógica: PM= minerais parentais. K= caolinita. K^{*1}=caolinita bem cristalizada; K1 a K3= cristalinidade diminui por aumento da % de Fe nas estruturas. AG=amorfos e oxi-hidróxidos de Fe mal cristalizados. G= goethita; H^{al} e G^{al}= hematita e goethita aluminosa. O tamanho dos símbolos indicam a quantidade relativa de cada componente, (Nahon, 1986).

O fato desses conjuntos de horizontes apresentarem ou não discordâncias entre si, sucessões complexas de diferentes fácies, transformações e estruturas, indicam que a gênese e evolução desses níveis podem resultar de vários processos de alteração e pedogênese como, por exemplo: remanejamentos mecânicos superficiais que levam à superposição de materiais alóctones no perfil (Vogt,

1966; Segolen, 1969); remanejamentos internos de origem biológica, demonstrados pela contribuição de termitas, (Machado, 1983); evoluções sucessivas diferentes, superimpostas no decorrer do tempo e refletidas na grande complexidade das organizações e transformações mineralógicas-estruturais, como por exemplo, a gênese de solos beiges (ferruginosos tropicais lixiviados) por transformação de solos vermelhos (ferralíticos) do Senegal (Chauvel, 1977; Chauvel & Pedro, 1978),

Do ponto de vista mineralógico-geoquímico os estudos sobre as formações superficiais lateríticas também muito progrediram, a partir da década de 70, com a introdução de métodos modernos, microanalíticos "in situ" desses materiais. Eles permitem analisar conjuntamente as relações genéticas e os mecanismos de diferenciação dos perfis, até a escala das estruturas microcristalinas.

Assim, a determinação da complexidade cristaloquímica de certas fases e/ou paragêneses mineralógicas associadas aos estudos petrológicos das microestruturas, por exemplo: a relação do grau de substituição em Al e a cristalinidade de goethitas pode refletir o ambiente e servir de indicador na evolução dos solos lateríticos (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982); o papel do Fe na formação de pisólitos em couraças bauxíticas lateríticas (Boulangé & Bocquier, 1983); substituições isomórficas do Fe e Al nas estruturas de hematitas e goethitas associadas a caolinitas-Fe em perfis lateríticos de Burkina Faso (Ambrosi, 1984). Müller et al., (1980-1981); Rozenson et al., (1982); Sarazin et al., (1982); Nahon & Bocquier (1983); Chauvel et al., (1983a); Cantinolle et al. (1984); Didier et al., (1985); Lucas et al., (1986); Müller & Bocquier (1986) e Nahon (1986) representam outros trabalhos recentes, numa linha de estudos semelhante, e que possibilitam distinguir mecanismos de interferência na evolução mineralógica estrutural das complexas organizações lateríticas.

II - DESCRIÇÃO DOS AFLORAMENTOS E PERFIS: NIVEIS REPRESENTATIVOS DE ALTERAÇÃO E DE ACUMULAÇÕES PEDOLÓGICAS.

Os estudos da evolução supérgena sobre rochas básicas de Ribeirão Preto, foram conduzidos à diferentes escalas de observação: desde sua inserção na paisagem até à escala ultra-microscópica dos sistemas de transformações e neogêneses, que se sucedem nos diferentes níveis de organizações estruturais e acumulações pedológicas. A nível de grande escala (paisagem, afloramentos e perfis) pode-se distinguir 3 grandes conjuntos de horizontes caracterizados, cada um, pela predominância de suas organizações morfo-estruturais e seus fácies de alteração e de pedogênese.

Os trabalhos de campo, levados a efeito na área de 120 Km² (aprox.), compreendida entre Ribeirão Preto/Cravinhos/Bonfim-Paulista, permitiram o reconhecimento dos afloramentos e perfís de alteração sobre rochas básicas, representativos desses conjuntos de horizontes cujas organizações estruturais se apresentam em geometria de diferentes volumes (de metros a poucos milímetros), tanto vertical como lateralmente. Escolheu-se 4 locais de estudo no terreno, (conforme Fig. 2, pág.11) onde coletou-se amostras orientadas dos conjuntos de horizontes representativos das alteritas, de acumulações glebulares e superiores móveis, estabelecendo-se assim um perfil de evolução laterítica completo.

1- Pedreira Construcap - situada a 20 Km de Ribeirão Preto (Via Anhanguera), ela oferece uma exposição do fácies rocha-mãe "fresca", compacta, afanítica, recortada por uma rede de veios e fissuras milimétricas com certas direções preferenciais (grosseiramente hexagonais), refletindo a disjunção colunar prismática original. Esse sistema fissural primário é preenchido por paragêneses mineralógicas claras, contrastante com a cor escura da rocha basáltica. Halos de alteração cinza, de largura milimétrica, acompanham o sistema fissural colmatado, que recorta a rocha-mãe. Essas paragêneses e halos refletem episódios anteriores de alteração hidrotermal (pré-meteórica) da rocha; eles mereceram estudo especial, no capítulo 4-II, precedente.

Para o alto da Pedreira, um "front" de dismantelamento da estrutura colunar primária é correspondente a um fácies de alteração supérgena. As disjunções prismáticas alongadas e compactas, passam gradativamente para um fácies de pequenos blocos empilhados, consequência de um fraturamento secundário, provocado pela ação intempérica. Os núcleos centrais da rocha-mãe são envolvidos por cortex de alteração supérgeno cinza-amarelados, ainda bastante consistentes para manter as estruturas originais preservadas. Um aumento sensível da porosidade da rocha e diminuição das densidades, marcam a passagem gradual desses dois fácies de isoalteritas, submetidos à ação de processos de alteração pré e pós-meteóricos.

2- Afloramentos de Cravinhos - Ao longo da estrada secundária (328) em direção a Bonfim-Paulista, que liga a Via Anhanguera à Rodovia A.C. Santana, encontram-se dois afloramentos onde se reconhecem diversos níveis de organização-morfoestruturais, de alteritas e acumulações pedológicas. Convencionou-se denominá-los Perfil Cravinhos e Perfil Vereador.

a) Perfil Cravinhos, situado nos arredores-sul dessa cidade, um belo corte de estrada expõe fácies predominantes de alteritas bastante espessas (tanto

vertical como lateralmente), apresentando três grandes níveis de organizações morfo-estruturais.

A base geral das estruturas é representada por um fácies rocha-mãe/cortex de alteração, configurando feições de grandes "bolas" (de até 30 cm de diâmetro), originadas pelas camadas concêntricas de vários graus de alteração da rocha, de espessuras e densidades variadas. Essas feições de "bolas" de alteração obedecem, de certo modo, as disjunções e fissuras poliédricas do substrato original. Trata-se de isoalteritas pois, apesar da pronunciada alteração, o arranjo espacial dos minerais primários é conservado. No interior das "bolas" observa-se, com certa frequência, as características da rocha original, pela preservação de núcleos da rocha sã ou ligeiramente alterada.

- Um fácies de alteritas "intermediárias" marcam a passagem gradativa do fácies de isoalteritas anterior, para níveis de estruturas originais modificadas, em feições de "bolas" cada vez menores, de cores amarelo-róseo-avermelhado. Esse fácies é marcado pela perda da possante estrutura original orientada, poliédrica, que passa para um sistema estrutural complexo de pequenas fissuras que se entrecruzam ("em grade"), sustentada por argilo-materiais compactos.

- Um fácies de alteritas mosqueadas argilosas, de cores predominantemente violácea, onde a estrutura original da rocha já não é facilmente reconhecida. As transformações mineralógicas são totais, com acumulações secundárias importantes de argilo-minerais e reestruturações na forma de pedoturbações. Presença de sistema fissural discordante, de veios verticais de espessuras milimétricas (5-20 mm) revestido por cutans negros, brilhantes e preenchidos por depósitos argilosos branco-amarelados.

b) Perfil Vereador, distante cerca de 1000 m do anterior, reúne os principais níveis sucessivos de um perfil de alteração laterítico, distinguindo-se: (Figura 40):

b1) Conjunto inferior de Alteritas; representado por:

- um fácies com estruturas conservadas (isoalteritas) de disjunções poliédricas herdadas da rocha-original, situado na base do perfil.

Revestimentos de cutans escuros, escamosos, de aspecto sedoso, ressaltam essas estruturas e delineiam as feições de "bolas" de alteração, de alguns centímetros de diâmetro (< 15 cm), com núcleos totalmente alterados, muito porosos e leves, de cores ocre-amarelada, envolvidos por cortex de camadas concêntricas de cores cinza-róseo-avermelhadas.

Figura 40 - Caracterização dos principais níveis de alteração no Perfil Vereador. Localização de amostras orientadas.

-fácies com estruturas modificadas (Aloteritas), cujo limite com as isoalteritas subjacentes, é gradual. Esse fácies é caracterizado pela presença de pequenos domínios reliquiaes de isoalteritas, difusas num conjunto de materiais de cores mosqueadas (cinza, amarela, rósea, avermelhada), predominantemente argiloso, recortado por um fissuramento irregular, milimétrico, secundário. Esses materiais transformados por alterações e pedoplasmação, apagam as organizações estruturais herdadas da rocha-mãe, reconhecidas apenas nas manchas reliquiaes de isoalteritas.

b2) Conjunto Médio de Acumulações (Glebular): representado, nesse afloramento, por um fácies glebular ocre-avermelhado onde acumulações massivas, ricas em Fe, comparecem na forma de glébulas ferruginosas. No conjunto, essas glébulas são sustentadas por organizações interglebulares móveis, avermelhadas, argilo-ferruginosas com esqueleto quartzoso. Um fácies de "ilhas amarelas", rígidas, reliquiaes, testemunham a presença de estruturas de acumulação muito duras, de prováveis couraças lateríticas antigas e anteriormente contínuas, presentes no perfil.

b3) Conjunto de Acumulações Móveis Superior: representado por horizontes espessos de acumulações móveis pulverulentas, de elevada porosidade, que se sobrepõem ao conjunto glebular, gradativamente ou através de discordância abrupta e irregular marcada pela concentração de materiais grosseiros. Esse conjunto corresponde a um fácies de evolução tipicamente pedológica, cujos materiais e estruturas apresentam uma generalização de microvolumes (micropeds e microagregados ferralíticos), de fundos matriciais essencialmente argilo-ferruginoso, vermelho-escuro, com esqueleto reliquial de opacos, quartzo e micro glébulas ferruginosas. A presença esporádica de pequenas "ilhas amarelas" compactas, que desaparecem para o alto do conjunto, evidencia as filiações entre os materiais móveis superiores e os glebulares, subjacentes.

3 - Afloramento de Bonfim Paulista - situado no anel viário da confluência da Rodovia A.C. Santana (Ribeirão Preto-Araraquara) e a estrada secundária (328), cerca de 8 Km de Cravinhos. Esse afloramento é representativo de uma topossequência de organizações e acumulações pedológicas, características de solos com horizontes B latossólico (Terra Roxa Legítima) e B textural (Terra Roxa Estruturada). Esses solos são demarcados pela presença de uma "stone line" saliente, formada por blocos de rocha básica parcialmente alterada e glébulas litoreliquiaes.

A caracterização geral desses horizontes pedológicos, extensivos na região de Ribeirão Preto, já foi motivo de estudos por parte de Moniz (1967), Carvalho (1970), Gonçalves (1978). Particularmente, a evolução dos materiais do Afloramento de Bonfim Paulista mereceram estudos de caráter micromorfológico, por Carvalho et al. (1983).

O esquema da Figura 41, sintetiza as principais organizações morfo-estruturais, níveis de alteração e pedogênese, encontrados nos afloramentos amostrados e que estabelecem um perfil laterítico completo, ainda que hipotético.

III - AS TRANSFORMAÇÕES NAS ALTERITAS

As observações e estudos detalhados sob microscopia óptica e ultramicroscópicas (M.E.V. e M.E.T.), ao lado das análises químicas globais de fases, microanálises pontuais pela Sonda, das identificações mineralógicas por difração de Raios X, A.T.D. e Infra-Vermelho (metodologias no Capítulo 3), permitiram caracterizar a natureza e organização dos principais conjuntos de alteração e pedogênese, observados e amostrados nos afloramentos selecionados.

Para cada material analisado tentar-se-á descrever e caracterizar, segundo a terminologia micromorfológica de Brewer (1964) e, mais recente, a de Bullock & Fedoroff (1985), os seguintes componentes principais:

- o Fundo Matricial (F.M.), constituído do plasma, esqueleto e vazios;
- os caracteres e estruturas pedológicas principais: microagregados, nódulos, cutans, organizações plásmicas, etc.

1 - Transformações Rocha-Cortex de Alteração

As alteritas se apresentam nos afloramentos como um fácies ou nível de alteração cuja herança litológica prepondera sobre as organizações essencialmente pedológicas. Às observações microscópicas reconhece-se facilmente relíquias e estruturas parentais residuais, mesmo nos cortex de alteração mais avançados da rocha-mãe. Esse nível constitui as verdadeiras isoalteritas de Chatelin (1972), representado no "front" de alteração da Pedreira e, com alteração muito mais avançada nos perfis Cravinhos e Vereador.

a - Rocha: A rocha-mãe nesses afloramentos constituem rochas básicas cujas composições químicas são bastante semelhantes, (demonstrado no capítulo 4), colocando-as num mesmo grupo de rochas ricas em TiO_2 , típicas da Bacia do Paraná Setentrional. Elas diferem principalmente no caráter textural: a rocha-mãe

ESTRUTURAS		ESTRUTURAIS	MORFOLÓGICAS	FÁCIES DE ALTERAÇÃO E EVOLUÇÃO PEDOLÓGICA		
ESTRUTURAS	SUBSTITUÍDAS	Horizontes lateríticos		ACUMULAÇÕES PEDOLÓGICAS	Glebulares e superiores móveis	Topsequência Terra roxa estruturada Latossolo Roxo (discordância marcada por "stone line")
		Estruturação fina poliédrica Horiz. muito espesso, móvel pulverulento	Latossolo Roxo com acumulações glebulares reliquias			
		Endurecido	nível concrecionado avermelhado com "ilhas" de couraças amarelas			
	MODIFICADAS	Reestruturação + pedoturbações fissuração secundária irregular, discordante		ALTERITAS	ALOTERITAS	"Em grede" argilas mosqueadas fissuras secundárias preenchidas por produtos argilosos e cutans escuros
		Transição				"Intermediárias" alteração e pedoplasmação intensa
		Diaclases originais sub-paralelas visíveis; vazios estruturais com disposição poliédrica				Em "bolas" núcleos e córtex da rocha em várias fases de alteração; depósitos de cutans escuros nos vazios estruturais
PRESERVADAS	Fraturamento prismático secundário. Pequenos blocos empilhados mantêm estrutura original		ISOALTERITAS	PEDREIRA	"front" de alteração supérgena - início de esfoliação da rocha: Núcleos de rocha "sã" + córtex amarelos	
	Disjunção colunar prismática vertical-sub-vertical				Rocha-mãe: episódios de atividades hidrotermais através de sistema de vazios primários (fissuras, veios, etc).	
				AFLORAMENTOS DE CRAYINHOS E BORFIM PAULISTA		

Figura 41 - Esquema sintético dos principais níveis de alteração e pedogênese sobre rochas básicas - (Ribeirão Preto) - (Perfil laterítico completo).

de Cravinhos é mais grosseira que da Pedreira além de, sob microscopia, não se encontrar olivinas.

Trata-se de uma rocha escura-acinzentada, subfanerítica; gran fina média, compacta, onde sobressai o reflexo de micro-assembléias de fenocristais, em pequenos pontos isolados da massa fundamental, características de rocha intrusiva.

As observações petrográficas, dos núcleos da rocha-sã, revelam uma estrutura subafírica fina, com pequenas assembléias de fenocristais (< 0,2 mm) de plagioclásios e piroxênios, esparsas pela mesostase onde predominam as finas ripas de plagioclásio cálcico (An60), de geminação polissintética, euhedrais, constituindo um arcabouço em cujos interstícios ocorre material vítreo isótropo, ou cor de mel. Microlitos de piroxênio e minerais opacos são abundantes, não se constatando presença de olivinas.

Os bordos dos fenocristais de plagioclásios, às vezes, apresentam-se corroídos, alojando nas concavidades uma coroa de microlitos de piroxênios, opacos e invasões do vidro intersticial. Os fenocristais de piroxênios são subhedrais, irregulares e ligeiramente alongados, com predominância absoluta de augita sobre pigeonita. Ripas de fenocristais de plagioclásio podem penetrar e cortar profundamente os cristais de piroxênios.

Como acessórios, os opacos ocorrem largamente na mesostase, exibindo formas e tamanhos variados; neste fácies eles permanecem inalterados. A composição química desses opacos (Tabela 20), revelam a riqueza em Ti (25-50%), de titano-magnetita e ilmenita; presentes nas acumulações pedológicas os opacos predominantes são ricos em Fe (80-93%); de magnetitas residuais, inalteradas.

Análise		(%) SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2
Núcleo Rocha	54	0,26	0,45	43,37	0,55	2,06	0,22	0,09	0	52,98
	5	0,35	2,10	64,64	1,15	0,29	0	0,09	0	31,34
	6	2,83	2,54	62,92	1,52	0,15	0,35	0,04	0,08	29,57
	27	0,54	2,08	70,16	0,52	0,62	0,06	0,14	0,07	25,82
	28	1,13	2,47	68,91	0,54	1,19	0,03	0,46	0,05	25,24
Cortex de alteração	55	1,08	2,41	65,74	0,45	0,94	0,01	0,26	0,07	29,04
	56	0,82	2,45	65,79	0,38	1,00	0	0	0	29,56
	151	0,90	3,21	64,17	1,07	0,15	0,04	0,65	0	29,83
Horiz. laterítico	136	1,32	2,55	68,03	1,48	0,05	0,19	0,51	0,07	25,74
	137	2,68	5,25	88,84	0,13	0,05	0,12	0,67	0,04	1,91
	138	0,76	4,19	93,14	0	0,35	0,18	0,71	0,01	0,68
	139	12,75	3,64	80,46	0,01	0,40	0,41	1,66	0,04	0,43

Tabela 20 - Microanálises químicas de minerais opacos - Fácies alteritas e de acumulações pedológicas (Afloramentos de Cravinhos).

Particularmente, na matriz da rocha, destacam-se massas vítreas isotrópicas, intersticiais, de cores escuras, com ou sem inclusões de plagioclásios aciculares, microlitos de piroxênios e opacos (granulares ou na forma de "espinha de peixe" típica). Esse vidro também se apresenta na forma de esferulitos ou massas vítreas arredondadas, fibrorradiadas-zonadas, de cores castanho - cor de mel, tratando-se provavelmente de vidro fracamente palagonitizado. Nas lâminas delgadas, a partir dos núcleos de rocha-sã, essas estruturas fibro-zonada do vidro, lembram efetivamente as figuras de alteração dos vidros descritos como palagonita por Noack (1979) e Ramanaidou (1985). Aliás, essa é a única fase aventada para um possível episódio de alteração pré-meteorítica, para as rochas de Cravinhos. As microanálises químicas desse vidro intersticial, no núcleo da rocha "sã", encontram-se na Tabela 21, abaixo:

	%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Análise										
24	72,35	14,56	2,09	0,03	0,16	1,09	4,96	3,70	0,82	
25	52,89	6,97	30,34	0,32	6,36	1,62	0,28	1,19	0,03	
26	49,74	6,14	30,98	0,13	10,30	0,93	0,12	1,45	0,21	

Tabela 21 - Microanálises químicas do vidro, nas rochas de Cravinhos.

Note-se a riqueza em K₂O (quase 4%) para o vidro isotrópico (An. 24) que decresce (1-1,5 %) para o vidro cor de mel, com estrutura de bordo franjeada (an. 25 - centro e an. 26 - bordo). A composição geoquímica desse vidro alterado é próxima da palagonita, porém muito mais rica em Fe₂O₃, o que evidencia uma alteração oxidante muito pronunciada, desde a rocha-mãe. Microamostragens do plasma vítreo cor de mel bandeado, não revelaram presença de qualquer fase cristalina, definida, embora um leve abaulamento do difratograma ao redor de 15Å, possa indicar presença de esmectita mal cristalizada. Evolução supérgena semelhante do vidro de rochas vulcânicas e materiais piroclásticos é descrita por Dan & Singer (1973) e Singer & Navrot (1977), no Golan (Israel).

b - Cortex de Alteração: em todos os afloramentos as rochas se alteram, inicialmente, na forma de blocos arredondados (fácies em "bolas"), com cortex de alteração de espessura, cores e densidades variáveis. Na Pedreira, os blocos empilhados, ainda sustentando a disjunção colunar prismática original, apresentam cortex de cores cinza amareladas, com 1 a 5 cm de espessura

envolvendo pequenos núcleos de rocha afanítico, quase inalterados. As densidades desses materiais variaram de $d = 2,8$, para o núcleo da rocha, decrescendo até $d = 1,58$ para os cortex amarelados, revelando um aumento muito sensível da porosidade e perda de matéria na evolução desses cortex.

No perfil Cravinhos, o fácies em "bolas", representa um volume muito grande no domínio das isoalteritas: os cortex de alteração escamado e concentricamente dispostos, atingindo vários centímetros de espessura (até ± 20 cm), abrigam núcleos da rocha-mãe, quase inalterada. Ao nível desses cortex a textura da rocha é conservada, entretanto suas cores e dureza variam: para o cortex a rocha se torna cinza-róseo-ocre-avermelhada, e muito friável. O grau máximo de alteração do fácies é atingido quando os núcleos da rocha desaparecem totalmente para dar lugar a uma fase ocre-amarelada, pulverulenta, porosa e extremamente leve. A Foto 10, ilustra uma amostra orientada, obtida desse fácies.

Foto 10 - Amostra orientada, do fácies "em bolas", das alteritas do perfil Cravinhos. Observar o cortex de alteração escamado, concentricamente disposto, em torno do núcleo totalmente alterado para uma fase ocre-amarelada.

A fim de se avaliar a evolução geoquímica da rocha para os cortex de alteração, nas isoalteritas, análises químicas globais foram realizadas para todas as fases extraídas por raspagens concêntricas (com auxílio de equipo-odontológico ou com estilete), diferenciadas inicialmente pela dureza e cor.

As tabelas 22, 23 e 24 reúnem, em grupos representativos, as médias das análises químicas, por Absorção Atômica, do cortex de alteração das alteritas do

"front" Pedreira, e perfis Cravinhos e Vereador. Para melhor ilustrar a evolução geoquímica global dessas fases, utilizaram-se representações quimiográficas que permitem avaliar o comportamento relativo dos elementos maiores. Os ganhos e perdas desses elementos ficam evidenciados no sistema Si-Al-Fe + Mg (Figuras 42, 43 e 44) onde se observa uma perda em Si e forte enriquecimento em Al e Fe, desde os núcleos de rocha inalterada em direção aos pontos quimiográficos representativos das fases dos cortex de alteração. Verifica-se também a importante evacuação de elementos mais móveis como Ca, Na e K, bem evidenciada pelos fracos teores presentes nos cortex (Tabelas 22, 23 e 24) em relação à rocha. Dessas análises destaca-se o caso das zonas anteriormente submetidas à episódios hidrotermais da Pedreira (veio/halo-cinza) onde os teores ainda elevados de Mg e K (até maiores que o da rocha total) indicam a permanência de argilo-minerais (micas e esmectitas), daquela fase, no decurso inicial dos processos intempéricos. No entanto as suas evoluções supérgenas também tendem para o polo Fe, como se observa na Tabela 22 (fases D*, E*, F*) e Fig. 42 correspondente.

Figura 42 - Evolução geoquímica da rocha total - Sistema Si-Al-Fe+Mg "Front" de alteração supérgena. Fácies alteritas (Pedreira).

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
ALTERITAS Cortex de alteração	A(4)	52,40	13,62	12,58	0,17	3,31	8,22	3,16	1,45	3,49
	B(3)	37,90	15,01	19,85	0,13	2,00	3,14	0,89	1,18	5,75
	C(2)	21,60	24,70	30,00	0,15	0,90	0,70	0,10	0,50	8,20
	D(1)*	44,00	13,20	18,00	0,20	2,80	2,80	0,85	4,25	4,00
	E(2)*	40,22	7,27	21,39	0,42	4,05	1,00	0,27	6,12	2,17
	F(2)*	35,88	15,51	22,12	1,47	1,70	1,57	0,42	1,26	4,10

Tabela 22 - Análises químicas globais dos cortex de alteração do fácies alteritas. A= núcleo da rocha; B= cortex cinza amarelado; C= cortex amarelo. D*, E*, F* correspondem às análises globais de fases anteriormente submetidas à episódios hidrotermais. D = halo cinza, E = contato halo-velo e F = fissura (4) = média de 4 análises. Pedreira Construcap.

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
ALTERITAS	A(2)	53,13	14,97	11,52	0,18	3,96	8,51	3,26	1,20	2,71
	B(2)	41,23	25,68	17,72	0,19	2,75	5,64	0,95	0,52	3,05
	C(2)	27,04	36,83	28,23	0	0,73	0,60	0,50	0,49	4,50

Tabela 23 - Análises químicas globais do fácies alteritas. A= núcleo rocha; B= cortex cinza amarelado; C= cortex ocre-avermelhado. (2)= média de 2 análises. Perfil Cravinhos.

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
ALTERITAS	A(5)	28,72	25,07	27,83	0,20	0,10	0,17	0,21	0,21	6,38
	B(2)	27,41	25,28	32,81	0,11	0,16	0,16	0,25	0,27	5,57
	C(3)	10,35	19,90	48,35	0,26	0,05	0,24	0,17	0,26	9,38
	D(4)	37,19	38,57	21,72	0,13	0,11	0,08	0,07	0,11	2,52

Tabela 24 - Análises químicas globais do Fácies Alteritas. A e B= cortex róseo-avermelhados; C= fase central ocre-amarela; D= litorelíquias. (5)= média de 5 análises. Perfil Vereador.

Figura 43 - Evolução geoquímica da rocha total. Sistema Si-Al-Fe + Mg. Fácies alteritas. Perfil Cravinhos.

Figura 44 - Evolução geoquímica da rocha total. Sistema Si-Al-Fe + Mg. Fácies Alteritas. Perfil Vereador.

2. Transformações dos Minerais

A nível de microssistemas de alteração, as observações microscópicas e o estudo micromorfológico, em lâminas delgadas, permitiram seguir, à curtas distâncias, as principais transformações dos minerais parentais, nas Alteritas, desde núcleos da rocha "inalterada" em direcção às fases concêntricas, dos cortex de alteração. Nesses cortex, de espessuras superiores a 2 cm, a estrutura e textura da rocha foram conservadas nas isoalteritas e, modificadas, nas aloteritas.

O estudo micromorfológico, associado a outros métodos analíticos, mostra que a desestabilização dos minerais primários que comanda a evolução global do Fácies, engendra uma diminuição da densidade da rocha, acompanhada de novas fases mineralógicas, amorfas ou cristalinas. Essas transformações são observadas desde a base das isoalteritas, em todos os afloramentos. Para o alto desenvolve-se uma rede microfissural que se instala sem preferência de orientação, onde percorrem as soluções e onde se desenvolvem depósitos secundários: os cutans e argilans de preenchimento.

De um modo geral, à medida que desaparecem os minerais primários, nascem duas fases secundárias principais ligadas à alteração supérgena: os oxihidróxidos de Fe (constituídos essencialmente de goethita e fases amorfas) e os plasmas argilomorfos (compostos de caolinita, gibbsita e amorfos).

a. Minerais secundários da alteração hidrotermal

- Na Pedreira

Um estudo sobre a neoformações de origem hidrotermal, submetidas à ação meteórica, foi possível numa sequência de lâminas delgadas, desde a rocha "fresca" para o "front" das alteritas, na Pedreira Construcap.

A sequência de superposição das alterações (supérgena sobre hidrotermal) torna-se evidente à nível das observações microscópicas: os filossilicatos de recristalizações hidrotermais perdem progressiva ou abruptamente suas tintas de polarização brilhantes, verdes e beiges, ganhando tons, ainda birrefringentes, de cores amarelo-vermelho-alaranjado que se destacam no seio de plasmas intra e inter-minerais amorfos, de origem supérgena. A nível cristaloquímico, as microanálises pela Sonda (Tabela 25), demonstram a persistência de filossilicatos ricos em K e Mg, tanto numa paragénes mineralógica reliquial de fissura, como

nos halos cinza; estes últimos transformados nos alteritos, em cortex de alteração supérgena, cinza-amarelados, de alguns centímetros de espessura.

Análise	(%) SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
FISSURA	28	98,62	0,43	0,29	0,02	0	0,30	0	0,02
	44	59,85	2,77	21,24	0,08	6,24	0,18	9,40	0,04
	45	56,37	21,62	15,54	0,16	2,61	0,84	2,34	0
	29	58,24	3,26	22,25	0	5,94	0,24	9,87	0
	30	56,25	6,59	23,47	0	5,27	0,62	6,89	0,35
	31	52,86	4,18	26,92	0,18	6,37	0,31	8,80	0,03
ROCHA HALO-CINZA	16	58,20	11,77	16,73	0,36	2,22	1,03	5,60	0,33
	18	51,55	20,92	20,86	0,12	0,61	1,67	1,26	2,91
	19	50,87	10,37	24,24	0	3,65	1,40	4,81	4,53
	21	56,71	6,07	22,73	0	4,34	0,82	7,53	1,92
	55	57,82	11,20	15,11	0,09	3,06	0,74	8,34	0,75
	46	55,29	12,13	20,46	0,16	5,62	1,29	4,60	0,35
	47	56,64	12,61	18,57	0,10	5,09	1,15	5,18	0,61
	56	59,72	12,43	15,03	0,13	5,37	1,24	5,08	0,55
	57	61,09	15,01	9,62	0,15	2,61	0,71	9,15	1,23
	58	44,85	8,45	34,59	0,09	4,92	0,94	3,65	1,92

Tabela 25 - Microanálises químicas sobre cristalizações de origem hidrotermal, persistentes sob condições meteóricas. Fácies isoalteritas, na Pedreira.

A análise 28 dessa tabela, por exemplo, corresponde a pontos reliquiaes da fase SiO₂ (opala, etc), de colmatagem do veio, localizados entre palhetas verde-amareladas da fase micácea (an. 44 e 45). Prosseguindo na sequência, franjas de polarização verde, bege, amarelo, marron, marcam o contacto com o antigo halo cinza, de alteração hidrotermal. Suas composições ainda são consistentes com esmectitas de origem hidrotermal, embora associadas à uma marcante oxidação do ferro, em suas estruturas cristalinas (An. 29, 30 e 31).

Segue-se uma série de análises no halo e rocha sobre recristalizações do vidro intersticial e raras olivinas (An. 56, 57 e 58). Essas análises revelam desestabilizações cristalinas variadas pela perda em K e/ou Mg, como nas An. 18, 58; ganho sensível (34,5 %) em Fe (An. 58) e/ou Ti (1 a 4,5%) (An. 18, 19, 21, 57, 58).

A nível mineralógico, as microamostragens analisadas ao raio X, ainda conseguem identificar fases cristalinas micácea a 10 Å e esmectita a 14 Å, com ausência da fase zeolítica, pelo menos na paragênese estudada.

Desse modo a transição, entre as alterações hidrotermal e supérgena, é demarcada pela perda das cores de polarização primárias das recristalizações hidrotermais, pela lixiviação de cátions básicos como K e Mg, pelo desaparecimento de fases pré-meteóricas carbonáticas e zeolíticas de colmatagem das fissuras primárias e um sensível aumento nas proporções de Fe e

Ti nas estruturas cristalinas, deslocando as análises para o polo geoquímico Fe. Esses resultados confirmam as análises globais das zonas da rocha alterada contendo esses minerais (Tabela 22, Fig. 42).

Essas transformações irão refletir no enriquecimento em K e Mg, por exemplo, dos plásmas de transferências e argilans que preenchem sistemas fissurais de vazios secundários, no cortex de alteração (supérgeo).

- Nos Afloramentos de Cravinhos

Nas rochas de Cravinhos, massas vítreas, escuras, isotrópas, comparecem na mesostase; elas apresentam figuras da alteração que se caracterizam por mudanças na sua morfologia e no seu quimismo. Essas massas contém frequentemente microlitos de plagioclásios, piroxênios e opacos.

Ao microscópio, o vidro alterado se apresenta com uma estrutura zonada, formada de uma sucessão de bandas fibrorradiadas, subisótropas, que não ultrapassam 100 μ de espessura. Essas bandas têm disposição concêntricas, zonadas do exterior para o interior da massa, que lembram os zoneamentos descritos por Noack (1979), de palagonitas pouco evoluídas.

O simples exame microscópico mostra claramente que as bandas crescem em função do vidro central, isotrópo. Esse vidro central às vezes se transforma em géis amorfos. O zoneamento evolui de maneira centrípeta e cada banda se desenvolve em relação à anterior, podendo mudar de textura ou de cor no curso da evolução. Para uma descrição correta desses zoneamentos seria necessário seguir, de modo contínuo, o seu crescimento.

O estudo microscópico de lâminas da rocha "fresca" de Cravinhos mostrou que o vidro é fracamente palagonitizado; apresentando algumas bandas subisótropas de crescimento. Uma dessas massas, analisada, apresenta:

- elementos vítreos de cor bruna-mel, de géis isotrópos, centrais,
- zona difusa granulosa, castanho-claro, subisótropa
- banda fibrorradiada amarela, intermediária
- banda estreita, homogênea, ocre-mel, externa, delimitando a massa alterada e em contato com

- zona de vidro intersticial, subisótropa, envolvendo microlitos de plagioclásios, piroxênios, opacos, etc., minerais primários da mesostase.

Para os cortex de alteração da rocha, esse zoneamento transiciona rapidamente para cores avermelhadas, tanto mais intensas nas bordas e nos contatos franjeados da palagonita, locais estruturalmente complexos, denteados, mais porosos e, com certeza, de maior circulação, trocas e transformações.

Assim como o estudo petrográfico mostra que existe um zoneamento morfológico na evolução do vidro, a Sonda Eletrônica permite verificar se existe superposição de um zoneamento químico nos plasmás alterados.

A Tabela 26 reúne alguns dados obtidos na sonda, no estudo de massas vítreas das alteritas: núcleo da rocha-mãe e cortex de alteração; enquanto a Tabela 27 apresenta os resultados analíticos de relíquias vítreas vermelhas encontradas nos níveis de acumulações pedológicas superiores.

ISALTERITAS		Análise		(%)	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2
		Núcleo	Rocha	24	72,35	14,56	2,09	0,03	0,16	1,09	4,96	3,70	0,82
			25	52,89	6,97	30,34	0,32	6,36	1,62	0,28	1,19	0,03	
			26	49,74	6,14	30,98	0,13	10,30	0,93	0,12	1,45	0,21	
Cortex de alteração		cinza-amarelado	7 *	50,15	1,57	16,03	0,12	14,88	16,02	0,19	0	1,04	
			8 *	44,42	6,59	29,31	0,08	3,40	13,28	0,36	0,58	1,96	
			9 *	53,28	8,11	28,28	0,25	7,76	1,69	0,18	0,33	0,12	
			10 *	49,88	8,23	28,54	0,25	11,07	1,35	0,22	0,37	0	
			11 *	52,77	7,44	27,99	0,10	8,38	1,67	0,69	0,94	0	
			12 *	54,72	8,01	26,79	0,10	8,59	1,64	0,10	0,05	0	
			51 *	48,67	40,92	9,41	0,06	0,28	0,32	0,02	0,20	0,08	
			52 *	31,66	11,41	53,64	0,17	1,52	0,56	0,31	0,51	0,02	
			53 *	26,43	8,41	62,94	0,12	1,03	0,58	0,02	0,26	0,07	
			54 *	31,30	10,62	55,34	0	1,42	0,51	0,24	0,40	0,06	
			ocre-averm.	57	27,16	11,41	57,05	0,05	3,06	0,22	0,10	0,74	0,13
				58	28,38	18,73	47,35	0,21	2,97	0,37	0,04	0,61	0,91
				59	31,67	11,93	48,87	0	5,27	0,30	0,38	1,25	0,14
				60	32,50	15,67	14,59	0	6,54	10,24	12,84	4,33	1,12
		ALOTERITAS		53a	2,22	8,88	85,69	0,14	0,16	0	0,64	0	1,53
				54a	2,70	8,63	60,86	0,12	0,08	0	0,27	0	1,07
				55a	6,29	12,11	78,61	0	0,21	0,15	0,56	0	1,05
				56a	3,15	5,63	87,26	0,04	0,04	0,10	0,26	0,01	2,52
57a	3,45			10,27	83,09	0,12	0,23	0,11	0	0,11	1,65		

Tabela 26 - Microanálises químicas do vidro e seus plasmás de alteração - Fácies Alteritas - Afloramentos de Cravinhos (*, •) = "transects".

	Análise	ISALTERITAS								
		(%) SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Conjuntos Acum. Sup.	128	1,60	8,09	88,83	0,31	0,08	0,07	0,13	0,02	0,29
	129	1,91	8,61	87,72	0,31	0	0,12	0,53	0	0,19
	130	1,96	9,16	87,63	0,12	0,21	0,01	0,10	0,09	0,43
	131	1,95	10,28	85,99	0,26	0,20	0,02	0,33	0	0,60
	132	2,30	10,75	84,92	0,19	0,41	0	0,87	0	0,33
	133	2,37	6,17	90,98	0,21	0	0,02	0	0	0,20

Tabela 27 - Microanálises químicas de fragmentos de vidro reliquial, em acumulações pedológicas superiores. Afloramentos de Cravinhos.

O grande número de microlitos e subcristalitos contido nas massas vítreas interferem, de certa forma, nas microanálises. Esse fato não impede, entretanto, certas considerações.

Após hidratação, o vidro deve perder SiO_2 , Al_2O_3 e alcalinos como Na, Mg e Ca e um ganho sensível em Fe. Os "transects" da Tabela 26 (an. 24 a 26, an. 7* a 12* e an. 51* a 54*) mostram bem essa evolução, apesar de que alguns teores um tanto mais elevados em Ca e Mg possam representar concentrações subcristalinas de minerais primários (piroxênios, por ex), na massa vítrea.

A devitrificação verificada nas bandas periféricas constituem uma associação de plasmas subisótopos, cuja mineralogia não foi possível determinar, mesmo através de microamostragens. Apenas num único difratograma, um ligeiro abaulamento ao redor de $15\text{\AA}$, foi detectado. Glasmann & Simonson (1985) indicam a presença de clorofeita (mineralóide próximo das esmectitas e micas, com disposição em bandas fibrosas fracamente anisótropas) como resultado da devitrificação inicial hidrotermal de vidros basálticos continentais, do Oregon; enquanto a presença de palagonita é olhada como um precursor da alteração vidro vulcânico-esmectita por Singer (1974), *in* Singer & Navrot (1977), para rochas vulcânicas básicas dos Montes Golan, Israel.

Evolução direta de vidro vulcânico em produtos amorfos (imogolita e alofanos) também é constatada nas alterações de cinzas vulcânicas piroclásticas (Rosello, 1984), que compara as relíquias de fragmentos vitrosos palagonitizados e suas relações na evolução de andosolos da ilha da Reunião. Askenasy et al (1973) descrevem haloisita esferoidal, formada em vesículas de vidro vulcânico, provavelmente como resultado da pressão de confinamento do vidro, na rocha.

De todo modo, o vidro fracamente palagonitizado das rochas de Cravinhos sofreu uma transformação para géis amorfos (fases isotrópicas) e fases subcristalinas, de caráter levemente anisotrópico, de difícil caracterização mineralógica.

Sob ação meteórica, essas estruturas palagonitizadas, sofrem novas transformações químicas, perdendo rapidamente suas bases e muita sílica. As estruturas, no entanto, são totalmente pseudomorfoseadas por plasmas enriquecidos em Fe (50 a 80% em Fe_2O_3), em condições supérgenas, tornando-se massas vermelhas intensas, que se destacam nos fundos matriciais de alteração. Relíquias desse vidro vermelho são facilmente reconhecidas nos materiais de acumulações pedológicas superiores. As microanálises químicas desses vidros reliquiaes (Tabela 27) demonstram a grande estabilidade geoquímica das estruturas vítreas, precocemente palagonitizadas, e rapidamente transformadas e pseudomorfoseadas por componentes ferruginosos, em condições intempéricas.

b. Plagioclásios

Os trabalhos anteriores sobre a desestabilização de plagioclásios, em particular de rochas básicas, colocam em evidência uma grande diversificação de seus produtos de alteração (Delvigne, 1965; Melfi & Levi, 1971; Levi & Melfi, 1972; Askenasy et al., 1973; Sieffermann, 1973; Chatelin, 1974; Meunier, 1977; Ildefonse, 1978; Eswaran, 1979; Sarazin et al., 1982; Egleton & Smith, 1983; Penven et al., 1983; Proust, 1983 e Glasmann & Simonson, 1985).

Em meio ferralítico, os produtos mais frequentemente determinados são argilo-minerais 1:1 (caolinita, haloisita, metahaloisita), como descrevem Sieffermann (1973) e Eswaran & De Conninck (1971), géis alumino-silicosos, materiais amorfos até gibbsita quando a dessilificação é mais intensa (Delvigne, 1965; Sieffermann et al., 1968; Delvigne & Martin, 1970; Tazaki, 1979; Parfitt et al., 1983; Boulange, 1984 e Rosello, 1984).

As observações microscópicas associadas às microanálises químicas dos plagioclásios e seus produtos de alteração, desde os núcleos de rocha-sã das alteritas, mostram que esses minerais são cálcicos (labradoritas), de composição próxima àquelas determinadas por Bellieni et al. (1984a) e Comin-Chiaramonti et al. (1984), conforme tabelas 28, 29 e 30.

Pelos resultados observa-se que, mesmo na rocha-sã, se inicia uma fraca transformação dos plagioclásios, traduzida por ligeira perda em Ca e presença de pequenas porcentagens em Fe, embora as propriedades ópticas dos indivíduos analisados estejam petrograficamente mantidas (Tabela 29 e 30, Análises Núcleo Rocha).

Microanálises químicas por Sonda, foram realizadas nas diversas fases dos cortex de alteração. Elas são mais facilmente detectáveis sobre indivíduos em vias de se alterar, tornando-se cada vez mais difíceis sobre os produtos fissurais, plásmicos, etc, em razão da grande porosidade e grau de hidratação dos constituintes secundários.

Em direção aos cortex, a alteração dos plagioclásios se inicia por uma microfissuração intensa (sem orientação preferencial no cristal) e pelas microexpansões das linhas de clivagem, evidenciadas pela deposição de plasmas ocre amarelados (cor de mel), ferruginosos. Dos bordos para o centro, os plagioclásios são pseudomorfoseados por um plasma incolor a amarelo-pálido, (Tabela 29 - An. 11 a 17 e Tabela 30 - An. 46, 48 e 49) isótropos, no seio do qual subsistem partes residuais de cristal quase inalterado (Tabela 30 - An. 43, 45 e 47).

	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Análise										
PL1	53,32	29,48	0	0	0	11,95	4,88	0,25	0	
PL2	53,23	29,52	0	0	0	11,83	4,68	0,30	0	
PL3	51,33	31,18	0	0	0	14,03	3,32	0,14	0	
PL4	49,92	32,05	0	0	0	14,80	2,94	0,29	0	
PL5	52,90	30,02	0	0	0	12,42	4,27	0,39	0	
PL6	52,99	26,96	0	0	0	12,66	4,00	0,39	0	

Tabela 28 - Análises químicas representativas de plagioclásios de rochas básicas da Bacia do Paraná (PL1 e PL2, Comin Chieramonti et al., 1984; PL3 a PL6, Bellieni et al., 1984a).

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Núcleo Rocha	7	53,45	28,36	0,80	0,04	0,23	11,50	4,85	0,45	0,09
	8	53,49	28,06	1,09	0,04	0,14	11,51	4,98	0,41	0,18
	9	54,87	27,37	1,59	0	0,18	10,75	4,47	0,53	0,20
	10	55,43	27,76	1,62	0	0,25	9,80	3,96	1,04	0,14
Cortex de alteração	11	55,04	31,40	9,80	0	0,45	1,18	0,47	0,72	0,36
	12	52,76	25,25	15,08	0,23	0,99	1,14	0	0,76	3,51
	13	49,78	21,58	24,99	0,12	0,51	1,13	0,05	0,30	1,52
	14	53,43	21,17	22,74	0	0,58	1,25	0	0,41	0,18
	15	52,95	24,40	19,97	0	0,62	1,16	0,03	0,31	0,57
	16	53,18	37,03	7,94	0	0,26	1,03	0,04	0,19	0,34
	17	45,90	28,28	19,90	0,22	0,23	1,34	0,07	0,45	3,60

Tabela 29 - Microanálises químicas de plagioclásios e plasmas de alteração - fácies alteritas (Pedreira).

Os alteroplasmas, analisados à microsonda, são plasmas amorfos Al-Si e mostram que, desde o início, as transformações dos plagioclásios são marcadas por importante lixiviação das bases. Esses elementos básicos (principalmente o Ca), ao lado do Si, desaparecem em proveito de plasmas que se enriquecem relativamente em Al (Tabela 30 - An. 65, 67, 78, 79, 14 e 3). Assinala-se também o enriquecimento marcante em Fe e Ti indicando a forte intervenção de transferências intercristalinas desses dois elementos, a partir de opacos e/ou de minerais ferromagnesianos vizinhos. Assim, os plasmas amorfos de alteração dos plagioclásios se transformam por perda de bases, dessilificação progressiva, enriquecimento em Al e transferências intercristalinas.

Entretanto, nos cortex de alteração mais avançada, róseo-ocre-amarelados, microlitos e microfenocristais (< 0,2 mm) de plagioclásios são totalmente transformados e apresentam outros tipos de alteroplasmas:

- um plasma branco-acinzentado, ligeiramente birrefringente, microcristique, ondulique (tipo "acordeons") se destaca no plasma amorfo Al-Si.

As microanálises por Sonda (Tabela 30 - An. 69, 74, 75 e 76), os difratogramas obtidos, confirmam a natureza de argilo-minerais 1:1, da família das caolinitas, para esse plasma. Uma análise semi-quantitativa sobre um desses "acordeons" mostra as relações Si/Al = 1, típica da família das caolinitas, enquanto o nítido reflexo do Fe assegura a presença desse elemento na estrutura cristalina desses argilo-minerais, desde o início de suas neoformações. Fig 44 e Foto 11.

Análise			(%) SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2
CORTEX DE ALTERAÇÃO	Núcleo Rocha	1	56,12	26,57	1,03	0	0,14	9,59	5,88	0,53	0,11
		2	53,27	23,54	4,39	0,05	0,78	11,54	5,05	0,45	0,14
		15	52,97	28,18	1,12	0	0,31	12,73	4,25	0,43	0
		16	52,72	28,47	0,81	0,08	0,42	12,75	4,40	0,33	0,01
		17	52,28	28,63	0,88	0,08	0,31	13,28	4,19	0,29	0,06
	cinza-amarelado	43	51,92	28,91	0,95	0	0,21	13,75	3,92	0,22	0,13
		44	40,00	26,25	30,27	0,07	1,84	0,35	0,35	0,33	0,48
		45	52,88	28,44	0,96	0	0,29	12,73	4,35	0,29	0,06
		46	42,86	53,53	2,42	0	0,24	0,33	0	0,13	0,17
		47	50,57	29,54	1,55	0	0,07	14,51	3,43	0,24	0,08
		48	45,65	47,72	4,66	0,01	0,21	0,34	0	0,47	0,37
		49	43,80	52,68	1,63	0	0,21	0,08	0,35	0,24	0,23
	róseo-ocre-avermelhado	61	0,88	97,31	1,13	0,05	0,17	0	0	0,07	0,06
		62	13,57	33,64	46,82	0	0,32	0,25	0,57	0,37	3,34
		63	0,88	96,33	1,73	0	0,25	0,07	0,27	0	0,04
		64	12,83	24,87	49,59	0,12	0,14	0,13	0,47	0	10,22
		65	44,85	51,47	0,63	0,03	0,44	0,34	0,22	0,06	0,13
		66	1,15	95,37	2,41	0	0,27	0	0	0,07	0,03
		67	30,14	63,39	4,11	0,01	0	0,15	0,10	0,09	0,53
		68	1,61	95,55	1,91	0	0,35	0,04	0	0,10	0,03
		69	45,58	49,62	0,30	0	0,24	0,12	0,79	0,03	0,14
		70	0,41	97,63	1,45	0,05	0,14	0	0,01	0	0,15
		71	7,41	28,40	54,29	0,06	0,45	0,15	0,35	0,05	7,66
		72	12,46	40,00	41,65	0,12	0,59	0,22	0,51	0,17	3,09
		73	4,20	94,15	1,03	0,06	0,14	0	0,02	0,12	0
		74	39,88	47,20	9,16	0	0,11	0,51	0,26	0,15	0,51
		75	44,32	42,97	10,49	0	0,24	0,07	0,23	0,08	0,48
		76	43,42	47,95	5,07	0,24	0,28	0,40	0,10	0,06	0,95
		77	1,00	95,51	2,43	0,06	0,44	0,05	0,04	0	0,09
		78	15,18	76,10	6,54	0	0,30	0,18	0,18	0,07	0,46
		79	16,77	73,73	6,71	0,04	0,24	0,22	0,45	0,08	0,33
		14	35,50	56,97	4,10	0	0	2,48	0,27	0,50	0
		3	41,04	54,88	1,65	0	0,24	0,14	0,27	0,50	0,15
		12	16,53	20,89	54,65	0,11	0,02	0,24	0,24	0	5,02
		13	7,23	13,73	73,85	0,06	0,22	0,08	0,08	0,14	1,58
		39	42,19	33,48	23,11	0,04	0,22	0,03	0,17	0,20	0,57

Tabela 30 - Microanálises químicas de plagioclásios e seus plasmas de alteração - Fácies alteritas - Afloramentos de Cravinhos.

Figura 44 - Análise química semi-quantitativa (M.E.V. com analisador) para caolinita em "acordeon", em pseudomorfose de plagioclásio (Foto 11).

- um cristaliplasma fortemente birrefringente, situado para o interior do plagioclásio pseudomorfosoado. Esse cristaliplasma pode ser derivado do plasma amorfo Al-Si, por total dessilificação e deferruginização, uma vez que suas composições atendem a mais de 90% em Al. (Tabela 30 - An. 61, 63, 66, 68, 70, 73 e 77). Trata-se de um cristaliplasma essencialmente gibbsítico, somente encontrado nos fenocristais de plagioclásios da rocha de Cravinhos (Fotos 12 e

13). O caráter "geodique" (micro-geodos) desse cristaliplasma, ao microscópio, leva a supor uma concentração da gibbsita nos grandes vazios de dissolução dos fenocristais de plagioclásios. Trata-se de uma acumulação relativa em Al do mineral parental que, para Bocquier et al (1983), Nahon & Bocquier (1983) se relaciona ao mecanismo de nanotransferências intracristalinas.

Fotos 12 e 13 - Cristaliplasma gibbsítico, birrefringente, em meio ao plasma amorfo, pseudomórfico de microfenocristais de plagioclásios. Luz natural e Nicóis X, respectivamente.

- um plasma ferruginoso, isotique, localmente birrefringente, nas microfissurações e clivagens, e que atinge elevadas porcentagens em Fe (> 30%), conforme a tabela 30 (An. 62, 64, 71, 72, 12 e 13). Trata-se de um plasma de transferências e acumulações absolutas que comparece no estado amorfo (isotique) ou na forma cristalina de goethita e que assegura, de certo modo, as pseudomorfoses do plagioclásio pela manutenção de sua estrutura cristalina (as "malhas" ferruginosas e Fe-aluminosas tipo "Box Work". A representação nos sistemas Si/Al/Ca + Na + K e Si/Al/Fe; Mg (Fig. 45) demonstram quimiográfica-

mente as tendências das transformações dos plagioclásios essencialmente para os polos da caolinita e gibbsita, passando por uma fase amorfa Si-Al e dos plasmas de transferência, de acumulações absolutas de Fe e Ti.

Figura 45 (A e B) - Diagramas triangulares Si/Al/Ca + Na + K (A) e Si/Al/Fe, Mg (B), mostrando a distribuição dos pontos de análises à Microsonda Eletrônica dos produtos de transformações dos plagioclásios.

c. Piroxênios

A evolução dos piroxênios, objeto de vários estudos anteriores, mostra também uma grande diversidade de seus produtos de alteração. Delvigne (1983) descreve a formação de talco e esmectitas em condições hidrotermais, e de caolinita, hematita e hidróxidos de ferro por evolução supérgena. Fontanaud (1982) assinala a transformação retromórfica de piroxênios em talco e Pion (1979) observou, em perfis lateríticos, a formação de talco, esmectita, caolinita e goethita, assim como uma fase de retromorfose em anfibólios. Beyala (1987) descreve a evolução de piroxênios de um gabro rico em granadas, seguindo várias filiações: na rocha-sã por transformação retromórfica, em actinoto (anfibólios) e, por ação meteórica, uma assembléia de oxihidróxidos de ferro mais caolinita. Eswaran (1979) reconhece a alteração de clinopiroxênios (augitas) em esmectita e materiais amorfos sob condições básicas e, em goethita e oxi-hidróxidos, em ambientes ácidos.

As análises por microsonda permitiram reconhecer a composição química de microlitos e microfenocristais de piroxênios (< 0,2 mm), presentes na rocha do Fácies Alteritas. Os resultados encontram-se nas tabelas 32 e 33 (Análises Núcleo Rocha). Quando comparados com os de Bellieni et al. (1984c) - (Tabela 31) - mostram a predominância de augitas (piroxênios-Ca) nas rochas básicas de Ribeirão Preto; não se conseguiu analisar qualquer pigeonita nessas rochas, ou seja, piroxênios pobres em Ca. Para as rochas ricas em Ti (N.P.B.) o conteúdo modal inferior de pigeonita constitui um caráter de distinção com as rochas pobres em Ti (S.P.B.) (Bellieni et al., 1984c).

Nos núcleos de rocha-sã as transformações se desenvolvem inicialmente segundo a microfissuração e os planos de clivagem dos piroxênios, melhor observadas nos microfenocristais da rocha de Cravinhos (Tabela 33 - An. 19 e 21). Esta etapa é seguida pelo desenvolvimento de recristalizações fissurais e periféricas de um plasma birrefringente, que se polariza em tons ocre-amarelo-acinzentados, obedecendo as direções originais de extinção do cristal.

As análises por microsonda apresentam uma composição química de misturas de piroxênio reliquial (Tabela 32 - An. 26, 27 e 56 e Tabela 33 - An. 32, 34, 37 e 41) e alteroplasmas amorfos e cristalinos de composição caolinítica ($Si/Al = 1$) das pseudomorfoses iniciais dos piroxênios (Tabela 32 - An. 58 e 59 e Tabela 33 - An. 30, 31 e 36), frequentemente com Fe. Oxi-hidróxidos de Fe, individualizados na forma cristalina de finas franjas de goethita se destacam, pela alta birrefringência, na rede de fissuração e clivagens, tanto mais intensa nos cortex avermelhados (Tabela 33 - An. 81, 86, 16, 19 e 22).

(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
Análise								
PX1	50,90	2,28	12,26	0,43	14,57	17,83	0,14	1,40
PX2	50,76	1,83	15,37	0,50	13,80	16,21	0,13	1,83
PX3	52,40	0,08	23,71	0,70	18,03	4,39	0,01	0,55
PX4	51,19	0,22	28,13	0,68	14,47	4,68	0,10	0,52

Tabela 31 - Análises químicas representativas de piroxênios de rochas básicas, ricas em Ti, da Bacia do Paraná (PX1 e PX2 - augitas; PX3 e PX4 - pigeonitas) Bellieni et al., 1984c.

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Núcleo Rocha	21	49,67	1,72	15,49	0,38	14,17	16,63	0,57	0	1,37
	22	49,84	1,81	15,19	0,32	13,91	17,08	0,55	0	1,13
	23	49,06	2,47	15,58	0,30	13,86	16,50	0,44	0	1,59
	24	50,85	1,50	16,24	0,14	13,53	16,33	0,25	0	1,04
	25	48,77	2,15	17,01	0,28	13,99	16,25	0,26	0	0
Cortex de alteração	26	49,53	1,81	16,21	0,39	13,31	16,91	0,40	0,01	1,13
	27	50,55	1,37	16,21	0,47	13,80	16,38	0,13	0	0,98
	56	48,25	3,86	11,73	0,28	13,36	14,79	0,32	0	2,91
	57	29,57	17,68	43,39	0,10	3,15	5,50	0,31	0,16	2,23
	58	44,31	41,63	3,58	0	0,46	0,50	0,39	0,05	0,05
	59	53,57	30,77	13,33	0,02	0,50	0,59	0,03	0,05	0,57
	60	45,97	7,55	40,25	0,22	0,97	2,43	0,30	0,04	1,60

Tabela 32 - Microanálises químicas de piroxênios e seus plasmas de alteração - Fácies alteritas (Pedreira).

Nos cortex róseo-ocre-avermelhado os piroxênios sofrem, então, uma dissolução intensa e o Fe se acumula relativamente como um plasma amorfo ou cristalino (goethita), entre os resíduos dos cristais, uma vez que a lixiviação de elementos básicos como o Ca e o Mg é quase total (Tabela 33 - An. 80, 82, 17 e 18). Uma rede de tramas ferruginosas é assim edificada, restando pequenas manchas de plasmas alaranjados e birrefringentes, ferruginosos ou ferro-aluminosos. Essa rede ferruginosa ("Box Work") é observada ao M.E.V.; é ela que assegura a manutenção da estrutura cristalina original do mineral (Foto 14), em cujo interior, plasmas ricos em Fe tomam a forma esférica, de rosetas ou tipo "ouriços", típica das goethitas aciculares. Por micro transferências intercristalinas do Al (Bocquier et al., 1983), a partir dos plagioclásios, a gibbsita pode comparecer e se cristalizar em pequenos vazios de dissolução dos piroxênios (Tabela 33 - An. 83, 84 e 85).

		Análise	(%) SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	
CORTEX DE ALTERAÇÃO	Núcleo Rocha	4	50,97	2,19	13,70	0	14,68	14,69	0,17	0	1,01	
		18	48,75	4,00	11,16	0,25	14,74	19,27	0,60	0	1,23	
		20	49,62	2,67	11,19	0,22	16,35	18,31	0,71	0	0,91	
		22	48,93	3,46	11,63	0,20	15,45	18,53	0,73	0,03	1,04	
		23	51,01	3,16	13,02	0,21	14,80	16,46	0,40	0,09	0,83	
		19	59,71	8,22	22,76	0,19	4,28	2,49	0,37	1,50	0,36	
		21	46,48	5,31	20,21	0,18	10,94	14,03	0,48	1,45	0,88	
	cinza-amarelado		29	34,58	12,52	47,20	0,10	3,92	0,59	0,20	0,55	0,22
			30	43,76	51,29	2,86	0,15	0,34	0,14	0,45	0,53	0,24
			31	49,89	45,96	2,97	0	0,24	0,22	0	0,38	0,34
			32	48,79	3,56	11,67	0,31	15,60	18,33	0,60	0	1,14
			33	30,64	18,01	36,21	0,22	3,11	8,34	0	0,05	3,28
			34	48,55	3,90	11,57	0,26	14,85	19,07	0,79	0,03	0,98
			35	15,33	15,59	62,55	0,05	0,39	0,10	0,03	0,10	5,40
			36	47,05	47,22	3,49	0	0,41	0,62	0	0	0,59
			37	49,35	2,86	10,73	0,28	15,36	19,69	0,76	0	0,97
			38	27,47	19,68	42,29	0,06	3,12	4,50	0,38	0,16	2,23
			39	29,31	26,86	39,94	0	0,33	0,35	0,36	0,10	2,57
			40	46,27	28,05	8,27	0,10	5,98	9,98	0,20	0,16	0,99
			41	46,80	4,32	16,80	0,21	13,33	16,45	0,65	0,01	1,43
			42	37,50	34,61	24,00	0,22	0,53	0,33	0,03	0,21	2,57
	rosado-ocre-avermelhado		80	20,43	30,64	43,74	0	0,28	0,15	0,51	0,32	2,96
			81	9,34	25,06	58,22	0	0,09	0,11	0,20	0,19	5,64
			82	23,76	45,07	28,39	0,06	0,21	0,17	0,11	0,40	1,33
			83	14,51	78,55	5,69	0,07	0,36	0	0	0,04	0,59
			84	1,44	95,90	1,63	0	0,37	0,09	0	0	0,25
			85	0,65	96,70	1,79	0,08	0,48	0	0,09	0,06	0
			86	7,26	25,00	60,86	0,09	0,03	0,29	0	0,15	5,00
			14	54,44	40,52	3,75	0,10	0,49	0	0,37	0,13	0,11
			15	54,31	41,63	2,58	0	0,46	0,05	0,69	0,15	0,05
			16	6,95	14,70	73,26	0,38	0,33	0,03	0,33	0,11	3,39
			17	29,17	27,04	40,85	0,28	0,86	0,01	0	0,11	1,19
			18	19,90	21,88	54,49	0,42	0,28	0,08	0	0,11	2,39
			19	3,42	13,84	78,13	0,45	0	0,11	0,30	0	2,48
			20	5,28	14,08	75,72	0,34	0,03	0,13	0,44	0	3,25
			21	4,16	12,86	78,37	0,22	0,26	0,26	0,01	0,08	3,12
			22	2,10	12,21	80,64	0,37	0,16	0	0,05	0	2,95

Tabela 33 - Microanálises químicas de piroxênios e seus plasmas de alteração - Fácies Alteritas - Afloramentos de Cravinhos.

Finalmente, as pseudomorfoses dos piroxênios acabam por perder sua individualidade e se misturam a outros produtos de alteração ou subsistem como "fantasmas alaranjados" nas manchas reliquiais de alteritas, nas acumulações superiores do perfil.

Em conclusão, no curso da alteração supérgena, todos os piroxênios evoluem segundo filiações principais de plasmas inicialmente de composição caolínítica, mais oxi-hidróxidos de Fe amorfos ou essencialmente goethítico; raras pseudomorfoses de plasmas de transferência gibbsíticos estão presentes. As transformações dos piroxênios em goethita é a característica mais marcante no fácies: ela é apontada por Delvigne (1965) como produto de alteração ferralítica determinada por uma forte drenagem interna.

A representação no sistema Si-Al-Fe, Mg (Fig. 46) indica os principais sentidos da evolução supérgena dos piroxênios ricos em Ca (augitas), analisados no conjunto das alteritas.

Foto 14 - Pseudomorfose de piroxênio, observada ao M.E.V., constituída por um "Box Work" ferruginoso, poroso, de goethita finamente cristalina.

Figura 46 - Diagrama triangular Si/Al/Fe, Mg mostrando a distribuição dos pontos de análises, à Microsonda Eletrônica, dos produtos de transformações dos piroxênios.

3. Acumulação nos vazios

A rocha alterada pode apresentar pelo menos dois tipos principais de porosidade (vazios): um vazio herdado da rocha-mãe (estrutural) e um vazio desenvolvido como consequência da alteração supérgena e das organizações pedológicas.

- A porosidade estrutural primária, nas rochas de Ribeirão Preto está relacionada com a própria atividade magmática, bem demarcada no sistema fissural colunar, preenchido primeiramente por produtos de atividades hidrotermais, concomitantes ao evento geológico.

- A porosidade secundária constitui vários tipos de vazios, irregulares, macroscópicos, que aparecem a nível do fácies e dos cortex de alteração (fissuras de alguns centímetros no cortex até metros no fácies, (Foto 15) ou a nível micromorfológico (microvazios irregulares de dissolução, agregação e reorganização dos plasmas, etc).

Foto 15 - Amostra orientada de uma fissura secundária, discordante, irregular, preenchida por plasmas cutânicos escuros e argílicos claros. Conjunto Alteritas - Perfil Cravinhos.

Essas porosidades, durante a evolução supérgena, podem se apresentar preenchidas por plasmas cutânicos e argílicos que acompanham os bordos dos vazios (os cutans) ou contornam, em misturas de fases, volumes de plasmas argilosos secundários (os argilans), até o preenchimento do sistema poral.

As composições químicas desses depósitos secundários encontram-se nas tabelas 34, 35 e 36.

Os resultados mostram que os vazios estruturais são preenchidos por produtos secundários (cutans e argilans) de composição muito variável. Trata-se de plasmas de transferências de elementos por solução, provenientes da alteração dos minerais primários ou pela própria transformação de produtos de alteração anteriores, como por exemplo dos veios hidrotermais ricos em filossilicatos (micas e esmectitas), silicatos (zeólitas, calcedônia, etc) e carbonatos.

A tabela 34 reúne as microanálises de produtos de acumulação de um sistema fissural secundário que percorre os cortex cinza-amarelados, no "front" das alteritas da Pedreira. São depósitos secundários de plasmas cutânicos escuros, isótropos de natureza sílico-aluminoso, ricos em Mn e/ou Fe, (An. 33, 32, 51, 35 e 39) associados a argilans bege, ocre-amarelados, anisótropos, que apresentam, localmente, teores elevados em elementos básicos como Mg, Ca e K (An. 48, 50, 53 e 43). Esses argilans, certamente, representam produtos de transformação das paragêneses hidrotermais de colmatagem dos vazios primários. Microamostragens desses argilans não revelaram estrutura cristalina nítida ao raio X, apenas um ligeiro abaulamento do espectro ao redor de 14 Å, que seria indicativo da estrutura reliquial de argilo-minerais 2:1, do grupo das esmectitas. Em várias lâminas delgadas sequenciais, desses cortex, conseguiu-se verificar a filiação desses depósitos secundários de argilans com assembléias

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
33		25,90	21,03	11,84	37,36	0,51	2,25	0,20	0,39	0,51
32		30,86	26,87	19,06	19,90	0,39	0,89	0,09	0,36	1,57
51		44,29	8,94	20,18	15,56	3,94	1,33	0,17	4,41	1,18
34		52,19	27,49	18,24	0,16	0,29	0,94	0,16	0,40	0,01
35		35,03	16,39	45,56	1,40	0,39	1,17	0,09	0,24	1,73
36		47,56	20,11	29,29	0	0,38	1,08	0,16	0,48	0,94
37		52,55	21,73	22,77	0,14	0,49	1,35	0,09	0,45	0,43
38		51,59	24,74	21,37	0	0,40	1,15	0,08	0,41	0,21
39		42,51	11,97	38,78	3,60	0,63	1,57	0	0,28	0,64
48		55,19	16,52	22,10	0,10	2,82	1,22	0	1,81	0,24
49		51,70	26,27	20,16	0	0,38	0,91	0,06	0,30	0,23
50		55,43	12,92	22,85	0,17	5,17	1,82	0	1,57	0,07
52		52,29	25,87	20,02	0,12	0,39	0,95	0	0,35	0,01
53		49,16	10,00	31,56	0,07	3,57	1,46	0,04	3,25	0,90
40		46,08	11,07	39,66	0,27	0,43	1,25	0	0,44	0,73
41		42,41	10,25	44,08	0,31	0,51	1,26	0,05	0,38	0,76
42		47,56	16,14	33,82	0,21	0,39	1,18	0,05	0,39	0,25
43		46,95	8,53	36,97	0,15	1,57	2,07	0,01	0,74	2,90

Tabela 34 - Microanálises químicas de produtos de alteração (argilans, cutans) concentrados nos vazios estruturais da rocha. Fácies isoalteritas (Pedreira).

Análise		(%) SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	
Alteritas (Acum. secundárias)	Cutans	96	23,56	28,01	9,90	34,27	0,96	0,26	0,91	0,13	2,01
		30	40,41	31,85	15,30	10,11	0,62	0,62	0,34	0,24	0,02
		90	18,68	20,64	56,29	1,68	0,15	0,21	0,34	0,09	1,09
		29	4,61	9,60	77,05	6,30	0,50	0,11	0,21	0,06	1,16
	Argilans	89	35,91	23,78	34,26	1,07	0,50	0,42	0,80	0,23	2,53
		93	54,18	39,47	4,92	0,05	0,58	0,05	0,50	0,12	0,14
		94	37,63	21,96	36,20	0,99	0,69	0,61	0,75	0,29	0,81
		95	42,71	19,92	32,61	0,92	1,04	0,99	0,84	0,31	0,66
		97	56,28	31,42	6,15	0,04	1,41	2,05	1,36	0,51	0,77

Tabela 35 - Microanálises químicas de produtos de alteração (argilans, cutans) concentrados nos vazios secundários. Fácies alteritas, Afloramentos de Cravinhos).

mineralógicas de natureza hidrotermal, ainda persistentes sob ação meteórica.

De qualquer forma a porosidade secundária é "fechada" por argilans ricos em Si-Al (Tabela 35 An. 89 a 97) associados a plasmas e cutans muito ricos em Mn (An. 96 e 30) e/ou Fe (An. 90 e 29).

Particularmente nas microfissuras secundárias (Foto 15), os plasmas cutânicos, de aspecto escamoso, escuros, isotrópicos ao microscópio, podem apresentar ao M.E.V. um crescimento cristalino de revestimento total das paredes do vazio (Foto 16) ou de preenchimento, perpendicular aos sub-vazios inter-argilans (Foto 17). Trata-se de litioforita, óxido de Mn, com um raio a 4,73Å maior que a 9,45Å (diferenciação com a Todorokita, segundo Brindley & Brown, 1980) no difratograma de Raios X (Fig. 47), obtido por microamostragem do material, e na análise semi-quantitativa da sonda (Fig. 48), realizada diretamente sobre o mesmo fragmento estudado ao M.E.V.

Note-se a presença de reflexos nítidos de outros produtos secundários, associados, no preenchimento do vazio fissural; trata-se de cutans alaranjados, de goethita (goethans) e plasmas branco-rosados de caolinita secundária (argilans caoliníticos).

Figura 47 - Difratograma de Raios X para microamostra de cutans de preenchimento do vazio fissural. Lit= litioforita K= caolinita Go= goethita.

Figura 48 e Fotos 16, 17 - Análise química semi-quantitativa (M.E.V. com analisador) de cutans ricos em Mn, amorfos ou cristalizados na forma de Litioforita (Fig. 47), cujo aspecto morfológico pode ser visto nas Fotos 16 e 17. (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Finalizando, o Tabela 36 apresenta os microanálises de um "transect" entre o Fundo Matricial (An. 31 e 32) das alteritas e depósitos de plasmas cutânicos, ocre-alaranjados, ondulares, concêntricos (An. 33 a 37) em relação ao centro do micro-vazio preenchido por argilans róseo-avermelhado (An. 38).

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
F.M.	31	37,55	29,96	30,44	0,51	0,22	0	0,07	0,19	0,76
F.M.	32	28,64	25,02	44,24	0,60	0,07	0,01	0	0,17	0,91
Acumulações secundárias	33	16,46	18,79	61,49	0,98	0,17	0,01	0,30	0,01	1,31
	34	5,31	11,90	78,51	1,05	0,26	0,19	0,18	0	1,99
	35	2,85	14,07	77,49	1,54	0,46	0	0,91	0,05	2,07
	36	2,60	11,44	81,53	1,10	0,27	0,02	0,20	0	2,09
	37	9,11	15,13	71,05	1,21	0	0	0,50	0,14	2,02
	38	41,06	30,81	26,10	0,35	0,15	0,11	0,21	0,32	0,53

Tabela 36 - Microanálises químicas do "transect" entre o Fundo Matricial (F.M.) da alterita e depósitos secundários (cutans, argilans concentrados nos microzavios) - Fácies Alteritas - Afloramentos de Cravinhos.

Pelas análises verifica-se a elevada concentração em Fe (> 60%) dos cutans de preenchimento em relação ao argilans central róseo, de natureza aluminosilicoso, mais próxima à composição do Fundo Matricial da alterita.

A concentração de plasmas cutânicos e argilosos nas porosidades das alteritas parece ser progressiva e correspondente à uma dinâmica acumulativa em argila (Al-Si) e elementos metálicos como Fe, Mn e Ti. Todos esses elementos seriam provenientes da transformação de minerais primários (Al-Si dos plagioclásios, piroxênios e seus alteroplasmas) onde esses elementos existem sob fraca cristalinidade e, portanto, sensíveis à dissolução e transporte. O Fe, Mn e Ti seriam provenientes de outros minerais primários, até mesmo por ligeiras dissoluções de opacos; o aporte realizado por migrações tanto verticais como laterais no perfil.

A diferenciação de concentração das paredes para o centro dos vazios ou em direção ao fundo matricial da rocha poderia ser explicada por:

- iluviação argilosa com aporte de Fe, Mn e Ti.
- deferruginização por migração dos elementos metálicos.

- concentração de argila por incorporação ao fundo matricial ou para o centro dos vazios; separadas por cutans metálicos assegurando a organização do sistema estrutural.

4. Fundo Matricial: transformações e organizações plásmicas

A evolução supérgena no conjunto das alteritas se manifesta por uma ferruginização intensa que atinge tanto o Esqueleto (evolução dos minerais primários) como o plasma intersticial secundário do Fundo Matricial (F.M.). Percebe-se ao microscópio que, rapidamente, os minerais primários se isolam e suas relíquias tendem a diminuir de volume em favor de um plasma de alteração de cores róseo-avermelhadas, amarelas até bruna-escuras.

A preservação das texturas, e eventualmente das estruturas litológicas, é nítida apenas no F.M. constituído de relíquias da rocha alterada, dispersas nos plasmas de cores variegadas, de aspecto amorfo ou localmente microcristique. Plasmas cutânicos podem demarcar os contatos litorelíquia-plasmas secundários.

Organizações estruturais primárias da rocha desaparecem dando lugar à estruturas e organizações essencialmente pedológicas, por pedoplasmação, microagregações, pedoturbações, etc: essas transformações marcam a passagem para níveis ou conjuntos de horizontes mais superiores no perfil laterítico.

a. Nas Isoalteritas

- O plasma secundário predominante, é isotique, constituído de oxihidróxidos de Fe amorfos (cores ocre) e birrefringentes mais claros (amarelo, ocre-alaranjado). Ele pode pseudomorfosar minerais primários (piroxênios principalmente) e, mesmo que o mineral desapareça completamente, esse plasma lhe conserva a forma original (os "fantasmas" de alteração).

À escala do fácies este plasma tem uma composição variável em Fe (no geral acima de 30%) e pode envolver conjuntos de minerais ou mesmo fragmentos inteiros de alteritas (os agregados litoreliquiais) permitindo, pelo endurecimento dos volumes, a conservação da textura inicial da rocha: é o início da ferritização (Latham, 1986).

Assim, o plasma ferruginoso secundário, parece evoluir a partir das transformações dos minerais parentais, ferromagnesianos, e por dissolução ainda que ligeira de opacos; o ferro exercendo um papel estrutural a dois níveis:

- a nível do mineral, assegurando-lhe uma pseudomorfose
- a nível da rocha, conservando a associação parental dos minerais primários e, desta forma, assegurando a manutenção do fácies.

Ainda, no cortex de alteração, um plasma microcristique, polarizante em core bem claras, de primeira ordem (branca-acinzentada) se apresenta em estrutura finamente vermicular, de estreitos "acordeons" ($<10\ \mu$) de caolinita. Essas caolinitas têm um desenvolvimento a partir de minerais primários (plagioclásios), assegurando-lhes a pseudomorfose. Entretanto, esse mesmo tipo de plasma, em "acordeon", comparece também nos micro vazios estruturais (interminerais ou micro fissuras secundárias). Esse plasma resulta certamente de neoformações a partir de elementos de transferência dos alteroplasmas para soluções, correspondendo à um cristaliplasma caolinítico, de acumulação secundária. De mais, ele se apresenta na forma de bandas estreitas e alongadas, correspondendo às zonas de circulação e nestas condições, se cristalizam perpendicularmente às paredes dos micro vazios (Foto 18).

Foto 18 - Aspecto do cristaliplasma caolinítico, em "acordeon", perpendicular à microfissura secundária.

Esse cristaliplasma caolinítico difere, por sua vez, pela sua morfologia e localização de um outro plasma microcristique, que se encontra em geral associado às zonas difusas de plasmas amorfos, de tintas róseo-avermelhadas.

Trata-se de um plasma cinza microcristique pontilhado, que não mostra relações diretas com pseudomorfoses de minerais primários residuais, além de se apresentar associado à plasmas ferruginosos, de microestruturas pedoplasmáticas.

As microanálises químicas desses plasmas cristiques, branco-acinzentados se encontram na Tabela 37. Elas evidenciam uma composição Si/Al um pouco superior a 1,0, com teores variados em Fe (4 a 18%); na difração de Raios X (Fig. 49) configuram reflexos de argilo-minerais 1:1, a 7Å. Entretanto os difratogramas revelam caolinitas mais ordenadas, ao nível da resolução do "triplet" entre ângulos $2\theta = 22-26$ (VA1-7), e caolinitas desordenadas pela ausência do "triplet", substituído por reflexos mais fracos e largos, na forma de um bandejamento assimétrico (VA1-9). Note-se o desaparecimento, após deferrificação, dos picos da goethita finamente cristalina, detectadas ao lado de caolinitas desordenadas. (Fig. VA1-9a).

→ A avaliação da cristalinidade das caolinitas nos difratogramas, segundo os testes de Hinckley e Liotard *in* Cases et al. (1982, 1986), forneceram valores de H_i variados (0,5 a 0,9) indicativos de caolinitas de cristalinidade fraca a média. Ao M.E.T. elas se apresentam na forma de pequenas plaquetas (0,1 μ) de perfis hexagonais, regulares (Foto 19), ao lado de partículas de bordos arredondados e corroídos (< 0,05 μ), de caolinitas com desordens cristalinas, apontado como um fenômeno clássico da evolução supérgena em meios ferralíticos, desde há muito tempo (Fripiat & Gastuche, 1952, Fripiat, 1958, *in* Didier (1983).

PLASMAS	Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
cristiques	23	49,23	35,38	11,94	0,15	0,69	0,01	0,24	0,14	0,30	
	25	48,14	35,38	14,49	0,49	0,66	0	0,16	0,22	0,41	
	26	53,81	40,04	4,25	0,22	0,93	0,13	0,37	0,22	0,05	
	27	52,38	38,06	8,45	0,02	0,18	0,03	0,13	0,37	0,40	
	87	46,48	29,65	18,31	0,28	0,45	0,70	0,87	0,22	0,72	
	88	50,80	37,42	9,86	0	0,58	0,33	0,47	0,31	0,24	
	92	47,96	36,50	12,05	0,18	0,46	0,21	0,16	0,12	0,38	
amorfo	58	1,63	6,16	89,21	0,18	0,28	0	0,63	0,10	0,91	
	24	6,88	15,09	72,02	2,35	0,09	0,10	0	0,08	2,89	
	59	15,32	19,87	58,08	0	0,39	0	0,23	0	5,82	
	91	26,90	24,58	45,00	1,65	0,36	0,17	0,05	0,06	0,84	
	61	30,41	26,78	38,59	0,09	0,05	0,05	0	0,19	3,64	
	28	35,25	29,92	30,46	0,50	1,13	0,22	0,75	0,19	1,23	
	60	14,11	74,62	10,27	0	0	0	0,05	0	0,97	

Tabela 37 - Microanálises químicas de plasmas cristiques e amorfo do Fácies Alteritas - Afloramentos de Cravinhos.

Figura 49 - Difrátogramas de Raios X efetuados sobre a fração fina separada dos cortex de alteração das alteritas (a) fração total (b) fração deferrificada. K= caolinita Go = goethita.

Foto 19 - Caolinitas de plasmas secundários dos cortex de alteração das alteritas. M.E.T. (X 40.000).

O estudo por espectrometria infra-vermelho (Fig. 50) permitiu também a apreciação da cristalinidade das caolinitas do fácies isoalteritas.

Figura 50 - Espectros Infra-Vermelho de caolinitas do fácies isoalteritas. A cristalinidade decresce do espectro a para d. Gi = Gibbsita.

No domínio das vibrações de alta frequência, comparecem bandas de absorção nítidas a 3690 e 3620 cm^{-1} enquanto as bandas 3670 e 3650 cm^{-1} são fracamente resolvidas (espectros a, b e c), chegando ao desaparecimento, com inversão das mínimas, entre elas (espectro d). As inversões são devidas a defeitos aleatórios nos planos dos eixos a e b (Lietard, 1977).

No domínio das vibrações de baixa frequência, a diminuição das intensidades relativas das bandas à 915 e 938 cm^{-1} (espectros a, b e c); o abaulamento até o desaparecimento desta última (espectro d) confirmam o grau decrescente de cristalinidade devido a defeitos de empilhamento segundo o eixo c (Cases et al., 1982, 1986).

De modo geral, os espectros infra-vermelho obtidos permitem dizer que as caolinitas do conjunto alteritas não apresentam boa cristalinidade (a banda de absorção a 3670 cm^{-1} , característica de cristalinidade perfeita das caolinitas, jamais foi nitidamente resolvida). O termo último, de cristalinidade mais baixa, é representado pelo espectro típico de haloisitas (Fig. 50d) ao lado de bandas a 3460

e 3520 cm^{-1} , de gibbsita; elas representam fases cristalinas da fração fina ocre-amarelada, amorfa do interior das "bolas", nas isoalteritas, de elevadas concentração em Fe (Tabela 37 - An. 28, 61 e 91).

Nas análises térmicas (A.T.D.) desses materiais constata-se um pico endotérmico entre $500\text{-}550^\circ\text{C}$ e um exotérmico próximo a 1000°C que permite precisar a existência de argilo-minerais da família da caolinita. (Ilustrado na Fig. 51 - VA1-7).

Os "slope ratio"=SR calculados sobre os picos endotérmicos obtidos variaram de 1,3 a 3,2; essas variações refletem, as diferenças no tamanho e na cristalinidade das partículas de minerais da família da caolinita. Valores elevados de SR indicam caolinitas desordenadas e pequenas (Thomas, 1982; Didier, 1983).

Figura 51 - Análises Térmicas Diferenciais (A.T.D.) da fração fina do núcleo ocre-amarelado (VA1-10 e 11) e do cortex de alteração (VA1-7).

Para o interior do fácies "em bolas" plásmas ocre-amarelo, muito evoluídos e aluminosos (com até 70% em Al - Tab. 37, An. 60), sofrem intensa pedoplasmação, tornando-se cada vez mais isotique em arranjos de "micropeds" difusos, alumino ferruginosos. Em decorrência, a fase ocre-amarelada, muito leve e porosa do centro do fácies em "bolas" das alteritas (Foto 10), seria o reflexo dessa microestruturação plásmica, gerando um sistema microporal ou de microvazios muito desenvolvido. No interior deles se precipitam cristais de gibbsita, perfeitamente observados ao M.E.V. (Foto 20).

Os difratogramas de Raios X obtidos sobre as frações média e fina (Fig. 52 e 53) desses materiais, revelam a coexistência dos seguintes constituintes mineralógicos:

- reflexos característicos da gibbsita, ao lado da goethita, cristalina e sem substituições isomórficas do Fe pelo Al em suas estruturas (os picos a 4,98 e 4,18 Å, obtidos "passo a passo", são precisos) e que ao M.E.T. se apresentam na forma típica de aglomerados aciculares, finíssimos, tipo "ouriços", ao lado de materiais amorfos ou mal cristalizados. (Foto 21).

- monossilatos, argilo-minerais 1:1, a 7Å, mal definidos, mesmo após deferrificação (Fig. 53b) fato que indica a má cristalinidade desses minerais do grupo da caolinita e haloisitas presentes, estas detectadas ao M.E.T., na forma de túbulos e glomérulos, (Foto 22), semelhantes àquelas descritas por Sieffermann (1973).

Nas frações mais grosseiras, a presença de opacos é revelada pelos picos de magnetita e ilmenitas nesses materiais. (Fig. 52)

Certamente, uma grande parte dessas fases plásmicas aparece ainda no estado amorfo, revelados pela A.T.D. (Fig. 51 - VA1-10 e 11) e ao M.E.T. (Foto 21). As determinações quantitativas (métodos CBD e TAMM) apontam teores da ordem de 10% em amorfos, desses materiais.

De fato, na Fig. 51 constata-se a presença de um pico endotérmico entre 60-70°C, correspondente à saída de água adsorvida. Ele também pode corresponder à desidratação parcial de minerais 1:1 do grupo das haloisitas, quando presentes (Todor, 1976). Segundo Wada (1977), picos endotérmicos entre 120-180° (126° - Fig. 51) e exotérmicos entre 700-900°C (892° - Fig. 51) revelam a presença de compostos amorfos (alofanas?), enquanto picos endotérmicos entre 450°-600°C e exotérmicos ao redor de 1000°C são característicos de argilo-minerais 1:1. Quanto mais baixas as temperaturas, menor a cristalinidade e indício da presença de haloisitas. Os fracos picos a 498°C e 504°C confirmam haloisitas nos materiais, ao lado da gibbsita, bem nítida pelo pico endotérmico, entre 310 e

350°C. Os "slope ratio" = SR, medidos, estão entre 2,0 e 3,6, indicando caolinitas desordenadas e haloisitas (Thomas, 1982).

Note-se ainda os "ganchos" endotérmicos ao redor de 200°C (209°-220°C), certamente indicativos de goethitas neoformadas, finamente cristalinas (Mackenzie, 1957) como se observa ao M.E.T. (Foto 21).

Figura 52 - Difrátogramas de Raios X efetuados sobre a fração média separada da fase ocre-amarelada. Fácies isoalteritas. (a) fração total (b) fração deferrificada. Gi = gibbsita Go = goethita Il = ilmenita Ma = magnetita.

Figura 53 - Difrátogramas de Raios X efetuados sobre a fração fina separada da fase ocre-amarelada. Fácies isoalteritas. (a) fração total (b) fração deferrificada. K = caolinita Gi = gibbsita Go = goethita.

Foto 20 - Cristalização de gibbsita no interior do plasma ocre-amarelado. Núcleo alterado do Fácies "em bolas" das alteritas (V. Foto 10). Observação sob M.E.V.

Fotos 21 e 22 - Goethita finamente cristalina, na forma de aglomerados aciculares ("tipo ouriço"), material amorfo e mal cristalizado (Foto 21) e Halosita glomerular (Foto 22) presentes no plasma ocre-amarelado, no interior das "bolas" de alteração (M.E.T.). Foto 21 (X 40.000). Foto 22 (X 80.000).

Determinações quantitativas, por extrações seletivas (métodos de Tamm e CBD) indicam que cerca de 15% do total em Fe desses materiais, se encontram na forma de goethitas neoformadas.

Essas fases mineralógicas e o cristaliplasma gibbsítico seriam assim consequência de cristalizações a partir de soluções ricas em Al e Fe provenientes:

- do plasma amorfo Al-Si-Fe transformado, "in situ", por dessilificação;
- de transferências a partir de minerais alterados (plagioclásios) vizinhos;
- outros mecanismos

Transferências de Al podem intervir sucessivamente durante todo o processo de alteração da rocha: seja transferências intercristalinas (plagioclásios-piroxênios), seja transferências intraplásmicas (plasmas de cutans-argilans), seja ainda entre a matriz e o sistema poral (Nahon & Bocquier, 1983). Para outros pesquisadores, a gibbsita, assim como produtos amorfos (imogolita, alofanos por exemplo Yoshinaga et al., 1973 e Wada, 1982), não provêm diretamente da alteração de um mineral, mas cristalizam a partir de soluções, associadas à oxi-hidróxidos de Fe, em parte cristalizadas (goethita). Eswaran & De Conninck (1971) supõem ainda que o Si e o Al sejam mobilizados a partir de géis amorfos e que eles se precipitam no interior dos vazios da rocha, na forma cristalina.

A evolução das microestruturas, porosidades e cristalizações pedoplasmaicas observadas lembram também o mecanismo de acumulação descritas por Boulange (1984), em uma isoalterita granítica. O autor observou depósitos de plasmas amorfos Si-Al-Fe, cuja evolução se inicia por uma migração e uma concentração do Fe, seguida de uma dessilificação total das zonas deferruginizadas e transformação do plasma residual em cristaliplasma gibbsítico.

- Caolinitas

Particularmente, para as caolinitas, sabe-se que suas propriedades cristaloquímicas, morfológicas e superficiais são fortemente influenciadas pela presença de Fe, seja em substituição isomórfica do Al na camada octaédrica, seja na forma de micro-inclusões interestratificadas de óxidos (hematita) ou hidróxidos (goethita), como demostram os recentes trabalhos sobre o assunto (Cantinolle et al., 1984; Didier et al., 1985; Cases et al., 1986 e Müller & Bocquier, 1986). Além disso uma série de defeitos cristalinos das caolinitas, aleatórios ou não, estão diretamente relacionados à meios ricos em impurezas (Fe, Li) que induzem a uma queda brutal no crescimento do argilo-mineral (Cases et al., 1982).

Os testes aplicados nas fases caoliníticas das isoalteritas de Ribeirão Preto não permitem precisar a quantidade, mas eles indicam que é o Fe fator preponderante das desordens cristalinas e do reduzido tamanho observados das partículas.

Os defeitos e a baixa cristalinidade das caolinitas são tanto mais evidentes nos plasmas de acumulação, ricos em Fe (centro das "bolas") que nos plasmas de alteração e transferência ligados a pseudomorfoses minerais e aos cortex de alteração, com teores em Fe mais baixos.

A organização e distribuição desses dois grandes volumes de plasmas, cipza-cristique (nos cortex de alteração) e ocre-amarelado, de acumulação (para o interior das "bolas" (V. Foto 10), fica bem evidenciado no estudo microanalítico (Tabela 38), em "transect", de duas microvesículas localizadas na mesma lâmina.

		Análise	(%) SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
ALTERITAS (microvesículas)	cinza	6	54,68	40,44	3,13	0	1,39	0,25	0,01	0,09	0,01
		7	54,15	40,83	3,10	0,05	1,34	0,13	0,17	0,14	0,10
		8	71,87	9,84	9,42	0,04	1,56	3,10	2,41	0,15	1,36
		9	53,51	40,53	4,57	0,02	1,07	0,05	0	0,26	0
		10	53,45	40,29	4,38	0,09	0,91	0,10	40,29	0,33	0,23
	ocre-amarelado	1	25,88	18,69	53,27	0,03	0,11	0,14	0,02	0,02	0,54
		2	54,88	21,20	22,06	0	0,28	0,51	0,13	0,13	0,16
		3	14,90	19,13	61,65	0,06	0,50	0,42	0,02	0,02	0,88
		4	2,33	16,79	76,59	0	0,16	0,17	0	0	1,12
		5	10,55	17,45	69,06	0	0,16	0,42	0,08	0,08	0,94
		11	9,07	23,54	59,83	0,04	0,07	0,04	0,15	0,15	3,69

Tabela 38 - Microanálises químicas de plasmas cinza e ocre-amarelados de microvesículas, no Fácies "em bolas", das Isoalteritas - Afloramentos Cravinhos.

Pelas suas localizações e composição de seus plasmas, elas indicam a natureza e a direção geral das transferências e transformações plásmicas no conjunto das isoalteritas. As microanálises químicas, (Tabela 38), da microvesícula preenchida por um plasma branco cristique (Foto 23) revela uma composição de argilo-minerais 1:1, confirmado no detector linear de partículas, por um ligeiro reflexo basal a 7Å. Note-se as baixas porcentagens em Fe desse plasma, localmente mais ricos (4 %) no bordo (An. 9 e 10) que no centro (An. 6 e 7) da vesícula (3,0%). (A an. 8 é um microponcto central, rico em SiO₂, de natureza ainda desconhecida).

Distante um centímetro e meio da anterior, uma microvesícula ocre-amarelada, pontualmente birrefringente (Foto 24), apresenta um plasma muito mais rico em Fe (20-70%), do centro (An. 1 e 2) para o bordo (An. 3 a 5). Cristalizações finas pontuais de goethita, desse plasma, foram reveladas pelo

detector linear de partículas. A análise 11 corresponde à composição global de outra microvesícula ocre, próxima.

Desse estudo particular e do ponto de vista geoquímico global, a evolução supérgena conduz à uma acumulação de Fe e Al, para o centro das estruturas do fácies em "bolas", em reorganização pedoplasmática. Esta acumulação é, de um lado, relativa, ligada à transformações iniciais dos minerais primários e, de outro, absoluta, relacionada à complexos mecanismos de transferências, migrações e depósitos em solução, no fácies alteritas.

80 μ

Fotos 23 e 24 - Aspecto microscópico dos plasmas cinza e ocre-amarelado das microvesículas analisadas, no fácies "em bolas", das Isoalteritas. Afloramentos Cravinhos.

b. Nas Aloteritas

Para esse fácies as organizações hereditárias da rocha-mãe não mais constituem estruturas contínuas; passa-se para um nível onde pequenas "bolas" das isoalteritas constituem "ilhas litoreliquiais", disseminadas numa matriz mais endurecida, mosqueada de cores variegadas, vermelho-violácea predominantes. Ela constitui a fase mais importante das aloteritas. Da mesma forma que as "ilhas litoreliquiais", essa matriz é recortada por alguns canais discordantes (os pedotubules), prováveis pedoturbações biológicas no fácies e, cronologicamente, suas estruturas pedológicas mais recentes. Uma fissuração secundária irregular também recorta todo o fácies, que toma uma feição "gradeada".

Nas observações micromorfológicas dessas "ilhas", reconhece-se os limites dos antigos minerais parentais alterados e pseudomorfosados, onde a estrutura da rocha é preservada. Este primeiro fundo matricial de litorelíquias é constituído de um plasma argilomorfo, isotique, vermelho-amarelado que envolve e ajuda a manter localmente, por epigenia, os alteroplasmas microcristiques ou amorfos do esqueleto matricial formado por opacos e por "fantasmas" de plagioclásios, piroxênios e vidro intersticial alterados. Estes últimos (piroxênios e vidro) apresentam relevo destacado no fundo matricial, pela intensa coloração amarela e avermelhada de suas pseudomorfoses, ricas em Fe.

A difratometria de raios X (Fig. 54 e 55) ao lado de estudos por A.T.D., e de Infra-Vermelho (Fig. 56), indicam uma composição de fases mineralógicas e amorfas semelhantes às das isoalteritas, anteriormente discutidas, como: caolinitas mais ordenadas, pela resolução do triplet (2θ entre 22° - 26°), representando plasmas cristiques (Fig. 54 VA2-4 e Fig. 56a), além de caolinitas mais desordenadas, haloisitas, gibbsita e goethitas, como produtos de microtransferências e acumulações inter e intra-cristalinas, constituintes do argiloplasma ferruginoso predominante (Fig. 54-VA2-9 VA2-8).

Desse modo o plasma caolinítico se torna fortemente impregnado pelo Fe por acumulações secundárias. Trata-se da epigenia das caolinitas pelo Fe (Müller et al., 1980/81; Müller & Bocquier, 1986), que, neste fácies, leva à formação de um outro tipo de plasma, argilo-ferruginoso escuro, isotique que é ao mesmo tempo um plasma de alteração (caolinítico) e de acumulação ferruginosa (goethítico e hematítico).

Figura 54 - Difratoigramas de Raios X efetuados sobre fases separadas de plasmias argilomorfas do fundo matricial litoreliquial. Fácies aloteritas.

Figura 55 - Difratoigramas de Raios X efetuados sobre fases separadas de reorganizações plásmicas do fundo matricial das aloteritas. K = caolinita Go = goethita Gi = gibbsita He = hematita Qz = quartzo.

Figura 56 - Espectros Infra-Vermelhos de plasmas cristiques litoreliquiais (a) e de reorganizações plásmicas (b,c) do fácies aloteritas. A cristalinidade das caolinitas decresce de a para c. Gi = gibbsita.

A partir dele, uma fragmentação (separações plásmicas) e uma intensa redistribuição do esqueleto, do fundo matricial alterítico, incluindo uma "pulverização" de opacos, indicam ações de uma pedoturbação intensa (Foto 25). O material pedoturbado mostra suas relações com estruturas herdadas da rocha pela evolução de volumes, contendo paragêneses relíquias (plagioclásios, etc.), completamente epigenizados e endurecidos pelo plasma avermelhado, isotípe: esses volumes constituem os microagregados litoreliquiais.

Ao mesmo tempo outros volumes de plasmas argilo-ferruginoso são formados, e tanto mais afastados das massas litoreliquiais, se transformam rapidamente em micropeds vermelhos, homogêneos ou muito porosos: são os microagregados argilomorfos em torno dos quais, preenchendo os vazios, pode se desenvolver um cristaliplasma branco, brilhante, de microcristais de gibbsita aureolar.

As microanálises químicas (Tabela 39) mostram que esses microagregados correspondem a uma importante acumulação em Al, que culmina com a neoformação de gibbsita cristalina identificada tanto em microscopia óptica, aos Raios X (Fig. 55 VA-3-8, VA3-10), como nas análises semi-quantitativas da Sonda, sob M.E.V. (Fig. 57 A e B). Na Tabela 39 um transect do centro (An. 47) para o bordo (An. 44) de um microagregado vermelho argilomorfo, caracteriza a transformação.

Foto 25 - Alteroplasma litoreliquial em continuidade com plasma argilomorfo vermelho secundário, pedoturbado, das aloteritas. (Luz Natural).

Foto 26 - Reorganizações plásmicas e evolução de cutans e franjas amarelas de goethita (micronodulação), na passagem aloteritas - conjunto glebular superior. (Luz Natural).

As evoluções do plasma de alteração reliquial (caolínítico) em cristaliplasma gibbsítico, através de um plasma de transferência nos microagregados, são devidas à uma dessilificação e deferruginização concomitantes, que conduzem a uma transformação das caolinitas do plasma em gibbsita. Esse mecanismo é encontrado por Boulange (1984), em formações lateríticas bauxíticas da Costa do Marfim.

Análise	(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Microagregados	A(3)	45,26	34,05	24,89	0,18	0,15	0,18	0,52	0,20	2,70
	B(4)	22,66	36,39	35,47	0,17	0,35	0,07	0,23	0,10	4,51
	C(3)	33,39	31,78	29,78	0,11	0,22	0,03	0,27	0,21	1,88
TRANSECT	52	4,61	90,60	3,97	0,11	0,41	0	0,06	0,10	0,45
	44	24,62	56,46	16,13	0,23	0,08	0,02	0,43	0,05	1,99
	45	21,48	47,88	26,07	0,29	0,24	0,04	0,43	0,13	3,42
	46	22,81	36,93	35,51	0,02	0,32	0,03	0,11	0	4,05
	47	24,56	33,32	36,92	0,19	0,31	0,11	0,25	0,07	4,28

Tabela 39 - Microanálises químicas de microagregados argilomorfos Fáceis aloteritas. Afloramentos de Cravinhos. (3) = média de 3 análises. A = microag. litoreliquial; B = microag. vermelhos-porosos; C = microag. vermelhos-homogêneos. Transect do centro (An. 47) para bordo de microagregado (An. 44) - cristaliplasma gibbsítico (An. 52).

Figura 57 A e B - Análises químicas semi-quantitativas (M.E.V. com analisador da Sonda), de microagregado argilomorfo (A = centro) para cristaliplasma gibbsítico (B = bordo).

No alto do fácies aloteritas a passagem, para o domínio glebular, é bastante sensível. As transformações estruturais mais importantes estão relacionadas a uma matriz alaranjada que concentra volumes nodulares mais ou menos endurecidos, da ordem inferior a 0,2 mm de diâmetro. Essas unidades são frequentemente sublinhadas por separações plásmicas na periferia (cutans ferruginosos) e parece corresponder aos volumes nodulares de Chauvel (1976), os "nódulos argilosos" de Müller (1977), ou aos "halos glebulares" de Fritsch (1984).

Essas reestruturações plásmicas parecem corresponder à manifestações de uma redistribuição do Fe. Este tende a se concentrar de maneira centrípeta, no seio do plasma argilo-ferruginoso o que determina a micronodulação e permite uma reorganização plásmica e evolução de cutans e franjas amarelas cristiques, de goethita. (Foto 26).

O plasma alaranjado e seus micronódulos apresentam uma constituição mineralógica de caolinitas mal cristalizadas, gibbsita, goethita, hematita e eventualmente quartzo (Fig. 55-VA3-6). Análises mais detalhadas de diagramas de Raios X, obtidos "passo a passo", apresenta deslocamentos dos picos da goethita (4,91 e 4,15Å) significativos de provável substituição do Fe por Al, na rede cristalina. Essa substituição acompanha sempre uma modificação dos parâmetros da malha cristalina provocando deslocamentos das reflexões basais aos Raios X; o tamanho das partículas estando diretamente correlacionado com o grau de substituição. Quanto menor o tamanho, maior a substituição (Didier, 1983; Ambrosi, 1984; Cantinolle et al., 1984 e Didier et al., 1985).

Essa goethita aluminosa pode corresponder à uma dissolução das caolinitas, que se manifesta por uma perda em Si e enriquecimento do plasma em Al que, liberado, entra na rede estrutural da goethita neoformada (Didier et al., 1985).

Por outro lado, a presença de formas cutânicas e plasmas alaranjados, de mesmo aspecto, disseminados e em discordância com o fundo matricial micronodular, indica mecanismos de iluviação à curta distância, microlocalizada. A constatação de alguns grãos de quartzo, internodulares, também evidenciam aportes de materiais superiores descendentes, alóctones, ao fácies.

Esses aportes são melhor evidenciados nas estruturas de bioturbação (pedotubulares), discordantes com todos os outros fundos matriciais.

Um desses pedotubules, por exemplo, de forma regular, oval, penetra uma "ilha litoreliquial" e separa, em dois segmentos, uma microfissura caolinítica secundária, por sua vez discordante à organização primária reliquial. No interior do pedotubule encontram-se materiais alóctones (quartzo, microagregados diversos, plasmas difusos, numa porosidade muito desenvolvida), essencialmente de origem biológica. Ele representa, pois, um fundo matricial de acumulação biológica ou de bioturbação.

IV - CONJUNTO GLEBULAR

O conjunto glebular ou de acumulações endurecidas é representado no perfil Vereador, por um horizonte de 150-200 cm de espessura, de limite inferior mais nítido em relação às alteritas subjacentes e limite superior difuso e gradativo em relação aos horizontes de acumulação móvel superior (Fig. 40, pág.116).

Esse conjunto glebular compõe-se de dois fácies nítidos de acumulações:

A) Fácies concrecionado ou glebular, propriamente dito, predominante, avermelhado, onde se distinguem dois tipos de materiais: a) um material móvel, correspondente à terra fina, vermelha, manchada de ocre-amarelado, do fundo matricial interglebular, essencialmente composto de oxihidróxidos de Fe e argilo-minerais e, b) um material endurecido, grosseiro, correspondente à uma variedade de glêbulas (milimétricas), difusas no fundo matricial argilomorfo.

B) Fácies couraça: representado por volumes descontínuos de um material rígido, de cores ocre-amarelas predominantes e que se destacam como "ilhas amarelas", de diversos tamanhos, diminuindo gradativamente para o alto do perfil. Trata-se de "ilhas" reliquiaes de couraça, em fase de desmantelamento ou degradação. Nessas "ilhas", as glêbulas encontram-se fortemente embaladas por um fundo matricial ocre-amarelado, de estruturas plásmicas ferruginosas complexas, que passam, localmente, para um fundo matricial vermelho interglebular móvel.

Nesses fácies, constata-se ainda, a individualização esporádica de um material branco, de natureza gibbsítica, concentrada em micro-vazios do plasma matricial interglebular. Provavelmente, esta gibbsita individualizada, de birrefringência típica nas lâminas delgadas, é resultante da segregação dos componentes argilo-ferruginosos do plasma, em zonas de micro-sistemas muito dessaturados que levam ao empobrecimento em Fe e dessilificação dos minerais de argila, num processo de alitização do meio (Pedro, 1981).

Também destaca-se no conjunto glebular a presença de um esqueleto quartzoso e de opacos, enquanto um sistema de vazios (poros e fissuras) inter e intra-glebulares é abundante e tanto mais desenvolvido para o alto do perfil, na passagem para o conjunto de acumulação móvel superior. Associados ao sistema de vazios desenvolvem-se cutans ocre-amarelos, birrefringentes de goethita (os "goethans"). Esses goethans percorrem discordantemente todo o conjunto glebular, sendo mais desenvolvidos no fácies couraças.

1. Fundo Matricial Interglebular

À escala microscópica, o fundo matricial interglebular constitui-se de um esqueleto granular fino, composto de grãos de quartzo e opacos; esparsos no argiloplasma (distribuição do tipo porfirosquêmica), ou isolados e "flutuantes" no sistema de vazios.

Os grãos de quartzo são de pequeno tamanho ($< 100 \mu$), em geral angulosos, fissurados e corroídos, com impregnações ferruginosas comuns.

Os grãos de opacos se apresentam individualizados ou fragmentados (pulverizados) no plasma interglebular contínuo ou microagregado.

A estruturação plásmica matricial é representada por: um plasma bruno-alaranjado-vermelho, argilo-ferruginoso, sem orientação (estrutura "asépica") de disposição fracamente orientada ("argilasépica") ou na forma de microagregados argilomorfos. Outro plasma se apresenta, localmente, mais claro (laranja-amarelo pálido), rico em separações plásmicas segundo várias direções (estrutura "masépica"), em direções preferenciais ortogonais ("bimasépica") ou envolvendo grãos do esqueleto, nos bordos das descontinuidades (poros e fissuras), em estruturas tipo "vo-esquel-masépica" com tendência a "latisépica". Elas exprimem a grande variedade das organizações apresentadas pelos plasmas interglebulares predominantes. Essa estruturação plásmica complexa caracteriza também fundos matriciais interglebulares de vários solos ferralíticos africanos (Chauvel, 1976; Muller, 1977; Muller et al., 1980-1981; Rosello, 1981).

Desde o topo das alteritas e em todo o conjunto glebular destaca-se, no fundo matricial, a individualização de unidades esféricas, ($< 0,2$ mm diâmetro), resultante de uma "fragmentação do plasma" segundo Muller (1977), e considerados elementos estruturais do plasma, os "micropeds" de Brewer (1964), ou "halos glebulares" de Fritsch (1984).

A composição mineralógica do plasma interglebular é revelada nos difratogramas da Fig. 58. O plasma argilo-ferruginoso, avermelhado (amostra VA 4-1) mostra predominância de caolinita, gibbsita ao lado da hematita e goethita, enquanto no plasma amarelado (VA 4-8), a fase ferruginosa é representada pela goethita, ao lado da caolinita, como minerais predominantes.

A composição química desses plasmas encontra-se nas tabelas 40 e 41. As microanálises mostram a diferença significativa no teor em Fe do plasma interglebular: o plasma avermelhado é muito mais rico nesse elemento ($> 50\%$ em Fe_2O_3) com um empobrecimento relativo em Si e Al, guardando porém a

proporcionalidade $Si/Al = 1$, das caolinitas presentes. O plasma amarelo é mais pobre em Fe_2O_3 (3-18%) e mais rico proporcionalmente em Si e Al (> 30%) tanto no fácies concrecionado (Tab. 40) como no das couraças (Tab. 41). Note-se também a riqueza das acumulações em Ti (até 16%), localizada em plasmas e goethans dos dois fácies do conjunto glebular (Tabela 40-An. 69, 70, 81 e Tabela 41-An. 102, 106).

A evolução do fundo matricial do conjunto glebular é marcado também pela presença de gerações diferentes de caolinitas. O espectros infra-vermelhos (Fig. 59), as A.T.D., associadas às observações ao M.E.T. (Fotos 27 e 28) revelam a presença de caolinitas de tamanho e cristalinidade diferentes. Os testes aplicados SR ("slope ratio") nas A.T.D. e a resolução, ainda que fraca, de picos de absorção infra-vermelho (3670 e 938 cm^{-1}) mostram que as caolinitas do conjunto glebular são de origens diferentes; supondo a seguinte gênese:

- caolinitas derivadas de alteração dos minerais parentais da rocha subjacente
- caolinitas de preenchimento, precipitadas no sistema de vazios e
- caolinitas provenientes do próprio desmantelamento da couraça reliquial presente no conjunto glebular.

Os resultados químicos associados aos mineralógicos indicam que, no conjunto glebular, a cristalinidade das caolinitas está intimamente relacionada ao meio: quanto mais rico em Fe, mais as caolinitas apresentam substituições e desordens cristalinas. Cases (1982) correlacionou o número desses defeitos gerados pela presença de Fe em substituição estrutural, de Fe paramagnético adsorvido na superfície das caolinitas e/ou partículas de Fe interfoliares, como observadas também por Fripiat et al. (1980).

Didier (1983) mostrou que a presença de Fe nos micromeios de precipitação da caolinita se traduz pela incorporação desse elemento na rede cristalina; a cristalinidade então decresce quanto mais Al^{3+} é substituído pelo Fe. A presença de Fe adsorvido na superfície parece limitar o crescimento das partículas de caolinita.

No conjunto glebular, as caolinitas de maior tamanho e melhor cristalização, devem estar relacionadas a meios mais pobres em Fe (plasmas litoreliquiais, amarelos ou até mesmo de aportes externos ao material original) enquanto as caolinitas de transformação, desordenadas e menores, aparecem nos meios onde a acumulação dos oxi-hidróxidos de Fe (plasmas goethíticos e hematíticos) e de Al (gibbsítico) é muito importante, com possibilidade de todas as etapas de caolinitas intermediárias comparecerem misturadas (Fotos 27 e 28).

Análise		(%) SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CONJUNTO GLEBULAR	Plasmas (A) 66 67 (B) 69 70	42,39	37,98	13,98	0	0,39	0,07	0,14	0,55	3,19
		45,85	37,03	15,04	0,06	0,15	0,02	0	0,24	1,33
		19,53	18,99	53,27	0,08	0,51	0	0,69	0,25	6,03
		17,22	16,81	48,27	0,11	0,10	0,18	0,55	0,31	16,08
	Goethans 79 80 81 82	7,88	10,18	80,43	0,01	0,01	0,04	0,37	0,15	0,44
		2,58	7,76	87,14	0,03	0,29	0	0,35	0,09	0,82
		6,10	10,62	77,46	0,36	0	0,20	0,16	0,01	4,57
		5,31	10,27	82,88	0,31	0	0,17	0,04	0,12	0,72

Tabela 40 - Análises químicas de plasmas e goethans do Conjunto Glebular (Fácies concrecionado vermelho). (A): plasma amarelo (B): plasma ocre-avermelhado.

Análise		(%) SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CONJUNTO GLEBULAR	(A) 85 86 95 97 98	45,00	36,23	13,79	0,09	0,30	0	0,31	0,54	3,69
		41,80	35,04	17,97	0	0,51	0,09	0,41	0,39	3,53
		45,53	35,74	13,60	0	0,22	0,12	0,26	0,54	3,63
		45,83	37,11	3,19	0	0,10	0	0	0,70	3,19
		43,52	35,77	3,25	0	0,11	0,08	0	0,47	3,25
	(B) 84 87 88 89 90 100 105* 107	16,81	17,74	61,87	0	0,15	0,09	0,35	0,21	1,60
		9,68	11,16	75,59	0	0,30	0,07	0,65	0,07	1,30
		15,01	16,60	65,53	0	0,12	0,01	0,19	0,14	1,16
		18,76	18,28	57,84	0	0,03	0	0,58	0,26	3,37
		6,10	6,46	79,02	0	0	0,45	0,54	0,11	1,65
		11,39	12,73	74,06	0	0	0,15	0,05	0,15	0,53
		5,48	9,15	83,18	0,06	0,07	0,10	0,19	0,10	0,54
		18,68	18,54	58,21	0	0	0,11	0,28	0,33	2,97
	* Plasma de impregnação (Quartzo corroído)									
	(C) 102 106	10,01	11,16	60,86	0,15	0,41	0,28	1,00	0,38	14,40
		11,33	12,33	64,31	0	0,59	0,32	1,08	0,40	8,57
	Goethans 99 101	8,31	12,98	79,46	0,02	0,27	0,07	0,44	0,09	0,40
		10,38	13,53	73,59	0	0,01	0,06	0	0,25	1,42

Tabela 41. Análises químicas de plasmas e goethans do Conjunto Glebular. (Fácies couraças ocre-amarelados). (A)= plasma amarelo-pálido; (B)= plasma ocre-alaranjado; (C)= plasma avermelhado.

Figura 58 - Difratogramas de Raios X de plasmas interglebulares, predominantes no Conjunto Glebular. K = caolinita Gi = gibbsita Go = goethita He = hematita.

Figura 59 - Espectros de Absorção Infra-Vermelhos de caolinitas do Conjunto Glebular (a, b - Fácies concrecionado) e (c, d - Fácies couraça).

Fotos 27 e 28 - Caolinitas de tamanhos e cristalinidade diferentes, presentes no Conjunto Glebular. M.E.T. (X 40.000).

Esses resultados levam a pensar que nos meios lateríticos de acumulação de oxi-hidróxidos de Fe e/ou de Al, qualquer que seja a escala considerada, a concentração progressiva desses oxi-hidróxidos conduzem à substituição total da fase caolinítica. No entanto, observa-se que a cada etapa de acumulação aparece um tipo de caolinita em equilíbrio com as novas condições do meio, através de neoformações sucessivas.

Ainda, constata-se globalmente que, entre o conjunto das alteritas subjacente e o fundo matricial interglebular, do conjunto glebular subjacente, existe uma continuidade mineralógica e estrutural, que se deduz pela evolução progressiva das estruturas plásmicas e nodulação, além de paragêneses cristal químicas semelhantes nos dois conjuntos.

2. Glébulas

O conjunto glebular se caracteriza principalmente por uma concentração de glébulas ferruginosas, de tamanho e forma variados (arredondados e inferiores a 20 mm, na maior parte), atribuídas à duas linhas de filiação principais, interdependentes.

Uma linha relaciona-se à glébulas com estruturas lito e pedoreliquiais, evoluídas na forma de nódulos e micronódulos argilomorfos (Nahon, 1976) ou

plásmicos (Boulange & Bocquier, 1983), herdados de horizontes subjacentes. Uma outra grande linha diretamente relacionada à própria gênese e evolução do nível original e mais antigo da couraça. No geral, essas duas grandes linhas se interrelacionam no conjunto glebular, e evoluem por degradação e deferruginização para o conjunto móvel superior.

Glêbulas reliquiais: - entre essas glêbulas distinguem-se nódulos litoreliquiais ferruginosos, caracterizados por fragmentos irregulares de rocha envolvidos ou recortados por plasmas argilomorfos ou goethans birrefringentes, ocre-amarelos. Nesses fragmentos a textura e estrutura original da rocha ainda são reconhecidas e preservadas por um cimento ferruginoso ocre-avermelhado, que ressalta o alteroplasma mais claro, pseudomórfico, dos esqueletos de minerais primários (principalmente plagioclásios).

O plasma intraglebular desse nódulos é composto de caolinita, associada a presença marcante de oxi-hidróxidos de Fe (Hematita e goethita).

Essas glêbulas litoreliquiais são frequentes, tanto no fácies couraças amarelados como no fácies concrecionado vermelho, e suas composições químicas encontram-se nas tabelas 42 e 43; incluindo-se análise de alteroplasma pseudomórfico de plagioclásio (An. 73 e 11).

Pelos resultados, Tab. 42-(A), observa-se que os fragmentos litoreliquiais desses nódulos estão profundamente alterados, enriquecidos e endurecidos por uma grande concentração em Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 60\%$) e taxas de Si e Al bastante baixas ($< 15\%$), que conservam, porém, uma certa proporcionalidade 1:1, de plasmas caoliníticos. Essa relação é evidente nos alteroplasmas pseudomórficos do plagioclásio (Tabela 42-An. 73), mais ricos em Si e Al ($> 30\%$) e menos ferruginizados ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 30\%$).

Para o fácies couraças, as características das glêbulas litoreliquiais são muito semelhantes àquelas do fácies concrecionado porém, a concentração em Fe é maior, acima de 70% Tabela 43-(A), refletida também no alteroplasma de plagioclásio, cuja concentração é de 60% em Fe_2O_3 (Tabela 43- An.111).

- Um outro grande grupo de glêbulas reliquiais é atribuído à microglêbulas, arredondadas e filiadas à profundas transformações plásmicas de duas origens: a primeira, evoluída a partir do fundo matricial dos horizontes subjacentes (alteritas) que levam à organização e transformação dos microagregados argilomorfos à micronodulação por concentrações variáveis de Fe e endurecimento. As determinações químicas por microsonda (Tabela 42 - An. 62 a 65) demonstram que, nessas microglêbulas, os teores em Fe variam de 5 a 30%, acumulados na forma de uma matriz avermelhada de hematita e goethita.

- a segunda, trata-se de glébulas argilomorfas formadas ou liberadas a partir dos volumes de couraças, em vias de dismantelamento, e que vão nutrir o fácies concrecionado, acumulando-se nos sistemas de vazios do conjunto glebular. Os teores em Fe dessas microglébulas, (Tabela 43), são bastante elevados (20 até > 80%), na forma de um cimento amarelo (goethítico) com manchas avermelhadas de hematita.

Essas microglébulas endurecidas, que alimentam o fácies concrecionado, corresponderiam portanto, à micronódulos argilomorfos desenvolvidos no lugar (autóctones a partir das alteritas) e reliquiaes, alóctones, importados de episódios de couraças anteriores.

Glébulas nodulares: no conjunto glebular constata-se ainda a presença de nódulos ocre argilo-ferruginosos homogêneos e nódulos heterogêneos, complexos, contendo grãos de quartzo nas cavidades intraglebulares. Esses nódulos podem estar envolvidos por bandeamentos concêntricos e avermelhados (concreções). Goethans concordantes e discordantes à essa cortificação revelam a complexidade da origem desses nódulos.

Análise		(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CONJUNTO GLEBULAR	Micro-glébulas	62	52,77	40,97	5,38	0,01	0	0,07	0	0,20	0,60
		63	34,43	29,30	30,19	0,01	0,15	0,13	0,18	0,13	5,48
		64	37,66	30,93	24,57	0,10	0,01	0,10	0,25	0,36	5,62
		65	36,62	27,66	32,81	0,11	0,06	0,20	0,41	0,36	5,52
	Nódulos	(A)									
		71	12,40	14,54	69,58	0,15	0,12	0,26	0,39	0,10	2,07
		72	9,97	12,26	73,19	0	0,22	0,20	0,73	0,14	2,60
		73*	37,99	32,84	28,02	0,07	0,18	0,01	0,14	0,21	0,51
		*	plegioclásio alterado no interior do nódulo								
		(B)									
		74	3,95	9,51	84,36	0	0,38	0,10	0,88	0,18	0,40
		75	6,58	11,06	79,84	0	0,37	0,10	0,19	0,12	0,72
		76	8,80	11,86	76,14	0,02	0,14	0,16	0,52	0,19	1,54
		77	7,01	10,12	77,75	0	0,03	0,17	0,52	0,18	3,50
		78	6,40	11,44	80,80	0,17	0,29	0,05	0,01	0,02	0,33

Tabela 42 - Análises químicas de glébulas do Conjunto Glebular (fácies concrecionado vermelho). Microglébulas, Nódulos litoreliquiaes (A) e Nódulos ocre-homogêneos (B).

Análise		(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CONJUNTO GLEBULAR	Micro-glêbulas	96	39,14	33,40	21,85	0,09	0,11	0,08	0,08	0,52	4,39
		103	2,94	6,85	87,48	0,04	0,49	0	0,25	0,16	0,94
		104	9,01	11,17	76,95	0	0,56	0,12	0,55	0,14	0,46
	(A)										
	Nódulos	108	6,67	10,72	79,32	0,12	0,12	0,21	0,33	0,15	1,46
		109	3,93	10,90	82,85	0	0,15	0,10	0,62	0	0,56
		110	7,16	11,85	77,91	0,06	0,02	0,16	0,28	0,04	1,76
		111*	17,42	18,87	60,99	0	0,37	0,36	0,56	0,28	0,53
		* plagioclásio alterado no interior do nódulo									
	(B)										
		83	4,58	9,63	84,02	0	0,17	0,05	0,25	0	0,47
	(C)										
		91	21,31	21,84	52,99	0,05	0,43	0,06	0,30	0,31	2,33
		92	16,85	17,88	59,12	0,12	0,06	0,25	0,43	0,24	4,30
		93	16,50	17,79	58,53	0,12	0,22	0,28	0,75	0,28	4,64
		94	18,63	18,96	57,54	0	0,52	0,09	0,35	0,18	2,67

Tabela 43. Análises químicas de glêbulas do Conjunto Glebular (Fácies couraças ocre-amarelados). Microglêbulas. Nódulos litoreliquiais (A); Nódulos ocre-homogêneos (B) e Nódulos complexos (C).

A composição mineralógica das glêbulas ocre-homogêneas, por difração de Raios X (Fig. 60-VA 4-4), indica a presença de um argiloplasma caolínítico e goethita finamente cristalina, aluminosa, no fundo matricial intraglebular, enquanto as composições químicas evidenciam a alta concentração em Fe (>70%) desses nódulos ocres, aparentemente homogêneos, tanto no fácies concrecionado como no fácies couraças. (Tabelas 42-(B) e 43-(B)).

As glêbulas mais complexas apresentam caolinita, quartzo e goethita no fundo matricial intraglebular (Fig. 59-VA5-3). Essas glêbulas são frequentes no fácies couraças e as composições químicas, Tab. 43-(C), do seu plasma ocre-amarelo mostram valores proporcionais em Si e Al (16 a 20 %) e Fe₂O₃ (50-60%), compatíveis com a composição mineralógica caolínítica e goethítica.

Nas glêbulas heterogêneas, complexas, dois tipos de transformações foram evidenciadas:

- Dissolução do quartzo, incluso no fundo matricial nodular
- Evolução do fundo matricial nodular por transformações plásmicas de degradação

Figura 60 - Difratogramas de Raios X de glêbulas (nódulos) do Conjunto Glebular.

a) Dissolução do quartzo

No fundo matricial das glêbulas complexas destaca-se um esqueleto de numerosos grãos de quartzo, embalados dentro de cavidades nodulares. É um esqueleto de grãos pequenos ($< 100 \mu$), de formas irregulares, angulares e/ou arredondadas, localmente alterados, apresentando na sua superfície figuras de dissolução geométricamente variadas. Em geral, os grãos se apresentam "flutuantes", i.e., não ocupam o volume total das cavidades, no interior das quais parecem "flutuar" (Delvigne, 1965; Muller et al., 1980-1981 e Muller & Bocquier, 1986). Na foto 29 o vazio intraplasmático ocupado por esqueleto (grão de quartzo) mostra bem que há uma diminuição do volume do quartzo, por dissolução. Nessa mesma foto observa-se figuras de dissolução ("em degraus de escada"), que segundo Fritsch (1984), são figuras guiadas por direções cristaloquímicas preferenciais do quartzo. Um tal aspecto de dissolução é denominado por Echenbrenner (*in* Muller et al. 1980-1981 e Fritsch, 1984) como "figura de diminuição cristalina". Essas figuras podem desenvolver uma microporosidade

intracristalina susceptível de acelerar a dissolução e se tornar sede de acúmulo de plasmas inter e intra-nodulares ou de argilans de iluviação (Muller et al., 1980-1981). Muller & Bocquier (1986), constataram que os microporos fissurais do quartzo alterado em nódulos lateríticos, podem ser preenchidos por hematita, correspondendo a uma acumulação absoluta no conjunto nodular. Muller et al., op cit, por outro lado, demonstram que o preenchimento dos microvazios de quartzos alterados é feito por goethita aluminosa, proveniente da dissolução da caolinita do plasma nodular cujo Al liberado é aproveitado na formação do hidróxido de Fe misto (Goethita-Al).

Foto 29 - Aspecto da superfície de dissolução de Quartzo "flutuante" nos vazios de plasma intranodular. Observações ao M.E.V.

A presença tanto de impregnações goethíticas e hematíticas nos grãos de Quartzo alterados, prenunciam as transformações que ocorrem no fácies couraças, em favor de materiais móveis que vão nutrir o fácies concrecionado vermelho subsidente e o conjunto móvel superior.

Ainda, o fato dos difratogramas de Raios X (Fig. 59) revelarem um sensível deslocamento dos reflexos basais das goethitas, associado às análises químicas de goethans com até 87% de Fe_2O_3 e excesso de Al (7 a 13 %)- (Tabelas 40 e 41) tornam-se resultados evidentes da presença de goethitas aluminosas, no conjunto glebular.

Nas couraças lateríticas, a taxa de Al das goethitas aumenta grosseiramente para o alto dos perfís (Nahon, 1976; Nahon et al., 1980; Muller et al, 1980-1981; Didier, 1983 e Cantinolle et al., 1984), enquanto para Fitzpatrick &

Schwertmann (1982) as goethitas mais substituídas se encontram nos solos mais ácidos e mais lixiviados. Ambas as situações parecem corresponder à evolução de goethitas-Al no fácies couraças, em vias de degradação para o alto do perfil.

b) Transformação glebular

Nas lâminas delgadas orientadas, as observações e as microanálises colocaram em evidência transformações que se intensificam, com certa polaridade, nos bordos das glébulas, em favor de um plasma contínuo, que depois se fragmenta em estruturas de microagregados ou micropeds vermelhos. Quando esta transição é clara (Foto 30) pode-se inclusive ver a continuidade de elementos liberados do fundo matricial intraglebular, como grãos do esqueleto (quartzo, opacos, etc), que vão nutrir o fundo matricial interglebular. Deste modo, esse fundo matricial, os micropeds vermelhos assim como a grande porosidade intersticial correlata, seriam estruturas desenvolvidas "in situ" por transformações e pedoturbações. Os volumes ocupados pelos microagregados vermelhos aumentam na sequência vertical, marcando a transição progressiva para o conjunto de materiais pedológicos móveis superiores.

Foto 30 - Transformação do fundo matricial intranodular ocre-amarelo para o fundo matricial interglebular móvel, vermelho, pedoturbado (Luz Natural).

As microanálises químicas de um "transect" que passa pelo centro e bordo de uma glóbula complexa, atingindo o fundo matricial interglebular e micropeds vermelhos mostram os seguintes resultados: (Tabela 44):

- Diminuição progressiva em Fe, a partir do plasma intraglebular ferruginoso (A) - >70% em Fe_2O_3 , passando para plasma alaranjado (B) - > 50% e ocre-amarelado (C) - > 40%. O material vermelho interglebular móvel vermelho (D) apresentou variações de 10-40% em Fe_2O_3 e micropeds vermelhos (E) - com cerca de 30%.

Análise	(%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
F.M. glébular/F.M. interglebular Transect de transformação plásmica	(E)									
	112	22,40	43,00	29,44	0,22	0,16	0,04	0,13	0,09	4,30
	113	19,60	40,49	33,57	0,04	0,01	0,06	0,19	0,11	5,64
	114	21,52	40,96	30,98	0,27	0,08	0,10	0,42	0,13	5,19
	(D)									
	115	28,30	26,79	40,63	0,04	0,03	0	0	0,38	3,83
	116	49,91	39,33	10,30	0	0,06	0	0,01	0	0,40
	117	31,19	30,97	33,45	0,10	0,05	0,06	0,17	0,22	3,79
	118	28,98	27,07	39,46	0,09	0,12	0,11	0,17	0,43	3,32
	(C)									
	119	26,75	26,87	40,98	0,07	0,44	0	0,70	0,33	3,67
	120	21,29	22,34	53,41	0	0,06	0	0,40	0,20	1,71
	121	27,60	26,16	40,74	0,09	0,41	0,08	0,40	0,33	3,83
	(B)									
	122	19,92	21,34	55,04	0	0,11	0,09	0,47	0,26	2,34
	123	21,16	22,47	52,51	0,14	0,05	0,04	0,13	0,28	2,72
	124	20,85	22,07	53,65	0	0	0,11	0	0,28	2,58
	(A)									
	125	8,87	10,93	77,38	0	0,42	0,11	0,42	0,09	1,25
	126	11,12	11,12	73,20	0,09	0,18	0,05	0,42	0,18	0,95
	127	7,27	9,08	81,38	0,08	0,27	0,20	0,23	0,21	0,64

Tabela 44 - Microanálises químicas do "transect" de transformação plásmica intraglebular para interglebular móvel (A) = plasma bruno-alaranjado birrefringente; (B) = plasma alaranjado; (C) = plasma ocre-amarelado; (D) = plasma vermelho; (E) = micropeds vermelhos.

- Aumento relativo do Al, sempre progressivo, em direção aos microagregados vermelhos (E) - > 40%, enquanto a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 1$, indicam a presença de caolinitas nos plasmas (B, C e D).

Os resultados demonstram que as transformações químicas e estruturais do fundo matricial glebular é consequência direta de uma subtração em Fe (deferruginização) e degradação dos volumes matriciais do fácies couraças, em favor dos materiais pedológicos móveis superiores.

Conclui-se que a complexidade das organizações estruturais do conjunto glebular pode ser explicada por duas transformações globais distintas e paralelas:

- de um lado, uma estruturação importante do fundo matricial desde o conjunto das alteritas subjacentes, expressa por profundas diferenciações plásmicas, redistribuição de acúmulos do Fe que conduzem à evolução de microglébulas presentes no fácies concrecionado;

- de outro lado, degradação de pedorelíquias glebulares endurecidas que se desestabilizam por deferruginização de seus fundos matriciais, no fácies couraças.

As duas transformações não são, de forma alguma, independentes uma da outra, uma vez que existe uma alimentação do fundo matricial interglebular dos dois materiais.

Os processos geoquímicos dessas transformações estruturais estão certamente relacionados a deslocamentos do Fe, à curta distância, na escala do perfil e a grande distância, na paisagem (presença de couraças são indicativas). O conjunto glebular, desse modo, corresponderia a um nível de degradação e deferruginização dominante de uma antiga acumulação nodular ferruginosa (nível fóssil da couraça reliquial, testemunha o fato) passando para um conjunto móvel superior, cujo volume principal é ocupado por um material microagregado, marcando a progressiva transição para os típicos latossolos superficiais.

V. CONJUNTO MÓVEL SUPERIOR

As características gerais do conjunto móvel superior são facilmente reconhecidas e comparáveis àquelas dos solos latossólicos descritos por Moniz (1967), Carvalho (1970), Carvalho et al. (1983) e no mais recente mapeamento pedológico da quadrícula da Região de Ribeirão Preto, realizado por Oliveira & Prado (1987).

Distingue-se assim, em cerca de 3 a 5 metros de espessura, um conjunto móvel, avermelhado, finamente estruturado e recoberto nos 10-15 cm iniciais, por um horizonte mais escuro, fracamente orgânico. Esse conjunto móvel superior se opõe, macroscopicamente, ao conjunto glebular inferior, pela dominância da Terra Fina vermelha (> 50% da fração argila), embora reconheça-se ainda, a olho nu, glébulas e "ilhotas" amarelas, dispersas. Essas glébulas estão concentradas no limite inferior do horizonte, rareando e desaparecendo para o alto do conjunto. (Fig. 40, página 116).

À escala microscópica, a mudança estrutural é revelada por organizações pedológicas e um fundo matricial essencialmente latossólico, distinguindo-se:

- esqueleto formado por grãos de opacos e quartzo apresentando fissuras e figuras de corrosão preenchidas por plasma ferruginoso, escuro-isotípe.

- relíquios glebulares (nódulos litoreliquiais e ferruginosos), raros fragmentos alterados da rocha-mãe e de vidro vermelho ferruginizado. Esses materiais parentais testemunham a continuidade das transformações supérgenas no perfil.

- predomínio geral de um plasma argilasépico, vermelho escuro, apresentando uma microestruturação de volumes vermelhos, escuros, isotípicos e esféricos: trata-se de microagregados ou micropeds plásmicos vermelhos, de diâmetro inferior a 100 μ , constituídos essencialmente de caolinita, gibbsita e hematita, quartzo e opacos (ilmenita e magnetita), finamente divididos.

- um sistema latossólico de vazios, tanto mais desenvolvido quanto mais próximo à superfície, consequência direta da microestruturação plásmica, em micropeds esféricos, facilmente penetrável por raízes e fauna do solo; com evidências de bioturbação.

As análises químicas (Tabela 45) mostram que o plasma argilasépico vermelho escuro e seus filiados correspondem a um importante acúmulo em Al (25 a 41%) e em Fe (30-40%). Uma acumulação relativa em Al concomitante à microagregação é fato observado em produtos finais de material latossólico (horizonte óxico) sobre rochas básicas de Ribeirão Preto (Carvalho et al., 1983). Esse acúmulo em Al justifica a gibbsita neoformada, ao lado da caolinita mal cristalizada. (Figuras 61, 62 e Foto 31), hematita, quartzo e opacos, estes finamente pulverizados e dispersos aleatoriamente no plasma vermelho latossólico.

Análise		(%) SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	
Plasma 20		14,60	28,50	34,20	0,15	0,10	0,10	0,10	0,30	7,70	
Vermelho 21		15,50	25,60	35,70	0,08	0,05	0,10	0,05	0,30	0,10	
CONJUNTO MÓVEL SUPERIOR	Microagregados	140	14,57	38,04	40,40	0,31	0,13	0	0,13	0,07	6,03
		141	17,36	39,99	36,92	0,12	0	0,14	0,02	0,11	5,30
		142	18,06	40,78	35,87	0	0,43	0,17	0,57	0,15	3,80
		145	18,58	41,87	33,45	0,19	0,11	0	0,40	0,08	5,32
		143*	50,85	38,95	4,85	0	0,35	0,10	0,17	0,15	4,58
		144*	21,95	38,83	33,62	0,02	0	0,12	0	0,17	5,14
		*	centro e bordo microagregado								
	Nódulos	(A)									
		134	8,97	9,08	79,52	0,28	0,09	0,04	0	0,09	1,75
		135	1,49	3,75	93,57	0,19	0,02	0,06	0,02	0	0
		(B)									
		146	2,13	6,95	88,57	0	0,13	0,03	0,52	0,06	0,79
		147	6,97	10,75	79,96	0,09	0,10	0,17	0,43	0,07	0,99
		148	2,17	7,59	86,59	0,17	0,23	0,15	0,92	0,15	1,60
		149	4,84	4,84	84,49	0,11	0,20	0,09	0,17	0	2,64
		150	5,69	9,19	81,29	0,17	0,29	0,18	0,54	0	2,57

Tabela 45 - Análises químicas de plasmas matriciais, microagregados e nódulos reliquiaes do Conjunto Móvel Superior (A) - Nódulos ferruginosos (B) Nódulos ocre-alaranjado.

Esses elementos mineralógicos, dificilmente visíveis sob microscopia óptica, são identificados nos difratogramas de Raios X (Fig. 61), enquanto os espectros infra-vermelhos (Fig. 62) mostram a má cristalinidade das caolinitas pela ausência da resolução das quatro bandas entre $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ e a 938 cm^{-1} , características de caolinitas bem cristalizadas. O comportamento sob absorção infra-vermelho das caolinitas do material latossólico superficial, indicam que elas devem apresentar importantes substituições isomórficas, pelo Fe, em sua estrutura cristalina; substituições essas que teriam relações genéticas com a própria degradação dos horizontes subjacentes.

Foto 31 - Aspecto de caolinitas mal cristalizadas presentes no material latossólico do Conjunto Móvel Superior. M.E.T. (X 40.000).

A Tabela 45 reúne ainda análises químicas de glébulas dispersas, correspondendo a nódulos escuros, isótipos, hematíticos (A) e ocre-alaranjados, goethíticos (B) - contendo mais de 79% em Fe_2O_3 , com características idênticas aos do conjunto glebular subjacente, demonstrando suas filiações.

Assim, o Conjunto Móvel superior que se opõe, ao Conjunto Glebular, no perfil, pela dominância da terra fina, microscopicamente os dois conjuntos estão em continuidade estrutural e mineralógica tanto pelo fundo matricial internodular como pelos fragmentos e glébulas residuais que desaparecem progressivamente para a superfície.

Figura 61 - Difrátogramas de Raios X de materiais latossólicos do Conjunto Móvel Superior.

Figura 62 - Espectros de Absorção Infra-Vermelho de caolinitas do Conjunto Móvel Superior (Latosolo Roxo).

VI - SÍNTESE E ENSAIO DE RECONSTITUIÇÃO DA HISTÓRIA EVOLUTIVA DAS ALTERAÇÕES E ACUMULAÇÕES SUPERFICIAIS

1. Síntese

No Quadro IV reúnem-se todas as principais transformações mineralógicas e estruturais, da evolução supérgena e pedogênese, que permitiram reconhecer a evolução de um perfil laterítico completo: conjunto das alteritas (iso e aloteritas), glebular e móvel superior, evoluídos sobre rochas básicas de Ribeirão Preto.

Na evolução estrutural dos fundos matriciais observa-se:

- transformação estrutural contínua do esqueleto e do plasma por dissolução, acompanhada de acumulações e separações plásmicas por ferritização, nas isoalteritas
- transformação estrutural por pedoturbação e microagregação nas aloteritas
- reorganização do pedoplasma, localmente em orientações de preenchimento de vazios (cutans e argilans), nos fácies alteritas
- reestruturação plásmica por glebulação, no conjunto glebular
- desestabilização estrutural do nível glebular e evolução progressiva ferralítica de elevada porosidade, nos horizontes móveis superiores.

Na evolução mineralógica e geoquímica as transformações indicam a existência de minerais secundários, relativamente estáveis, e minerais secundários transitórios:

- a haloisita é um mineral neoformado que se acumula nas isoalteritas. Desde que este fácies se transforma, a haloisita desaparece. Esse mineral parece representar um estágio instável no fácies.
- as caolinitas constituem produtos de acumulação relativa dos alteroplasmas de minerais primários; correspondem também a produtos de acumulação absoluta por reorganização pedoplasma. Estas caolinitas estão sempre associadas a um teor em Fe não negligenciável, este elemento existe na forma de Fe adsorvido na superfície ou em substituição na rede cristalina das plaquetas. As caolinitas - Fe são detectadas com freqüência nos conjuntos de acumulações superiores.
- a gibbsita corresponde a uma importante acumulação relativa em Al, por precipitação nos vazios de dissolução primária ou no sistema poral desenvolvido por microagregação pedoplasma, transformando-se em microcristaloplasmas por dessilificação e deferruginização dos microagregados argilomorfos.

Quadro IV - Principais características microscópicas e mineralógicas dos F.M. dos domínios de alteração e pedogênese observadas nos afloramentos

	FUNDO MATRICIAL			Estruturas Pedológicas Principais	Cristalites visíveis no PLASMA	EVOLUÇÃO MINERALÓGICA	
	PLASMA	ESQUELETO	VAZIOS				
Conjunto MOVEL	Plasma argilo-ferruginoso vermelho escuro	-nódulos hematíticos -nódulos reliquiais -opacos -quartzo corroído -vidro alterado	-porosidade elevada	-reliquias glebulares -micropeds ferralíticos -microagregados	-Quartzo -Opacos		F.M. de organização ferralítica
Conjunto GLEBULAR	-argilo ferruginoso (bruno, vermelho, alaranjado)			-organizações intranodulares -organizações internodulares -micropeds ferruginosos -nódulos complexos -nódulos homogêneos -glébulas reliquiais -ferriargilans (goethans) -organizações plásmicas de substituição	-Quartzo -Gibbsita -Goethita (goethans) -Caolinitas -Opacos		(Deferruginização) Degradação
	-argilomorfo claro (laranja-amarelo pálido) -transformações plásmicas complexas	-Qz. corroído -Opacos	vazios estruturais inter e intra-glebulares -dissolução do Quartzo				F.M. transformação plásmica
ALOTERITAS	plasma amarelo plasma vermelho-amarelado argilo-ferruginoso Amorfos	-opacos -litoreliquias -min. primários e reliquiais	-reorganização plásmica	-neo-cutans Fe-Mn -halos glebulares -pedoturbação -microagregação -litoreliquias	-Quartzo -Hematita -Goethita -Gibbsita -Caolinita -Opacos		(glebulação ferruginosa)
ISOALTERITAS	-microcristique de acumulação -caolinitico -haloisitico -gibbsitico -goethitico		-Fissuração -Dissolução	-pedoplasmação e microagregação	-Caolinita -Gibbsita		F.M. de estruturação plásmica
	ferrilização amorfos goethita	minerais parentais e reliquiais: Plagioclásios Piroxênios Vidro Opacos		-neocutans Fe-Mn predominantes -reliquias de plasmas de alteração e acumulação -litoreliquias	-Goethita -Opacos (Ilmenita, magnetita, Ti-magnetita)		F.M. de transformação da alterita com pedoturbação
	cristique de alteração -caolinitico -goethitico				-Caolinita -Goethita -Opacos		F.M. de transformação e de acumulação isoalteritas
AMORFOS-GÉIS							MP= minerais parentais MR= minerais reliquiais F.M.= fundo matricial

- a goethita evolui desde as fases iniciais de alteração. Ela aparece como produtos de acumulação de alterosplasmas primários e nas fases de dissolução de plasmas caoliniticos ferruginosos por deferruginização e perda em Si. O Al liberado dessa dissolução poderá participar na evolução de goethitas aluminosas.

- os opacos constituem os minerais mais estáveis durante a evolução supergena, embora grande parte do Fe, Ti e Mn de produtos neoformados e de preenchimento de vazios devem provir da dissolução desses opacos e outras fases primárias da rocha.

Assim, define-se a evolução global do perfil laterítico pelas transformações estrutural, química e mineralógica dos fundos matriciais de cada fácies que se traduz por:

- microdivisão das partículas e desenvolvimento de separações plásmicas
- micronodulação, acompanhada de dissoluções e acumulações secundárias relativas e absolutas de Fe e Al
- glebulação e endurecimento no fácies concrecionado
- degradação das estruturas glebulares de acumulação, deferruginização das couraças e
- evolução de fácies móveis superiores, geradas pela grande porosidade das acumulações de plasmas e micropeds ferralíticos.

2. História Evolutiva. Ensaio de Reconstituição.

O conjunto de resultados obtidos, suas interpretações e conclusões levam à tentativa de um pequeno ensaio de reconstituição da história evolutiva dos materiais de alteração e acumulações superficiais, na paisagem.

Nos últimos vinte anos um grande número de trabalhos sobre solos de regiões tropicais da África, Ásia e América do Sul vêm apontando e discutindo a ocorrência frequente de horizontes de acumulações grosseiras e das chamadas "stone-lines" ou "linhas de pedra", no seio de materiais evoluídos sobre qualquer material parental (ou rocha-mãe).

Trata-se de horizontes aparentemente descontínuos, cujo caráter essencial é a concentração de elementos grosseiros de diversas naturezas como fragmentos de variados tamanho de rochas parcial ou totalmente alteradas, de elementos de natureza laterítica como concreções, nódulos, etc, incluindo-se fragmentos reliquiais de cangas e couraças hereditárias de pedogêneses anteriores. Essas acumulações grosseiras já foram estudadas por inúmeros autores como Vogt (1966); Ab'Saber (1969a, b e c); Penteado (1969); Riquier (1969); Segalen (1967, 1969). Mais recentemente Carvalho et al. (1983); Chauvel et al. (1983), Fritsch

(1984); Latham (1986) e Lucas et al. (1987-inédito), expõem novas observações sobre o assunto.

Os processos que envolvem a gênese desses horizontes de acumulação ou conjunto glebular (Fritsch, 1984) têm sido focalizado sobre três aspectos principais: - processos mecânicos de transporte, remanejamentos e arrastes curtos de materiais superficiais provindos até de fontes próximas e considerados de natureza alóctone; processos de atividades biológicas responsáveis pela remoção da terra fina restando no lugar os grosseiros indiferentemente de origem alóctone ou autóctone e, concentrações residuais, autóctones, dos elementos grosseiros por mecanismos físicos e geoquímicos.

Entretanto, esses processos têm-se mostrado insuficientes ou inadequados para explicar a gênese da maior parte das ocorrências desses horizontes de acumulações superficiais, os conjuntos de acumulações glebulares e as "stone-lines" à eles inerentes. Estudos de detalhe, vêm demonstrando a existência de filiações estruturais, mineralógicas e geoquímicas entre os conjuntos de horizontes móveis superiores e os glebulares, inferiores, a partir de processos de degradação sucessivos (Nahon, 1976; Muller et al., 1980-1981; Chauvel et al., 1983a; Fritsch, 1984; Latham, 1986, Muller & Bocquier, 1986 e o recente trabalho de Lucas et al., 1987- inédito). Assim é que, atualmente, os autores têm observado a estreita relação entre o material parental e a gênese do material de recobrimento superficial, incluindo-se as "stone-lines". A esse respeito, Fritsch, Latham, Lucas et al., (op. cit.), admitem que, na zona laterítica, as "stone lines" são formadas por um processo de concentração de elementos residuais durante evolução da paisagem e rebaixamento do manto pedológico em relação ao material parental, seguindo-se a proposição do modelo de Collinet (1969) in Lucas et al (1987-inédito).

No manto pedológico, evoluído sobre rochas básicas da Região de Ribeirão Preto, são assinalados horizontes concrecionados (Carvalho, 1970; Gonçalves, 1978; Oliveira & Prado, 1987) e presença de verdadeiras "stone-lines" (Carvalho et al, 1983) aparentemente separando solos de mesma natureza (Latossolo Roxo, Terra Roxa Estruturada). No presente trabalho, os conjuntos de materiais de alteração parental (alteritas) e de acumulações (glebular e latossólico) estudados, permitem um ensaio da história evolutiva de suas inserções no manto de recobrimento superficial.

Trata-se, com efeito, de uma evolução laterítica onde as transformações mineralógicas e estruturais são ordenadas verticalmente no perfil, em sentidos inversos, mas geneticamente interligadas:

- na base, um front de alteração e pedoplasmação intenso corresponde à uma perda da estrutura original da rocha e evoluções microestruturais que levam à gênese progressiva de uma microagregação e glebulação cada vez mais intensa, na passagem aloterita - horizontes de acumulação,

- no topo, as relações se invertem, um front de dissolução e degradação de estruturas herdadas de pedogêneses anteriores (couraças e nódulos reliquiaes) se instala em proveito de uma acumulação móvel de microagregados argilomorfos, de elevada porosidade.

Desse modo o perfil se aprofunda na base e se degrada no topo (verticalmente), enquanto a continuidade da concentração do horizonte glebular ou da "stone-line" diminui sua espessura progressivamente, na lateral do perfil. As glêbulas apresentam as mesmas filiações microestruturais.

A gênese pode ser então considerada, também, como consequência da evolução da própria paisagem onde o manto pedológico se aprofunda acompanhado de um movimento de recuo da vertente. Neste caso a transição entre a evolução do horizonte de acumulações lateríticas grosseiras (glêbulas e couraças) e do domínio de microagregados argilomorfos, porosos, corresponde ao front de dissolução dos nódulos e cuja progressão é paralela e está diretamente relacionada à progressão dos elementos da paisagem. (Fig. 63; adaptada de Lucas et al., 1987 - inédito).

Ainda, o domínio dos níveis de formação e endurecimento das glêbulas por concentração do Fe, tende a desaparecer progressivamente também, estando deslocado ao "front" de dissolução glebular. Neste caso, permanecerá no perfil glêbulas de maior resistência à degradação, persistindo como relíquias no horizonte de acumulações ou na forma de "stone lines".

Essas relíquias continuam lenta e tardiamente degradadas por redução do tamanho dos elementos até seu desaparecimento na vertente em evolução.

As figuras 64 A e B, também adaptadas de Lucas et al (op. cit) esquematizam o pequeno ensaio dos mecanismos de gênese e da evolução dos horizontes de acumulações em relação ao modelado dominante da paisagem.

A hipótese proposta demonstra que na região submetida à uma antiga evolução laterítica, onde o intemperismo químico é intenso e onde o solo se desenvolve há muito tempo, as acumulações de elementos grosseiros e/de "stone-lines" devem ser interpretadas levando-se em consideração a evolução estrutural, mineralógica e geoquímica da paisagem.

No caso, ao manto pedológico descendente em relação ao material parental, corresponde um equilíbrio dinâmico com a concentração de materiais lateríticos e grosseiros. Segundo Lucas et al. (1987 - inédito), variações nos fatores deste

Figura 63 - Esquema sintético da transição vertical e lateral na evolução do perfil laterítico completo. (Adaptado de Lucas et al., 1987 - inédito).

Figura 64 A e B - Sequências esquemáticas da gênese e evolução dos conjuntos de alteração e acumulações superficiais, em relação à paisagem. (Adaptado de Lucas et al., 1987 - inédito).

equilíbrio dinâmico devidos, por exemplo, à variações climáticas no tempo ou à uma evolução da paisagem, acabem por levar a formação de horizontes de acumulações e "stone-lines" muito complexos, porém autóctones, nos perfis lateríticos.

BIBLIOGRAFIA

- AB'SABER, A.N. 1954. A geomorfologia do Estado de São Paulo in "Aspectos Geográficos da Terra Bandeirante". Simpósio Cons. Nac. Geogr. :1-97. Rio de Janeiro.
- AB'SABER, A.N. 1969a. Ocorrências de "linhas de pedra" na região de São Paulo. Geomorfologia, 10:9-10. Inst. Geogr. USP. São Paulo.
- AB'SABER, A.N. 1969b. Contribuição ao estudo das "linhas de pedra" do Sul do Brasil. Geomorfologia, 10:11-12. Inst. Geogr. USP. São Paulo.
- AB'SABER, A.N. 1969c. Formações quaternárias em áreas de reverso de cuevas em São Paulo. Geomorfologia, 16:1-11. Inst. Geogr. USP. São Paulo.
- ALMEIDA, F.F.M. & BARBOSA, O. 1953. Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro, Estado de São Paulo. D.N.P.M. - D.G.M. Bol. 143:96 p.
- ALMEIDA, F.F.M. DE, 1956. O Planalto Basáltico da Bacia do Paraná. Bol. Paul. Geol. 24:3-34.
- ALMEIDA, F.F.M. DE, 1967. Origem e Evolução da Plataforma Brasileira. Dep. Nac. Prod. Min., Div. Geol. Min., Bol. 241:36p.
- ALMEIDA, F.F.M. DE, 1986. Distribuição Regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. Rev. Bras. Geoc. 16(4): 325-349.
- ALMEIDA, F.F.M. DE; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.S. & FUCK, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. Earth Sc. Rev. 17:1-29.
- AMARAL, G.; CORDANI, V.G.; KAWASHITA, K. & REINOLDS, J.H., 1966. Potassium Argon dates of basaltic rocks from, Southern Brazil. Geoch. Cosm. Acta 30(2):159-189.
- AMBROSI, J.P. 1984. Petrologie et geochemie d'une séquence de profils latéritiques cuirassés ferrugineux de la region de DIOUGA, Burkina-Fasso. Thèse 3 ème Cycle. Univ. Poitiers, França: 220p.
- ANDRADE, S.M. & SOARES, P.C. 1971. Geologia do Centro Leste do Estado de São Paulo. Petrobrás DESUL (Rel. 407).
- ANDREWS, A.J. 1977. Low temperature fluid alteration of oceanic layer 2 basalts, DSDP Leg 37. Can. J. Earth Sci., 14:991-926.
- ANDREWS, A.J. 1980. Saponite and celadonite in layer 2 basalts, DSDP, Leg 37. Contr. Min. Petr., 73:323-340.
- ASKENASY, P.E.; DIXON, J.B. & McKEE, T.R. 1973. Spheroidal halloysite in a Guatemalan Soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37(5):799-803.

- BAIN, D.C.; RICHIE, P.F.S.; CLARK, D.R. & DUTHIE, D.M.L. 1980. Geochemistry and mineralogy of weathered basalt from Morvern, Scotland. *Min. Magazine*, 43:865-872.
- BANKS, H. 1972. Iron-rich saponite: Additional data on samples dredged from the Mid-Atlantic Ridge, 22°N. *Smithsonian Contr. Earth. Sci.*, n° 9:39-42.
- BASS, M.N. 1975. Secondary minerals in oceanic basalts. *Carnegie Inst. Washington Year Book*. 74:234-240.
- BASS, M.N. 1976. Secondary minerals in oceanic basalt, with special reference to Leg 34, Deep Sea Drilling Project. In Yeats, R.S., Hart, S.R., et al. *Init. Repts. DSDP. 34: Washington (US Govt. Printing Office): 393-432.*
- BATES, F. 1962. Halloysite and gibbsite formations in Hawaii. *Clays and Clay Minerals* 9:315-328.
- BEAUFORT, D.; DUDOIGNON, P.; PROUST, D.; PARNEIX, J.C. & MEUNIER, A. 1983. Microdrilling on thin section: a useful method for the identification of clay minerals. *Clay Min.* 18:219-222.
- BELLIENI, G.; BROTZU, P.; COMIM-CHIARAMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A.J.; PACCA, I.G.; PICCIRILLO, E.M. & STOLFA, D. 1983. Petrological and Paleomagnetic Data on the Plateau Basalt to Rhyolite Sequences of the Southern Paraná Basin (Brazil). *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 55(4):355-383.
- BELLIENI, G.; BROTZU, P.; COMIM-CHIARAMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A.J.; PACCA, I.G.; PICCIRILLO, E.M. & STOLFA, D. 1984a. Flood Basalt to Ryolite suites in the Southern Paraná Plateau (Brazil): Paleomagnetism, Petrogenesis and Geodynamic Implications. *J. Petrology*, Vol. 25, Part 3:579-618.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; PICCIRILO, E.M. & STOLFA, D. 1984b. Low pressure Evolution of Basalt Sills from Bore-Holes in the Paraná Basin, Brazil. *T.M.P.M. Tschermaks Min. Petr.Mitt.* 33:25-47.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; PICCIRILO, E.M.; NARDY, A.J.R. & ROISENBERG, A. 1984c. High and low TiO_2 flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *N. Jb. Miner. Abh.* 150: 273-306.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A. & STOLFA, D. 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): Geological, Mineralogical and Petrochemical Relationships. *J. Petrology*, Vol. 27, Part 4: 915-944.
- BENEMA, J.; LEMOS, R.C. & VETTORI, L. 1959. Latosols in Brazil. 3 ème conférence interafricaine de sols. CCTA, vol. 1:273-281 Dalaba.

- BESSE, D.; DESPRAIRIES, A.; JEHANNO, C. & KOLLA, V. 1981. Les parageneses de smectites et de zeolites dans une serie pyroclastique d'age eocene moyen de l'Océan Indien. (DSDP, Leg 26, Site 253) Bull. Minéral. 104:56-63.
- BEUTELSPACHER, H. & VAN DER MAREL, H.W. 1968. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures: a picture atlas. Amsterdam, Elsevier, 333 p.
- BEYALA, K. 1987. Alteration supergène des roches grenatifères de la region de Yaoundé (Cameroun): Petrologie-Mineralogie. Thèse 3 ème Cycle. Univ. Poitiers, França: 170 p.
- BISDOM, E.B.A. 1981. Submicroscopy of soils and weathered rocks. First Working group in submicroscopy of indisturbed soils materials (IWGSUM) 1980, Wageningen, The Netherlands. E.B.A. Bisdom, Ed., Publ. PUDOC: 320p.
- BISDOM, E.B.A. 1985. Micro-Analyses sur lames minces des sols a l'aide de trois types d'appareils. Reunion Intern. de Micromorphologie des Sols (Resumés), Thème 1, Problemes Techniques et Methodologiques de la Microscopie des Sols. Paris, França, 4p.
- BLACKBURN, M.; CAILLIER, M.; BOURBEAU, G.A. & RICHARD, G. 1985. Utilisation du chlorure de sodium dans l'impregnation des sols argileux lourds. Reunion Intern. de Micromorphologie des Sols (Resumés). Theme 1: Problemes Techniques et Methodologiques de la Microscopie des Sols. Paris, França: 14p.
- BOCQUIER, G. 1979. Importance des microsystemes dans les évolutions supergenes. Introduction. Bull. Ass. Franc. pour l'etude du Sol. Nr 2 et 3, Comm. Sem. AFES- Versailles, L'alt. des Roches Crist. en Mil. Superf: 191-195.
- BOCQUIER, G. & NALOVIC, L.J. 1972. Utilisation de la microscopie élètronique en pedologie. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. Vol. X (4): 411-134p.
- BOCQUIER, G.; BOULANGE, B.; ILDEFONSE, P.; NAHON, D. & MULLER, D. 1983. Transfers, accumulations modes, mineralogic transformations and complexity of historical development in lateritic profiles. Proceed. II Intern. Sem. on Lateritisation Processes, S. Paulo, Brasil. A.J. Melfi & A. Carvalho (Edit.): 331-343.
- BOCQUIER, G.; MULLER, D. & BOULANGE, B. 1984. Les laterites: Connaissances et perspectives actuelles sur les mecanismes de leur differenciation. A.F.E.S. "Livre Jubilaire du Cinquateneire": 123-128.
- BOHLKE, J.K.; HONOREZ, J. & HONOREZ-GUERSTEIN, B.M. 1980. Alteration of basalts from site 396 B, DSDP. Petrographic and Mineralogic Studies. Contrib. Min. Petr. 73:341-364.

- BONNIN, D.; MULLER, S. & CALAS, G. 1982. Le fer dans les kaolins, Etude par spectrométries RPE, Mössbauer. EXAFS. Bull. Minéral. 105 (5): 467-475.
- BOULANGE, B. 1984. Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé. Trav. et Docum. ORSTOM, 175:363p.
- BOULANGE, B. & BOCQUIER, G. 1983. Le rôle du fer dans la formation des pisolites alumineux au sein des cuirasses bauxitiques latéritiques. Sci. Géol. Mém. 72, V2:29-36.
- BRAMAQ, D.L. & SIMONSON, R.W. 1956. Terra roxa and Rubrozen soils of Brazil. Soil description 1 and 2. Rome. FAO (mimeographado).
- BREWER, R. 1964. Fabric and mineral analysis of soils. J. Willey & Sons, New York/London/Sidney.: 470p.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Soc., 5:495p.
- BROWN, G. 1961. The X-Ray identification and crystal structure of clay minerals. Min.Soc. (Clay Miner. Group). London. 544 p.
- BULLOCK, K.P. & FEDOROFF, N. 1985. Hand Book for soil thin section description. Waine Research Pub. England. 152p.
- CANTINOLLE, P. 1984. Altération hydrothermale et minéralisation liées à un filon plombozincifère de basse température: le gîte de la Telhaie (Morbihan). Thèse 3 ème Cycle. Univ. Poitiers, França: 225 p.
- CANTINOLLE, P.; DIDIER, P.; MEUNIER, J.D.; PARRON, C.; GUENDON, J.L.; BOCQUIER, G. & NAHON, D. 1984. Kaolinites ferrifères et oxihydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonnettes (SE-France). Clay Minerals 19:125-135.
- CARVALHO, A. 1970. Study of Terra Roxa Estruturada and Latossolo Roxo on a topographic sequence in São Paulo State, Brazil - Master's Thesis in Science, University of Newcastle upon Tyne (England): 93 p.
- CARVALHO, A.; CHAUVEL, A. & GONÇALVES, N.M.M. 1983. Altération of basalt and formation of kaolinitic and gibsitic material in the region of Ribeirão Preto (SP), Brazil. Proceed. II Intern. Sem. on Lateritisation Processes, S. Paulo, Brasil. A.J. Melfi & A. Carvalho (Edit.): 477-489.
- CASES, J.M.; LIETARD, YVON, J. & DELON, J.F. 1982. Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites desordonnées. Bull. Minéral. 105(5): 439-455.
- CASES, J.M.; CUNIN, P.; GRILLET, Y.; POINSIGNON, C. & YVON, J. 1986. Methods of analysing morphology of kaolinites, relations between crystallographic and morphological properties. Clay Minerals 21(1): 55-68.

- CHATELIN, Y. 1972. Les sols ferrallitiques: historique, développement des connaissances et formation des concepts actuels. I. Doc. Tech. ORSTOM, Paris: 20-98.
- CHATELIN, Y. 1974. Les sols ferrallitiques. Tome III-L'Alteration. Initiations, Doc. Tech. ORSTOM, Paris: 24: 144p.
- CHAUVEL, A. 1977. Recherches sur les transformations des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Evolution et reorganisation des sols rouges en Moyenne Casamance. Trav. Doc. ORSTOM, Paris: 62: 543 p.
- CHAUVEL, A. & PEDRO, G. 1978. Genèse de sols beiges (ferrugineux tropicaux lessivés par transformation des sols rouges (ferrallitiques) de Casamance (Senégal). Modalités de leur propagation. Cah. ORSTOM, sér. Pedol. XVI (3): 231-249.
- CHAUVEL, A.; BOULET, R.; JOIN, P. & BOCQUIER, G. 1983a. Aluminium ironoxyhydroxide segregation in nodules of latosols developed on tertiary sediments (Barreiras Groups). Near Manaus (Amazon Basin), Brazil. Proceed. II Inter. Sem. on lateritisation Processes. S. Paulo, Brasil. A.J. Melfi & A. Carvalho (edit.): 508-526.
- CHAUVEL, A.; SOUBIES, F. & MELFI, A.J. 1983b. Ferralitic soils from Brazil: formation and evolution of structure. Sci. Géol. Vol. 2, Mem. 72:37-46.
- CHESWORTH, W. 1973. The parent rock effect in the genesis of soil. Geoderma 10:215-225.
- CHESWORTH, W. 1977. Weathering stage of the common igneous rocks, index minerals and mineral assemblages at the surface of the earth. Jour. Soil Sci. 28(3): 490-497.
- CHESWORTH, W.; DEJOU, J. & LARROQUE, P. 1981. The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 1235-1243.
- CHESWORTH, W.; KIMPE, C. de; MACIAS-VASQUEZ, F.; CANTAGREL, J.M.; LARROQUE, P.; GARCIA PAZ, C. & GARCIA RODEJA, E. 1983. Importance de la ferrallitisation sur les basaltes miocènes du Massif Central. Principales caractéristiques de cette pédogénèse. Sci. Geol. Vol. 3, Mem. 73:53-62.
- CHESWORTH, W. & LARROQUE, P. 1984. The probable source of halloysite in soil derived from basalt at Belbex Massif Central, France. in Congr. Intern. de suelos volcanicos. Comunicaciones, Série Informes nr. 13:577-590. Univ. de La Laguna, Tenerife, Espana.
- COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; PICCIRILLO, E.M. & RIVALENTI, G. 1983. High TiO₂ Basaltic dykes in the coastline of São Paulo and Rio de Janeiro States (Brazil). Neues Jb. Abh. Band 146, Heft 2:133-150.

- COMISSÃO DE ZONEAMENTO AGRÍCOLA DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1974. Zoneamento Agrícola do Estado de São Paulo. Seção de Climatologia Agrícola do I.A.C., Secretaria Agricultura, Vol. 1:165 p.
- COMISSÃO NACIONAL DE SOLOS. 1960. Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Ministério da Agricultura, Bol. 12:634 p.
- CORDANI, V.G. & VANDOROS, P. 1967. Basaltic rocks of the Paraná Basin, in "Problems in Brazilian Gondwana Geology". I Intern. Symposium on the Gondwana Stratigraphy and Paleontology: 207-231. Paraná, Brazil.
- CORDANI, V.G.; SARTORI, P.L.P. & KAWASHITA. 1980. Geoquímica dos isótopos de estrôncio e a evolução da atividade vulcânica da Bacia do Paraná (sul do Brasil) durante o Cretáceo. An. Acad. Brasil. Ciênc. 52(4): 811-818.
- CORTELEZZI, C.R.; TRAVESSA, L.P., GIOVAMBATTISTA, A.; MAIZA, P. & PAVLICEVIC, R. 1986. Durability of basalts contaminated with expansive clays. 5th. Intern. IAEG Congress. Vol. 5:1633-1638. Buenos Aires, Argentina.
- COX, K.G. 1980. A model for flood basalt volcanism. J. Petrology. Vol. 21, Part 4: 629-650.
- CROVISIER, J.L. 1979. Technique d'induration superficielle pour la réalisation de lames minces dans les matériaux poreux. Cah. ORSTOM, sér. Pédologie, Vol. XVIII (3): 229-231.
- CROVISIER, J.L.; EBERHART, J.P.; THOMASSIN, J.H.; JUTEAU, T.; TOURAY, J.C. & EHRET, G. 1982. Interaction eau de mer-verre basaltique a 50°C. Formation d'un hydroxycarbonate et de produits silicates amorphes (Al, Mg) et mal cristallisés (Al, Fe, Mg). Etude en microscopie électronique et par spectrométrie des photoelectrons (ESCA). C.R. Acad. Sci., Paris, 294: 989-994.
- CROVISIER, J.L.; EHRET, G.; EBERHARDT, J.P. & JUTEAU, T. 1983a. Alteration expérimentale de verre basaltique tholeitique par l'eau de mer entre 3 et 50°C. Sci. Géol. Bull. 36, 2-3: 187-206.
- CROVISIER, J.L.; THOMASSIN, J.H.; JUTEAU, T.; EBERHART, J.P.; TOURAY, J.C. & BAILLIF, P. 1983b. Experimental sea-water-basaltic glass interaction at 50°C: study of early developed phases by electron microscopy and x-ray photoelectron spectrometry. Geochim. et Cosmochim. Acta, 47:377-387.
- CRUZ-CUPLIDO, M.; SOW, C. & FRIPIAT, J.J. 1982. Spectre infrarouge des hydroxyles, cristallinité et énergie de cohésion des kaolins. Bull. Minéral. 105(5): 493-498.
- CURTIN, D. & SMILLIE, G.W. 1981. Composition and origin of smectite in soils derived from basalt in northern Ireland. Clays and Clay Minerals, 29(4): 277-284.

- DAL NEGRO, A.; MELFI, A.J.; SECCO, L. & PICCIRILLO, E.M. 1984. Estudos sobre a estrutura cristalina de Piroxênios ricos em cálcio e pobres em cálcio de basaltos toleíticos, Andesi-Basaltos e Riodacitos da Bacia do Paraná. XXXIII Congr. Bras. Geol. Sessão Tec. Min. Petr. Petrol. Resumos, p.252. R.J.
- DAN, J. & SINGER, A. 1973. Soil evolution on basalt and basic pyroclastic materials in the Golan Heights. *Geoderma*, 9: 165-192.
- DAVINO, A. (inédito). Pesquisas geofísicas na Região de Ribeirão Preto, SP. Enviado para publicação na Revista Brasileira de Geofísica.
- DAVINO, A.; SINELLI, O.; SOUZA, A. & CORREIA, C.T. 1982. Diabásios na Região Nordeste da Bacia do Paraná. *Anais XXXII Congr. Bras. Geol.*, vol. 4:1736-1744. Salvador, BA.
- DAVINO, A.; SINELLI, O. & SOUZA, A. 1984. Predominância de formas dômicas de diabásio na área da "Deressão Periférica" da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. *Anais do XXXIII Congr. Bras. Geol.* :2549-2562. Rio de Janeiro.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. 1963. Rock-forming minerals. Vol.4: Framework silicates. Longmans: 435 p.
- DEJOU, J.; CHESWORTH, W. & LARROQUE, P. 1982. Données nouvelles sur l'évolution superficielle fersialitique subie par les basaltes partiens du Bassin d'Aurillac (Central, France). Cas du profil de Saint Etienne de Carlab et considération paleoclimatiques. *Pédologie*, XXXII, 1: 67-83.
- DELVIGNE, J. 1965. Pédogenese en zone tropical. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. *Mém. ORSTOM*, 13:117p.
- DELVIGNE, J. 1983. Micromorphology of the alteration and weathering of pyroxenes in the Koua Bocca ultramafic intrusion (Ivory Coast). *Sci. Géol., Mém.*, 72: 57-68.
- DELVIGNE, J. et MARTIN, H. 1970. Analyse à la microsonde électronique de l'altération d'un plagioclase en kaolinite par l'intermédiaire d'une phase amorphe. *Cah. ORSTOM, sér. Géol.* II, 2, 259-295.
- DESPRAIRIES, A. & JEHANNO, C. 1983. Paragenèses minérales liées a des interactions basalte-sédiment-eau de mer. *Sci. Géol. Bull.* 36, 2-3:93-110.
- DIDIER, P. 1983. Parageneses a oxydes et hydroxides de fer dans les bauxites et les cuirasses ferrugineuses. Thèse Doct. Sciences Univ. Poitiers: 150 p.
- DIDIER, P.; NAHON, D.; FRITZ, B. & TARDY, Y. 1983. Activity of water as a geochemical controlling factor in ferricretes. A thermodynamic model in the system: kaolinite Fe-oxy hydroxides Fe-Al. *Sci. Géol. Vol. I, Mém.* 71: 35-44.

- DIDIER, P.; PERRET, D.; TARDY, Y. & NAHON, D. 1985. Equilibres entre kaolinites ferrifères, goethites alumineuses et hématites alumineuses dans les systèmes cuirassés. Rôle de l'activité de l'eau et de la taille des pores. *Sci. Géol. Bull.* 38(4):383-397.
- D.N.P.M. 1979. Projeto Sapucaí (Relatório Final de Geologia). Série Geol. 4, Sec. Geol. Básica nº 2, Brasília: 299 p.
- EGGLETON, R.A. & SMITH, K.L. 1983. Silicate alteration mechanisms. *Sci. Géol.* Vol. 1, Mém. 71:45-54.
- ERNESTO, M.; HODO, F.Y. & PACCA, I.G. 1979. Estudo paleomagnético de sequência de derrames basálticos da Formação Serra Geral em Santa Catarina. *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 51(2):327-332.
- ERNESTO, M.; D'AGRELLA Fº, M.S.; MONTES, C.R. & PACCA, I.G. 1984a. Determinação dos valores de susceptibilidade magnética de fluxos de lavas mesozóicas da Bacia do Paraná. XXXIII Congr. Brasil. Geol. Sessão Tec. Geofísica. Resumos p.106. R.J.
- ERNESTO, M.; PACCA, I.G.; HODO, F.Y. & NARDY, A.J.R. 1984b. Uma visão do vulcanismo mesozóico da Bacia do Paraná, sob o ponto de vista paleomagnético. XXXIII Congr. Bras. Geol. Sessão Tec. Geofísica. Resumos: 106-107. R.J.
- ESWARAN, H. 1970. Pedogenesis of basaltic soils in tropical regions. Thèse Univ. D'Etat. Ghent, Belgique: 242p.
- ESWARAN, H. 1972. Micromorphological indicators of pedogenesis in some tropical soils derived from basalts from Nicaragua. *Geoderma*, 7:15-31.
- ESWARAN, H. 1979. The alteration of plagioclases and augites under differing pedo-environmental conditions. *Journal of Soil Science*, 30: 547-555.
- ESWARAN, H. 1979. The alteration of plagioclases and augites under differing pedo-environmental conditions. *Journal of Soil Science*, 30: 547-555.
- ESWARAN, H. & DE CONNINCK, F. 1971. Clay mineral formations and transformations in basaltic soils in tropical environment. *Bull. Soc. Belge de Pedologie*. XXI, 2: 181-210.
- FARJALLAT, J.E.S. & SUGUIO, K. 1966. Observações sobre a zeolitização em basalto e arenito Nioque, Mato Grosso - *Bol. Soc. Brasil. Geol.* 15(3):
- FARMER, V.C. 1974. The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society. Monograph*. 4: 539p.
- FERREIRA, F.J.F. 1982. Alinhamentos estruturais-magnéticos da Região Centro-Oriental da Bacia do Paraná. *in: Geologia da Bacia do Paraná*: Paulipetro Consórcio CESP/IPT: 143-166. São Paulo.

- FITZPATRICK, C.A. 1984. Micromorphology of soils. Chapman and Hall, London-New York. 433p.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, N. 1982. Al substituted goethite. An indicator of pedogenetic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347.
- FONTANAUD, A. 1982. Les faciès d'altération supergène des roches ultrabasiques. Etude de deux massifs de Lherzolite (Pyrénées, France). Thèse 3 ème Cycle. Univ. Poitiers: 103 p.
- FOSTER, M.D. 1969. Studies of Celadonite and Glauconite. Geol. Surv. Prof. Paper, USA. 614 -F: 17 p.
- FRANCO, R.R. 1952. Zeólitas dos Basaltos do Brasil Meridional. Bol. 150, Min. 10. FFCLRP-USP, São Paulo.
- FRIPIAT, J.S.; TCHOUBAR, C.; CRUZ, M.; PLANÇON, A.; SOW, C. & CLINARD, C. 1980. Valorisation des kaolins: relation des propriétés structurales et physico-chimiques avec l'aptitude au couchage du papier. Rapport D.G.R.S.T., 76-07-0619: 97 p.
- FRITSCH, E. 1984. Les transformations d'une couverture ferralitique. Analyse minéralogique et structurale d'une toposéquence sur schistes en Guyane Française. Thèse 3 ème Cycle. Univ. Paris, VII: 188p.
- FRITZ, B. & TARDY, Y. 1976. Genèse des minéraux secondaires dans l'altération des granites et roches basiques; modèles thermodynamiques. Bull. Soc. Géol. Fr. XVIII (1): 1-12.
- FUJISHIMA, K.Y. & POW-FOONG, F. 1977. Hydrothermal mineralogy of Keolo Hills, Oahau, Hawaii. *Amer. Mineral.* V. 62: 574-582p.
- FULFARO, V.J. 1971. A evolução tectônica e paleogeográfica da Bacia Sedimentar do Paraná pelo "Trend Surface Analysis". *Geologia* 14: 112p. EESC-USP.
- FULFARO, V.J.; SAAD, A.R.; SANTOS, M.V. & VIANA, R.B. 1982. Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In "Geologia da Bacia do Paraná". Paulipetro Consórcio CESP/IPT: 75-115. S. Paulo-SP.
- FURNES, H. 1980. Chemical changes during palagonitization of a alkaline olivine basaltic hyaloclastite, Santa Maria, Azores. *N. Jb. Miner. Abh.* 139(3):14-30.
- FURNES, H. & EL-ANBAAWY, M.H.S. 1980. Chemical changes and authigenic mineral formation during palagonitization of a basanite hyaloclastite, Gran Canaria, Canary Islands. *N. Jt. Miner. Abh.*, 139(3): 279-302.
- GAINÉ, M. 1973. Une méthode d'induration des échantillons des sols à l'aide de vernis. *Cah. ORSTOM, série Pédol.* Vol. XI (3/4): 265-267.

- GAMA Jr., E.; BANDEIRA, A.N. & FRANÇA, A.B. 1982. Distribuição espacial e temporal das unidades litoestratigráficas paleozóicas na parte central da Bacia do Paraná. *In* "Geologia da Bacia do Paraná" Paulipetro Consórcio CESP/IPT: 19-40.
- GANEYEV, I.G. 1985. A physicochemical model of the transport of mineral material by hydrothermal solutions. *International Geology Review*. Edited by V.H. Winston & Sons, Inc.: 129-143.
- GENSE, C. 1976a. L'altération des roches volcaniques basiques sur la côte orientale de Madagascar et la Reunion. Thèse Doct. Sci. Natur. Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, France: 171p.
- GENSE, C. 1976b. Altération du basalte dans une Basse-Coline de la cote Est de Madagascar (Unité Morphologique de cette région). *Cah. ORSTOM, Série Géol.*, Vol. II (2): 249-258.
- GEPTNER, A.R. 1978. Palagonite and the process of palagonitization. *Litho. Mineral. Res.* 12: 594-607.
- GIESE, R.F. & DATTA, P. 1973. Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite. *Amer. Miner.*, 58: 471-479.
- GLASMANN, J.R. 1982. Altération of andesite in wet, unstable soil of Oregon's Western Cascades. *Clays and Clay Miner.* 30(4): 253-263.
- GLASMANN, J.R. & SIMONSON, G.H. 1985. Alteration of basalt in soils of Western Oregon. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 49:263-273.
- GOMES, C.B. 1980. Microsonda eletrônica, *in* Técnicas analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia. XXXI Congr. Bras. Geol., Bol. 4, Camboriu-SC, Brasil.
- GONÇALVES, N.M.M. 1978. Estudo dos Materiais superficiais da Região de Ribeirão Preto-SP e suas relações com elementos morfológicos da paisagem. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP: 177p.
- GRAZIANI, G. 1983. Advances in the study of mineral inclusions. *N. Jb. Miner. Abh.* H. 11:481-488.
- GUIDICINI, G. & CAMPOS, J.O. 1968. Notas sobre a morfogênese dos derrames basálticos. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 17(1): 15-28.
- GUILLORE, P. 1980. Méthode de fabrication mécanique et en série des lames minces - CNRS et INA, Paris-Grignon: 22p.
- GUINIER, A. 1956. Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris: 736 p.
- HAJASH, A. & CHANDLER, G.W. 1981. An experimental investigation of high-temperature interactions between sea-water and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78: 240-254.

- HALPERN, M.; CORDANI, V.G. & BERENHOLC, M. 1974. Variations in strontium isotopic composition of Parana basin volcanic rocks of Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* 4(4): 223-327.
- HANRION, C. 1976. Techniques utilisées pour la préparation des lames minces pétrographiques. ORSTOM. Centre d'Adiopodoumé, Côte d'Ivoire: 39p.
- HART, R.A. 1973. A model of chemical exchange in the basalt-seawater system of oceanic layer II. *Can. Journ. Earth Sci.*, 10:799-816.
- HART, S.R. & STAUDIGEL, H. 1980. Ocean crust-sea water interaction sites 417 and 418. *Init. Rep. D.S.D.P. Vol. LI, LII, LIII - Part 2: 1169-1176.*
- HAY, R.L. & IJIMA, A. 1968. Petrology of palagonite tuffs of Koho Craters, Oahu, Hawaii *Contrib. Mineral. Petrol.*, 17: 141-154.
- HAYASE, K. & MANERA, T. 1972. Presença de celadonita em basalto em Foz do Iguaçu, Estado do Paraná, Brasil - *Rev. Brasil. Geoc.* 2(1): 25-34.
- HENIN, S. & PEDRO, G. 1979. Rôle de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de l'altération. *Bull. Assoc. Franc. pour l'étude du Sol*, nr 2 et 3, Comm. Sem. AFES-Versailles: L'alt. des Roches Crist. en Mil. Super.: 209-222.
- HLAVAY, J.; JONAS, K.; ELEK, S. & INCZEDY, J. 1977. Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods. I. Investigations on clay minerals. *Clays and Clay Min.* 25(6): 451-466.
- HONNOREZ, J. 1972. La Palagonitization: l'altération sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile). *Publ. Vulkaninstitut Immanuel Friedlaender*, 9:131p. Birkhauser Verlag, Basel.
- HONNOREZ, J.; BOHLKE, J.K. and HONNOREZ-GUERSTEIN, B.M. 1979. Petrographical and geochemical study of the low temperature submarine alteration of basalt from hole 396B, Leg 46. *Init. Rep. D.S.D.P.* 46(II):299-323.
- HONNOREZ, J.; LAVERNE, C.; HUBBERTEN, H.W.; EMMERMANN, R. & MUEHLENVACHS, K. 1983. Alteration Processes in layer 2 Basalts from DSDP, Hole 504B, Costa Rica Rift. *Init. Rep. D.S.D.P., Vol. LXIX: 509-542.*
- HUMPHRIS, S.E. & MARRINER, G.F. 1979. The mineralogy and geochemistry of basalt weathering, Holes 417 A and 418 A, *Init. Rep. D.S.D.P.*, 51-53, Part 2:1201-1205.
- HUMPHRIS, S.E.; THOMPSON, R.N. et MARRINER, G.F. 1980. The mineralogy and geochemistry of basalt weathering, Holes 417 A and 418 B. *Init. Rep. of D.S.D.P., vol. LI, LII, LIII- part 2, 1201-1217.*
- ILDEFONSE, P. 1978. Mécanismes de l'altération d'une roche gabbroïque du Massif du Pallet (Loire Atlantique). *Thèse Doct. Univ. Poitiers, France: 142p.*

- ILDEFONSE, P. PROUST, D. MEUNIER, A. & VELDE, B. 1979. Rôle de la structure dans l'altération des roches cristallines au sein des microsystèmes. mise en évidence de la succession des phénomènes de destabilisation-recristallisation. *Science du Sol*, nr sp. "Altération des Roches Cristallines, 2-3: 239-258.
- JAKOBSSON, S.P. & MOORE, J.G. 1966. Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano. Iceland. *Geol. Soc. of America Bull.* v. 97: 648-659.
- JUTEAU, T.; BINGÖL, F.; NOACK, Y. & WHITECHURCH, H. 1979. Preliminary results: Mineralogy and geochemistry of alteration products in Leg 45. Basement Samples. *Init. Rep. D.S.D.P.*, Vol. XLV, VI: 613-645.
- KORZHINSKII, D.S. 1970. *Theory of Metasomatic Zoning*. Clarendon Press, Oxford: 158 p.
- KOUNETSRON, O.K. 1976. Altération des roches basiques du Mont Agou au Togo. Evolutions mineralogiques et géochimiques. Etude des minéraux secondaires au microscope électronique à balayage. Thèse 3^{ème} Cycle, INRA, Versailles. Univ. Paris VI: 170p.
- KOWALLIS, B.J.; ROELOFFS, E.A. and WANG, H.F. 1982. Microcrack studies of Basalts from the Iceland Research Drilling Project. *J. of Geoph. Res.* vol. 87 (88): 6650-6656.
- KRISTMANNSDOTTIR, H. 1976. Types of clay minerals in hydrothermally altered basaltic rocks. Reykjanes, Iceland *Jökull*, 26: 30-39.
- KRISTMANNSDOTTIR, H. 1978. Hydrothermal alteration of Basaltic rocks in Icelandic Geothermal Areas. Rep. OSJHD 7854, Nat. Energy Auth. Reykjavik, Iceland: 411-445.
- KRISTMANNSDOTTIR, H. 1982. Alteration in the IRDP Drill Hole compared with other drill holes in Iceland. *J. of Geoph. Res.*, Vol. 87, (B8): 6525-6531.
- LATHAM, M. 1986. Altération et pédogenèse sur roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. Genèse et evolution des accumulations de fer et de silice relation avec la formation du modelé. Ed. ORSTOM. Collection Études et Thèse: 331p.
- LAWRENCE, J.R.; DREVER, J.J. & KASTNER, M. 1979. Low temperature alteration of basalts predominates at D.S.D.P. site 395. *Init. Rep. D.S.D.P.*, Vol. XLV, part 6: 609-612.
- LEINZ, V. 1949. Geologia dos Derrames Basálticos do Sul do Brasil. *Bol.* 103, *Geol.* (5): 61p. F.F.C.L.-USP-S. Paulo.
- LEINZ, V.; BARTORELLI, A.; SADOWSKI, G.R. & ISOTTA, C.A.L. 1966. Sobre o comportamento espacial do trapp basáltico da Bacia do Paraná. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 15(4): 79-91.

- LEVI, F. & MELFI, A.J. 1972. Geochemical and Mineralogical studies on the first stage of weathering of basic and related rocks. part 2. Geochemical Study. Rev. Bras. Geoc. 2(1): 1-7.
- LIETARD, O. 1977. Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse 3^{ème} Cycle, Inst. Nation. Polytech. Lorraine: 320 p.
- LOUGHNAN, F.C. 1969. Chemical weathering of the silicate minerals. Am. Elsevier Publ. Co. Inc., New York, USA: 154p.
- LUCAS, Y., CHAUVEL, A. & AMBROSI, J.P. 1986. Processes of aluminium and iron accumulation in Latosols developed on quartz rich sediments from Central Amazonia (Manaus, Brasil). Proceed. 12 Intern. Symp. on Geoch of the Earth Surface, Granada (Spain) (no prelo).
- LUCAS, Y.; CHAUVEL, A. & COLIN, F. 1987. The problem of stone-line. (Mimeographic paper not published).
- MAACK, R. 1952. Die entwicklung der Gondwana-Schichten suedbrasiliens und ihre beziehungen zur Karroo-formation suedafrikas. In: International Geologic Congress, 19, Alger., 1952. Table des Matières. Alper, IUGS: 339-372. (Symposium sur les Séries de Gondwana).
- MABESOONE, J.M.; FULFARO, V.J. & SUGUIO, K. 1981. Phanerozoic Sedimentary sequences of the South American Plataform. Earth Sc. Rev. 17:49-67.
- MACHADO, B.A. 1983. The contribution of termites to the formation of laterites. Proceed. II Intern. Sem. on Lateritisation Process. São Paulo, Brasil. A.J. Melfi & A. Carvalho (Edit.): 261-270.
- MACKENZIE, R.C. 1956. Methods separation of soil clays. Clay Miner. Bull., 3: 4-6.
- MACKENZIE, R.C. 1957. The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society (Clay Minerals Group). London: 456 p.
- MALLEY, P. 1981. Le facies zéolite des basaltes sous-marins du Calbali-Dag (Ophiolites d'Antalya, Turquie). Contribution à l'étude du metamorphisme océanique. Thèse Doct. Spécialité en Géologie, Univ. Strasbourg: 196 p.
- MALLEY, P.; JUTEAU, T. & BLANCO-SANCHEZ, J.A. 1983. Hydrothermal alteration of submarine basalts: from zeolitic to spilitic facies in the upper triassic Pillow-lavas of Antalya, Turkey. Sci. Geol. Bull., 36, 2-3: 139-163.
- MANTOVANI, M.S.M.; MARQUES, L.S.; SOUZA, M.A. DE; ATALLA, L.; CIVETTA, L. & INNOCENTI, F. 1985. Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Parana continental flood basalts of Santa Catarina State (southern Brazil). J. Petrology (26):187-209.

- MARQUES, L.S. 1983. Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado. I.A.G.-USP, São Paulo-SP.
- MARQUES, L.S.; NARDY, A.J.R.; PINESE, J.P.P. & RAPOSO, M.I.B. 1984. Correlação entre densidade e quimismo dos principais litotipos vulcânicos da Bacia do Paraná. XXXIII Congr. Bras. Geol. Sessão Tec. Min. Petrog. Petrol. Resumos: 253-254. Rio de Janeiro.
- MCDUGALL, I. & RUEGG, N.R. 1966. Potassium-Argon dates on the Serra Geral Formation of South America. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 30: 191-195.
- MEHEGAN, J.M. & ROBINSON, P.T. & DELANEY, J.R. 1982. Secondary Mineralization and hydrothermal alteration in Reydarfjorden Drill Core Eastern Iceland. *J. of Geoph. Res.*, Vol. 87, (B8): 6511-6524.
- MELFI, A.J. 1967a. Intemperismo de granitos e diabásios no Município de Campinas e arredores, Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, FFCL-USP.
- MELFI, A.J. 1967b. Potassium-Argon ages for core samples of basaltic rocks from Southern Brazil. *Geoch. Cosm. Acta* 31(6): 1079-1089.
- MELFI, A.J. & LEVI, F. 1971. Geochemical and Mineralogical study on the first stages of weathering of basic and related rocks. Part 1. Mineralogical Study. *Rev. Bras. Geoc.* 1(1): 22-28.
- MELFI, A.J. & PEDRO, G. 1978. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1. Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. *Rev. Bras. Geol.* 7(4): 271-286.
- MELFI, A.J. & PEDRO, G. 1978. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 2. Considerações sobre os mecanismos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. *Rev. Bras. Geoc.* 8(1):11-12.
- MELSON, W.G. & THOMPSON, G. 1973. Glassy abyssal basalts, Atlantic Sea Floor near St. Paul's rocks, petrography and composition of secondary clay minerals. *Geol. Soc. Americ. Bull.*, 84:703-716.
- MEUNIER, A. 1977. Les mécanismes de l'altération et le rôle des microsystemes. Etude des arènes du massif granitique de Partenay (Deux-Sèvres). Thèse Sci., Univ. Poitiers: 248 p.
- MEUNIER, A. 1983. Micromorphological advances in rock weathering studies. in *Soil Micromorphology* (P. Bullock & C.P. Murphy Ed.) Vol. 2 *Soils Genesis*, A.B. Academic Publishers: 467-483.
- MEUNIER, A. & VELDE, B. 1982. X-Ray diffraction of oriented clays in small quantities (0,1 mg). *Clay Miner.* 17:259-262.

- MEVEL, C. 1980. Mineralogy and chemistry of secondary phases in low-temperature altered basalts from DSDP. Legs 51, 52 and 53. Init. Rep. D.S.D.P., Vol. LI, LII and LIII, part 2: 1299-1317.
- MILLOT, G. 1980. Géochimie de la surface et formes du relief. Comptes Rendus Acad. Sciences. Exposés de Géologie, 290: 1-18.
- MINIOLI, B.; PONÇANO, W.L. & OLIVEIRA, S.M.B. DE. 1971. Extensão geográfica do vulcanismo basáltico do Brasil Meridional. An. Acad. Brasil. Ciênc. 43(2): 433-437.
- MOINEREAU, J. 1977a. Altération des roches, formation et evolution des sols sur basalte sous climat tempéré humide (Velay-Vivarais-Coirans). Thèse Doct. d'Etat, Fac. Sc. Techn. du Languedoc, França: 139p.
- MOINEREAU, J. 1977b. Altération des matériaux basaltiques et genèse des argiles en climat tempéré humide et milieu organique. Cah. ORSTOM, Ser. Pedol. Vol. XV(2):157-173.
- MONIZ, A.C. 1967. Quantitative Mineralogical Analysis of Brazilian soils developed from basic rocks and slate. Master's Thesis, University of Wisconsin, USA: 75 p.
- MONIZ, A.C., NASCIMENTO, A.C. e PAIVA-NETTO, J.E. 1973. Mobilidade dos constituintes de rochas básicas de São Paulo durante o intemperismo. Rev. Bras. de Geoc. vol. 3: 201-213.
- MOTTE, M.J. & HOLLAND, H.D. 1978. Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by sea water. I: Experimental results for major and minor components of sea water. Geochim., 43: 1103-1116.
- MULLER, J.P. 1977. Microstructuration des structichrons rouges ferrallitiques, à l'amont des modelés convexes (Centre Cameroun). Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XV, nº 3:239-258.
- MULLER, D.; BOCQUIER, G.; NAHON, D. & PAQUET, H. 1980-1981. Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizons nodulaires du Congo. Cah. ORSTOM, sér. Pedol. XVIII, 2: 87-109.
- MULLER, J.P. & BOCQUIER, G. 1986. Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules: mineralogical and microstructural transformations. Geoderma, 37: 113-136.
- MURATA, K.J.; FORMOSO, L.L.M. & ROISENBERG, A. 1986. Distribution of zeolites in lavas of Southeastern Paraná Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. XXXIV Congr. Bras. Geol. Resumo Comunicações: p. 168. Goiânia (GO).
- MURPHY, C.P.; MCKEAGUE, J.A.; BRESSON, L.M.; BULLOCK, K.P.; KOOISTRA, M.J.; MIEDEMA, R. & STOOPS, G. 1985. Description of soil thin sections. An International Comparison. Geoderma, 35:15-37.

- NAHON, D. 1976. Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs. Géochimie, structures, relais et coexistence. Sci. Géol. Strasbourg, Mém. 44:232p.
- NAHON, D. 1986. Evolution of iron crusts in Tropical Landscapes. Rates of Chemical Weathering of rocks and minerals (Chapter 9). Colman & Dethier Eds.: 169-191.
- NAHON, D. & BOCQUIER, G. 1983. Petrology of elements transfer in weathering and soil systems. Proc. Int. Colloq. Petrol. Weather. Soils. Sci. Géol., Mém. 72, Vol. 12. 111-120.
- NAHON, D.; CAROZZI, A.V. & PARRON, C. 1980. Lateritic weathering as a mechanism for the generation of ferruginous oxids. Journ. Sed. Petr. 50:1287-1298.
- NOACK, Y. 1979. Altération sous-marine des verres volcaniques basiques. Essai sur la palagonitisation. Thèse 3^{ème} Cycle, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, France: 95p.
- NOACK, Y. 1981. La palagonite: caractéristiques, facteurs d'évolution et mode de formation. Bull. Minéral., 104: 36-46.
- NOACK, Y. 1983. Palagonitization and Time. Sci. Geol. Bull., 36, 2-3: 111-116.
- NOACK, Y. 1985. Differenciación entre alteración meteorica et alteración hidrotermale. Application aux minéraux ubiquistes: talc, chlorites, serpentines. Pétrologie, Minéralogie, Géochimie. Thèse Doct. Sc. Naturelles. Univ. Poitiers, France: 155p. Anexos 53p.
- NOACK, Y.; EMMERMANN, R. & HUBBERTEN, H.W. 1983. Alteration in site 501 (Leg 68) and site 504 (Leg 69) Basalts: Preliminary results. Init. Rep. D.S.D.P., Vol. XIX: 497-508.
- OLIVEIRA, J.B. & CARVALHO, A. 1966. Uso do solo no Município de Ribeirão Preto, Estado de São Paulo. Bol. Paul. Geogr. 43.
- OLIVEIRA, J.B. & MONIZ, A.C. 1975. Levantamento pedológico da Estação Experimental de Ribeirão Preto. Bragantia, 34:59-113. Campinas, SP.
- OLIVEIRA, J.B. & PRADO, H. 1987. Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: Quadrícula de Ribeirão Preto. II. Memorial Descritivo. B. Cient. Inst. Agron. (7):133p.
- PACCA, I.G. & HIODO, F.Y. 1976. Paleomagnetic analysis of mesozoic Serra Geral basaltic lava flows in Southern Brazil. An. Acad. brasil. Ciênc; 48 (suplemento): 207-214.
- PACCA, I.G.; HIODO, F.Y. & NARDY, A.J.R. 1984. Uma visão do Vulcanismo mesozóico da Bacia do Paraná sob o ponto de vista paleomagnético. XXXIII Congr. Bras. Geol. Sessão Tec. Geofísica, Resumos: p.106. R.J.

- PAIVA-NETO, J.E., KÜPPER, A. & CATANI, R.A. 1949. Estudo pedológico da Estação Experimental de Ribeirão Preto. Anais 2ª Reunião Bras. Ciência do Solo: 341-443. Campinas, SP.
- PAIVA-NETO, J.E. & NASCIMENTO, A.C. 1957. Diabásios e seus produtos de decomposição. XI Congr. Bras. Geol. (mimeografado). Salvador, BA.
- PARFITT, R.L.; RUSSEL, M. & ORBELL, G.E. 1983. Weathering sequence of soils from volcanic ash involving allophane and halloysite, New Zealand. *Geoderma*, 29(1): 41-57.
- PARKER, A. 1970. An index of weathering for silicate rocks. *Geol. Magaz.*: 501-504.
- PARNEIX, J.C. 1983. Etude des alterations propylitique et argilique dans les roches cristallines: Relations microfissuration-faciès minéralogiques. Thèse Doct. 3^{ème} Cycle. Univ. Poitiers: 119p.
- PARNEIX, J.C. & MEUNIER, A. 1982. Les transformations de la microfissuration du granite de Mayet de Montagne (Allier, France) sous l'influence des réactions minérales d'altération hydrothermale. *Ann. Géophys.*, t. 38, fasc. 2: 203-210.
- PAULIPETRO - Consórcio CESP/IPT - 1982. Geologia da Bacia do Paraná - Publicação do Inst. Pesq. Tecn. Est. de São Paulo S/A - IPT: 198 p.
- PEDRO, G. 1966. Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles (Cycle aluminosilicique). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262 D: 1828-1831.
- PEDRO, G. 1968. Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.* 10:457-470.
- PEDRO, G. 1979. Altération des roches cristallines en milieu superficiel. *Bull. de l'AFES. Science du sol* (nr.2 et 3). Séminaire INRA: 305p.
- PEDRO, G. 1980. Papel e influência das características mineralógicas sobre as modalidades dos materiais argilosos nas condições do meio superficial. IV Reunião Aberta da Indústria do Cal. Assoc. Bras. Produtores de Cal. Boletim 12:1-59.
- PEDRO, G. 1981. Les grands traits de l'évolution cristallochimique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Rendiconti Soc. Ital. Miner. Petr.* 37: 633-666.
- PEDRO, G. 1983. Structuring of some basic pedological processes. *Geoderma* 31:289-299.
- PEDRO, G. 1985. As grandes tendências dos solos mundiais. Número especial da Revista Cultivar, nº 184: 4p.

- PEDRO, G.; CHAUVEL, A. & MELFI, A.J. 1976. Recherches sur la constitution et la gnse des Terra Roxa Estruturada du Brsil. *Ann.Agron.* 27(3):265-294.
- PEDRO, G. & DELMAS, A.B. 1980. Regards actuelles sur les phnomnes d'altration hydrolytique. *Cah. ORSTOM, Sr. Pdol.*, Vol. XVIII (3-4): 217-234.
- PEDRO, G. & MELFI, A.J. 1983. The superficial alteration in tropical region and the Lateritisation Phenomena. *Lateritisation Processes. Proceed. of the II Intern. Sem. on Lat. Processes.* S. Paulo, Brazil. Melfi & Carvalho (Edit.): 3-13.
- PEDRO, G. & SIEFFERMANN, G. 1979. Weathering of rocks and formation of soils. In *Review of research on modern problem in geochemistry.* R.F. Siegel Ed., UNESCO: 39-55.
- PENTEADO, M.M. 1969. Novas informaes a respeito dos pavimentos detrticos ("stone-lines"). *Notcia Geomorfolgica* 9(17):15-41. Campinas, So Paulo.
- PENVEN, M.J.; FEDOROFF, N. et ROBERT, M. 1983. Altration mteorique des feldspaths en milieu mditerranen. *Sci. Gol., Mm.*, 72: 149-160.
- PERTSEV, N.N. & RUSINOV, V.L. 1980. Mineral assemblages and processes of alteration in basalts at DSDP sites 417 and 418. *Init. Rep. D.S.D.P.*, V. 51, 52, 53, part 2: 1219-1242.
- PETRI, S. & FULFARO, V.J. 1983. *Geologia do Brasil (Fanerozoico).* T.A. Queiroz (E.D.U.S.P.). *Bibl. Cinc. Nat.* 9: 631p. 1 Ed. S. Paulo.
- PION, J.C. 1979. L'altration des massifs cristallins basiques en zone tropicale sche. Etude de quelques toposquences en Haute-Volta. *Thse Sci., Univ. Strasbourg, Frana*: 220p.
- PLANON, A. and TCHOUBAR, C. 1977. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction:
Ia- Principle of calculation of the diffraction phenomenon.
IIb- Nature and proportion of deffects in natural kaolinites.
Clays and Clay Minerals 25(6):430-450.
- POUTEAU, C.; BEAUFORT, D. & MEUNIER, A. 1985. Les diffrents types d'altration hydrothermale des formations volcano-sdimentaires de Bossa (Haiti)- *Geodynamic des Caraibes, Symposium Paris.* Editions TECHNIP 27:341-352.
- PRITCHARD, R.G.; CANN, J.R. & WOOD, D.A. 1979. Low temperature alteration of oceanic basalts, DSDP, Peg 49. *Init. Rep. DSDP*, V. 69: 709-714.
- PROUST, D. 1983. Mcanismes de l'altration supergne des roches basiques. Etude des arnes d'orthoamphibolite du Limousin et de glaucophanite de l'le de Groirx (Morbihan). *Thse Doct. Sc., Univ. Poitiers*: 394p.

- QUANTIN, P.; TEJEDOR SALGUERO, M.L. & FERNANDEZ CALDAS, E. 1978. Observations sur la présence de sols ferrallitiques dérivés de matériaux volcaniques aux îles Canaries. *Cah. ORSTOM, Sér. Pedol.*, Vol. XVI(2): 155-175.
- RAMANAIDOU, E. 1985. La Palagonitisation: synthèse bibliographique et étude d'échantillons de la Mer Rouge et du DSDP. *Memoire de DEA. Université de Poitiers*: 117p.
- RIQUIER, J. 1969. Contribution à l'étude des "stone lines" en régions tropicale et équatoriale. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* VII(1):71-110, Paris.
- ROBERT, M. 1975. Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des Rayons X. *Rech. Agron.* 26(4): 363-399.
- ROBERT, M. & DELMAS, A.B. 1984. La pédologie expérimentale et les aspects géochimiques et minéralogiques de l'évolution des sols. *AFES (Livre Jubilaire du Cinquantenaire)*: 195-210.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour les études minéralogiques. *Ann. Agron.* 25(6): 859-882.
- ROISENBERG, A., GAMERMANN, N. & VIEIRA JR., N. 1984. Argilo-minerais em rochas basálticas inalteradas. *Anais XXXIII Congr. Bras. Geol.* Vol. 4: 4241-4252. Rio de Janeiro, R.J.
- ROSELLO, V. 1981. Caractérisation microscopique des transformations minéralogiques et structurales dans un profil ferrallitique, sur migmatite du Cameroun D.E.A. *Federal de Pedol. et Amenagement des Sols. Univ. Paris*, VII: 70p.
- ROSELLO, V. 1984. Les sols bruns des Hauts (Ile de La Reunion). Caractérisation minéralogique et microstructurale des matériaux andosoliques. Reconnaissance expérimentale de leur comportement. *Thèse Doct. Sp. Geol. Appl.-Univ. Paris VII*: 200p.
- ROZENSON, I.; SPIRO, B. & ZAK, I. 1982. Transformation of iron-bearing kaolinite to iron-free kaolinite, goethite and hematite. *Clays Clay Min.* 30: 107-214.
- RÜEGG, N.R. 1969. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. *Tese de Doutorado*: 172 p. F.F.C.L.-USP.
- RÜEGG, N.R. 1975. Modelos de variação química na Província Basáltica do Brasil Meridional. *Tese de Livre Docência*: I.G.-USP, Brasil: 215p.
- RÜEGG, N.R. and DUTRA, C.V. 1965. Short note on the Trace Elements Content of Undifferentiated Basaltic Rocks of State of São Paulo, Brazil. *Anais da Acad. Bras. de Ciências*, 37(3,4). Rio de Janeiro.
- RUIZ, M.D. 1962. Contribuição ao estudo tecnológico de algumas rochas basálticas do Estado de São Paulo- *Tese de Doutorado*. Escola Politécnica USP.

- RUSINOV, V.L.; LAPUTINA, I.P.; MURAVITSKAJA, G.N. & ZVJAGIN, B.B. 1980. Clay minerals in basalts from DSDP sites 417 and 418. *Init. Rep. D.S.D.P.* Vol. 51, 52, 53, part 3: 1265-1271.
- SARAZIN, G.; ILDEFONSE, P.H. & MULLER, J.P. 1982. Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 1267-1279.
- SARTORI, P.L.P.; BORTOLOTTI, O.J. & KAWASHITA, K. 1982. Os principais tipos de rochas vulcânicas da Bacia do Paraná no planalto de Santa Catarina. *Ciência e Natura, Santa Maria*, (4):71-84.
- SARTORI, P.L.P. & MACIEL Fº, C.L. 1976. Petrografia da sequência vulcânica da Formação Serra Geral no rebordo ocidental do Planalto Meridional (RS). *An. 29º Congr. Bras. Geol.* 2:297-307. Belo Horizonte-MG.
- SARTORI, P.L.P. & MENEGOTTO, E. 1975. Contribuição ao estudo das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná na região de Santa Maria (RS). *Rev. Bras. Geoc.* 5(3): 141-159.
- SCARFE, C.M. 1980. Secondary minerals in some basaltic rocks from DSDP, Legs, 52 and 53, hole 418A. *Init. Rep. DSDP*, Vol. LI, LII, LIII, part 2: 1243-1251.
- SEGALEN, P. 1957. Etude des sols dérivés de roches volcaniques basiques à Madagascar. *Mém. Ints. Rech. Sc. D.*, VIII: 181p. Thèse.
- SEGALEN, P. 1969. Le remaniement des sols et la mise en place de la stone-line en Afrique. *Cah. ORSTOM. Sér. Pedol.* Vol. VII (1):113-127, Paris.
- SEGALEN, P. 1970. Extraction du fer libre des sols a sesquioxydes par la méthode de De Endredy par irradiation à l'ultra-violet des solutions oxaliques. *Cah. ORSTOM, Sér. Pedologie*, III (4):484-496.
- SETZER, J. 1949. Os solos do Estado de São Paulo. *Cons. Nac. Geogr.* (6), Série A, IBGE: 387p. Rio de Janeiro.
- SETZER, J. 1954. Notas sobre a geomorfologia e a pedologia da Região de Ribeirão Preto. *Congr. Bras. Geogr. Publ. nº 4*:14p. Ribeirão Preto, SP.
- SEYFRIED, W.E. & BISCHOFF, J.L. 1979. Low temperature alteration by sea-water: an experimental study at 70°C and 150°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1937-1947.
- SEYFRIED, W.E. Jr. & MOTTI, M.J. 1982. Hydrothermal alteration of basalt by sea-water and under sea-water dominated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, p. 2123-2135.
- SEYFRIED, W.E., Jr.; SHANKS, W.C., III & DIBBLE, W.E. Jr. 1978. Clay mineral formation in DSDP Leg 34 basalt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41:265-276.

- SHEIDEGGER, K.F. & STAKES, D.S. 1977. Mineralogy, chemistry and crystallisation sequence of clay minerals in altered tholeiitic basalts from the Peru Trench. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, v. 36: 413-422.
- SHEIDEGGER, K.F. & STAKES, D.S. 1980. X Ray diffraction and chemical study of secondary mineral from Deep Sea Drilling Project, Leg 51, Holes 417A and 417D. *Init. Rep. D.S.D.P.*, Vol. LI, LII, LIII, part 2: 1253-1263.
- SIEFFERMANN, G. 1973. Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun. *Thèse Sc. Strasbourg, França. Mem. ORSTOM*, nr. 66: 93p.
- SIEFFERMANN, G.; JEHL, G. & MILLOT, G. 1968. Allophanes et minéraux argileux des altérations de basaltes du Mont Cameroun. *Bull. Gr. Fr. des Argiles*, tome XX, Fasc. 2:109-129.
- SIEFFERMANN, G. & MILLOT, G. 1968. L'halloysite de sols jeunes sur basaltes recents du Centre Cameroun. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 20: 25-38.
- SIEFFERMANN, G. & MILLOT, G. 1969. Equatorial and tropical weathering of recent basalts from Cameroun: allophanes, halloysite, metahalloysite, kaolinite and gibbsite. *Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo*, 1:417-430.
- SINELLI, O. 1971. Considerações gerais sobre a tectônica no Município de Ribeirão Preto. *Anais do XXV Congr. Bras. Geol.* 2:145-152. São Paulo, SP.
- SINELLI, O.; SOUZA, A.; DAVINO, A. & SANCHES, J.L. 1984. As intrusivas básicas e suas implicações na prospecção das águas subterrâneas - 3º Congr. Bras. Águas Subterrâneas. *Anais* 1:441-448. Fortaleza, CE.
- SINGER, A. & NAVROT, J. 1977. Clay formation from basic volcanic rocks in a humid Mediterranean climate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 645-650.
- SOARES, P.C.; SINELLI, F.; PENALVA, E.; WERNICK, E.; SOUZA, A. & CASTRO, P.R.M. 1973. Geologia do Nordeste do Estado de São Paulo. *Anais do XXVII Congr. Bras. Geol.* 1:209-236, Aracajú, SE.
- SOARES, P.C. 1974. Elementos estruturais da parte Nordeste da Bacia do Paraná: Classificação e Gênese. *Anais XXVIII Congr. Bras. Geol.* Vol. 4: 107-122. Porto Alegre, R.S.
- SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B. & FULFARO, V.J. 1974. Avaliação preliminar da evolução geotectônica das bacias intracratônicas brasileiras. *Soc. Bras. Geol. An. XXVIII Congr. São Paulo-SP*, 2: 181-193.
- SOUZA SANTOS, P. DE 1975. Tecnologia de Argilas. v. 1 e 2. Ed. Edgard Blücher Ltda. (Ed. da USP): 802 p.
- STAUDIGEL, H. & HART, S.R. 1983. Alteration of basaltic glass: Mechanism and significance for the ocean-crust seawater budget. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 47: 337-350.

- STOOPS, G.; ALTEMÜLLER, H.J.; BISDOM, E.A.; DELVIGNE, J.; DOBROVOLSKY, V.V.; FITZPATRICK, E.A.; PANEQUE, G. & SLEEMAN, J. 1979. Guidelines for the description of mineral alterations in soil micromorphology. *Pédologie*, XXIX (1): 121-135.
- TARDY, Y. 1969. Géochimie des altérations. Etude des arenés et des eaux des quelques massifs cristallins d'Europe et d'Asie. *Mém. Serv. Géol. Als. Lor. Strasbourg*, nr 31: 199p.
- TAYLOR, M.W. and SURDAM, R.C. 1981. Zeolite reactions in the tuffaceous sediments at Teels Marsch, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 29(5): 341-352.
- TAZAKI, K. 1979. Micromorphology of halloysite produced by weathering of plagioclase in volcanic ash. *Develop. in Sedim. 27 - Intern. Clay Conf. 1978*, Nortland & Farner (edit): 415-422.
- TCHOUBAR, C.; PLANÇON, A.; BEN BRAHIM, J.; CLINARD, C. & SOW, C. 1982. Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. *Bull. Minéral.* 105(5): 477-491.
- TESSIER, D. 1980. Papel e influência das condições físico-químicas do meio sobre o comportamento hídrico e a organização dos materiais argilosos. IV Reunião Aberta da Indústria do Cal. Assoc. Bras. Produtores de Cal. Bol. 12:60-99.
- THOMAS, F. 1982. Étude de L'adsorption de Molécules Azotées à la surface du kaolin. Thèse de Doct. Univ. Nancy I: 92p.
- THOMASSIN, J.H. 1984. Etude expérimentale de l'altération des verres silicates dans l'eau douce et en milieu océanique. Apport des méthodes d'analyse de surface des solides. Thèse Doct. Sciences, Orleans: 215 p.
- THOMASSIN, J.H.; BAILLIF, P. & TOURAY, J.C. 1983a. Modification of residual glass and precipitation of a neoformation layer: experimental evidence for a double origin of the "Palagonite" derived from the alteration of basaltic glass by sea-water. *Sci. Géol., Bull.*, 36, 2-3: 165-171. Strasbourg.
- THOMASSIN, J.H.; BAILLIF, P. & TOURAY, J.C. 1983b. Comparaison des mécanismes d'altération de verres basaltiques et andésitiques dans l'eau de mer à 90°C, 1 BAR (entre 15 minutes et 9 mois). *Sci. Geol. Bull.* 36, 2-3: 173-186. Strasbourg, France.
- THOMASSIN, J.H.; TOURAY, J.C.; CROVISIER, J.L. & EHRET, G. 1983c. Etude par analyse XPS et microscopie électronique des microprofils développés lors de l'altération expérimentale dans l'eau douce de verres basaltiques et andésitiques. *Sci. Geol. Bull. Mém.* 72(II): 127-138. Strasbourg, France.
- TODOR, D.N. 1976. *Thermal Analysis of Minerals*. Abacus Press.

- VAN DER MAREL, H.W. and KHRONER, P. 1969. OH stretching vibrations in kaolinite and related minerals. *Cong. Mineral. Petrol.*, 22, 73-82.
- VEBEL, M.A. 1983. A dissolution-reprecipitation mechanism for the pseudomorphous replacement of plagioclase feldspar by clay minerals during weathering. *Sci. Géol. Vol. 1. Mém.* 71: 139-148.
- VELDE, B. 1977. Clays and Clay minerals in natural and synthetic systems. *Developments in Sedimentology*, 21, Elsevier Publications: 218 p.
- VELDE, B. 1985. Clay Minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence (*Developments in Sedimentology*). Elsevier Science Publishers. B.V., Amsterdam, The Netherlands: 427p.
- VOGT, J. 1966. Le complexe de la Stone-Line. *Bull. BRGM*, 4:3-51.
- WACKERMAN, J.M. 1975. L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. *Cah. ORSTOM, Sér. Géol.* 7:67-172.
- WADA, K. 1977. Allophane and Imogolite. *In Minerals and Soils Environments*, DIXON, J.B., WEED, S.B., ed., Soil Sci. Soc. America, Madison Wisc. USA: 948 p.
- WADA, K. 1982. Amorphous clay minerals. Chemical composition, crystalline state, synthesis, and surface properties. *Intern. Clay Conf. 1981*, VAN OLPHEN H & VENIALE F., ed. Elsevier: 385-398.
- WADA, K.; HENNI, T.; YOSHINAGA, N. & PATTERSON, S.H. 1972. Imogolite and allophane formed in saprolite of basalt on Maui, Hawaii. *Clays and Cl. Miner.* 20:375-380.
- WALTERS, S.G. & INESON, P.R. 1983. Clay minerals in the basalts of the South Peninnes. *Min. Mag.* 47: 21-26.
- WERNICK, E. 1972. Contribuição ao conhecimento da tectônica das rochas básicas da região Nordeste do Estado de São Paulo. *Notícia Geomorfológica*, 12(23):31-40.
- WILKINSON, J.F.G. 1982. The genesis of Mid-Ocean Ridge Basalt. *Earth Sci. Rev.* 18: 1-57.
- YODER, H.S. 1952. The MgO, Al₂O₃, SiO₂, H₂O system and the related metamorphic facies. *Amer.J. Sci. Bowen*: 569-627.
- YOSHINAGA, N.; TAIT, J.M. & SOONG, R. 1973. Occurrence of imogolite in some volcanic ash soils of New Zealand. *Clay Min.*, 10: 127-130.

RESUMO

Estudos de detalhe sobre rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná Setentrional (Região de Ribeirão Preto-SP) revelaram que essas rochas sofreram ação de atividades pré-meteóricas (alteração hidrotermal), antes de serem expostas ao sistema supérgeno de alteração ligado ao interfácies litosfera-atmosfera.

Transformações mineralógicas e estruturais são estudadas nas diversas fases concomitante e nas que se seguiram à extrusão magmática continental. Análises cristaloquímicas finas, utilizando-se moderna metodologia, demonstram que as paragêneses mineralógicas de alteração hidrotermal evoluíram segundo zonas sucessivas, relacionadas com a difusão de soluções percolantes, no sentido rocha-sistema de vazios (fissuras, veios, etc) e vice-versa.

As paragêneses cristaloquímicas sequenciais, zonadas, sugerem que o sistema de ação hidrotermal operou durante dois processos sucessivos de alteração:

- expulsão da água da rocha, durante o último estágio de resfriamento do magma e,
- processo contínuo de dissolução da parede da rocha e difusão iônica, envolvendo rocha-sistema de vazios estruturais.

A expulsão da água induziu a corrosão, hidratação e cristalizações pseudomórficas de fases primárias (mais susceptíveis à alteração), no interior da rocha-mãe - vidro intersticial e olivinas - enquanto as demais fases mineralógicas primárias (plagioclásios, piroxênios, etc.) permaneceram inalteradas.

O processo de dissolução da rocha, no contato rocha-vazio, junto com a difusão iônica, induziram o desenvolvimento de halos de alteração distintos, zonados, em torno dos vazios estruturais da rocha. Esses halos demarcam uma atividade hidrotermal mais intensa, que se encerra pelas microsequências e precipitações cristaloquímicas de colmatagem final dos vazios residuais primários da rocha.

À ação hidrotermal segue-se a ação intempérica, sobre rochas aparentemente inalteradas, desenvolvendo inicialmente um "front" pouco espesso de alteração superficial. O sistema de alteração supérgena, associado a processos

de pedogênese, estabelece três grandes níveis ou conjuntos de horizontes de alteração e acumulações superficiais: alteritas, glebular e móveis superiores.

As principais características estruturais, mineralógicas e geoquímicas desses níveis permitiram precisar a natureza, organização e relação dos seus componentes (Fundo Matricial e Estruturas Micromorfológicas) e a evolução de suas transformações até o estabelecimento de um perfil laterítico completo. Um pequeno ensaio de reconstituição da história evolutiva desses elementos mostra a complexidade da gênese desses perfis.

ABSTRACT

Detailed studies of the basic volcanic rocks of the Northern Parana Basin (Region of Ribeirão Preto, SP) revealed that these rocks were affected by pre-meteoric activity (hydrothermal alteration) before being exposed to the supergene system of alteration linked to the lithosphere/atmosphere interface.

Mineralogical and structural transformations are studied in the various concomitant phases and in those that followed the continental magma extrusion. Fine crystalline-chemical analyses, using modern methods, demonstrated that the mineralogical paragenesis of the hydrothermal alteration evolved forming successive zones due to the diffusion of percolant solution to the spaces in the rock matrix (fissures, veins, etc) and vice versa.

The appearance of sequential crystalline-chemical paragenesis in zones suggest that the hydrothermal activity occurred during two successive processes of alteration:

- the expulsion of the water from the rock during the later stages of magma cooling and,
- the continuous process of dissolution of the rock wall and the ionic diffusion involving the rock system of structural voids.

The expulsion of the water induces corrosion, hydration, and pseudomorphic crystallizations of primary phases (which are more susceptible to alterations), in the interior of the basic rock - the interstitial glass and the olivines -, while the

other primary mineralogic phases (plagioclases, pyroxenes, etc) may remain unaltered.

The dissolution process of the rock, in the rock/voids system, together with ionic diffusion, induces the development of distinct alteration haloes, zoned around the structural fissures within the rock. These haloes mark a more intensive hydrothermal activity, which is finalized by the microsequences and crystalline chemical precipitations of the final sealing of the residual fissures and other spaces in the rock.

The hydrothermal action was followed by weathering action on apparently unaltered rocks initially developing a thin "front" of superficial alteration. This alteration system, associated with pedological processes, can lead to the formation of three major levels or groupings of alteration horizons and superficial accumulations: alterites, glebular and soil surface materials.

The principal structural, mineral, and geochemical characteristics of these levels provide information about the nature, organization, and relation of the components (fabric and micromorphological soil structures) and the evolution of their transformations to the establishment of a complete lateritic profile. A small investigation of the evolutionary history shows the complexity of the generation of these profiles in the landscape.