



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

Caroline Dornelles Kern Tolotti

**ESTUDO DOS ARGILOMINERAIS DE BASALTOS
DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ,
REGIÃO DO ALTO URUGUAI-RS**

Porto Alegre, 2015

CAROLINE DORNELLES KERN TOLOTTI

**ESTUDO DOS ARGILOMINERAIS DE BASALTOS
DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ,
REGIÃO DO ALTO URUGUAI-RS**

Trabalho de conclusão de curso do instituto de Geociências da Universidade do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia junto à disciplina de Projeto Temático em Geologia III do curso de graduação em Geologia. Apresentado em forma de Monografia.

Orientadora: Prof. Dr. Márcia Elisa Boscato Gomes

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Tolotti, Caroline K.

Estudo dos argilominerais de basaltos da Província Magmática do Paraná, região do Alto Uruguai, RS . / Caroline K. Tolotti. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.
[116 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2015.

Orientador(es): Márcia Elisa Boscato Gomes

1. Celadonita 2. Basaltos 3. Geoquímica 4. Argilominerais I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Veleida Ana Blank

CRB 10/571

Agradecimentos

Agora que a jornada da graduação está sendo concluída, cabe aqui o espaço aos agradecimentos, que faço de todo o coração, a todos os que contribuíram nesta aventura geológica.

Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem desde o momento da decisão que tomei em cursar geologia até o final do curso, por me incentivarem através das palavras, das ações e do amor. E obrigada por sentirem esse orgulho incompreensível que sentem por mim. Também, obrigada a minhas irmãs, quero ser sempre o exemplo para elas.

Agradeço aos meus queridos colegas e amigos de curso, em destaque para o grupo do TCI (Kamila, Melissa, Ana e Laércio) juntamente com o Andreas e o povo, quase todo colorado, de Gravataí, pela amizade e companheirismo que demonstraram nos primeiros anos na geologia, tornando este tempo inesquecível.

Agradeço ao meu grupo do TCIII e mapeamento (Denise, Jade e Fran – Faixa tecla), essas gurias tornaram a geologia mais do que divertida, e proporcionaram muitas risadas durante os campos, até, e especialmente, nos dias mais difíceis de trabalho.

Agradeço a todos os professores da geologia da UFRGS, que constroem nosso conhecimento a cada disciplina.

Agradeço aos laboratórios da CPGq-IGEO-UFRGS, responsáveis e técnicos, que contribuíram com este trabalho, com um destaque para o laboratório de Microsonda Eletrônica, que é parceiro neste projeto de pesquisa, e ao técnicos (Susan e Lucas) que contribuíram grandemente. Vale ressaltar a ajuda da Silvana, sempre disposta a ajudar e fazendo contribuições úteis para esta pesquisa.

Agradeço imensamente a minha orientadora, sem a sua ajuda o presente trabalho não teria sido possível de ser realizado, mas não agradeço apenas por me orientar no temático, mas por me ser a minha orientadora desde o meu primeiro ano na geologia, por sempre orientar com paciência, boa vontade e amor contagiante pela ciência.

Por fim mais dois agradecimentos:

Obrigada Uriel, meu esposo, companheiro e melhor amigo, sempre tenho o teu incentivo e o teu amor.

E obrigada a Deus, sem Ele não haveria a geologia, obrigada por me capacitar e abençoar todos os dias.

RESUMO

O Distrito Mineral do Alto Uruguai no Rio Grande do Sul é mundialmente conhecido pela mineralização de ametista, que está presente em geodos nas rochas basálticas da região. Associados à ametista, ocorrem carbonatos, zeolitas e argilominerais. Os derrames portadores destes minerais fazem parte da Formação Serra Geral do Cretáceo da Bacia do Paraná e podem ser observados em afloramentos de corte de estrada, em galerias e nas quebras de relevo. Os argilominerais estão presentes em todos os derrames, mineralizados ou não, mas com diferentes ocorrências dependendo do tipo estrutural interno do derrame. Foram observados dois tipos estruturais, chamados de tipo I e tipo II. O tipo I é o que porta os geodos de ametista e argilominerais: celadonita e esmectita. Já no derrame tipo II não há mineralizações e nem celadonita, apenas esmectita. Este trabalho visa determinar as características de cada derrame da região de estudo que compreende os municípios de Frederico Westphalen, Iraí, Ametista do Sul, Planalto e Caiçara, correlacioná-los com os aspectos da arquitetura interna assim como um estudo da mineralogia destas rochas, com o foco na caracterização de detalhe nos argilominerais especialmente os aspectos morfológicos e geoquímicos. Todas essas ações têm o objetivo de contribuir para o entendimento dos processos magmáticos e pós-magmáticos da Província Magmática do Paraná na região de estudo e entendimento da gênese dos argilominerais que compõem essas rochas. As técnicas utilizadas neste trabalho incluem análises de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura nos modos de elétrons secundários e retroespalhados, análise química de rocha total (elementos maiores, traços e ETR) por fluorescência de raios X e espectrometria por emissão de plasma-ICP e microanálise química dos minerais por microsonda eletrônica. Para a caracterização dos argilominerais também foram empregadas as técnicas de difratometria de raios X e de espectrometria Mössbauer. Para este trabalho, rochas representativas das diferentes unidades de lavas da sequência foram analisadas, e dois derrames portadores de celadonita e esmectita foram estudados em detalhe com enfoque nos argilominerais presentes nessas rochas.

Palavras-Chave: Bacia do Paraná, basaltos, geoquímica, argilominerais, celadonita.

Abstract

The Alto Uruguaí Mineral District in Rio Grande do Sul, Brazil is world renowned for amethyst mineralization, which is present in geodes in basaltic rocks of the region. Associated with amethyst occur carbonates, zeolites and clay minerals. The amethyst bearing basaltic lava flows are part of the Serra Geral Formation of the Cretaceous Paraná Basin, and can be seen in roadblock outcrops, in mine galleries and in relief breaks. The clay minerals are present in all lava flows, mineralized or not, but in different petrographic sites, depending on the internal structural type of the flow. We observed two structural types of lava units, called type I and type II. Type I is the host of the amethyst geodes and clay minerals: celadonite and smectite. In the type II flows there is no mineralization nor celadonite, only smectite. This study aims to determine the characteristics of each basaltic flow of the study area, comprising the cities of Frederico Westphalen, Iraí, Ametista do Sul, Planalto and Caiçara, correlate their internal architecture aspects, as well as study the mineralogy of these rocks, focusing on the detailed characterization of clay minerals especially the morphological and geochemical aspects. All of these actions are intended to contribute to the understanding of magmatic and post-magmatic processes of the Paraná Magmatic Province in the studied region especially the origin of clay minerals that compose these rocks. The techniques used in this work include analysis of optical microscopy and scanning electron microscopy on secondary electron and backscattered modes, whole rock chemical analysis (major, trace and REE elements) by X-ray fluorescence and Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry, and chemical microanalysis of minerals by electron microprobe. For the characterization of clay minerals the X-ray diffraction techniques and Mössbauer spectroscopy were also employed. For this work, rocks representing the different lava units of the sequence were analyzed, and two specific lava flows rich in celadonite and smectite were studied in detail with focus on clay minerals.

Keywords: the Paraná Basin, basalts, geochemistry, clay minerals, celadonite.

Lista de Figuras

Figura 1. Imagem de localização da Área de estudo modificada de Benoit (2012), com linhas de cores azul, verde e vermelho representando as estradas dos três perfis que foram revisados neste trabalho.	2
Figura 2 Carta cronoestratigráfica da Bacia do Paraná modificado de Milani (1997).....	4
Figura 3. Extensão da Província Magmática do Paraná modificado de Witi et al., 1988; Peate et al.,(1992).....	6
Figura 4. Representação dos derrames tipo I e tipo II (a e b respectivamente), modificado de Gomes (1996).	13
Figura 5. Mapa geológico da região de estudo, modificado do mapa produzido pela CPRM (2006).	15
Figura 6. Amostras para análises no MEV	17
Figura 7. (a) Amostra Z 31 com broca usada para separação das argilas ao lado. (b) argilominerais separados para a análise no MEV.....	18
Figura 8. Lupa Estereoscopia do Laboratório de Microsonda eletrônica da UFRGS, utilizada para a purificação dos argilominerais.	19
Figura 9. Microscópio Óptico Zeiss do Laboratório de Microsonda Eletrônica da UFRGS, utilizado para as análises de microscopia óptica.	20
Figura 10. Representação esquemática comparando o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de varredura (a direita). Extraído de Dedavid, B.A., Gomes, C.I. & Machado, G. (2007).	21
Figura 11. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV–Jeol 6610-LV) do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS, utilizado para as análises.	23
Figura 12. Representação esquemática do feixe de raios X em planos cristalinos de distância d , ângulo de incidência θ , com feixes refletidos segundo a lei de Bragg.	24
Figura 13. Difrator de raios X do Laboratório de difração de raios X da UFRGS, utilizados para a realização das análises de difração.....	25
Figura 14. Microsonda Eletônica de varredura (Cameca SXFive) do laboratório de Microsonda da UFRGS, utilizado nas microanálises.	27
Figura 15. Representação esquemática das transições nucleares no experimento Mosbawer. Modificado de Kuzmani (2009).....	31
Figura 16. Imagem de Google Earth de mapa geológico produzido pela CPRM. As cores representam diferentes derrames.....	32
Figura 17. Perfil estratigráfico gerado nas estradas entre Iraí-Frederico Westphalen-Caiçara.....	33
Figura 18. A esquerda uma fotografia do derrame tipo I que aflora no Museu Ametista Parque em Ametista do Sul; a direita a representação esquemática do derrame tipo I com suas estruturas arquiteturas internas.	34
Figura 19. Aspecto maciço da rocha no nível macrovesicular com ocorrência de geodos.	36
Figura 20. À esquerda, rocha do nível macrovesicular; À direita, imagem da respectiva lâmina petrográfica em polarizadores cruzados.	36
Figura 21. Rocha do nível vesicular do topo.....	37
Figura 22. À esquerda: foto de um afloramento tipo II; À direita: representação esquemática deste tipo de derrame com as estruturas internas.	38
Figura 23. À esquerda: amostra da rocha do nível colunado; À direita: fotomicrografia da respectiva lâmina petrográfica em polarizadores paralelos.....	39

Figura 24. . Fotomicrografia ao microscópio óptico em polarizadores cruzados de lâmina petrográfica da rocha do nível colunado superior.	40
Figura 25. Gráfico de Fe_2O_3 x TiO_2 , com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho.	44
Figura 26. Gráfico de Zr/Y x Sr , com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho	44
Figura 27. Gráfico de TiO_2 x MgO , com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho.	45
Figura 28. Gráfico de Ti/Y x Sr , com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho.	45
Figura 29. Representação da estrutural interna do derrame D.	46
Figura 30. Aspectos do nível vesicular do topo do derrame em contato com arenito.	47
Figura 31. À esquerda: Amostra do nível macrovesicular; À direita: respectiva lâmina petrográfica ao microscópio óptico em polarizadores cruzados.	48
Figura 32. Diagrama triangular do teor de Or (ortoclásio) x An (anortita) x Ab (albita). Os cristais de plagioclásio do derrame D plotam no campo da andesina.	49
Figura 33. Diagrama triangular do teor de Wo (wollastonita) x Fs (ferrossilita) x En (enstatita). Os cristais de piroxênio do derrame D plotam no campo da augita.	50
Figura 34. Imagem ao MEV, em elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita I, em cristais separados manualmente da rocha.	51
Figura 35. Imagem ao MEV, em elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita, em cristais separados manualmente da rocha: (a) mistura de esmectita e celadonita muito finos; (b) contraste entre a da celadonita bem cristalizada e a celadonita e a esmectita fina que ocorrem misturadas.	52
Figura 36. (a) Imagem de lâmina petrográfica em luz polarizada da vesícula do derrame D. (b) Imagem de lâmina petrográfica em luz refletida. Ambas evidenciando o contraste de crescimento dos cristais de celadonita para o centro.	52
Figura 37. Imagem ao MEV, em elétrons secundários mostrando a morfologia da esmectita que reveste a vesícula, formando textura paliçada.	53
Figura 38. Imagem ao MEV em elétrons secundários da mesóstase do derrame D; KF (K-feldspato).	54
Figura 39. (a) Imagem de lâmina petrográfica em polarizadores cruzados da vesícula do derrame D. (b) Imagem de lâmina petrográfica em luz refletida. Ambas evidenciando o contraste de tamanhos dos cristais de celadonita da borda para o centro da vesícula.	54
Figura 40. Imagem eletrônica em BSE de lâmina petrográfica da mesóstase do derrame D com as indicações dos microcristais analisados: PX (piroxênio); KF (K-feldspato), apatita e óxidos de Ti e Fe.	55
Figura 41. Imagem de lâmina petrográfica em luz polarizada de uma vesícula preenchida por celadonita.	55
Figura 42. Difratoograma de raios X da celadonita das vesículas da amostra D4. Análises em preparação natural (preto), glicolada (azul) e calcinada (vermelha).	56
Figura 44. Difratoograma de raios X em amostra desorientada evidenciando o caráter dioctaédrico dado pelo espaçamento (060) - parâmetro b das celadonitas separadas das vesículas da amostra D4.	57
Figura 45. Espectro mostrando as linhas de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} da amostra D4.	58
Figura 46. Diagrama de $M^{+}/4Si$ x $Fe/soma\ oct$ com os dados de análises dos ríglominerais	

de vesículas do derrame D, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas.....	61
Figura 47. Representação esquemática das estruturas internas do derrame Z.	62
Figura 48. Características de afloramento das rochas do derreme Z no nível macrovesicular.....	63
Figura 49. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica do nível superior hipocristalino, em polarizadores cruzados.	64
Figura 50. . Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica do nível macrovesicular em contato com a zona diferenciada e de textura afírica (parte superior da lâmina), em polarizadores paralelos.....	64
Figura 51. Diagrama triangular do teor de Or (ortoclásio) x An (anortita) x Ab (albita). Os cristais de plagioclásio do derrame Z são andesinas e labradoritas.	65
Figura 52. Diagrama triangular do teor de Wo (wollastonita) x Fs (ferrossilita) x En (enstatita), para os cristais de piroxênio do derrame Z.	66
Figura 53. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita em diversas amostras.	67
Figura 54. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita “ <i>in situ</i> ” nas vesículas.	68
Figura 55. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia <i>in situ</i> da esmectita “novelo de lã”, que ocorre no centro das vesículas.	69
Figura 56. Imagem de MEV nos modos elétrons secundários mostrando a morfologia da esmectita em diversas ocorrências, retiradas das vesículas manualmente.	69
Figura 57. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica em polarizadores cruzados dos argilominerais na mesóstase. (a) mesóstase da associação (A); (b) mesóstase da associação (B); (c) mesóstase da associação (C); (d) mesóstase da associação (D).	70
Figura 58. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita e o contato sem alteração da superfície do cristal de piroxênio onde o crescimento é perpendicular à face do piroxênio.	71
Figura 59. Imagem de MEV, no modo de elétrons secundários mostrando as diferentes morfologias da esmectita na mesóstase em contato perpendicular sem alteração com os grãos primários. (a) e (b) semelhante a gramas de jardim, em crescimento perpendicular com cristais de plagioclásio; (c) e (d) agregados com terminações irregulares.	72
Figura 60. Imagem eletrônica de BSE da mesóstase Z, com os pontos de análises com as seguintes composições: ponto 1 (óxido de Ti); ponto 2,5,3 e 4 (K-feldspato); ponto 6 e 7 (apatita).	72
Figura 61. Imagem de MEV, no modo de elétrons secundários mostrando esmectitas que crescem perpendicularmente às paredes das apatitas e frequentemente revestem completamente esses cristais.....	73
Figura 62. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica mostrando a zonação da uma vesícula do derrame Z.	75
Figura 63. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica mostrando a zonação de uma vesícula do derrame Z com as duas ocorrências de esmectitas (I e II).....	75
Figura 64. Difratograma de raios X de celadonitas separadas das vesículas da amostra Z2 cp. Análises em preparação natural (preto), glicolada (azul) e calcinada (vermelha).....	77
Figura 65. Difratograma de raios X em amostra desorientada evidenciando o caráter dioctaédrico dado pelo espaçamento (060) - parâmetro b das celadonitas separadas das vesículas da amostra Z2 cp.	77

Figura 66. Difratoograma de raios X da esmectita “novelo de lâ”, separada de vesículas da amostra Z2sg.	78
Figura 67. Difratoograma de raios X em amostra desorientada evidenciando o caráter trioctaédrico dado pelo espaçamento (060) - parâmetro b da esmectita “novelo de lâ”, separada de vesículas da amostra Z2sg.	78
Figura 68. Difratoograma de raios X do interestratificado da zona intermediária de uma vesícula grande. Preparação orientada natural	79
Figura 69. Difratoograma de raios X do interestratificado da zona intermediária de uma vesícula grande. Amostra orientada saturada em etilenoglicol.	79
Figura 70. Espectro mostrando as linhas de absorção do Fe ³⁺ e Fe ²⁺ da amostra Z2.	80
Figura 71. Espectro mostrando as linhas de absorção do Fe ³⁺ e Fe ²⁺ da amostra Sg.	80
Figura 72. Figura 45. Gráfico de M+/4Si x Fe/soma oct com os dados de análises de vesículas do derrame Z, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas	84
Figura 73. Gráfico de M+/4Si x Fe/soma oct com os dados de análises da mesóstase (A) do derrame Z, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas	85
Figura 74. Gráfico de M+/4Si x Fe/soma oct com os dados de análises de mesóstase (B) do derrame Z, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas	86
Figura 75. Gráfico de Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ x MgO em wt% dos óxidos com os dados químicos das amostras Z1 e Z6, nas vesículas e na mesóstase.	87
Figura 76. Representação esquemática das vesículas do derrame Z.	89
Figura 77. Representação esquemática das vesículas do derrame D.	89
Figura 78. Gráficos de M+/4Si x Fe/Soma oct com a plotagem de dados representativos do derrame D à esquerda e do derrame Z à direita.	90
Figura 79. Imagens de MEV em elétrons secundários, esta figura compara as imagens em amostras do derrame Z, as duas ilustrações à esquerda, e as análises feitas por Meunier (2008) em basaltos subaéreos da Polinésia Francesa (Atol Moruroa), as duas ilustrações à direita: a) mesóstase com apatitas associadas à esmectita no derrame Z; b) mesóstase com apatitas associadas à esmectita de basaltos subaéreos; c) celadonitas perpendiculares a um cristal de piroxênio, textura paliçádica, sem feições de alteração; d) Argilominerais perpendiculares a cristais de K-feldspato e piroxênio, formando uma textura paliçádica.	92
Figura 80. Imagens de MEV em elétrons secundários, esta figura compara as imagens do derrame D, a ilustrações à esquerda, e as análises feitas por Meunier (2008) em diques localizados na Polinésia Francesa (Atol Moruroa), a ilustrações à direita: a) mesóstase com apatitas cobertas de argilominerais, textura <i>muff</i> , do derrame D; b) mesóstase com apatitas cobertas de argilominerais, textura <i>muff</i> , no dique.	92
Figura 81. Representação esquemática da mesóstase do derrame Z. Onde as siglas significam: KF (K-feldspato), Ap (apatita).	93
Figura 82. Representação esquemática da mesóstase do derrame Z; KF=K-feldspato.	94
Figura 83. Gráfico de M+/4Si x Fe/Soma oc com a representação do caminho dos pontos analisados da borda para o centro das: vesículas dos derrames Z e D com setas em azul e mesóstase (B) do derrame Z, com setas em vermelho.	95
Figura 84. Representação esquemática das diversas morfologias dos argilominerais onde: a) esmectita finas e alongadas com terminações arredondadas (semelhante a gramas); b) esmectita em agregados tabulares com terminações irregulares e pontiagudas; c) esmectita novelo de lâ; d) celadonitas em agregados tabulares.	96

Figura 85. Representação esquemática da gênese de argilominerais em zonas intersticiais nos três corpos vulcânicos. Modificado de Meunier (2008).97

Lista de Tabelas

Tabela 1. Alguns parâmetros químicos de classificação magmática de Peate (1990).....	7
Tabela 2. Dados gerais da celadonita.	9
Tabela 3. Resultados das análises químicas em elementos maiores e traços das amostras selecionados do perfil.....	43
Tabela 4. Resultados de análises pontuais de microsonda eletrônica representativas das celadonita do centro, selecionadas de quatro vesículas, em porcentagem em peso de óxidos (wt%).....	59
Tabela 5. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica representativas da zona intermediária, selecionadas de duas vesículas, em porcentagem em peso de óxidos (wt%)	59
Tabela 6. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica, selecionadas de duas vesículas, em porcentagem em peso de óxidos (wt%).....	60
Tabela 7. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica, com análises representativas da mesóstase (A) na amostra D13, em peso de óxidos (wt%).....	60
Tabela 8. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica do centro e da zonas intermediárias em vesículas selecionadas da amostra Z1, resultados em peso de porcentagem em óxido (wt%).....	81
Tabela 9. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica em vesículas da amostra Z6 em análises no centro e na zona intermediária das vesículas, resultados em peso de óxidos (wt%).....	81
Tabela 10. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica da borda de vesículas selecionadas da amostra Z1, em peso de porcentagem de óxidos (wt%).....	82
Tabela 11. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica da amostra Z1 na mesóstase, em peso de óxidos (wt%).....	83
Tabela 12. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica da amostra Z6 na mesóstase, em peso de óxidos (wt%).....	83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.2 Hipótese.....	2
1.3. Objetivos e Metas.....	3
2. ESTADO DA ARTE.....	4
2.1. Bacia do Paraná.....	4
2.2. Formação Serra Geral.....	5
2.3 Argilominerais.....	7
2.3.1 Celadonita	7
2.3.2 Esmectita: saponita, Fe-saponita e nontronita.....	9
2.3.3. Argilominerais Interestratificados	10
3. CONTEXTO GEOLÓGICO LOCAL.....	12
4. METODOLOGIA	16
4.1. Trabalho de Campo.....	16
4.2. Preparação das amostras.....	17
4.3. Petrografia ao Microscópio Óptico.....	19
4.4. Análise dos Argilominerais ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	20
4.5. Análises por Difração de Raios X (DRX).....	23
4.6. Análises por Microsonda Eletrônica.....	25
4.7. Análises por Fluorescência de Raios X (FRX).....	27
4.8. Análises por ICP-MS.....	28
4.9. Análise por Espectroscopia Mössbauer.....	30
5. RESULTADOS	32
5.1. Levantamento Estratigráfico.....	32
5.2. Caracterização Geral dos Derrames Tipo I na área.....	34
5.2.1. Argilominerais dos Derrames do Tipo I.....	37
5.3. Caracterização Geral dos Derrames Tipo II.....	38
5.3.1. Argilominerais nos Derrames do tipo II.....	39
5.4. Caracterização Química das Rochas da Sequência Estratigráfica.....	41
5.5. Estudos de Caso	46
5.5.1. Derrame 10 (derrame D)	46
5.5.1.1 Mineralogia, Texturas e Geoquímica	48
5.5.1.2. Caracterização dos Argilominerais do Derrame D.....	51
5.5.2 Derrame 6 (Derrame Z).....	62
5.5.2.1 Mineralogia, Texturas e Geoquímica	63
5.5.2.2 Caracterização dos Argilominerais do derrame Z.....	66

6. DISCUSSÃO.....	88
6.1. Argilominerais e suas associações.....	88
6.2. Processos formadores dos argilominerais.....	91
7. CONCLUSÕES.....	98
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

1. Introdução

Muitos pesquisadores contribuíram e ainda contribuem para o entendimento das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral do Cretáceo da Bacia do Paraná. As propriedades geoquímicas das rochas desta formação foram analisadas e classificadas segundo diferentes parâmetros. A definição dos tipos magmáticos por Peate (1990) foi feita pela análise de diversas características químicas gerando assim a classificação dessas rochas em 6 grupos: Gramado, Esmeralda, Ribeira, Paranapanema, Pitanga, Urubici. Os estudos geoquímicos realizados nas rochas desta formação são geralmente voltados para os minerais considerados primários com a exclusão dos argilominerais que estão presentes em grandes proporções nestes derrames, assim este trabalho busca contribuir para conhecimento dos argilominerais que ocorrem nessas rochas.

As rochas estudadas neste trabalho são basaltos da região do Alto Uruguai (RS), região mundialmente conhecida pela mineralização de ametistas em geodos que estão associadas com carbonatos, zeolitas e argilominerais. Em todos os derrames ocorrem argilominerais como esmectita, já a celadonita ocorre em alguns derrames específicos. A origem da esmectita e da celadonita nestes derrames ainda não é muito bem compreendida, assim, através da caracterização de detalhe, este trabalho busca propor modelos que expliquem a gênese desses minerais considerados classicamente como produtos de alteração.

Neste trabalho, a análise das estruturas macro e microscópicas características são unidas com as análises químicas das rochas e de minerais específicos, tendo como foco o estudo de detalhe da esmectita e da celadonita de dois derrames escolhidos para a caracterização da cristalochimica e características morfológicas desses argilominerais.

A área de estudo esta situada no norte do Rio Grande do Sul compreende as regiões de Frederico Westphalen, Iraí, Caiçara, Ametista do Sul e Planalto, (figura 1). O trabalho realizado anteriormente por Gomes (1996) possibilitou o entendimento estratigráfico da região, sendo individualizadas 12 unidades de lavas. Esta estratigrafia foi revisada neste trabalho e dois outros derrames que ocorrem na região foram caracterizados.

Os derrames foram separados por Gomes (1996) de acordo com dois padrões arquiteturais internos, eles foram chamados de tipo I e tipo II. Uma característica interessante relacionada com cada tipo de derrame é a ocorrência de esmectita e celadonita nos derrames do tipo I e apenas esmectita nos do tipo II. Por esse motivo esta nomenclatura foi mantida no presente trabalho.

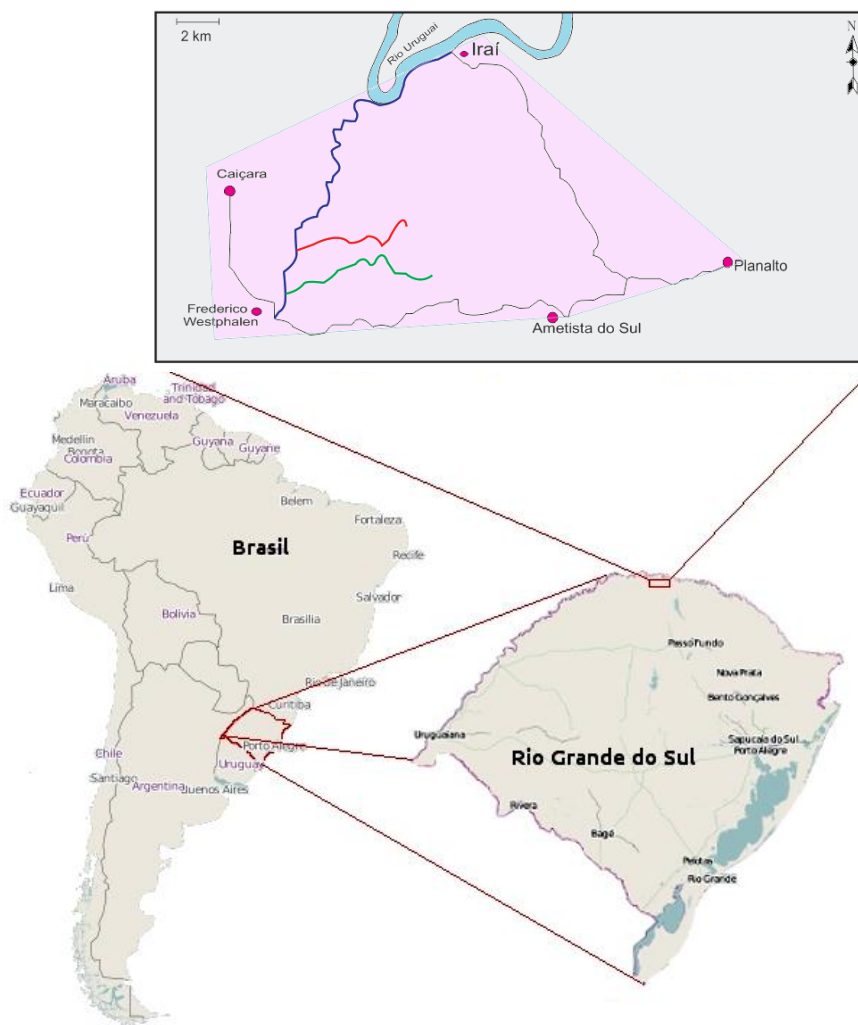


Figura 1. Imagem de localização da Área de estudo modificada de Benoit (2012), com linhas de cores azul, verde e vermelho representando as estradas dos três perfis que foram revisados neste trabalho.

1.2 Hipótese

A celadonita é definida como uma mica dioctaédrica composta por Fe (ferro) e Mg (magnésio), onde o K (potássio) é o cátion interlamelar. Ela é normalmente considerada como produto de alteração em rochas basálticas de fundo oceânico pela interação com água do mar, onde o potássio (K) marinho é fornecido para gerar a celadonita, porém esta origem não se aplica aos basaltos da formação Serra Geral pois estes são de ambiente continental.

As rochas basálticas da região de estudo são toleíticas, em que a mesóstase

microcristalina, que ocorre nos interstícios dos grãos, apresenta uma composição mais diferenciada e com níveis mais elevados de Si e K. Na mesóstase ocorrem apatitas em dois tipos de associações: uma com esmectita e material microcristalino, outra apenas com celadonita. A hipótese deste trabalho é que estes argilominerais sejam gerados pela que apresenta dois tipos de associações, uma com esmectita e material microcristalino, outra apenas com celadonita. A hipótese deste trabalho é que estes argilominerais sejam gerados pela precipitação direta de resíduo final de cristalização magmática tendo em vista que as condições químicas finais de cristalização desses basaltos podem ter originado fluidos diferenciados e ao resfriarem possibilitaram a formação de celadonita e/ou esmectita com material microcristalino.

1.3 Objetivos e Metas

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização dos argilominerais presentes em rochas da Fm. Serra Geral na região do Alto Uruguai (RS). Os objetivos específicos são:

- Revisão da estratigrafia da região;
- Caracterização geoquímica e petrográfica das diferentes unidades estratigráficas;
- Caracterização geoquímica e petrográfica dos argilominerais em 2 derrames da sequência.

Pretende-se com esse estudo definir as possíveis diferenças na composição das rochas e dos minerais entre os dois derrames escolhidos e caracterizar os processos formadores da celadonita e da esmectita presentes nessas rochas.

2. Estado da Arte

2.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná abrange aproximadamente 1.400.000 km², e se estende pelo Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina. Ela é alongada na direção NE-SW, e se desenvolveu depois dos eventos de metamorfismo e magmatismo do Ciclo Brasileiro (700-450 Ma). Basicamente o registro estratigráfico consiste em seis supersequências delimitadas por discordâncias, Milani (1997), onde três delas são marcadas por transgressões e regressões marinhas e as restantes representadas por ciclos de deposição continental com ocorrência de magmatismo. As supersequências são: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru, (figura 2).

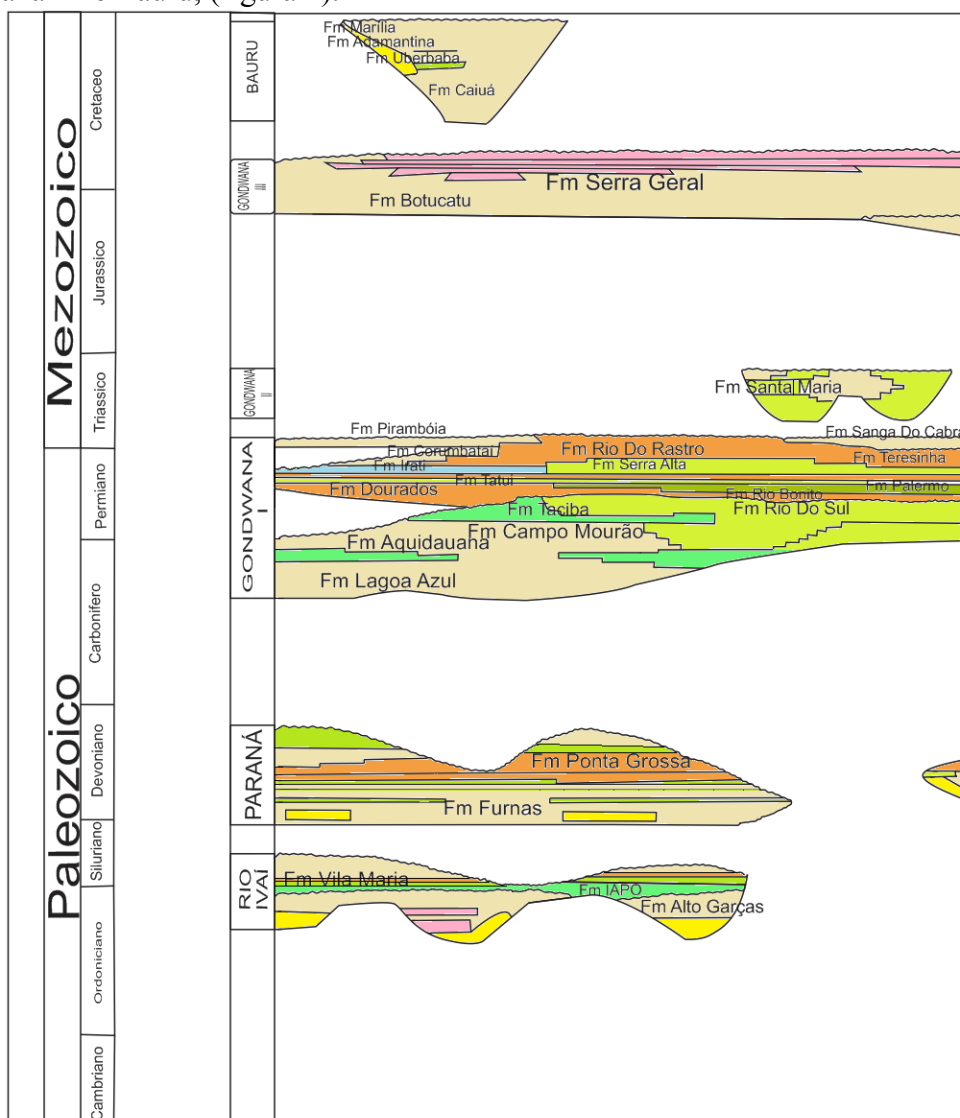


Figura 2 Carta cronoestratigráfica da Bacia do Paraná modificado de Milani (1997).

O maior volume de sedimentos representam idades Devoniano-Triássicas. Os depósitos que ocorreram durante Devoniano são representados por sedimentos marinhos, lacustres e fluviais. A Formação Botucatu é composta pelo depósito eólico sedimentar continental formado no Jurássico-Triássico desenvolvida na bacia do Paraná, e imediatamente antes do início do vulcanismo da Formação Serra Geral. Em geral, a evolução da bacia do Paraná durante o Devoniano-Jurássico foi caracterizada pelo decréscimo da taxa sedimentar e pela mudança progressiva de condições marinhas para continentais. Essa evolução foi acompanhada pelo soerguimento crustal ativada pelo início da atividade vulcânica (Almeida, 1983; Fúlfaro et al., 1982).

2.2. Formação Serra Geral

No início do cretáceo o registro estratigráfico da Bacia do Paraná é representado por rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, que ocorreram no ciclo final da supersequência Gondwana III de Milani (1997). A primeira definição da Formação Serra Geral foi feita por White (1908), sendo definida como uma província vulcânica originada pelo intenso magmatismo associado com a abertura do Atlântico Sul no início do Cretáceo. As rochas são de composições basálticas toleíticas, basálticas andesíticas, acompanhadas por significativas quantidades de rochas ácidas.

No trabalho de Hawersworth (1992) os derrames de lavas basálticas desta unidade são descritos como uma das maiores manifestações vulcânicas episódicas de caráter básico do Neocomiano, ocorrida devido à ruptura da bacia durante a abertura do Atlântico Sul por processos de extensão crustal em pluma mantélica, com fusão parcial do manto astenosférico. No trabalho de Hawersworth (1992) é observado que os padrões geoquímicos muitas vezes não se encaixam com basaltos oceânicos (MORB ou IOB) servindo de base para indicar significativas contribuições da litosfera continental, com assimilação de porções consideráveis influenciando na química dessas lavas.

Esta província vulcânica está concentrada na região sul do Brasil com algumas porções no Uruguai, Paraguai e Argentina (figura 3). De acordo com Piccirillo (1988) os derrames cobrem cerca de 70% da bacia Paleozóica do Paraná, com uma área superficial de $1.2 \times 10^6 \text{ km}^2$, com um volume superior a 800.000 km^3 e podem registrar uma espessura total de até 2.000 m de basalto sobre os sedimentos da Bacia do Paraná.

A formação é constituída por mais de 100 derrames de lava a cada seção vertical original, Hatmann (2014). As lavas do tipo pahoehoe são dominantes (Waichel et al., 2006), mas também ocorrem lavas aa (Hartmann et al., 2010).

Hawersworth (1992) relata que os produtos do magmatismo são dominados (>90%) por basaltos toleíticos e o restante por basaltos andesíticos que estão acompanhados por rochas ácidas (riolitos e riodacitos). O magmatismo extrusivo é acompanhado por registros de atividades ígneas intrusivas que são representadas por diques e *sills*. Os contatos entre as rochas vulcânicas desta formação e os arenitos eólicos da Formação Botucatu são concordantes e abruptos.

A maioria das datações pelo método K-Ar remetem a idades de 115-135 Ma (sumarizados por Erlank, 1984 e Rocha-Campos, 1988), mas 130 Ma geralmente é

assumida como a idade mínima das erupções. A classificação inicial produzida por muitos pesquisadores, baseados em parâmetros químicos das rochas, especialmente Bellieni (1983), Marques (1989), Mantovani (1985), divide os basaltos em dois grupos baseados na quantidade de Ti, com baixo-Ti (<2 wt.% TiO₂) e alto-Ti (>2wt.% TiO₂), mas Peate (1992) propôs uma classificação mais abrangente considerando 2000 análises de elementos maiores e traços.

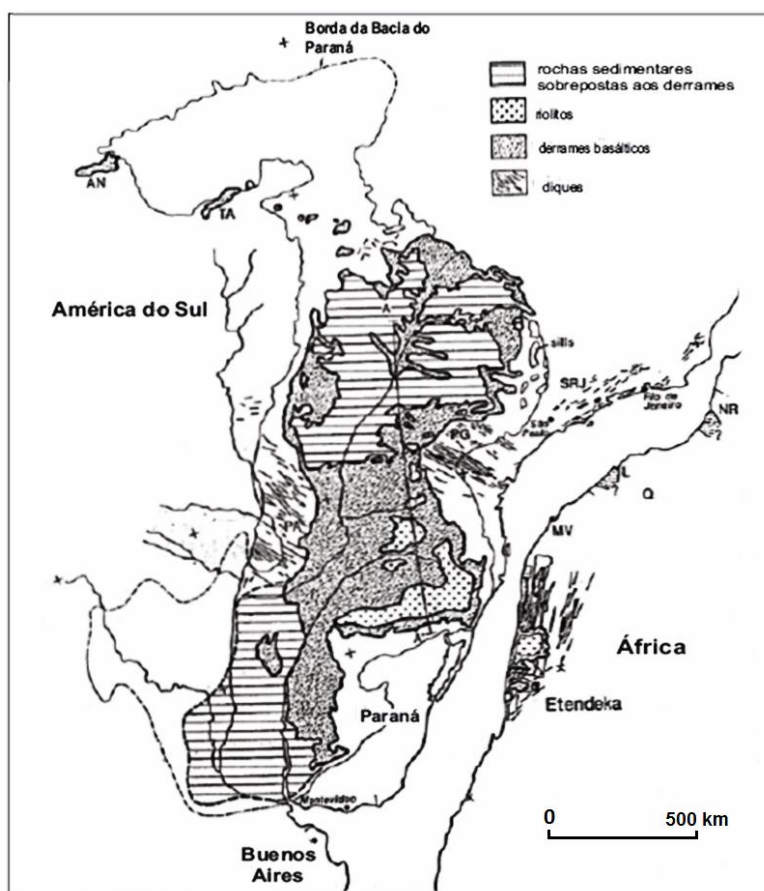


Figura 3. Extensão da Província Magmática do Paraná modificado de Peate et al.,(1992).

Com as diferentes características geoquímicas dos derrames da bacia do Paraná, Peate (1990) classifica os basaltos em seis grupos: Gramado, Esmeralda, Ribeira, Paranapanema, Pitanga, Urubici que são descritos por Hawersworth (1992) da seguinte maneira:

“Os grupos de baixo Ti são representados por Gramado, Esmeralda e Ribeira, e os de relativamente alto Ti são representados pelos Paranapanema, Pitanga e Urubici. Os grupos Pitanga e Urubici são os que apresentam maiores concentrações de TiO₂, tipicamente >3 wt%, e os que apresentam maiores teores de elementos terras raras (REE) e de alto potencial iônico (HFSE). O tipo Paramapanema apresenta teores intermediários de TiO₂ variando entre 2-3 wt%, no entanto está agrupado com os magmas de alto Ti porque compartilha características similares aos elementos traços do grupo Pitanga. O

comportamento dos elementos traços do Ribeira contrasta com o comportamento dos outros grupos baixo Ti, e se assemelha mais com o Paranapanema. O tipo Gramado apresenta maior enriquecimento em (LIL), com menores teores de Ti, P e Sr. O padrão do grupo Esmeralda é similar ao Gramado, exceto por conter menos elementos traço e menores teores de Ti e P”.

Alguns parâmetros químicos importantes de cada grupo estão representados na (tabela 1) abaixo.

Tabela 1. Alguns parâmetros químicos de classificação magmática de Peate (1990).

Grupos	TiO₂ (%)	Sr (ppm)	Ti/Y	Zr/Y	
Urubici	>3,3	>550	>500	>6,5	Alto Ti
Pitanga	>2,9	>350	>350	>5,5	
Paranapanema	1,7 - 3,2	200 - 450	>330	4 - 7	
Gramado	0,75 - 1,9	200 - 450	<300	3,5 - 6,5	Baixo Ti
Esmeralda	1,1 - 2,3	<250	<330	2 - 5	
Ribeira	1,5 - 2,3	200 - 375	<300	3,5 - 7	

De acordo com Hawersworth (1992), os padrões litoestratigráficos das unidades, definidas pelos tipos específicos de magmas, tem amplas implicações no entendimento da província magmática. Primeiro, ela indica que o tipo magmático dominante é representado de Gramado (baixo-Ti), para Esmeralda (baixo-Ti), para Pitanga (baixo-Ti) e, por fim, Paranapanema (Ti intermediário) com o tempo. Segundo, através da análise estratigráfica indicam que a migração da fonte é para o norte.

2.3 Argilominerais

2.3.1 Celadonita

De acordo com Hendricks e Ross (1941) o nome celadonita foi proposto por Glocker (1847) associado à palavra *celadon* que era usada para designar cerâmicas verdes produzidas por Chineses. Foi caracterizado por G. S. Odin (1988) como sendo um argilomineral verde enriquecido em ferro, mineralogicamente muito similar a glauconita, encontrado em formações vulcânicas, com estrutura cristalográfica semelhante à das micas.

No trabalho de Odin (1988) uma compilação de vários dados analíticos é realizada para um estudo aprofundado das principais características da celadonita, as amostras são de locais com grandes ocorrências destes minerais (Monte Baldo, Itália; ilha de Chipre; Boêmia, República Checa; Turaquia; Escócia; Espanha). Foram reunidos dados de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, infravermelho, espectroscopia Mössbauer, e química de elementos maiores e elementos traços.

A ocorrência de celadonita em basaltos é descrita por Odin (1988) em cinco categorias: 1) preenchimento de vesículas; 2) substituição de fenocristais; 3) difusa; 4) em filmes; 5) em veios.

A celadonita é considerada um produto de alteração, associada com minerais secundários como nontronita e saponita, calcita, sílica, zeolitas, clorita, podendo estar misturados em vesículas ou ocorrer juntos em substituições de fenocristais. Na interpretação de dados isotópicos reunidos por Odin (1988) a ordem de formação dos minerais secundários se dá pela sequência: 1) esmectitas misturadas com óxidos de ferro; 2) saponitas verdes; 3) celadonita; 4) saponitas marrons.

Os resultados das análises realizadas no trabalho de Odin (1988) demonstraram as seguintes características geoquímicas da celadonita:

- É principalmente dioctaédrica, com ocupação octaédrica por cátions trivalentes (Al^{3+} , Al^{3+} ; Fe^{3+} , Fe^3) e divalentes (Mg^{2+} , Mg^{2+} ; Fe^{2+} , Fe^{2+}) com grupos hidroxila. A celadonita apresenta tetraedros contendo 3,9 a 4 íons de Si por sítio.
- Apesar de ocorrer associada com outros argilominerais de alteração é constatado que a celadonita é notavelmente homogênea.
- A estrutura cristalográfica da celadonita é bem ordenada.
- As camadas octaédricas contem pouco Al, e dominante Fe trivalente.
- O conteúdo de Mg é relativamente constante.
- Pode haver variação no conteúdo de Al-Fe nos octaedros, com um enriquecimento de Al de no máximo 2/5 de conteúdo de ferro.
- O conteúdo de potássio é variável, criando uma série onde a celadonita mais pura é enriquecida em potássio.
- A celadonita é um mineral homogêneo rico em K e Si e pobre em Al.
- Outros dados são citados na tabela 2.

Tabela 2. Dados gerais da celadonita.

Fórmula	$\text{K}_{0,85}(\text{Fe}^{3+}_{0,9}\text{Al}_{0,25})(\text{Fe}^{2+}_{0,25}\text{Mg}_{0,6})(\text{Si}_{3,95}\text{Al}_{0,05})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Porcentagem de elementos maiores	SiO ₂ = 54% ; Al ₂ O ₃ = 35% ; Fe ₂ O ₃ = 17% ; FeO = 4% ; MgO = 6% ; K ₂ O = 9% ; H ₂ O = 6,5%.
Densidade	2,83-3,05 g.cm ⁻³

Para Odin (1988) a gênese da celadonita está relacionada com a circulação de água marinha em basaltos submersos, em rochas com porosidade suficiente para criar um ambiente semiconfinado, onde os fluidos geradores são enriquecidos em íons de composição influenciada pela água marinha e pela rocha basáltica, em ambientes oxirredutores.

O ambiente semiconfinado permite mudanças de cargas nos íons com águas marinhas e ao mesmo tempo bloqueia a passagem de águas em uma taxa que proteja contra a diluição dos íons. As reações de oxirredução em um ambiente levemente oxidante permitem cristalização de Fe³⁺.

Para criar as condições homogêneas ideais para a precipitação da celadonita a água do mar deve apresentar um tempo considerável (milhões de anos) de circulação para ser modificada pela interação com o basalto para a maturação certa da água marinha a fim de criar as condições favoráveis para a cristalização e crescimento da celadonita nos vazios da rocha.

2.3.2 Esmectita: saponita, Fe-saponita e nontronita

A primeira análise da saponita foi feita por Svanberg (1842) que mostrou como sendo um silicato hidratado de magnésio. Ross & Hendricks (1945) classificaram a saponita como pertencente ao grupo da esmectita.

A saponita, $\text{M}^+_x (\text{Mg})_{3,0}[(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, é um argilomineral trioctaédrico enriquecido em Mg do grupo das esmectitas. A Fe-saponita, $\text{M}^+_x (\text{Fe}^{2+}_{2,0}\text{Mg}_{1,0})[(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, é um membro enriquecido em Fe.

Na maioria dos ambientes oxidantes, a saponita ferrosa é raramente encontrada, (Köster, 1993). Nesses ambientes, a esmectita férrica dioctaédrica, nontronita, é a mais dominante, (Decarreau & Bonnin, 1986).

A estrutura da saponita é semelhante à da montmorillonita e à da nontronita, mas é trioctaédrica com todos os espaços octaédricos preenchidos.

Em condições naturais a saponita é normalmente considerada como um produto de alteração hidrotermal de rochas ígneas máficas e ultramáficas, bem como de tufos e mais

raramente calcários dolomíticos impuros em temperaturas de 150°C em ambientes de condições redutoras (e.g. Post, 1984; Schiffman & Staudigel, 1995; Dill, 2011).

Quando os íons de Fe ocupam a maior parte das folhas octaédricas, a saponita é chamada de ferro-saponita. Esse tipo de mineral apresenta a seguinte fórmula característica: $(Ca_{0,31}Na_{0,04}K_{0,01})(Fe^{2+}_{1,56}Fe^{3+}_{0,52}Mg_{0,87})_{2,95}[(Fe^{3+}_{0,06}Al_{1,03}Si_{2,91}O_{10}] (OH)_2$, (Chukanov et al., 2003).

Nas análises físico-químicas comparativas de celadonita com Fe-saponita, realizadas por Odin (1988) em Fe-saponitas associadas com a celadonita, foram obtidos os seguintes dados:

- a) Fe-saponitas trioctaédricas com Fe^{2+} e Fe^{3+} nas folhas octaédricas com sítios M1 ocupados por Fe^{3+} e M2 por Fe^{2+} e Fe^{3+} .
- b) Na assembleia celadonita-esmectita cada transformação envolve complexas mudanças na ocupação do sítio de ferro, com transição de íons de Fe^{3+} do sítio M1 para o M2, e redução parcial desses íons de Fe.

A nontronita, assim como a saponita, é um argilomineral do grupo das esmectitas, com estrutura semelhante à da montmorillonita, mas diferente desta, apresenta centro de simetria (Méring & Oberlin, 1971), por conter sítios cis e trans ocupados por Fe^{3+} (Goodman 1976, Russel 1979). A cor da nontronita é descrita como uma variedade de tons de verde, a saber: verde amarelado, marrom esverdeado e verde oliva, ocorrendo por vezes de coloração marrom.

Apresenta estrutura dioctaédrica, onde a fórmula ideal apresenta todos os sítios octaédricos preenchidos por Fe^{3+} , podendo ter substituições no tetraedro de Al e de Fe^{3+} .

A fórmula geral é: $(Ca_{0,17-0}Mg_{0,17-0}Na_{0,02-0}K_{0,5-0})(Fe^{3+}_{1,98-0,7}Al_{0,6-0}Mg_{0,5-0,02})(Si_{3,9-3,4}Al_{0,5-0}Fe^{3+}_{0,2-0,01})O_{10}(OH)_2$.

A nontronita pode ser gerada por: alteração de rochas básicas e de vidro vulcânico, formação autigênica em sedimentos oceânicos (Chamley, 1989), precipitação por fluidos hidrotermais (Cole & Shaw 1972) e precipitação por fluidos finais magmáticos (Oyawoye & Hirst 1964).

2.3.3. Argilominerais Interestratificados

São caracterizados por terem em um mesmo cristal de estrutura filossilicática mais de um tipo de unidades estruturais, onde dois ou mais tipos de camadas se empilham verticalmente, de forma regular ou irregular, perpendicularmente ao eixo c ou num plano normal a (001) com a soma das distâncias interplanares dos componentes individuais (Moore & Reynolds, 1997), podendo ter repetições regulares (formando minerais estáveis) ou segregadas. Os interestratificados regulares são constituídos por proporções iguais dos dois componentes e empilhados regularmente numa sequência repetitiva entre os componentes que o constituem. São também chamados de camadas mistas.

São formados pela remoção ou substituição de cátions interlamelares e pela adição de

planos cristalinos de um segundo mineral. (Reynolds, 1984).

Alguns exemplos incluem: illita-vevicolita, illita-esmectita, clorita-esmectita (corrensita), caulinita-esmectita.

3. Contexto Geológico Local

A geologia local é representada por intercalações de arenitos da Formação Botucatu e basaltos da Formação Serra Geral que inundaram a região a 130 Ma (Hawersworth, 1992). Os derrames se sobrepõem aos arenitos, ocorrendo em uma proporção notavelmente maior. O relevo da região é formado por serras contínuas originadas pela erosão dos derrames basálticos.

O mapa da CPRM na escala de 1:750.000 (figura 5) utiliza a classificação de White (1908) para colocar a Formação Serra Geral dentro do Grupo São Bento, colocando as formações aflorantes na região como pertencendo à Fácies Paranapanema e à Fácies Chapecó.

No trabalho de Gomes (1996) realizado na área de estudo, doze derrames foram contabilizados com espessuras variando de 15 a 50 m. Para a definição dos aspectos estruturais internos de cada derrame Gomes (1996) se baseou na presença de vesículas e no padrão de faturamento. Assim, dois tipos de derrames foram definidos: os derrames tipo I e tipo II (figura 4).

Os derrames do tipo I apresentam a seguinte estrutura da base para o topo:

- Nível vesicular basal: pouco espesso com uma média de 50 cm;
- Nível central: representando a porção mais espessa do derrame (entre 10 a 25 m), com padrão de faturamento pouco pronunciado e irregular, formando blocos de 1 m a 2 m de diâmetro. O topo é comumente marcado por um nível macrovesicular, formado por geodos de tamanhos centimétricos a métricos, são preenchidos principalmente por sílica na forma de calcedônica, ágata e ametista com calcita e zeolitas associadas.
- Nível superior: constituída por basalto maciço intensamente fraturado, com fraturas preferencialmente horizontais, com espaçamentos centimétricos. Pode ter 2 m a 4 m de espessura.
- Nível vesicular do topo: com 1 a 2 m de espessura com vesículas milimétricas a centimétricas preenchidas por zeolitas, calcita, quartzo, celadonita e Fe-saponita.

Estruturas dos derrames do tipo II da base para o topo:

- Nível vesicular basal: com 40 a 100 cm de espessura, composto por vesículas pequenas na base e maiores no topo deste nível.
- Zona maciça intermediária: com 30 a 40 m de espessura. Na parte inferior apresenta fraturas verticais formando um padrão de prismas colunares de 0,5 a 1,5 m de diâmetro, esta zona constitui 1/3 do derrame. Acima ocorre um faturamento mais irregular com prismas estreitos e descontínuos, em geral esta é a porção mais espessa do derrame podendo ter 25 a 30 m. O nível superior desta zona é

caracterizado pela volta do padrão de fraturas colunado da parte inferior, com espessuras de até 10 m e constituídos de prismas maiores de até 4 m de largura.

- Nível vesicular do topo: com espessura em média de 10 m. Constituído por vesículas preenchidas por quartzo, zeolitas, calcita e Fe-saponita.

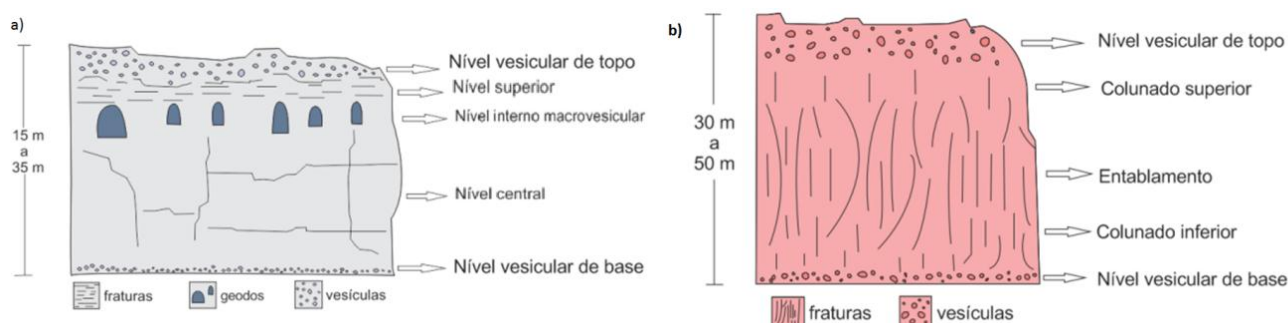


Figura 4. Representação dos derrames tipo I e tipo II (a e b respectivamente), modificado de Gomes (1996).

Os derrames foram individualizados pelo levantamento de três perfis ao longo das estradas que ligam as regiões de Frederico Westphalen, Iraí, Ametista do Sul e Planalto. O perfil Iraí-Frederico Westphalen apresenta a estratigrafia completa da sequência de derrames. A base aflora na cota de 212 m e o topo em 540 m.

Dentre os 12 derrames, 7 deles são do tipo I e 5 do tipo II. O nível superior com ocorrência de geodos mineralizados ocorre nos derrames 2, 6, 8 e 9, do tipo I.

Os derrames tipo II são mais espessos, onde os derrames 11 e 12 apresentam as maiores espessuras, com 50 e 40 m respectivamente.

Quanto à mineralogia, os derrames do tipo I são muito semelhantes. As rochas são de granulação fina constituída por labradorita, augita, magnetita, titano-magnetita, ilmenita e olivina, com mesóstase de composição ácida, nos interstícios dos grãos, associada a agulhas de apatita. A zona abaixo no nível de geodos apresenta texturas mais grossas e minerais mais euédricos. Próximo aos geodos a rocha apresenta texturas micro-porfírica, com microfeno-cristais de plagioclásio e augita em uma matriz micro a criptocristalina, apresenta no máximo 5% de mesóstase. A olivina deste nível encontra-se totalmente substituída por Fe-saponita e celadonita. A mesóstase neste nível chega a ser de 20 % na rocha. Os cristais deste nível são ripidiformes e esqueléticos. O nível acima dos geodos é caracterizado por ser hipocristalino com microfeno-cristais de plagioclásio, augita e olivina substituída por celadonita e Fe-saponita.

A celadonita é característica dos derrames tipo I e ocorre principalmente preenchendo vesículas, podendo estar presente em grandes proporções.

Os derrames tipo II apresentam as maiores diferenças mineralógicas e texturais. Constituídos por labradorita, augita, magnetita, titano-magnetita, ilmenita e mesóstase microcristalina constituída de quartzo, K-feldspato e argilominerais, associados com agulhas de apatita e minerais opacos.

O derrame 1 apresenta olivina em formas de fenocristais que estão substituídos por Fe-saponita. Nos demais derrames a presença de olivina é restrita. O derrame 1 também é marcado por variações texturais, onde no nível colunado apresenta granulações finas e textura porfírica com fenocristais de piroxênio, minerais opacos e olivina, com matriz composta de plagioclásio ripiforme. A estas porções misturam-se partes com granulação equigranular atingindo tamanhos até 2 mm.

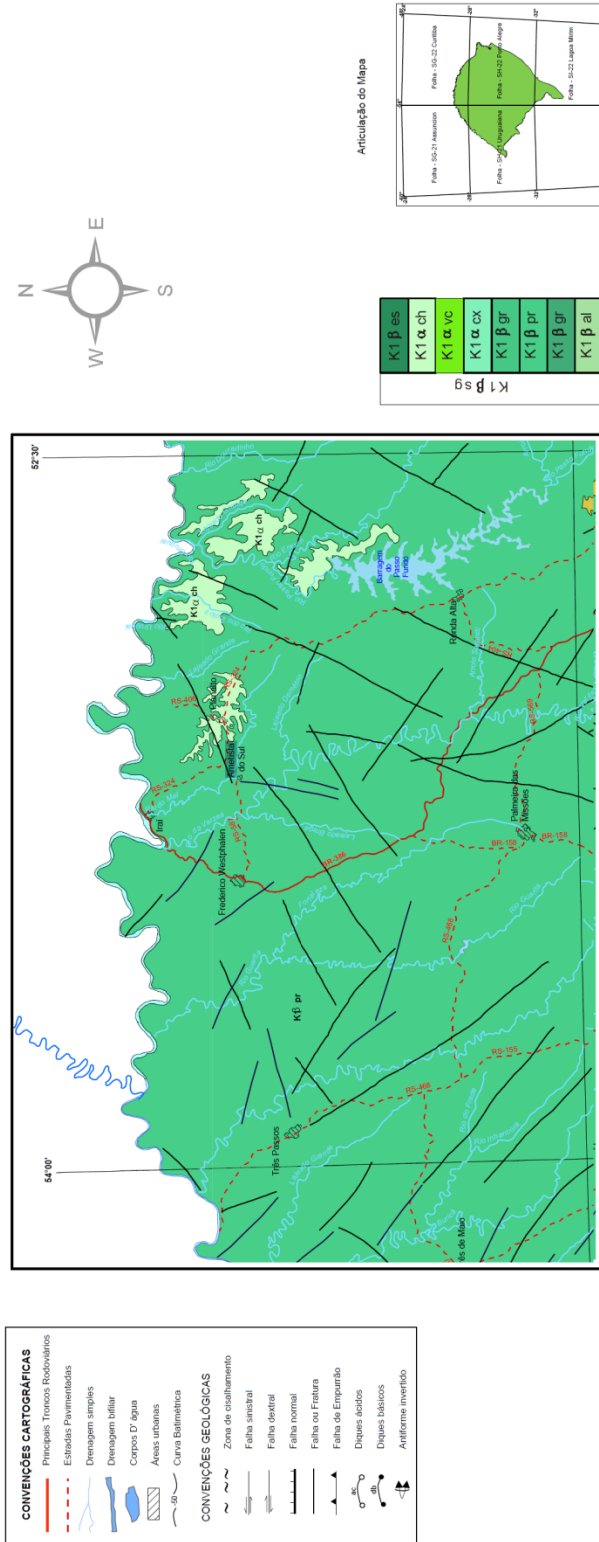
Os derrames 11 e 12 são caracterizados pela presença de dois piroxênios: augita e pigeonita. Estes derrames apresentam a sequência estrutural interna completa.

Os níveis vesiculares apresentam uma maior proporção de mesóstase na matriz, chegando a até 20 %.

As diferenças mineralógicas entre os derrames estão relacionadas principalmente com os processos de resfriamento, nos derrames do tipo II mais espessos o resfriamento no centro é mais lento propiciando o reenquillíbrio da olivina para a formação de pigeonita.

MAPA GEOLÓGICO DA REGIÃO DE ESTUDO

ESCALA: 1:750.000



GRUPO SÃO BENTO

Formação Serra Geral - derrames de basaltos, basalto andesitos, riolitos e riolito, de filiação toleítica, onde intercalam-se arenitos intertrápicos Botucatu na base e litarenitos e sedimentos vulcanogênicos da porção mediana ao topo da sequência; **Fácies Jaguarão** (K1β jg): derrames de composição intermediária a félsica, com textura vitrofírica, contendo abundantes xenólitos de granitóides, fortemente reabsorvidos; **Fácies Alegrete** (K1β al): derrames de composição intermediária a ácida, variando entre andesitos e riolitos, microgranulares, melanocráticos, aspecto sacaróide, freqüentes texturas de fluxo e autobrechas no topo e base os derrames, **127,6±1,2 Ar-Ar**; **Fácies Esmeralda** (K1β es): derrames basálticos, microgranulares, textura microgranular, predominantemente pretos, comuns vesículas mil a centimétricas com opala preta e água, eventual presença de Cu nativo, alteração amarelo ovo (jarosita) característica; **Fácies Parapanema** (K1β pr): derrames basálticos granulares finos, melanocráticos, contendo horizontes vesiculares espessos preenchidos por quartzo (ametista), zeolitas, carbonatos, seladonita, Cu nativo e barita, compreende a maior concentração das jazidas de ametista do estado, **136,2±2 Ar-Ar**; **Fácies Caxias** (K1α cx): derrames de composição intermediária a ácida, riolitos, mesocráticos, microgranulares a vitrofíricos, textura esferulítica comum (tipo carijó), forte dijunção tabular no topo dos derrames e maciço na porção central, dobras de fluxo e autobrechas freqüentes, vesículas preenchidas predominantemente por calcadônia e ágata, fonte das mineralizações da região, **132,3±0,5 Ar-Ar**; **Fácies Chapecó** (K1α ch): derrames ácidos variando entre riolitos a riolitos, matriz vitrofírica contendo porfíros, **132,1±0,19 Ar-Ar**; **Fácies Gramado** (K1β gr): derrames basálticos granulares finos a médio, melanocráticos cinza, horizontes vesiculares preenchidos por zeolitas, carbonatos, apofilitas e saponita, estruturas de fluxo e *pahoehoe* comuns, intercalações com os arenitos Botucatu, **132,4±1,4 Ar-Ar**; **Fácies Várzea do Cedro** (K1α vc): derrames vitrofíricos pretos tipo *pichstone*, texturas de fluxo e autobrechas freqüentes, fino fraturamento perfítico.

Figura 5. Mapa geológico da região de estudo, modificado do mapa produzido pela CPRM (2006).

4. Metodologia

As metodologias foram desenvolvidas neste trabalho com o objetivo de testar a hipótese através da caracterização de aspectos estruturais, físicos e químicos das rochas portadoras dos argilominerais e uma caracterização de detalhe nos argilominerais presentes. As metodologias incluem: trabalho de campo, preparação de amostras com a moagem de rochas representativas de cada derrame e separação de argilominerais presentes, análise petrográfica ao microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura (nos modos elétrons secundários e retroespalhados), análise de argilominerais por difração de raios X, análise química de rocha total (elementos maiores, traços e ETR) por fluorescência de raios x e espectrometria por emissão de plasma – ICP-MS, microanálise química dos minerais por microsonda eletrônica.

4.1. Trabalho de Campo

O mapeamento da área e a estratigrafia dos derrames foram feitos por Gomes (1996), com a análise de afloramentos ao longo de perfis nas estradas onde os derrames eram melhor observados. A descrição de cada derrame proporcionou a definição de suas morfologias e espessuras, com a classificação de cada tipo de derrame de acordo com seus padrões arquiteturais.

Para este estudo o trabalho de campo foi realizado nos dias 11 a 15 de abril de 2015, com o objetivo de revisar um dos perfis situado ao longo da BR 158 e 386, estrada de Iraí para Frederico Westphalen, de aproximadamente 40 km. No campo, os derrames encontrados foram descritos, com os pontos de descrição localizados por GPS de navegação e descritos na caderneta de campo. Esses pontos foram plotados em mapas cartográficos de 1:50.000 (nas folhas: Iraí, Palmitos, Frederico Westphalen e Planalto).

A coleta de amostras foi direcionada às rochas nos níveis maciços internos, com pouca alteração, com pelo menos uma amostra representativa de cada um dos doze derrames para a análise química e uma quantidade de amostras suficiente para proporcionar dez gramas de material moído. Além dessas amostras a coleta também incluiu amostras de dois derrames do tipo I nos níveis vesiculares e macrovesiculares, para a posterior extração de argilominerais presentes em vesículas, fraturas e em contato com geodos. Os dois derrames com maior abundância de argilominerais foram escolhidos para serem estudados em detalhe com a caracterização geoquímica das rochas e dos argilominerais presentes nelas.

O primeiro ponto na base da coluna estratigráfica correspondente ao derrame 1 foi nomeado como IFW 60. Todas as amostras coletadas na parte maciça da rocha foram nomeadas como IFW (numeração 1, 2, 3) (vogal a,b,c) e assim por diante. As amostras de níveis vesiculares e macrovesiculares, de 2 derrames específicos já descritos anteriormente por Gomes (1996,) foram chamados com seus nomes originais (Z e D).

4.2. Preparação das amostras

A etapa de preparação de amostras pode ser dividida em quatro fases com propósitos específicos, são elas:

- ✓ Moagem de amostras representativas de cada derrame

Para a moagem foram selecionadas 5 amostras com a menor alteração possível, sem oxidação e sem a presença de níveis visíveis com argilominerais. A moagem foi feita no laboratório de preparação de amostras do CPGq - IGEO da UFRGS. A primeira etapa foi a fragmentação da amostra com uma marreta adequada, depois os fragmentos foram pressionados em uma prensa hidráulica, para uma maior fragmentação, depois colocados em um britador de mandíbulas e por fim no moinho de disco para obter-se a amostra com granulometria de aproximadamente 200 mesh.

- ✓ Escolha de amostras para a laminação

Uma amostra de cada derrame foi selecionada para a confecção de lâminas delgadas, com o cuidado de marcar na rocha o local exato onde deveria ser feita a lâmina.

- ✓ Separação de fragmentos da rocha contendo argilominerais

A separação de fragmentos da rocha para serem analisados ao MEV foi realizada com o uso de uma broca (mesmo tipo de broca usado por dentistas) nos locais de interesse na amostra. Essa fragmentação é feita com cortes nos lados do alvo e na base, formando assim um fragmento retangular de aproximadamente 1 cm de profundidade com no máximo 1,5 cm de comprimento e 1 cm de largura (figura 6). Com a separação de 4 fragmentos correspondente ao derrame Z.

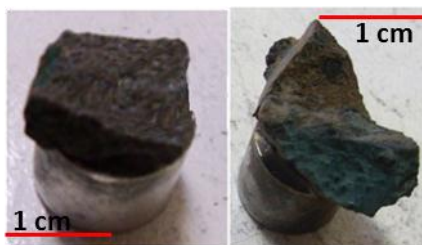


Figura 6. Amostras para análises no MEV

- ✓ Extração de argilominerais das vesículas, de fraturas e dos contatos com geodos

O procedimento de extração envolveu instrumentos como a broca (figura 7a), pinças e a sonda exploratória. É um trabalho de detalhe, todo o cuidado foi tomado para não misturar diferentes tipos de argilominerais e não contaminar os argilominerais extraídos. Os argilominerais foram colocados em potes pequenos de vidro e nomeados de acordo com o nome da amostra em que foram extraídos com simbologias específicas para indicar o local de origem (vesículas, fraturas e contato com geodos). A preparação dessas amostras para análises ao MEV foi feita através da fixação desses argilominerais desagregados em fitas coladas em uma lâmina de vidro (figura 7b).

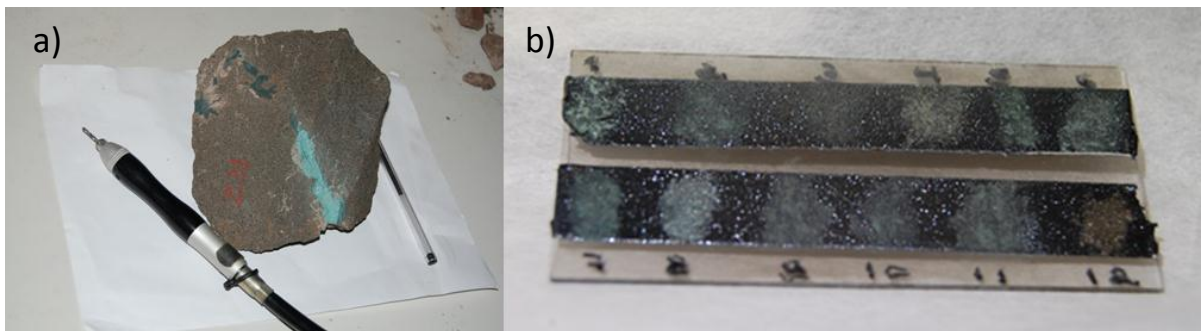


Figura 7. (a) Amostra Z 31 com broca usada para separação das argilas ao lado. (b) argilominerais separados para a análise no MEV.

✓ Purificação dos argilominerais

A obtenção das amostras puras dos argilominerais de diferentes ocorrências foi realizada através da separação manual em uma lupa binocular (figura 8) da marca Wild Heerbrugg. Os argilominerais foram colocados em recipientes de vidro e lavados para serem observados na lupa. Com uma agulha foi feita a separação das impurezas. As amostras puras foram armazenadas em potes de vidro, devidamente identificados. Ao total, 24 amostras de argilominerais foram separadas, com cada porta amostras contendo de 0,5 g a 2 g de material.



Figura 8. Lupa Estereoscopia do Laboratório de Microsonda eletrônica da UFRGS, utilizada para a purificação dos argilominerais.

Todo o processo de preparação de amostras tem um objetivo específico. A moagem das rochas é necessária para análises químicas por fluorescência de raios X e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os argilominerais extraídos e purificados foram encaminhados para a realização por análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises em Espectroscopia Mössbauer e análises químicas (ICP-MS). Com as lâminas delgadas é possível executar a descrição petrográfica ao microscópio óptico, análises por MEV e por microsonda eletrônica. Os fragmentos de rocha separados foram analisados ao MEV.

4.3. Petrografia ao Microscópio Óptico

O microscópio óptico utiliza luz visível e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras. A ampliação dos objetos é produzida pela combinação de duas lentes, a objetiva e a ocular. A lente objetiva fica na parte inferior do tubo do microscópio e produz uma imagem ampliada do objeto observado que seja nítida e clara. A ocular amplia mais essa imagem.

As técnicas de microscopia fornecem informações muito características dos minerais, possibilitando, assim, uma identificação destes (se os minerais estiverem em boas condições e em tamanhos visíveis ao microscópio). A petrografia ótica também pode oferecer informações texturais e estruturais da rocha analisada e seus minerais.

A descrição petrográfica das amostras neste trabalho teve o objetivo de analisar a mineralogia e as texturas de cada derrame, mas o maior foco das análises foi direcionado à ocorrência, interação, e distribuição dos argilominerais presentes.

O trabalho de descrição petrográfica foi realizado com um microscópio óptico da marca Zeiss (figura 9), em aumentos de 2.5 x, 5 x, 10 x e 50 x. O microscópio é acoplado a

um computador onde é possível visualizar e capturar imagens.

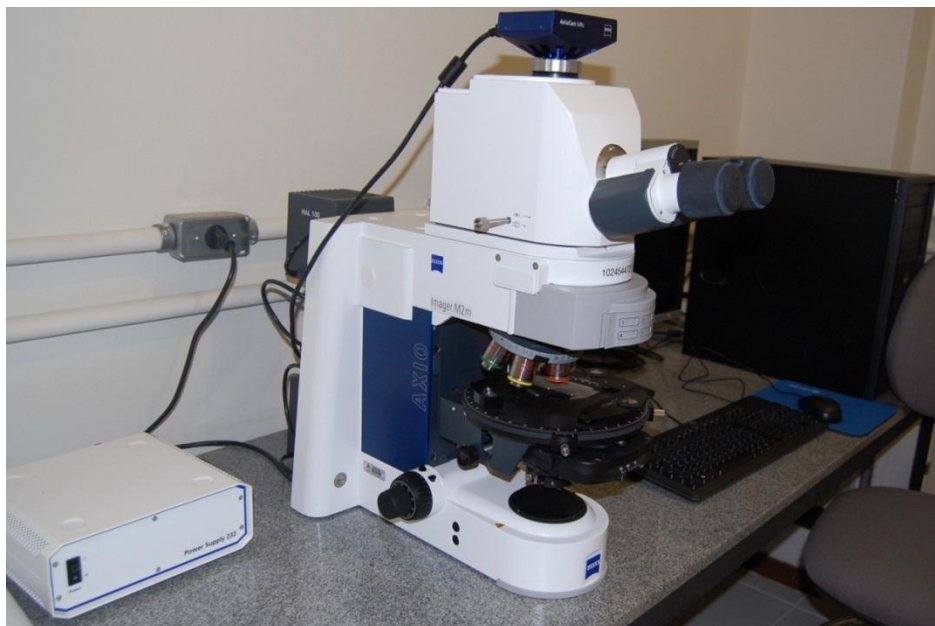


Figura 9. Microscópio Óptico Zeiss do Laboratório de Microsonda Eletrônica da UFRGS, utilizado para as análises de microscopia óptica.

Para estas rochas, a aplicação da técnica petrográfica proporcionou um entendimento inicial da mineralogia que caracteriza os derrames da sequência, trazendo informações referentes à cristalização magmática, à composição do magma, à proporção de argilominerais e interpretações sobre os processos posteriores à cristalização em que as rochas foram submetidas. O estudo dos processos formadores dos argilominerais baseia-se muito na análise microscópica minuciosa dos argilominerais e dos outros minerais presentes na rocha.

4.4. Análise dos Argilominerais ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura uma amostra é irradiada com um feixe focalizado de elétrons com energias tipicamente de 10 a 20 keV. O feixe varre a amostra sequencialmente e em cada pixel da região percorrida na amostra são determinados os elétrons secundários, retro espalhados e ou raios X característicos. Cada um destes fenômenos é determinado em um detector distinto e dá origem a uma imagem com características próprias. As imagens feitas com elétrons secundários geram um contraste topográfico, as imagens com elétrons retro-espalhados geram imagens com contraste de número atômico e os mapas de raios X indicam a presença de determinados elementos na região da amostra. A grande contribuição do MEV é a combinação de maior magnificação e maior profundidade de foco, além da possibilidade de determinação micro analítica dos elementos que a compõe (figura 10).

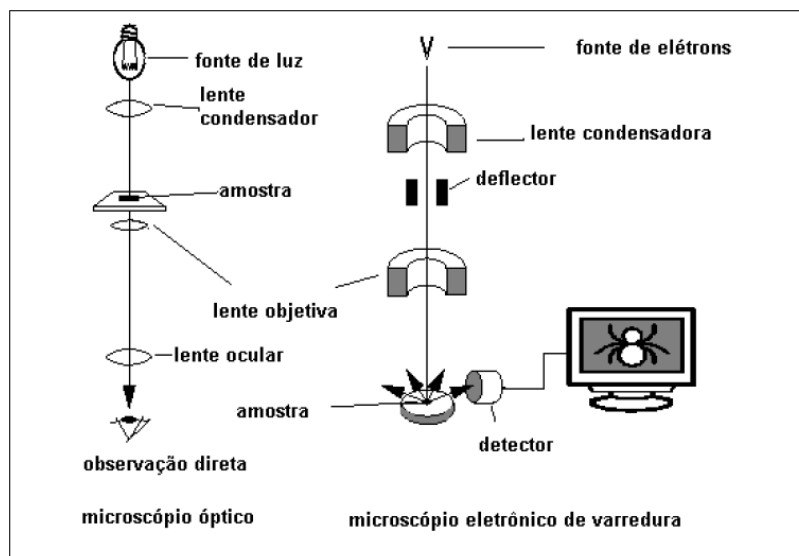


Figura 10. Representação esquemática comparando o microscópio óptico e o microscópio eletrônico de varredura (a direita). Extraído de Dedavid, B.A., Gomes, C.I. & Machado, G. (2007).

As imagens de MEV são digitais, obtidas sequencialmente. Nos fenômenos citados acima a geração de imagens é baseada na incidência do feixe de elétrons focalizado em um pixel da amostra, com a obtenção da intensidade do sinal e a transformação desta intensidade em tons de cinza onde tons mais brancos são em sinais mais intensos e tons escuros em sinais mais fracos.

O canhão de elétrons é responsável pela geração e aceleração de elétrons e consiste de um filamento, um dispositivo de extração e um ânodo de aceleração. Os detectores são adequados a captar cada tipo de sinal produzido pela interação do feixe de elétrons com a amostra.

Quando um feixe de elétrons interage com o alvo sólido a maior parte de sua energia é transformada em calor, através de espalhamentos sucessivos com colisões no interior da amostra. Os elétrons incidentes perdem energia, e nesse processo são gerados elétrons secundários caracterizados por terem energia menor que 20 eV. Estes elétrons de baixa energia possuem caminhos livres médios de ordem de 1 μm . Desta forma, somente aqueles elétrons produzidos próximos à superfície conseguem sair da amostra e atingirem o detector. Todos aqueles originados de profundidade maiores são reabsorvidos na própria amostra. Estes elétrons dão origem às imagens no modo denominado SE (*Secondary Electrons*) ou SEI (*Secondary Electron Image*) e fornecem informações a respeito da topografia da área da amostra analisada, Watt (1997).

Os elétrons retro-espalhados têm energias muito mais altas que o SE e são provenientes de espalhamento elásticos. Ocorrem quando a trajetória de espalhamentos sucessivos leva o elétron de volta à superfície. Estes elétrons são utilizados para o modo de imageamento denominado BSE (*Back Scattered Electrons*) ou BEI (*Backscattered Electron Image*) que fornecem informação sobre o número atômico médio na superfície da amostra, tendo em vista que o contraste da imagem é determinado pela razão de elétrons retro-espalhados e o número de elétrons incidentes. Esta razão depende do número atômico

médio do local de incidência do feixe. Este modo de imageamento também pode oferecer informações de natureza topográfica da amostra.

A irradiação de uma amostra com elétrons de com energia suficiente para ionizar os níveis mais internos de um átomo (K, L, M, N) resulta na emissão de raios X característicos. Elétrons de níveis mais externos se deslocam para a lacuna produzida em um nível mais interno e a energia resultante é a diferença entre esses dois níveis de energia. Essa diferença é característica de cada elemento e o conjunto de linhas de raios X emitidos por cada elemento atua como identificador do átomo.

Os raios X gerados no volume de ionização podem ser detectados por dois tipos de espectrômetros denominados EDS (Energy Dispersive Spectrometer, onde a detecção se dá por dispersão de energia) e WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometer*, onde a detecção se dá por dispersão de comprimento de onda). São identificados: a energia dos fótons e a quantidade de fótons de cada energia. O resultado da medida é um espectro, que na abscissa mostra a energia dos fótons e na ordenada, a intensidade de contagem. A maior diferença entre EDS e WDS é a largura do pico (130 eV para EDS, 10 eV para WDS), que permite ao WDS detectar os elementos com mais precisão. A quantidade de contagens sob o pico permite quantificar a concentração dos elementos.

As microanálises e imagens ao MEV deste trabalho foram realizadas em um espectrômetro com EDS, com análises semi-quantitativas, em um microscópio JEOL 6610-LV do laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS do CPGq-IGEO. (figura 11).

As análises em elétrons secundários permitiram a visualização de imagens de ótima qualidade e resolução, que revelaram o a interação dos argilominerais presentes na rocha com minerais primários e a morfologia de cada tipo de argilomineral em diferentes ocorrências. O espectrômetro EDS possibilitou verificar com segurança que tipo de argilomineral ou mineral estava sendo observado na imagem, através da análise química quantitativa. As amostras neste trabalho foram metalizadas com carbono.

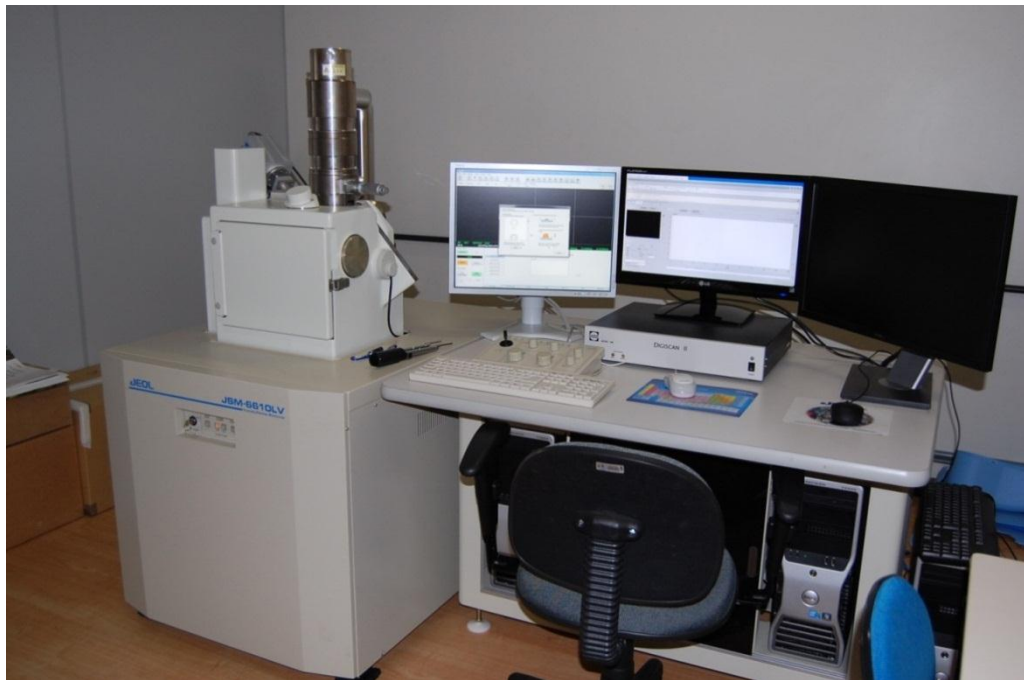


Figura 11. Microc33pio Eletr33nico de Varredura (MEV–Jeol 6610-LV) do Laborat33rio de Geologia Isot33pica da UFRGS, utilizado para as an33lises.

4.5. An33lises por Difr33o de Raios X (DRX)

O princ33pio da t33cnica de DRX se baseia nas leis f33sicas da difr33o em planos cristalinos dos minerais. A lei de Bragg 33 a que define a difr33o sendo poss33vel o c33lculo das dist33ncias interplanares (figura 12) atrav33s dos 33ngulos de incid33ncia de raios X monocrom33ticos em um cristal segundo a f33rmula:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (1)$$

n: n33mero inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: dist33ncia interplanar θ : 33ngulo de difr33o

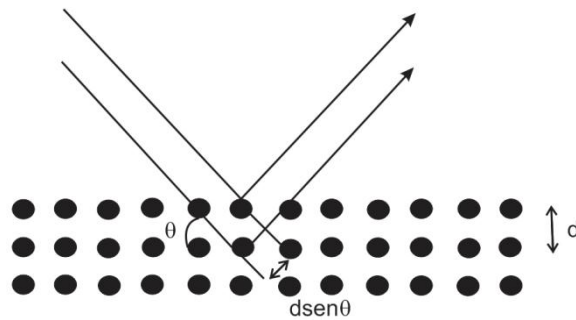


Figura 12. Representação esquemática do feixe de raios X em planos cristalinos de distância d , ângulo de incidência θ , com feixes refletidos segundo a lei de Bragg.

No difratômetro, feixes de elétrons são gerados em um tubo de quartzo ou de cerâmica, com um filamento de tungstênio no seu interior, o qual é aquecido por corrente elétrica, esse aquecimento gera uma incidência de feixes de elétrons sobre o alvo (ânodo) e emite raios X que saem do interior do tubo através de janelas de berílio. A fim de tornar os raios X monocromáticos é utilizado um filtro feito de um material que tenha bordas de absorção entre o pico $K\alpha$ e $K\beta$ do tubo. Normalmente o material do filtro tem número atômico uma unidade menor que o alvo do tubo, isto é: para tubo de cobre se utiliza filtro de níquel e para tubo de cobalto se usa filtro de ferro.

Depois que sai a radiação sai do tubo e é filtrada, ela atinge a amostra com um ângulo conhecido. O feixe é difratado nos planos cristalinos da amostra e é captado por um detector. O desenvolvimento de detectores capazes de contar (quantificar) o feixe de raios X difratado levou ao estabelecimento dos difratômetros tipo Bragg Brentano, em que se desloca simultaneamente o feixe incidente (tubo) e o detector por um ângulo θ (difratômetro $\theta - \theta$) ou se mantém fixo e se movimenta a amostra por um ângulo θ e o detector por um ângulo $2\theta - \theta$ (difratômetro $\theta - 2\theta$). O tubo e o detector são movimentados sobre um goniômetro de grande precisão angular com passos de alguns centésimos de grau. Em cada passo é determinada a intensidade do feixe difratado nesse ângulo, fazendo uma contagem por determinado tempo, Bertin(1975).

Aa análises por DRX foram realizadas no do Laboratório de Difração de Raios X do CPGq-IGEO-UFRGS (figura 13). Foram analisadas nos argilominerais separados manualmente dos diferentes derrames de interesse, para obter simultaneamente a difração de todos os planos cristalinos do material as amostras foram analisadas em pó, com grãos de aproximadamente $15 \mu\text{m}$, correspondente a uma peneira de *sieve mesh* 1000, com os grãos dispostos aleatoriamente no plano de foco do difratômetro. Para análise do eixo “c” as argilas colocadas no porta-amostras passaram por processos de orientação, para que todos os grãos estivessem orientados. Nas análises do parâmetro “b” as argilas foram desorientadas.

Os resultados das análises por DRX aparecem na forma de difratogramas que consistem em gráficos cuja abscissa representa o ângulo de difração e na ordenada representa a intensidade de raios X detectada naquele ângulo.

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra é obtida pela comparação dos picos observados no difratograma com um banco de dados, denominado “*Powder Diffraction File*”, coletado pelo comitê internacional de espectrometria de pó.



Figura 13. Difratômetro de raios X do Laboratório de difração de raios X da UFRGS, utilizados para a realização das análises de difração.

4.6. Análises por Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica combina as facilidades de um microscópio eletrônico de varredura com as do espectrômetro de fluorescência de raios X. Realiza análises quantitativas de composição química in situ a partir de um volume de $1-3\mu\text{m}^3$ do mineral onde é possível observar imagens das amostras analisadas.

Um feixe de elétrons finamente focado é a fonte de energia, em uma câmara de alto vácuo do canhão de elétrons do equipamento. O feixe é provocado devido a um filamento de tungstênio aquecido o qual emite elétrons livres que são acelerados para baixo da coluna como consequência de uma diferença de potencial de 10-20 KeV entre o filamento e a amostra alvo. Estes elétrons podem ser focados em um feixe muito fino por um conjunto de lentes eletromagnéticas entre a fonte de elétrons (filamento) e a amostra a ser analisada. Devido ao fato de os elétrons atingirem o alvo em alta velocidade, eles penetram na amostra em uma profundidade que é aproximadamente três vezes maior do que o diâmetro

do feixe, a análise química é de um volume pequeno do material que varia entre 10 a 20 μm^3 , o que em peso é 10^{-11} gramas (para silicatos).

Neste pequeno volume os elétrons incidentes de alta energia deslocam os elétrons das camadas mais internas dos átomos constituintes da amostra. Elétrons de camadas mais externas preenchem as vagas das camadas mais internas e liberam energia pela emissão de raios X cujo comprimento de onda é característico de cada elemento. Estes comprimentos de onda podem ser identificados pelos analisadores dos espectrômetros de WDS que detectam comprimentos de onda característicos e são ajustados em posições específicas para cada elemento analisado. Esta análise quantitativa envolve procedimentos complexos de correção voltados às várias interações entre os raios X gerados e o seu caminho através da amostra antes da detecção pelos espectrômetros, e é baseada em padrões utilizados para a comparação das quantidades medidas.

Como a Microsonda eletrônica envolve um feixe de elétrons focalizado que pode gerar um considerável aquecimento na área atingida e envolve um volume muito pequeno, o procedimento de preparação de amostra é essencial para a obtenção de análises precisas. Em geral, a amostra a ser analisada é uma amostra em lâmina petrográfica polida de um mineral, rocha ou outro material sólido com excelente polimento. A superfície polida é posicionada sob o feixe de elétrons por um estágio movimentado com um mecanismo preciso e controlado pelo computador. Isto permite a localização de áreas de análises tão pequenas como 1 μm em diâmetro, como visualizado no campo de um microscópio óptico poderoso (luz transmitida e refletida) embutido na coluna do feixe de elétrons.

Geralmente, elementos químicos desde o boro (B) até o urânio (U) podem ser analisados por esta técnica. O limite mínimo de detecção para a maioria dos elementos analisados pela técnica de microsonda eletrônica não é tão bom quanto o da fluorescência de raios X devido à presença de um espectrômetro de fundo contínuo. Porém, a capacidade de obter uma análise química quantitativa em um volume muito pequeno do material (em um grão mineral específico). Para análises “*in situ*” esta é uma ferramenta analítica muito utilizada.

As análises de microsonda foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq-IGEO-UFRGS (figura 14), que é parceiro neste projeto de pesquisa. Para cada tipo de mineral analisado diferentes condições analíticas foram utilizadas. Para a análise do plagioclásio e do piroxênio foi utilizada a tensão de 15 KeV, uma corrente de 15nA, com tamanho do feixe de 5 μm , em tempo de contagem de 20 segundos nos padrões e nas amostras desconhecidas. Para óxidos de Fe e Ti a tensão foi de 15 KeV, corrente de 10nA, tamanho do feixe de 1 μm . Para os argilominerais, foram utilizadas correntes mais baixas, de 4 nA com a mesma tensão (15 KeV), o diâmetro do feixe foi de 4 μm e o tempo de contagem de 10 s.

Os padrões utilizados nas análises quantitativas foram: para o Na a albita, para Si a jadeita, para Mg e Ca o diopsídio, para Al e K a sanidina, para Ti o rutilo, para o Mn a rondonita, para o Fe a hematita, para Cr o óxido de Cr, para Cu a cuprita.

As análises foram realizadas em 4 lâminas petrográficas, com microanálises pontuais nos argilominerais (presentes em vesículas e nos interstícios dos grão primários),

nos cristais de plagioclásio, de piroxênio e nos minerais opacos. Nas vesículas, as análises foram feitas da borda para o centro, assim como em alguns cristais de plagioclásio e de piroxênio. As lâminas passaram por processos de polimento, limpeza e metalização por carbono um dia antes da realização das análises.



Figura 14. Microsonda Eletônica de varredura (Cameca SXFive) do laboratório de Microsonda da UFRGS, utilizado nas microanálises.

4.7. Análises por Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X é um método de análise qualitativo e quantitativo que se aplica a praticamente todos os elementos ($Z > 13$). Um equipamento de análise consiste em geral de um dispositivo de excitação de amostra e de um dispositivo que analisa a resposta da amostra a esta excitação. Na FRX a excitação provém de um tubo de raios X, que fornece os fótons de alta energia e produzem o fenômeno de fluorescência dos raios X característicos. A análise é feita por um espectrômetro de dispersão em comprimento de onda (WDS Wavelength Dispersive Spectrometer): formada pelo conjunto cristal e detector, montados em um goniômetro do tipo $\theta - \theta$.

O tubo proveniente de raios X consiste em um recipiente de quartzo ou cerâmica, no interior deste tubo se encontra um filamento aquecido e uma chapa de ródio denominada alvo. Entre o filamento e o alvo é aplicada uma alta tensão de 30 a 60 kV. O alvo precisa dissipar a energia que nele incide e necessita ser refrigerado por água. Como o alvo está sujeito à alta tensão e à corrente de elétrons, é necessário que a água de refrigeração seja altamente isolante, isto significa que não pode conter cátions. Esta água destilada encontra-se em um circuito fechado e passa continuamente por resina deionizadora. Assim o funcionamento do tubo quando aquecido libera elétrons pelo efeito

termodinâmico. O campo elétrico alinhado entre o filamento e o alvo extrai os elétrons do interior do filamento, e estes podem, nestas condições de pressão, mover-se livremente dentro do tubo. Os elétrons colidem então com o alvo, onde são bruscamente freados, emitindo uma radiação de frenagem conhecida como Bremsstrahlung. A radiação de frenagem é policromática. A intensidade da radiação depende do potencial de aceleração dos elétrons, assim como o SWL (Short Wavelength Limit, radiação policromática) que diminui para potenciais de aceleração maiores. A partir de uma determinada voltagem no tubo, aparece a radiação característica $K\alpha$ e $K\beta$ do material do alvo, Aiginger (1974).

Os elementos que compõem o cristal analisador podem ser excitados pelos raios X incidentes e emitir suas próprias características. Isto contribui para um aumento de background, porque o detector capta esta emissão independente do ângulo, já que o fóton emitido pelo cristal não sofrerá a dispersão para ser detectado, apenas em determinados picos.

Como é necessário detectar raios X de diferentes energias e comprimentos de onda em um espectrômetro de FRX, torna-se necessário utilizar detectores de diferentes tipos, tendo em vista que nenhum deles têm a eficiência de detecção excelente em todas as regiões de interesse. Em espectrometria por dispersão em comprimento de onda dois detectores são utilizados de forma complementar: o contador proporcional (flow counter) e o contador de cintilações (scintillation counter). Ambos são movimentados por um goniômetro em torno do cristal analisador, fazendo um ângulo de 2θ com o feixe incidente. Nesta posição detectam então o feixe difratado pelo cristal analisador.

A amostra a ser analisada é irradiada com raios X policromáticos e estes raios X são absorvidos de acordo com a lei de Beer:

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = Kd \Delta d \dots \dots \dots (2)$$

Onde I_0 é a intensidade dos raios X incidentes, I é a intensidade do feixe de raios X que não foi absorvido pela amostra, Kd é uma constante de proporcionalidade e Δd é a espessura da amostra.

As amostras representativas de cada derrame foram moídas e enviadas para o laboratório ACME no Canadá para análises quantitativas por FRX e ICP-MS.

4.8. Análises por ICP-MS

Técnica usada para a determinação de elementos químicos de maneira quantitativa, assim como a Fluorescência, porém com princípios de análise e resultados diferentes da FRX. Sua capacidade de detecção é destacada por ser altamente adequada na análise de elementos traços e de elementos Terras Raras (ETR).

É caracterizado por ser um tipo de espectrômetro de massa capaz de detectar metais

e não metais em concentrações tão baixas como uma parte por quadrilhão (ppq). A ionização de uma amostra com plasma acoplado indutivamente e, em seguida, utilizando um espectrômetro de massa para separar e quantificar esses íons. Em comparação com técnicas de absorção atômica, o ICP-MS tem maior velocidade, precisão e sensibilidade.

A espectrometria de emissão atômica mede a intensidade da luz emitida por átomos ou íons excitados, quando ocorre uma transição de seu elétron de valência para um estado de energia mais baixa (fundamental). Essa transição é acompanhada da emissão de um fóton de energia característica na faixa da luz visível ou ultravioleta. O estado excitado é de curta duração e pode ser alcançado por absorção de um fóton característico (que transporte exatamente a quantidade de energia necessária para elevar o átomo ao estado excitado) ou por só quando a temperatura é muito alta uma fração significativa dos elétrons da camada de valência é elevada para um estado de energia excitado. Quando o átomo volta do estado de energia E para o estado fundamental, emite a energia excedente com um fóton de frequência.

Para essas análises é necessário um plasma que atinja temperaturas altíssimas (8000 K) para permitir a análise de praticamente todos os elementos da tabela periódica por emissão atômica.

Cada elemento têm suas linhas de emissão características, e, devido à alta temperatura, todas são emitidas simultaneamente por todos os elementos constituintes da amostra. Isto é especialmente relevante em amostras geológicas, que podem conter 40 ou mais elementos em teores acima do limite de determinação do ICP-AE (0,05-5 ppm).

O gerador de rádio frequência mantém as bobinas de indução ativas para sustentar o plasma. A amostra é bombardeada pela bomba peristáltica através de um capilar até o nebulizador, de onde é arrastada ao plasma pelo gás de transporte. O gás auxiliar mantém o plasma, o gás refrigerante para evitar o contato do plasma com os tubos de quartzo. A amostra é excitada no plasma e as linhas emitidas são dispersas e detectadas pelo espectrômetro.

A tocha de plasma é alimentada por três fluxos distintos de argônio através de três cilindros concêntricos de quartzo. O fluxo mais interno arrasta a amostra que foi nebulizada a uma taxa controlada, através da velocidade de rotação de uma bomba peristáltica. No cilindro intermediário passa o fluxo auxiliar, que é “semeado” com elétrons livres, que interagem com o campo magnético, adquirindo energia suficiente para a ionização inicial do gás. Os íons de argônio percorrem trajetórias circulares (helicoidais) em torno das linhas de força axiais do campo magnético induzido, impactando nos átomos de argônio e produzindo constantemente novos íons para repor os que se recombinaem com elétrons. O fluxo externo para refrigeração estabelece um fluxo tangencial dentro da tocha, evitando que o plasma entre em contato direto com os cilindros de quartzo.

A amostra passa pelo meio do plasma toroidal e a região de emissão máxima da amostra fica logo acima da região mais quente. A luz emitida é focalizada para um espectrômetro, onde as linhas de emissão são dispersas para diferentes posições angulares com o auxílio de uma grade de altíssima resolução espectral.

A detecção das linhas pode ser sequencial ou simultânea. No primeiro caso a instrumentação é mais barata, porque se utiliza apenas um detector, e se movimentam as grades de difração. Esse tipo de espectrômetro é denominado de “monocromático”. A análise simultânea requer a existência de detectores em cada posição angular das linhas dos elementos a serem detectados, e um policromador com oito detectores e duas grades.

Para obter curvas de calibração lineares é preciso escolher a linha de análise de forma adequada, tal que se utilizem linhas intensas para baixos teores de analito e linhas menos intensas para teores altos.

A análise das amostras por ICP-MS foi realizada no laboratório ACME no Canadá. Com a determinação da composição de elementos traços e ETR.

4.9. Análise por Espectroscopia Mössbauer

É uma técnica útil na caracterização de compostos metálicos de ferro, pois dá informações relevantes sobre a ligação química e estrutura molecular. Podendo dar informações sobre a valência do Fe.

Processo que envolve emissão de raios γ pelo decaimento de um núcleo no estado excitado para o estado de menor energia do mesmo isótopo emitindo assim um fóton (raio γ). Estes fótons são emitidos por uma fonte e absorvidos pela amostra que é irradiada. Esta energia interage com o núcleo da amostra. Depois da absorção o núcleo da amostra é excitado para o mesmo estado excitado inicial da fonte.

Devido ao princípio da conservação de energia, ao emitir o fóton de raio γ o núcleo da fonte sofre um recuo e o mesmo ocorre com o núcleo da amostra, mas o raio γ somente irá excitar o núcleo da amostra se a energia for igual à energia de transição nuclear forte e a energia de recuo. Assim, para que ocorra o efeito da ressonância a fonte é deslocada para compensar este deslocamento, esta compensação de energia se dá pelo efeito Doppler.

A fonte se movimenta com velocidade constante, mas a medida que a velocidade aumenta a taxa de raios γ no detector aumenta, obtendo-se assim a curva de ressonância. A superposição das linhas de absorção da fonte e do absorvedor influencia a largura da curva.

Os componentes da espectroscopia Mössbauer são: Uma fonte (geralmente de ^{57}Fe), um absorvedor (amostra) e um detector (figura 15).

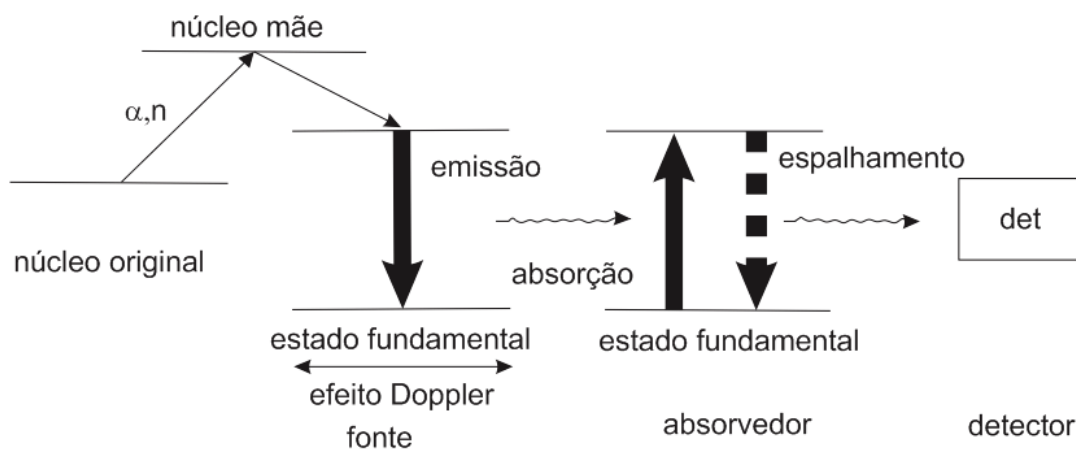


Figura 15. Representação esquemática das transições nucleares no experimento Mosbauer. Modificado de Kuzmani (2009)

As energias emitidas em transições de estados nucleares garante a precisão da técnica, e através desta técnica é possível avaliar diversos minerais devido ao efeito das interações magnéticas nucleares com a verificação da distribuição eletrônica em torno de um átomo na estrutura cristalina. Assim é possível identificar a presença de impurezas e deformações na estrutura dos minerais quantitativamente. As informações obtidas através desta técnica podem ser retiradas através de dois tipos de geometrias: a geometria de transmissão, usada geralmente em análises de amostras de pó e a geometria de conversão usada em materiais massivos e espessos. A análise em materiais massivos pode coletar dados por Conversão de Elétrons (CEMS) e por Conversão e Raios X (CXMS). A diferença principal entre duas análises consiste no fato de que os elétrons que são arrancados da amostra por CEMS chegam ao detector normalmente com uma profundidade de aproximadamente 200. As análises de CXMS coleta radiação a uma profundidade de aproximadamente 10 m. Usando as duas técnicas tem-se a possibilidade de se obter duas avaliações com profundidades diferentes da amostra.

A técnica foi utilizada em duas amostras compostas de celadonita e uma de esmectita para a determinação da proporção de Fe^{3+} e Fe^{2+} e assim complementar as análises químicas realizadas por microsonda eletrônica. As análises deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mossbauer do Instituto de Física da UFRGS.

5. Resultados

5.1. Levantamento Estratigráfico

A região de estudo abrange uma área de aproximadamente 290 km², os limites da área são marcados pelo rio Uruguai, o município de Frederico Westphalen e o município de Ametista do Sul (figura 16).

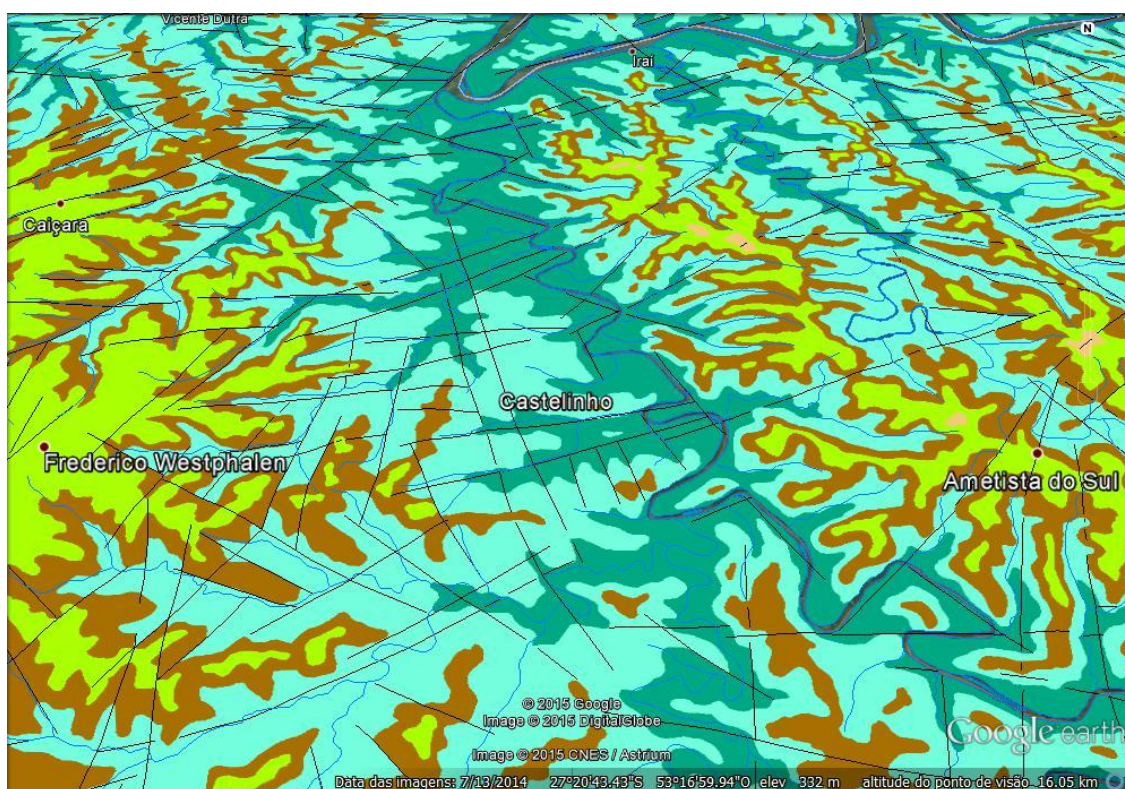


Figura 16. Imagem de Google Earth de mapa geológico produzido pela CPRM. As cores representam diferentes derrames

Os derrames afloram em cortes de estradas e apresentam espessuras entre 5 m a 40 m e foram descritos ao longo da BR 158 que liga as cidades de Iraí a Frederico Westphalen e na BR 158 e na RS 150 entre os municípios de Frederico Westphalen e Caiçara. Outros derrames foram estudados ao longo de afloramentos em galerias e pedreiras situados nas faixas centrais da área.

Um novo perfil estratigráfico da região foi construído a partir dos resultados do mapeamento da região. O primeiro ponto do perfil (IFW 60) está localizado a 1,5 km seguindo da estrada do município de Iraí para a ponte da divisa com o estado com Santa Catarina. Os pontos seguintes foram feitos ao longo da estrada em direção a Iraí e Frederico Westphalen até o último ponto (IFW 80) localizado no município de Frederico Westphalen, em uma mina de basalto desativada.

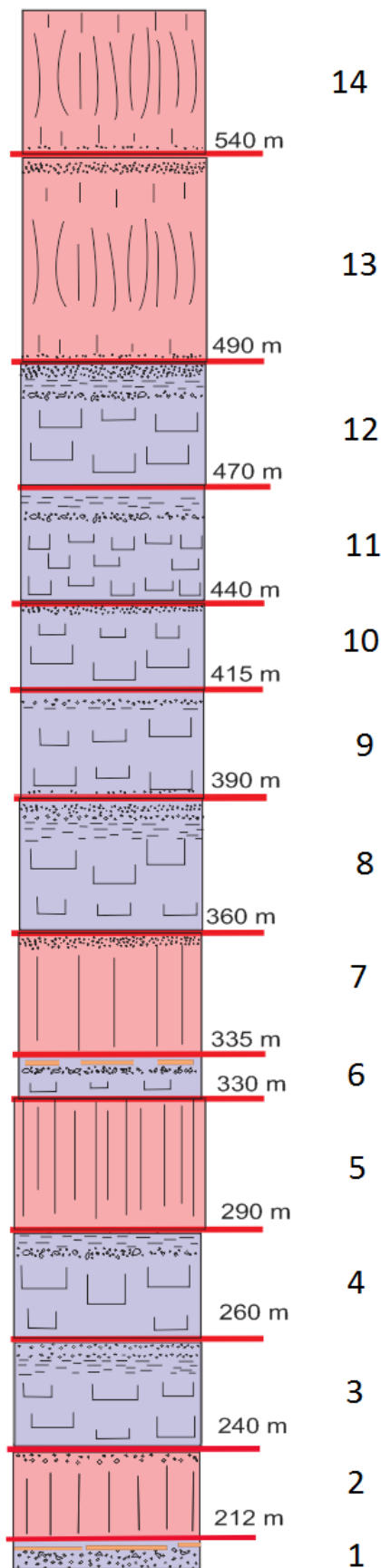


Figura 17. Perfil estratigráfico gerado nas estradas entre Iraí-Frederico Westphalen-Caiçara.

O ponto IFW 79, correspondente ao derrame 14 está situado na estrada de Frederico Westphalen-Caiçara, além dos pontos do perfil alguns afloramentos no interior na área de estudo foram localizados e correlacionados com os derrames descritos no perfil.

O perfil gerado (figura 17) apresenta algumas diferenças do perfil original de Gomes (1996), com a inclusão de mais dois derrames do tipo I, o primeiro é o derrame da base, que está situado antes do derrame 1 de Gomes (1996) e o segundo colocado entre os derrames nomeados anteriormente de 5 e 6.

No perfil gerado 14 derrames foram identificados com espessuras variadas que eram estimadas pelas cotas dos pontos de cada derrame ao longo das estradas.

O derrame 1 é o da base na coluna estratigráfica, identificado como um derrame tipo I, localizado próximo ao rio Uruguai, na cota de 210 m de altitude em relação ao nível do mar. O afloramento compreende o topo deste tipo de derrame correspondendo ao nível vesicular do topo com 2 m de altura, apresenta interação no topo com uma camada de arenito, com incorporação do arenito na parte superior do derrame, formando xenólitos e brechas.

O derrame 2 tem 28 m de espessura, aflora entre as cotas 212 m e 240 m, correspondendo a um tipo II, com todos os níveis estruturais aflorando ao longo da estrada. O contato entre este derrame e o derrame 1 é marcado por uma camada de 30 cm de arenito. Ainda no nível topográfico do derrame 2 ocorre um afloramento maciço de 5 m de espessura, com textura fanerítica

fina.

Os próximos derrames (3 e 4) correspondem a derrames com estruturas do tipo I, onde afloram os níveis macrovesiculares internos e vesiculares do topo, estão entre as cotas 240 a 290 m. Ao longo do perfil é possível ver o contato entre eles na cota 260 m.

Seguindo o perfil o tipo estrutural II volta aparecer nos derrames 5 e 7. O derrame 5 apresenta 40 m de espessura, afloram somente a rocha maciça dos níveis colunado e do entablamento. O derrame 7 aflora entre as cotas 335 e 360 com os níveis maciços e vesiculados do topo. Entre esses dois derrames do tipo II ocorre um derrame pouco espesso de 5 m do tipo I, que corresponde ao nível estrutural macrovesicular, (com vesículas coalescidas preenchidas por celadonita) e superior (com fraturas horizontais).

A partir da cota de 360 m até a de 490 m ocorrem 5 derrames do tipo I, dentre eles os afloramentos dos derrames 8 e 12 apresentam 30 m de espessura e a sequência estrutural completa pode ser observada.

Os dois últimos derrames do topo são afloramentos do tipo II, o derrame 13 é o de maior espessura no perfil, com 50 m de altura, está na cota de 490 m e apresenta as estruturas arquiteturais completas deste tipo de derrame. O derrame 14 aflora na cota de 540 m, corresponde ao nível vesicular da base, o nível colunado inferior e o nível do entablamento.

5.2. Caracterização Geral dos Derrames Tipo I

A partir da análise de todos os derrames encontrados na região foram sumarizadas as características em comum para os derrames do tipo I e do tipo II. As feições gerais do derrame tipo I são descritas a seguir:

O derrame tipo I é composto pelas seguintes estruturas da base para o topo (figura 18): a) nível vesicular da base; b) nível central; c) nível interno macrovesicular; d) nível superior; e) nível vesicular do topo.

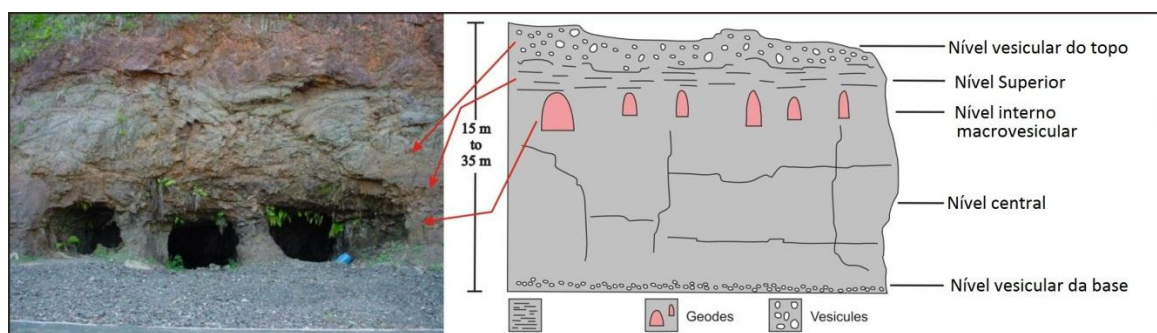


Figura 18. A esquerda uma fotografia do derrame tipo I que aflora no Museu Ametista Parque em Ametista do Sul; a direita a representação esquemática do derrame tipo I com suas estruturas arquiteturais internas.

Em comparação com derrames do tipo II, é caracterizado por apresentar menor espessura, maior quantidade de vesículas, maior quantidade de argilominerais e por serem os portadores de geodos de ametista. Na sequência estratigráfica representam a maioria dos derrames com 9 deste tipo em um total de 14 derrames na região.

Este tipo de derrame apresenta espessuras de no máximo 35 metros, em campo é identificado pela ocorrência, de níveis vesiculares expressivos correspondentes aos níveis macrovesiculares internos e o nível superior, com fraturas horizontais bem características.

O nível central é formado por uma rocha maciça, com padrões de fraturas horizontais e verticais formando blocos de 1 m a 2 m de largura por 1,5 a 2,5 m de altura. A rocha deste nível é homogênea com vesículas dispersas milimétricas, apenas visíveis quando observadas em detalhe. As vesículas vão se tornando mais frequentes até que se tornam grandes e coalescidas no nível macrovesicular. São todas preenchidas por celadonita e esmectita. A rocha neste nível central é homogênea variando de avermelhada para cinza escura.

Neste nível, a microscopia óptica revela textura inequigranular com 1 % de fenocristais de plagioclásio chegando a no máximo a 3 mm. Os outros cristais de plagioclásio da matriz (85% na rocha) variam em tamanhos de 0,1 a 0,5 mm, são subédricos e tabulares finos. O piroxênio compõe 10 % da rocha, com tamanhos de 0,3 a até 1 mm e grãos anédricos. Os minerais opacos ocorrem em 5 % a 8 %, com formas variadas, principalmente subédricos e tamanho variando de 0,1 a 0,4 mm. Apresenta 2 % de material intersticial composto principalmente de esmectita com algumas ocorrências de celadonita. As vesículas são compostas de borda de esmectita com espessura fina e celadonita preenchendo o interior da vesícula, ocorrendo, às vezes, no centro uma segunda geração de esmectita. Associados com a celadonita e a esmectita nas zonas intersticiais ocorrem cristais aciculares de apatita. A rocha apresenta um total de aproximadamente de 2 % a 5 %, de argilominerais.

No nível interno macrovesicular ocorrem vesículas centimétricas e por vezes coalescidas formando geodos (figura19) com formas variadas, os geodos apresentam dimensões entre 12 cm a 45 cm, mas podem chegar a 1 m ou mais, uma das maiores já encontrada na região pesa 2,5 toneladas. A rocha neste nível é afanítica, mais fina do que em outros níveis, em alguns afloramentos a rocha apresenta tons avermelhados.

Vistas ao microscópio óptico, as rochas deste nível apresentam textura inequigranular com: 60 % a 70 % de plagioclásio variando de 0,1 a 0,5 mm, tabulares finos; 7 % a 10 % de piroxênio anédrico, em luz natural são levemente rosados, com 0,1 a 0,3 mm; 10 % a 15 % de minerais opacos, a maioria com formas esqueléticas, cristais subédricos a anédricos, e tamanhos variando de 0,1 a 0,4 mm. Estão envolvidos por uma matriz criptocristalina que varia de 20 a 40 % de coloração marrom, por vezes avermelhada com um total de 15 % de argilominerais intersticiais que estão associados com apatita, K-feldspato e mais raramente quartzo. As vesículas são preenchidas por esmectita na borda e celadonita no centro (figura 20).



Figura 19. Aspecto maciço da rocha no nível macrovesicular com ocorrência de geodos.

O nível interno macrovesicular é sempre seguido pelo nível superior intensamente fraturado com fraturas horizontais formando prismas de formato retangular de 5 cm a 15 cm de espessura e este nível ocorre em média com uma espessura de 1 a 4 m.

A rocha do nível superior é preta, maciça e homogênea, apresenta alta dureza. Ao microscópio óptico é constatado que se trata de uma rocha hipocristalina com aproximadamente 75 % a 85 % de vidro, os cristais envolvidos por este vidro são: 10% de plagioclásio subédrico com duas gerações: 1) cristais de 1 mm euédricos e zonados, 2) cristais aciculares de 0,1 a 0,5 mm; 5 % de piroxênio anédrico, com tamanhos de 0,1 mm a 0,5 mm. Ocorrem vesículas pequenas de no máximo 1 mm de diâmetro, preenchidas por celadonita e esmectita., variam de 1 % a 3 %,



Figura 20. À esquerda, rocha do nível macrovesicular; À direita, imagem da respectiva lâmina petrográfica em polarizadores cruzados.

A rocha do nível vesicular do topo é avermelhada e bastante vesiculada (figura 21), com vesículas de 0,5 cm de diâmetro preenchidas por celadonita e zeolitas. Em alguns afloramentos são vistos em contato com lentes e camadas de arenito. Próximos a este

contato correm brechas centimétricas e peperitos. A porcentagem de argilominerais está em torno de 20 %, sendo aproximadamente 18% de celadonita e 2 % esmectita. Neste nível a alteração intempérica é geralmente acentuada.

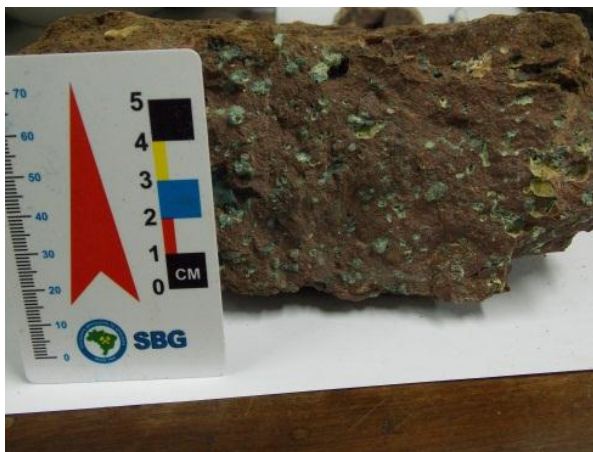


Figura 21. Rocha do nível vesicular do topo.

5.2.1. Argilominerais dos Derrames do Tipo I

A quantidade de argilominerais varia ao longo do derrame. Nos níveis vesiculares do topo são encontrados preenchendo as vesículas e na borda delas quando estas são preenchidas por zeolita. Ocorrem também circundando os clastos de arenito englobados pela rocha.

A maior ocorrência de argilominerais é no nível macrovesicular interno, onde a grande maioria é representada por celadonita. Esta ocorre circundando os geodos, em fraturas, nos interstícios e preenchendo vesículas. A esmectita está localizada principalmente em vesículas menores, nos interstícios da rocha e na borda das vesículas maiores.

O preenchimento das vesículas maiores apresenta uma zonação da borda para o centro composta por esmectita marrom, interestratificado de cor marrom esverdeada e celadonita preenchendo o centro. Em alguns casos, a gradação é maior com esmectita marrom escura na borda, e da borda para o centro: celadonita verde musgo claro, esmectita formando uma película marrom, celadonita verde clara, esmectita marrom escura de hábito lamelar muito fino, e orientação radial, celadonita verde azulada bem cristalizada onde é possível identificar os tamanhos dos cristais (< 1 mm), em algumas vesículas o centro é composto por outra geração de esmectita bem cristalizada, com textura radial.

Nos espaços intersticiais ocorrem as seguintes situações: a) esmectita marrom associada com apatita e material criptocristalino; b) esmectita marrom avermelhado na borda formando agregados lamelares finos perpendiculares aos cristais maiores do entorno com argilominerais criptocristalinos formando um material homogêneo de coloração marrom esverdeada; c) esmectita marrom na borda e celadonita no centro; c) apenas celadonita associada com apatita.

Em zonas da rocha mais afastadas das macrovesículas o conteúdo de material criptocristalino e intersticial é menor e os cristais apresentam maiores dimensões, nestes locais o material intersticial é composto por esmectita e celadonita em proporções semelhantes.

No nível superior com fraturas horizontais ocorre celadonita verde musgo e esmectita laranja avermelhada substituindo cristais de olivina e preenchendo vesículas pequenas que ocorrem no contato deste nível com o nível macrovesicular interno.

5.3. Caracterização Geral dos Derrames Tipo II

Os derrames deste nível são todos muito similares e com estruturas internas bem marcadas e visíveis, uma síntese sobre cada nível estrutural é feita nesta sessão.

O derrame tipo II é composto pelas seguintes estruturas da base para o topo (figura 22): a) nível vesicular da base; b) nível colunado inferior; c) nível de entablamento (central); d) nível colunado superior; e) nível vesicular do topo.

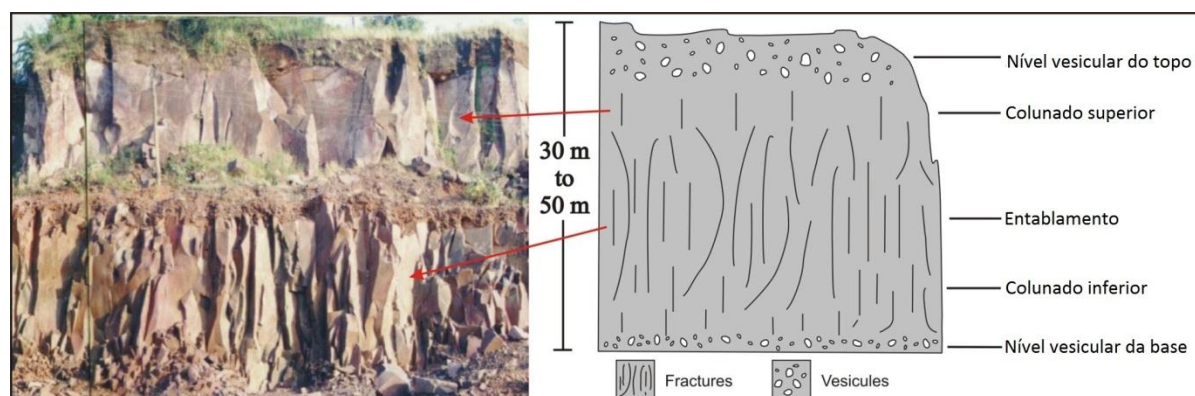


Figura 22. À esquerda: foto de um afloramento tipo II; À direita: representação esquemática deste tipo de derrame com as estruturas internas.

É caracterizado por apresentar maiores espessuras, podendo chegar a 50 m. Na sequência estratigráfica apresentam um total de 5 derrames dos 14 derrames encontrados na região.

A rocha deste tipo de derrame apresenta geralmente coloração mais avermelhada e aspecto mais homogêneo em relação às rochas do derrame tipo I.

Em campo, quando a sequência estrutural não está completa, este tipo de derrame pode ser reconhecido por seu padrão de fraturas verticais. No topo e na base (níveis colunados) as fraturas são espaçadas e regulares, gerando blocos lisos de com até 4 m de largura. No nível central de entablamento as fraturas são estreitas e com terminações irregulares, formando prismas de 10 cm a 90 cm de largura. Não apresenta grandes variações mineralógicas ao longo de sua zona maciça, as diferenças texturais são mais expressivas.

Os níveis centrais de entablamento apresentam texturas seriadas predominantemente com os maiores cristais de plagioclásio chegando a 5 mm. A mineralogia é formada por: 80% de plagioclásio subédrico com variação no tamanho dos cristais, (0,5 mm-4 mm); os cristais mais finos (0,5 mm) são subédricos com maclas finas e nítidas; os mais grossos (3-4 mm) com zonação; 10 % de cristais de piroxênio anédricos, com tamanhos de 1 mm-2 mm, alguns apresentam maclas, birrefringência baixa (0.006-0.016), em luz natural a coloração é pálida e levemente verde musgo. Minerais opacos subédricos a anédricos, com 0,5 mm a 1 mm, estão dispersos aleatoriamente na rocha. A olivina ocorre em alguns derrames deste nível, com uma proporção de 1 a 2 %, apresenta relevo alto e ocorrem substituídos por argilominerais vermelhos e marrons.

Este nível apresenta em geral 5 % a 10% de material intersticial composto de esmectita de coloração marrom, com cristais aciculares de apatita < 0,1 mm e material criptocristalino.

Nos níveis colunado superior e inferior, onde as fraturas são mais espaçadas, a rocha é inequigranular porfírica (figura 23), com 1 a 2 % de fenocristais de plagioclásio de no máximo 2 mm. A matriz é composta por: 75% de plagioclásio ripiforme, com tamanhos de 0,1 a 0,3 mm; 15% de cristais de piroxênio com formas anédricas globulares e ocorrendo em agregados com tamanhos de no máximo 0,1 a 0,2 mm; 6 % de minerais opacos anédricos, medindo 0,5 a 0,1 mm; 3 a 5 % de material intersticial, na mesóstase, composto principalmente por esmectita marrom associada à apatita.



Figura 23. À esquerda: amostra da rocha do nível colunado; À direita: fotomicrografia da respectiva lâmina petrográfica em polarizadores paralelos.

Os níveis vesiculares encontrados em campo apresentam vesículas milimétricas a centimétricas de no máximo 1,5 cm. As vesículas maiores são preenchidas por zeolitas, calcita ou quartzo e as milimétricas por esmectita

5.3.1. Argilominerais nos Derrames do tipo II

Nos derrames do tipo II, não é observada a ocorrência de celadonita. Os argilominerais presentes são apenas de esmectita, que ocorre em todos os níveis estruturais deste tipo de derrame, em diferentes proporções.

O entablamento não contém vesículas, as esmectitas estão nos interstícios dos grãos primários, em proporções modais que variam entre 5 % a 10 %. Os níveis colunados contêm de 3 a 5 % de esmectita, principalmente nos interstícios do grão primários, mas também pode apresentar raras vesículas milimétricas preenchidas pela esmectita. Nos níveis vesiculares a proporção modal da esmectita chega a até 20% de esmectita, que está localizada nos interstícios dos grãos primários e em vesículas milimétricas a centimétricas. Algumas vezes esses argilominerais crescem sobre uma pequena parte dos cristais primários. A substituição ocorre apenas em olivinas que são totalmente substituídos por esmectita.

Os argilominerais nos interstícios das rochas do entablamento e dos níveis colunados formam franjas de crescimento perpendiculares às faces dos cristais de plagioclásio e piroxênio (figura 24) que delimitam os interstícios. No centro dos interstícios, o aspecto é homogêneo, com esmectita, apatita e material criptocristalino.

Gomes (1996) descreve a ocorrência de processos de alteração restritos aos níveis vesiculares de um derrame do tipo II, com a transformação de plagioclásio em albita, formação de zeolitas e esmectitas, acompanhadas ou não por carbonatos.

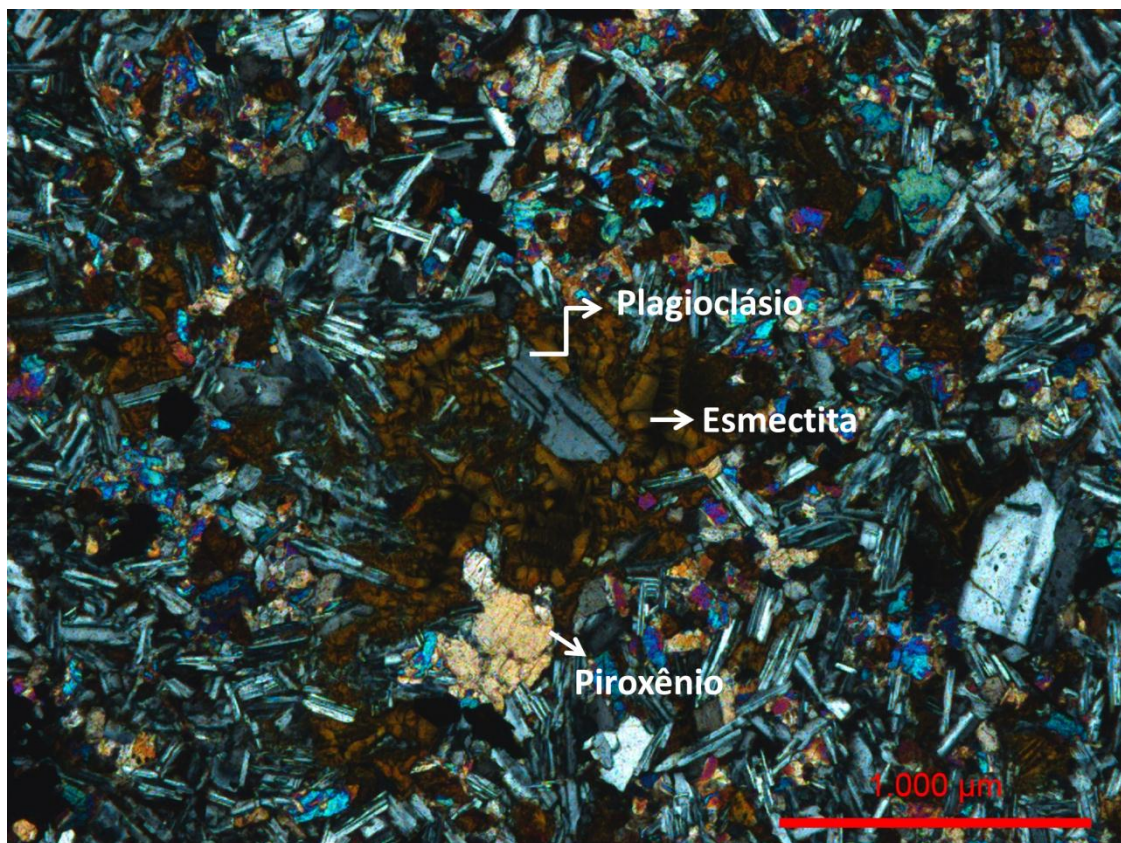


Figura 24. . Fotomicrografia ao microscópio óptico em polarizadores cruzados de lâmina petrográfica da rocha do nível colunado superior.

5.4. Caracterização Química das Rochas da Sequência Estratigráfica

As amostras selecionadas para a análise química foram dos níveis maciços dos derrames, com exceção das amostras Z e D que são de níveis macrovesiculares. A composição química, em elementos maiores (%) e traços (ppm), se encontra na tabela 3.

Os dados químicos obtidos foram comparados com os dados da bibliografia feitos no trabalho de Gomes (1996) para os mesmos derrames, e plotados em gráficos que relacionam os parâmetros utilizados por Peate (1988) para a classificação nos grupos magmáticos: Gramado, Esmeralda, Ribeira, Paranapanema, Pitanga e Urubici.

Os resultados mostraram que todos os derrames analisados caem em dois tipos magmáticos de Peate (1990): Paranapanema e Pitanga.

Os tipos estruturais I e II não são diferenciados pelos parâmetros químicos de Peate (1990), podendo ocorrer Paranapanema e Pitanga em ambos.

As análises químicas realizadas anteriormente por Gomes (1996) para estes mesmos derrames mostraram que a base da estratigrafia é composta pelo tipo Pitanga, representado pelos três primeiros derrames, o derrame 5 é do tipo Paranapanema e depois ocorre uma intercalação entre os dois tipos, apresentando a seguinte ordem: derrames 7, 8, 10 e 12 do tipo Pitanga e os derrames 9, 11, 13 e 14 do tipo Paranapanema. As análises realizadas neste trabalho foram nas amostras IFW 60 e IFW 63 (derrame 2, onde o IFW 63 representa a rocha porfírica fina que ocorre no meio da cota do derrame 2.), IFW 67 (derrame 4), IFW 72 (derrame 9), IFW 76 (derrame 11), D 17 (derrame 10) e Z 14 (derrame 6).

Os dados foram plotados em gráficos de: $Zr/Y \times Sr$; $Fe_2O_3 \times TiO_2$; $TiO_2 \times MgO$ e $Ti/Y \times Sr$. Os resultados obtidos foram plotados junto com dados das análises da bibliografia para estes mesmos derrames e obteve-se os seguintes resultados:

- A amostra IFW 60 correspondente ao derrame 2, é do tipo Pitanga. Na comparação com os dados da bibliografia a amostra analisada apresenta valores menores de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O_3 e K_2O , e maiores de MgO e CaO . No entanto essas diferenças não são significativas e os campos de comparações químicas em que a amostra cai sempre são os mesmos da bibliografia (figuras: 25, 26, 27 e 28).
- A análise da amostra IFW 63 correspondendo a rocha de textura mais grossa que ocorre no nível topográfico do derrame 2 apresenta todas os parâmetros correspondentes ao Pitanga, assim como as amostras do derrame 2 na bibliografia, mas quimicamente apresenta algumas diferenças. Os teores de Si e Al são mais baixos e os teores de Fe, Mg e Ca são significativamente mais altos. As análises comparativas evidenciaram que a química da amostra IFW 63 é muito semelhante ao das amostras do derrame 12.
- A amostra IFW 67 cai em todos os gráficos no campo do tipo Pitanga, mas nas análises de $Ti/Y \times Sr$, a amostra quase entra no campo do tipo Paranapanema devido aos valores levemente mais baixos de Sr (380 ppm), figura 28.

- A amostra IFW 72 (derrame 9) também apresenta valores muito semelhantes com o seu respectivo derrame na bibliografia, pertence ao tipo magmático Paranapanema, no entanto em comparações com elementos traços de Zr/Y x Sr cai no limite do campo Pitanga com Paranapanema, devido aos valores levemente mais elevados de Zr, figura 28.
- Na amostra IFW 76 (derrame 11) o enriquecimento é maior em Fe₂O₃ e menor em MgO do que seu respectivo derrame na bibliografia. Assim como a amostra IFW 72 cai em todos os campos para os parâmetros de Paranapanema com exceção do gráfico de Zr/Y x Sr onde cai no limite do Pitanga com Paranapanema devido a valores levemente elevados de Zr, figura 28.
- A amostra D 13 retirada do nível macrovesicular do derrame 10 apresenta valores menores de SiO₂ e K₂O, e valores semelhantes para os outros elementos comparando com o seu respectivo derrame nos níveis maciços. A plotagem em gráficos comparativos cai sempre em campos do tipo magmático Pitanga (figuras: 25, 26, 27 e 28).
- A amostra Z 14 do nível macrovesicular pertencente ao derrame 6, apresenta valores de elementos maiores muito semelhante com o derrame 4, o maciço deste derrame não foi encontrado, aflorando apenas o nível macrovesicular, superior e vesicular do topo, assim como o derrame 4 apresenta valores baixos de SiO₂. Nos gráficos com os parâmetros de Peate (1990) cai sempre no campo do tipo magmático Pitanga, (figuras: 25, 26, 27 e 28).

Tabela 3. Resultados das análises químicas em elementos maiores e traços das amostras selecionados do perfil.

Amostra	D 17 r	Z14 r	IFW-67 c	IFW-76 d	IFW-63 b	IFW-60 a	IFW-72
Derrame	10	6	4	11	2	2	9
SiO2	48,91	46,58	48,54	48,85	47,87	49,73	49,16
Al2O3	12,36	12,65	12,33	13,35	12,42	12,77	13,03
Fe2O3	15,53	14,90	15,80	13,90	15,52	14,27	13,92
MnO	0,25	0,21	0,38	0,18	0,21	0,20	0,21
MgO	4,44	4,96	4,68	5,93	5,14	4,32	5,81
CaO	8,24	8,44	8,34	9,67	9,06	8,14	9,84
Na2O	2,93	2,28	2,49	2,36	2,35	2,62	2,33
K2O	0,93	1,36	1,55	0,91	1,16	1,55	1,02
TiO2	3,55	3,68	3,47	1,95	3,27	3,77	2,16
P2O5	0,55	0,50	0,54	0,21	0,34	0,46	0,21
Cr2O3	0,006	0,003	<0.002	0,015	0,005	0,002	0,016
Ba	489	528	463	304	361	446	319
Sr	408,0	429,5	384,2	319,6	420,0	475,2	367,8
Y	36,7	36,0	37,0	25,5	27,9	35,5	25,6
Sc	31	32	32	38	33	28	37
Zr	245,6	241,7	234,1	142,6	189,6	277,2	147,9
Rb	38,6	17,2	30,1	9,5	20,0	27,5	19,0
Nb	24,0	24,2	23,3	11,6	17,2	22,3	13,6
Cu	132,9	159,3	158,7	132,3	170,0	38,1	210,6
La	35,6	34,2	33,6	18,1	25,3	32,7	20,0
Ce	76,2	73,8	71,8	40,5	55,9	72,7	42,4
Nd	40,2	40,6	38,7	21,4	30,5	42,6	22,8
Sm	8,36	8,23	8,24	4,69	6,47	9,17	4,89
Eu	2,56	2,56	2,49	1,56	2,09	2,94	1,61
Yb	3,15	3,18	3,05	2,36	2,35	2,75	2,44
Tb	1,27	1,24	1,23	0,79	0,97	1,33	0,82
Lu	0,47	0,44	0,47	0,36	0,34	0,42	0,36

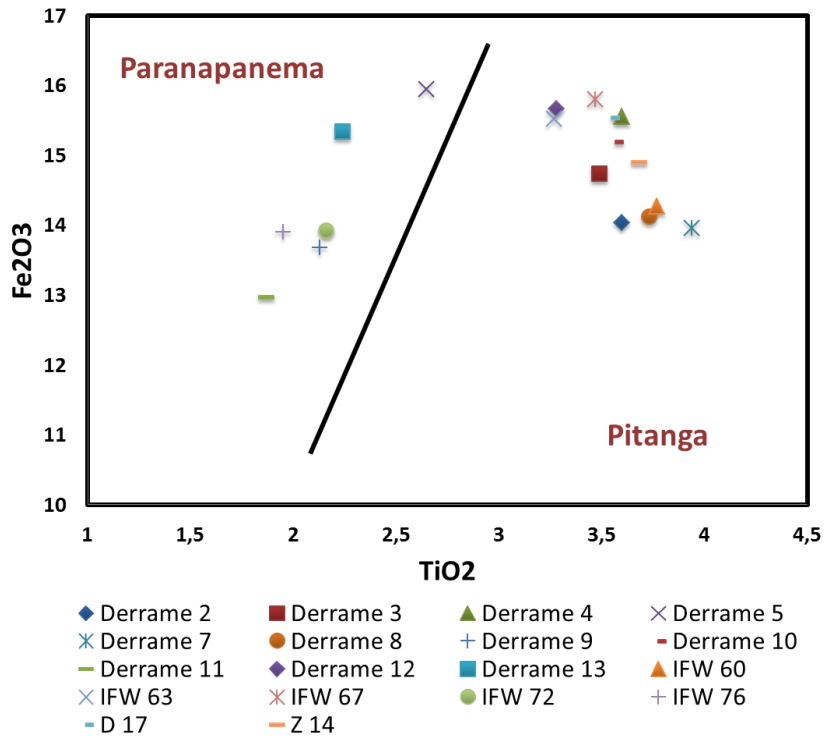


Figura 25. Gráfico de Fe_2O_3 x TiO_2 , com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho.

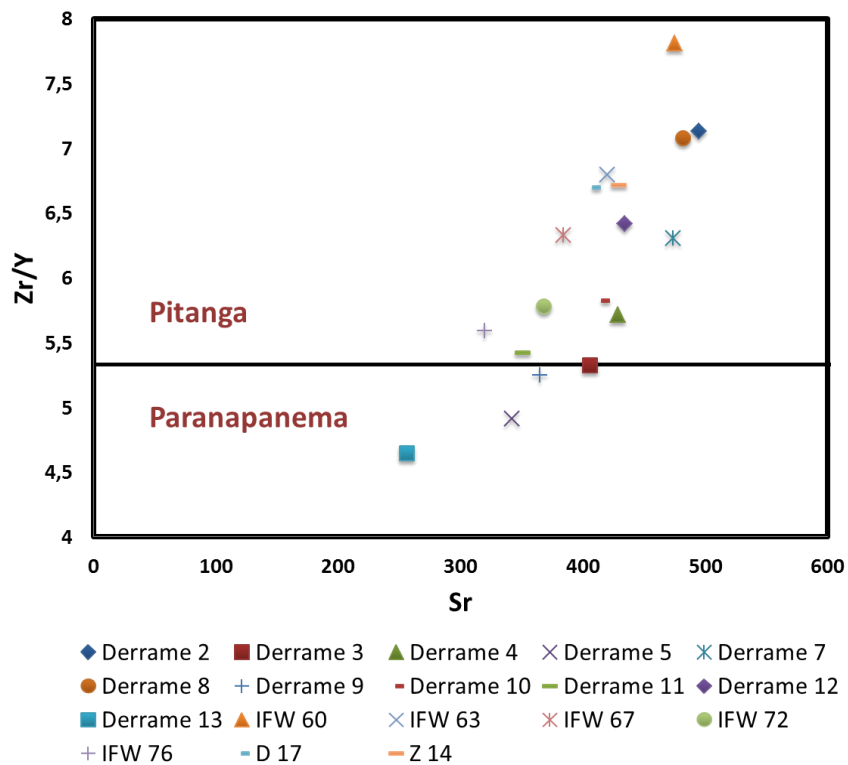


Figura 26. Gráfico de Zr/Y x Sr , com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho

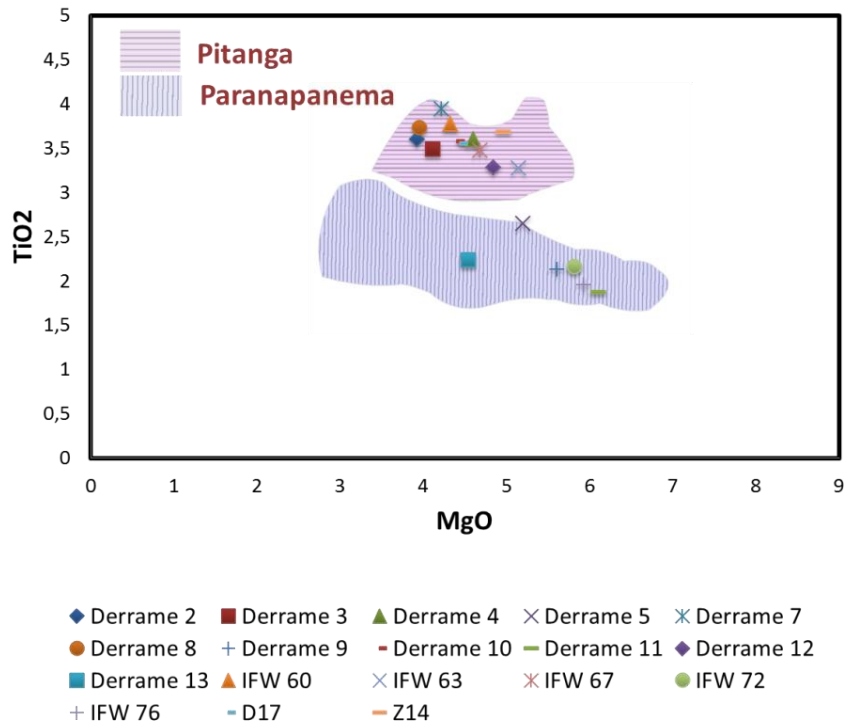


Figura 27. Gráfico de TiO₂ x MgO, com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho.

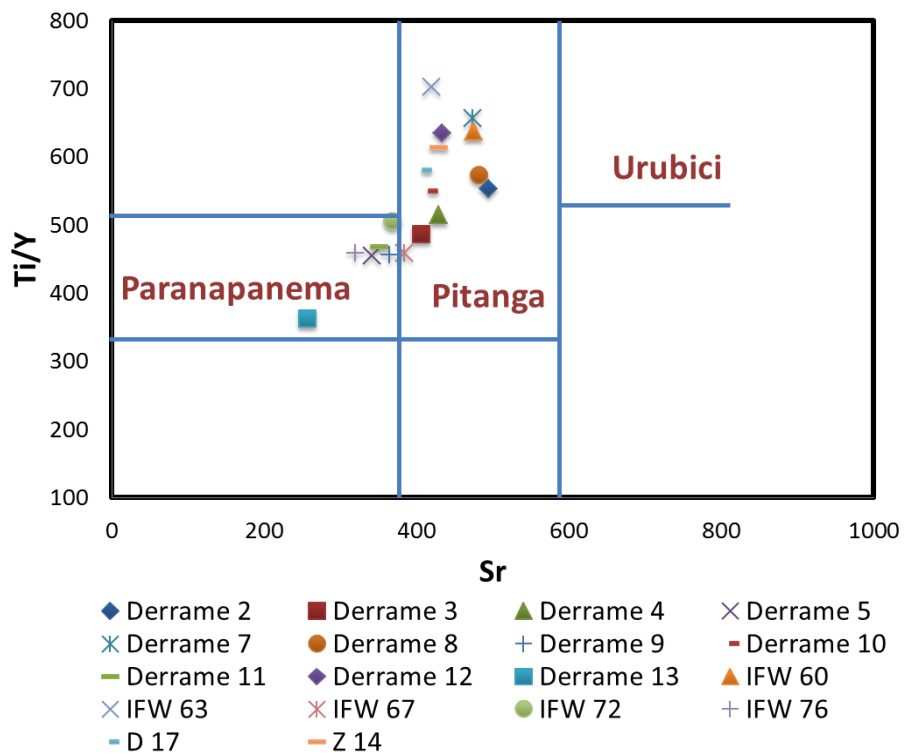


Figura 28. Gráfico de Ti/Y x Sr, com os dados para os derrames da bibliografia e os dados do presente trabalho.

5.5. Estudos de Caso

Com o objetivo de realizar um estudo detalhado dos argilominerais, dois derrames específicos foram selecionados, o **derrame D** correspondente ao derrame 10 e o **derrame Z** correspondente ao derrame 6. Ambos apresentam propriedades do tipo estrutural I e pertencem ao tipo magmático Pitanga de Peate (1990). Esses derrames foram escolhidos devido às características peculiares de cada um na ocorrência de argilominerais. Para ambos os derrames não foram estudados os níveis vesiculares, pois nessas porções da rocha há ocorrência de intensa alteração hidrotermal e intempérica com a formação de albita, zeolitas e carbonatos, associados com argilominerais.

O derrame D é o principal derrame mineralizado da região, onde ocorrem grandes quantidades de argilominerais, principalmente celadonita que preenche vesículas por todo o nível macrovesicular e também sempre está associada com geodos de ametista.

O derrame Z é o de maior ocorrência de argilominerais (principalmente celadonita), dentre todos os derrames da região, caracterizado por apresentar macrovesículas expressivas, mas sem ocorrência de geodos de ametista.

O detalhamento dos argilominerais nestes derrames foi feito através de análises petrográficas e geoquímicas com técnicas que proporcionaram informações relativas à cristaloquímica e aos aspectos texturais apresentados por esses minerais nos diferentes locais de ocorrência.

5.5.1. Derrame 10 (derrame D)

O derrame D (figura 29) tem seu nome originado do garimpo onde a maioria das amostras foi coletada (Garimpo Dutra). Os principais afloramentos foram encontrados em garimpos que estão localizados nas proximidades da cidade de Ametista do Sul. As galerias de mineração de ametista são abertas nos níveis internos macrovesiculares deste derrame. Nesses afloramentos, o nível macrovesicular está sempre sobreposto por um nível superior intensamente fraturado.

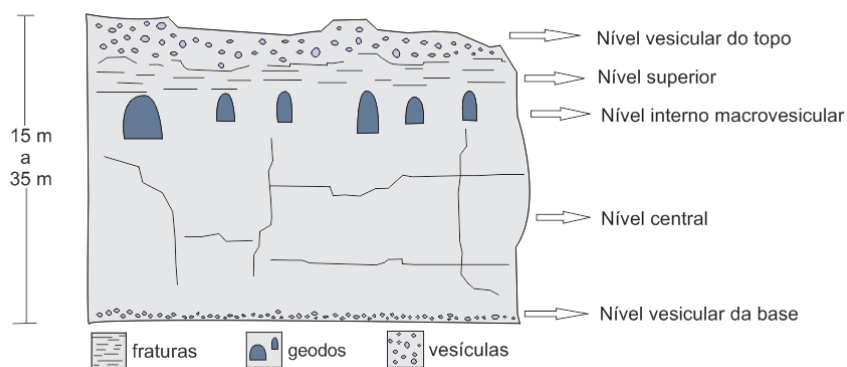


Figura 29. Representação da estrutural interna do derrame D.

As galerias localizadas no Ametista Parque, famoso centro turístico da região, são afloramentos deste derrame. O início da exploração nessas galerias foi há aproximadamente 80 anos atrás, atualmente algumas estão inativadas e servem como pontos turísticos da região. Esse derrame continua sendo uma fonte rica de exploração de ametista atualmente, com diversas galerias espalhadas pela região de Ametista do Sul.

O derrame apresenta 25 m de espessura, mas os afloramentos encontrados nas galerias só exibem a parte superior, a partir do nível interno macrovesicular até o topo (nível vesicular do topo). Assim, os afloramentos encontrados medem no máximo 5 m de altura, com as galerias espalhadas em uma área de aproximadamente 20 m².

A rocha do nível vesicular do topo é vermelha amarelada, encontra-se bastante alterada, é toda vesiculada, com 40 % de vesículas, variando de 1 cm a 3 cm, preenchidas por celadonita (figura 30).

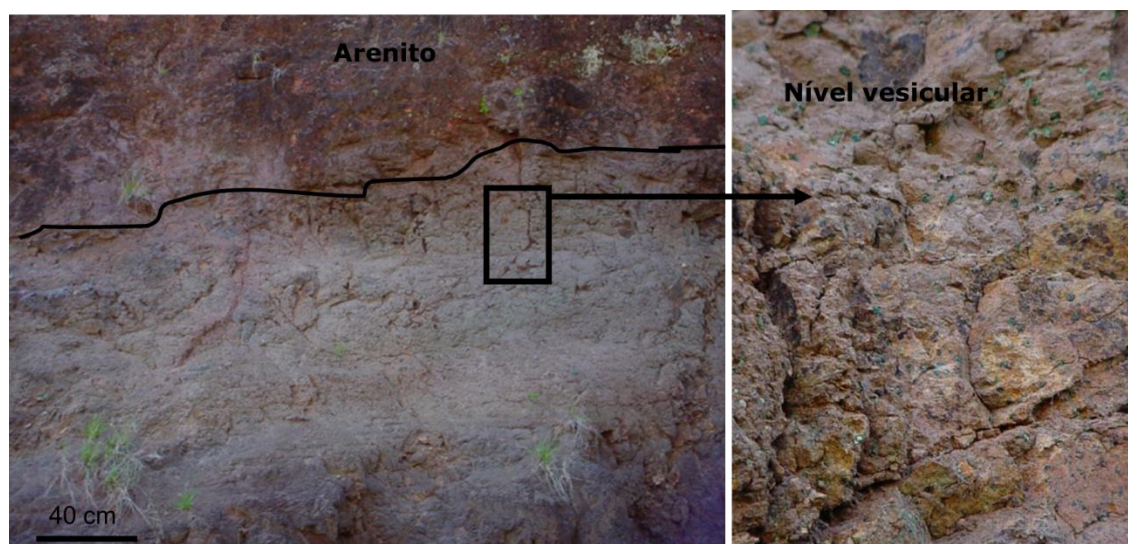


Figura 30. Aspectos do nível vesicular do topo do derrame em contato com arenito.

O nível superior é marcado por uma rocha cinza escura, mais dura do que rochas de outros níveis, está intensamente fraturado com fraturas horizontais. Apresenta algumas ocorrências de vesícula de no máximo 1 mm.

O nível macrovesicular apresenta rocha de coloração cinza a avermelhada, afanítica, com vesículas espalhadas por todo o nível, apresenta diferenças no padrão de vesículas de um afloramento para outro. Na galeria do Ametista Parque, as vesículas variam de 1 mm a até 10 cm, a maioria das vesículas encontram-se coalescidas, principalmente em proximidade com os geodos. Nas rochas da galeria Dutra a rocha deste nível é avermelhada e apresenta vesículas de tamanhos mais regulares, de 0,5 cm a 1 cm, com formas esféricas e elípticas. Os geodos que ocorrem neste nível apresentam dimensões de 10 cm a 1 m, onde a maioria apresenta dimensões em torno de 30 cm, a forma dos geodos é variada.

5.5.1.1 Mineralogia, Texturas e Geoquímica

A rocha no nível superior, acima do nível macrovesicular, é hipocristalina com 70 % de matriz vítrea. Imersos nesta matriz ocorrem: 20 % cristais de plagioclásio euédrico de 0,2 mm a 2 m; 5 % de piroxênio anédrico, com tamanhos de 1 mm a 2 mm; 10 % Vesículas de 1 mm de diâmetro, preenchidas por esmectita de marrom amarelada e celadonita verde no centro. 1 % que está totalmente substituída por argilominerais ou óxidos de coloração marrom avermelhada.

A rocha no nível macrovesicular é composta de plagioclásio, piroxênio, minerais opacos e matriz criptocristalina. Apresenta textura inequigranular marcada por cristais de tamanhos variando de 0,1 mm a no máximo 0,5 mm, outro grupo representado por cristais criptocristalinos. É uma rocha vesiculada com vesículas coalescidas e variam de 0,5 mm a até 2 cm. As vesículas ocorrem com uma porcentagem modal de 15 % a 20 %. As maiores são formadas pela coalescência de vesículas menores e apresentam formas ameboides (figura 31), podendo chegar a formar geodos de tamanhos variados desde poucos centímetros até alguns metros, onde ocorre a mineralização de ametista. As vesículas de maiores, com tamanhos acima de 1mm apresentam o seguinte preenchimento: esmectita marrom na borda, celadonita verde escura e celadonita verde claro no centro (figura 31). As vesículas menores (0,5 mm – 1 mm) são preenchidas apenas por esmectita. No centro os cristais atingem tamanhos maiores, sendo possível distinguir as lamelas de celadonita.

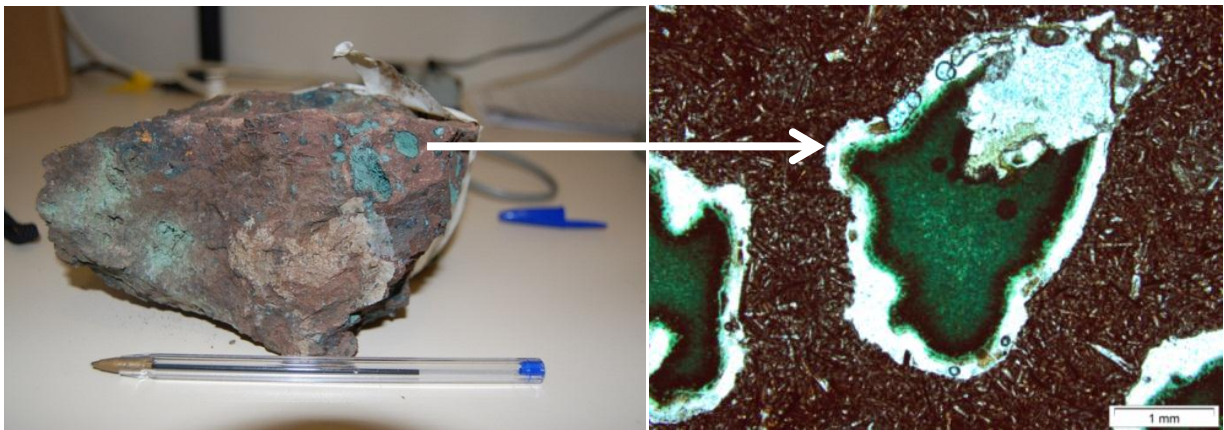


Figura 31. À esquerda: Amostra do nível macrovesicular; À direita: respectiva lâmina petrográfica ao microscópio óptico em polarizadores cruzados.

O plagioclásio apresenta formas subédricas e com hábito tabular fino, os tamanhos variam de 0,1 a 0,5 mm, os cristais estão distribuídos de forma aleatória na rocha, por vezes os cristais mais finos formam uma textura radial de cristais divergentes. Ocorrem com uma porcentagem modal de 25% a 30 % na rocha. As análises químicas pontuais por microsonda eletrônica mostram uma composição média em óxidos de: SiO₂ (55 %); Al₂O₃ (27 %); CaO (9,1%); Na₂O (6 %); K₂O (1 %); FeO (1%); MgO (0,5 %), expressos em wt% dos óxidos.

As análises revelam no diagrama composicional (Or x Na x Ab) que o plagioclásio é andesina (figura 32), com exceção dos pontos de análise na borda de dois cristais de plagioclásio, onde a composição cai no campo do K-feldspato, caracterizando sobrecrescimentos de K-feldspato em plagioclásio.

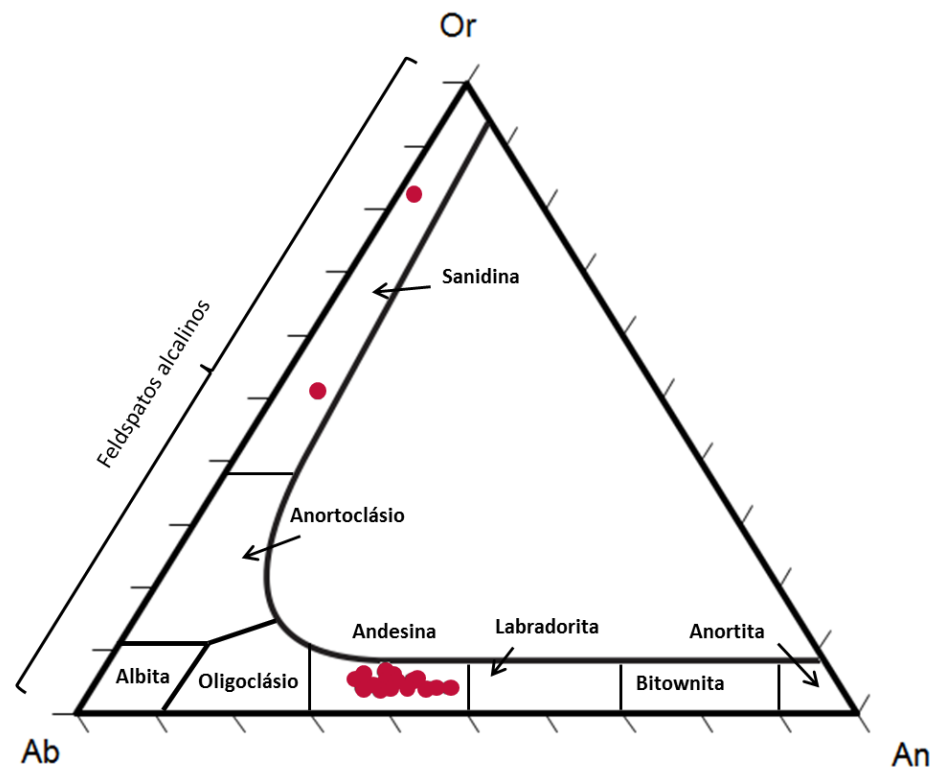


Figura 32. Diagrama triangular do teor de Or (ortoclásio) x An (anortita) x Ab (albita). Os cristais de plagioclásio do derrame D plotam no campo da andesina..

Os cristais de piroxênio apresentam formas anédricas com terminações arredondadas, com tamanhos de 0,2 mm a 0,3 mm. Ocorrem em porcentagens modais de 10 % a 20 %. Apresentam composição enriquecida em Fe, com porcentagens em óxidos de: SiO₂ (48%); FeO (18 %); CaO (17 %); MgO (12,5 %); Al₂O₃, (2,5 %); TiO₂ (1,3 %); Na₂O (0,2 %), expressos em wt% em óxidos.

As análises dos cristais de piroxênio plotadas no diagrama composicional de Wo x Fs x En, revelam que as amostras caem no campo da augita, (figura33).

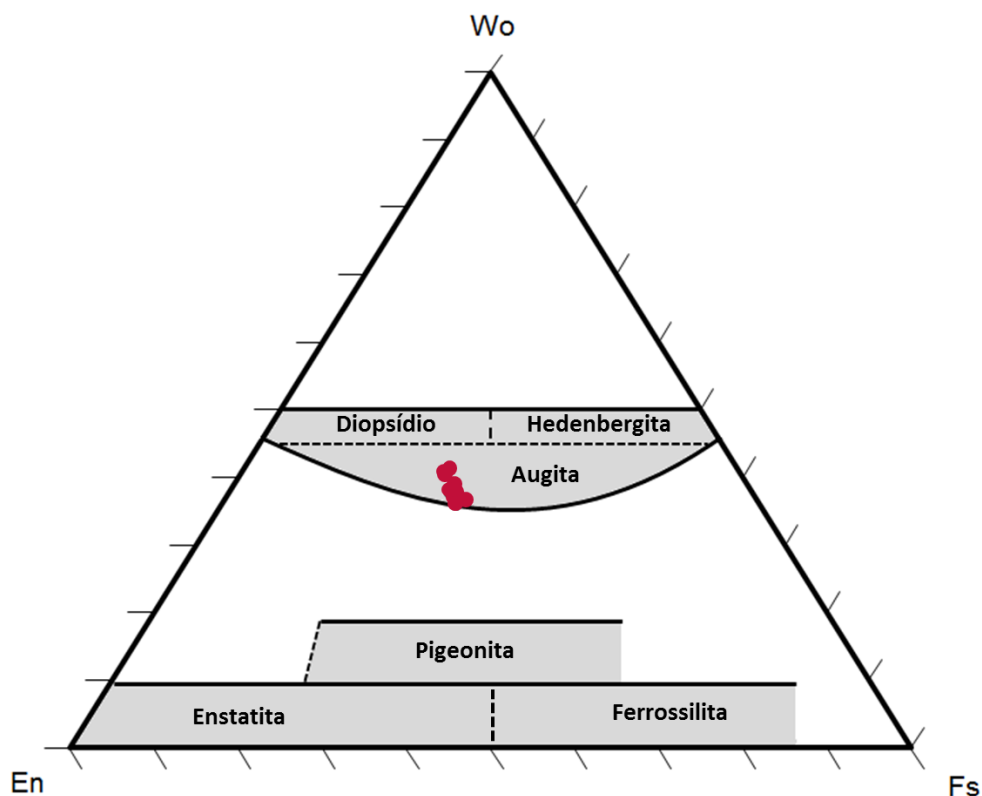


Figura 33. Diagrama triangular do teor de Wo (wollastonita) x Fs (ferrossilita) x En (enstatita). Os cristais de piroxênio do derrame D plotam no campo da augita.

Os minerais opacos são Ti-magnetita, que ocorre com formas anédricas e esqueletais na rocha. Apresentam tamanhos em média de 0,05 a 0,2 mm. A porcentagem modal na rocha varia de 5 % a 10 %. As análises químicas pontuais por microsonda eletrônica mostram uma composição média de: FeO (68 %); Ti₂O (27 %); Al₂O₃ (1,5 %); V₂O₃ (1 %); MnO (1 %); MgO (0,5 %); SiO₂ (0,5 %), expressos em wt% em óxidos

A andesina, a augita e aTi-magnetita estão envolvidos por uma mesóstase criptocristalina de coloração marrom avermelhada, que constituem 30 % a 40 % da rocha. As imagens e análises por EDS revelam que essa mesóstase que ocupa os espaços intersticiais não é vítrea. Observam-se microcristais de Ti-magnetita, piroxênio, K-feldspato, quartzo, apatita e esmectita.

5.5.1.2. Caracterização dos Argilominerais do Derrame D

O estudo de detalhe dos argilominerais tem como objetivos conhecer as características morfológicas, texturais e composicionais destes minerais nas diferentes formas de ocorrência.

➤ Aspectos Morfológicos e Texturais da Celadonita nas Vesículas

Cristais de celadonita de vesículas do derrame D foram extraídos e separados manualmente e estudados em lupa binocular e em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a caracterização morfológica e textural os argilominerais também foram estudados “*in situ*” nos fragmentos de rochas analisados no MEV.

A morfologia da celadonita das vesículas estudadas no MEV é caracterizada por apresentar:

- a) Cristais tabulares bem formados medindo 10 μm a 30 μm de comprimento por 4 μm a 5 μm , formando agregados paralelos– celadonita I, (figura 34).

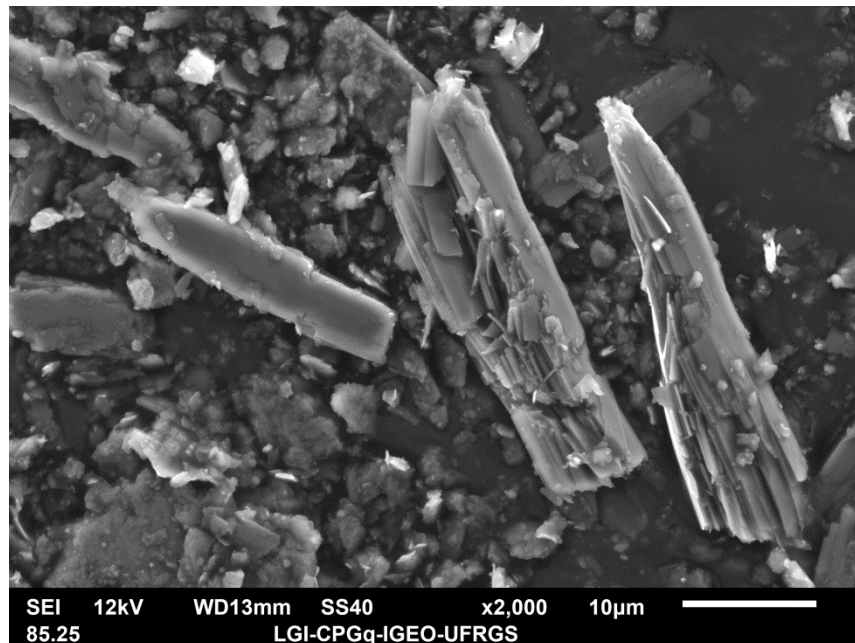


Figura 34. Imagem ao MEV, em elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita I, em cristais separados manualmente da rocha.

- b) Cristais placóides, com tamanhos de 0,5 μm a 5 μm de comprimento por 0,2 μm a 3 μm de largura – celadonita II. Observa-se a ocorrência de cristais muito finos de esmectita associados à celadonita, que formam agregados que lembram plumas de algodão (figura 35 a).

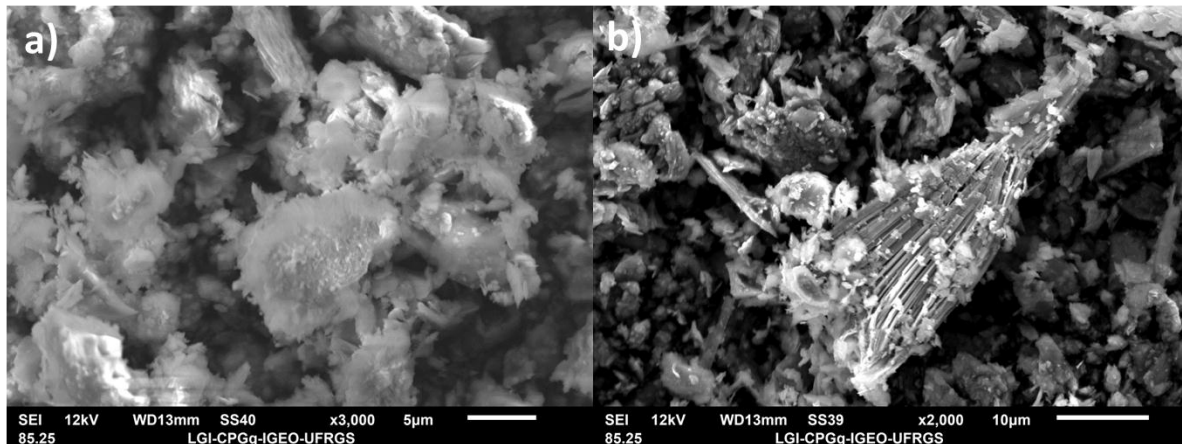


Figura 35. Imagem ao MEV, em elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita, em cristais separados manualmente da rocha: (a) mistura de esmectita e celadonita muito finos; (b) contraste entre a da celadonita bem cristalizada e a celadonita e a esmectita fina que ocorrem misturadas.

É possível identificar essas duas morfologias ao microscópio óptico (figura 35 b), onde elas se caracterizam pela diferença no tamanho dos grãos, que vão aumentando da borda para o centro das vesículas.

Esse crescimento dos cristais dentro da vesícula é visível também pela variação de cores. Na borda das vesículas a cor da celadonita está mais escura, indo para o centro a cor vai ficando mais clara (figura 36 a). Os cristais do centro podem chegar a 0,1 mm.

Em imagem de microscopia óptica em luz refletida observadas na microssonda eletrônica, onde o polimento é melhor observado, o crescimento dos grãos da borda para o centro é ainda mais destacado, com zonas claras de melhor polimento em direção ao centro e de polimento ruim na borda (figura 36), o que evidencia o crescimento dos cristais para o centro.

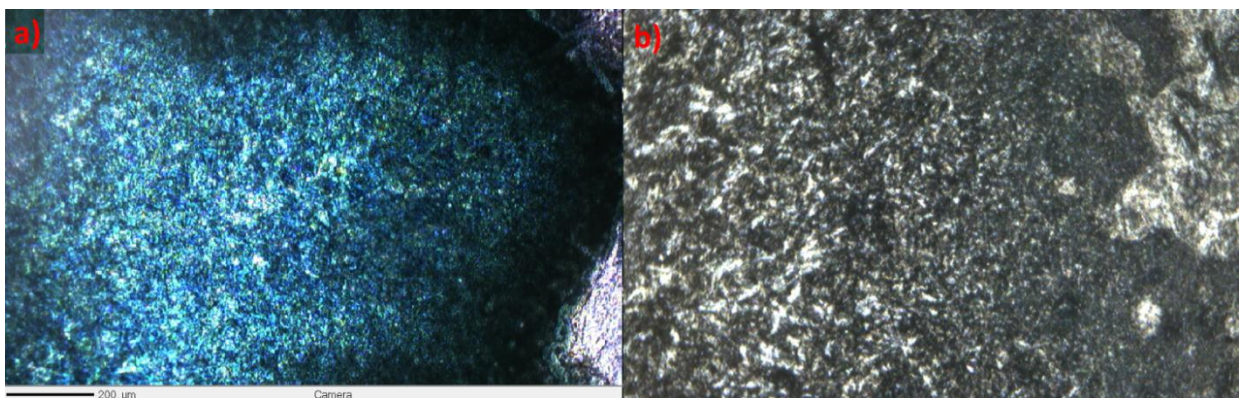


Figura 36. (a) Imagem de lâmina petrográfica em luz polarizada da vesícula do derrame D. (b) Imagem de lâmina petrográfica em luz refletida. Ambas evidenciando o contraste de crescimento dos cristais de celadonita para o centro.

➤ Aspectos Morfológicos e Texturais da Esmectita nas Vesículas

Ocorrem revestindo a borda das vesículas, com tamanhos muito, alguns tão pequenos até para serem detalhados ao MEV, os maiores cristais de aproximadamente 0,3 μm a 5 μm de comprimento por 0,2 μm a 3 μm de largura, são placóides formando lamelas muito irregulares, com terminações arredondadas e rugosas. Ocorrem em agregados que crescem perpendicularmente às paredes nos minerais primários e nas bordas da vesícula (figura 37).

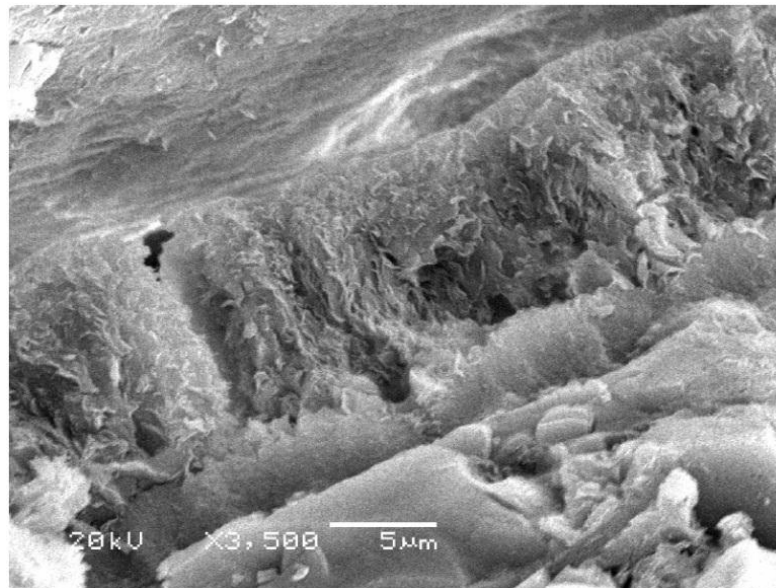


Figura 37. Imagem ao MEV, em elétrons secundários mostrando a morfologia da esmectita que reveste a vesícula, formando textura paliçada.

➤ Aspectos Morfológicos e Texturais dos Argilominerais na Mesóstase e Associação com Outros Minerais

Nos interstícios dos minerais primários (mesóstase) o único argilomineral presente é a esmectita, com a mesma morfologia apresentada pelos grãos que ocorrem na borda das vesículas, mas nos interstícios ocorre associada com apatita (figura 39a e 39c). A maioria dos cristais de apatita estão envolvidos e recobertos por camadas concêntricas de esmectita que cresce perpendicularmente a todas as faces da apatita (figura 39c). A associação esmectita – apatita apresenta hábito reniforme, caracterizado pela organização aleatória dos cristais prismáticos alongados de apatita revestidos pela esmectita cuja disposição sempre deixa espaços residuais entre os grãos, formando um depósito poroso. Esses espaços vazios podem ser observados no MEV ocorrendo principalmente entre os cristais aciculares de apatita (figura 38).

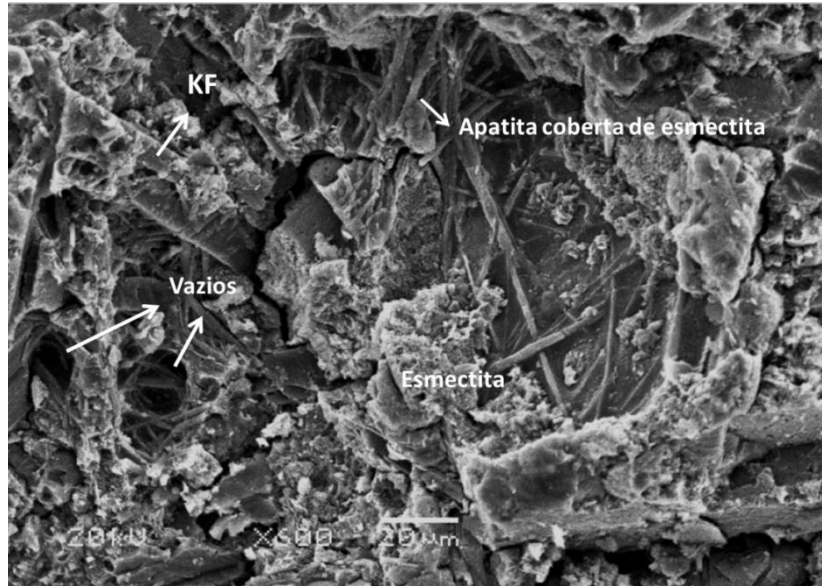


Figura 38. Imagem ao MEV em elétrons secundários da mesóstase do derrame D; KF (K-feldspato).

A esmectita e a apatita se associam na mesóstase com microcristais de K-feldspato com formas de ripas finas formando grãos esqueléticos (figura 39b e 39d, figura 40) e microcristais de piroxênio subédricos e anédricos (figura 40).

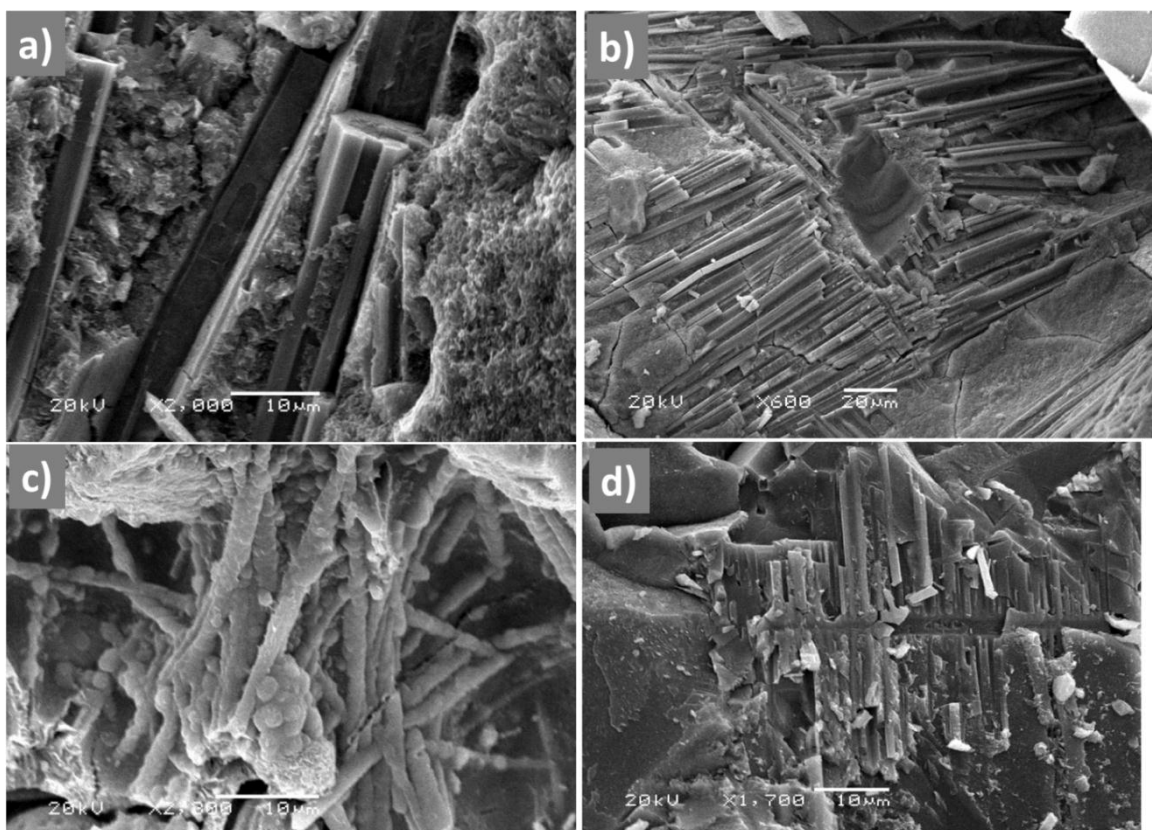


Figura 39. (a) Imagem de lâmina petrográfica em polarizadores cruzados da vesícula do derrame D. (b) Imagem de lâmina petrográfica em luz refletida. Ambas evidenciando o contraste de tamanhos dos cristais de celadonita da borda para o centro da vesícula.

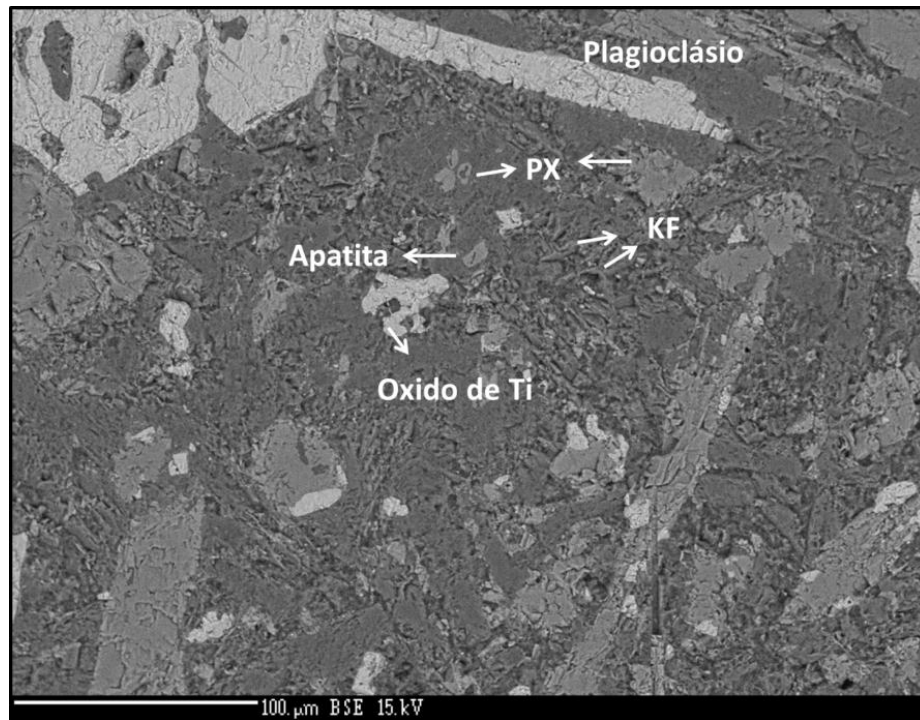


Figura 40. Imagem eletrônica em BSE de lâmina petrográfica da mesóstase do derrame D com as indicações dos microcristais analisados: PX (piroxênio);KF (K-feldspato), apatita e óxidos de Ti e Fe.

➤ Associação de Argilominerais nas Vesículas

As vesículas do derrame D apresentam zonação simples (figura 41) com esmectita marrom e muito fina na borda, com espessuras de 0,3mm a 0,5 mm, depois ocorre a celadonita I criptocristalina verde escura e celadonita II microcristalina verde.

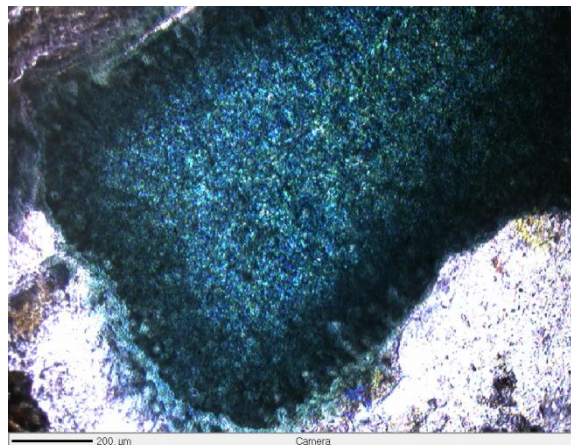


Figura 41. Imagem de lâmina petrográfica em luz polarizada de uma vesícula preenchida por celadonita.

➤ Estrutura dos Argilominerais

A estrutura dos argilominerais foi estudada através de difratometria de raios X. Para isso, as amostras foram separadas na fração < 2 µm e foram preparadas amostras orientadas e desorientadas.

A célula unitária da celadonita apresenta eixo c com espaçamento entre 9,97 a 9,98 Å. As amostras saturadas em etilenoglicol sofrem pequenas variações, com diminuição no espaçamento, de 9,976 para 9,952 na amostra D13 e de 9,981 para 9,935 na amostra D4. Após a calcinação as amostras analisada D4 apresenta um aumento no espaçamento de 0,074 Å (figura 42), a D13 praticamente não sofre variação quando calcinada (figura 43).

A análise do parâmetro b apresentou valores de 1,504 Å correspondentes a flossilicatos dioctaédricos (figura 44). As análises de Espectrometria Mössbauer revelam que os cátions octaédricos apresentam maior proporção de Fe³⁺ em comparação com o Fe²⁺ com 75% para 25 % respectivamente (figura 45).

A esmectita separada da fração < 2 µm apresenta espessura de 15,263 Å a 15,274 Å, quando a amostra é calcinada a estrutura colapsa, (figura 43).

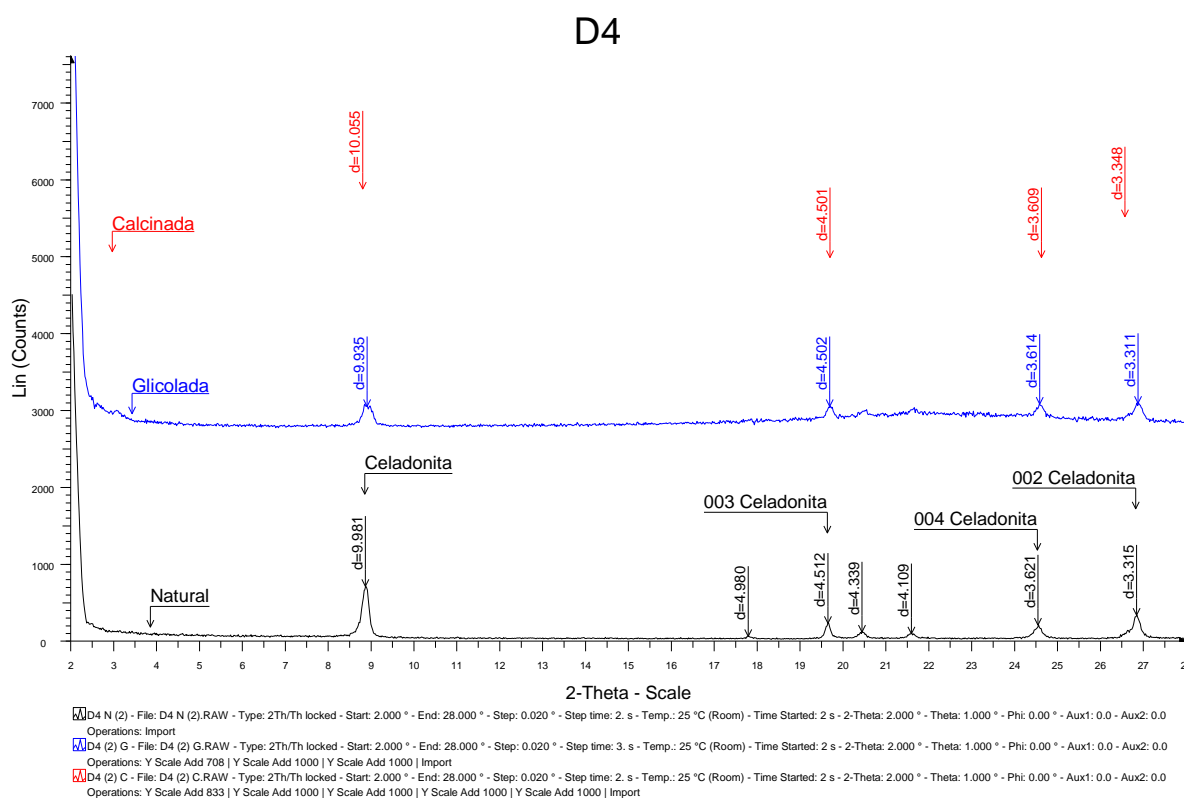


Figura 42 Difratograma de raios X da celadonita das vesículas da amostra D4. Análises em preparação natural (preto), glicolada (azul) e calcinada (vermelha).

D7 less10 AD

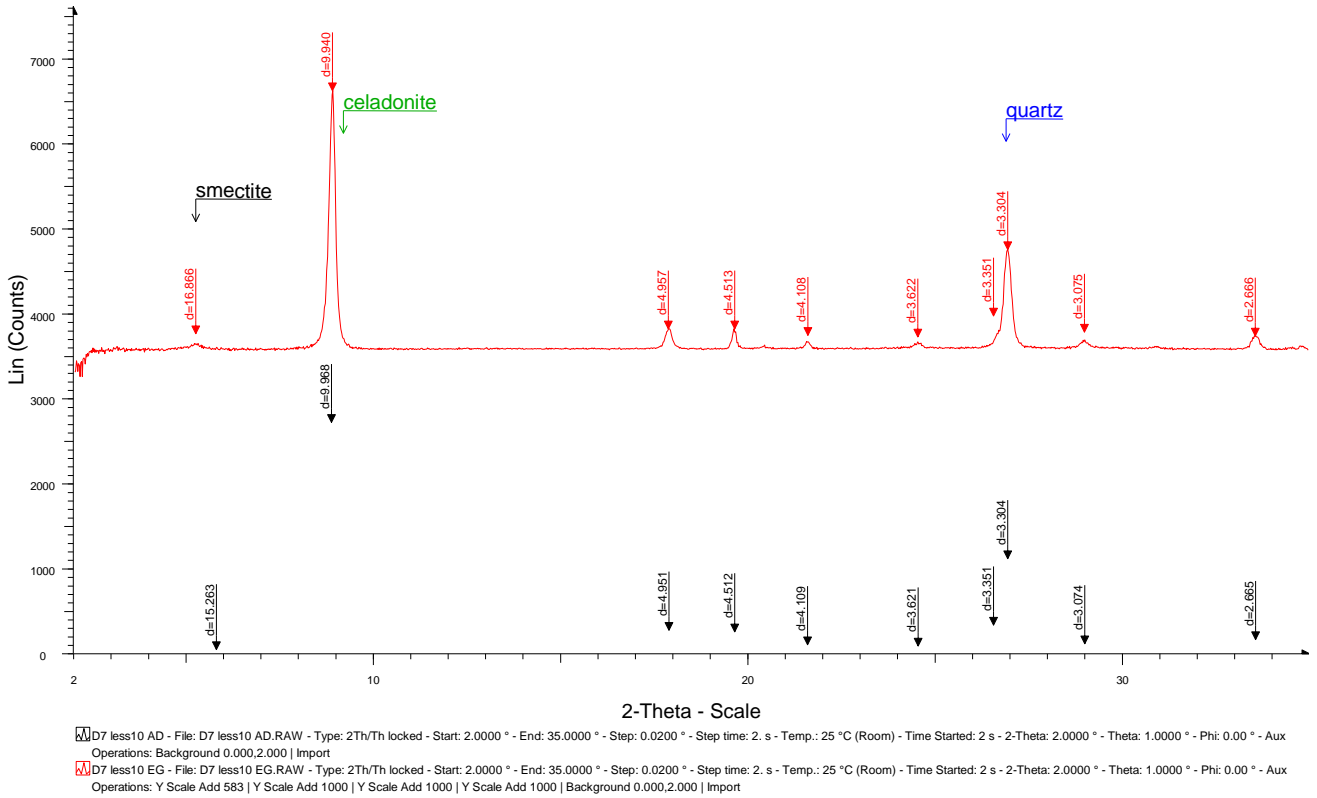


Figura 43. Difratoograma de raios X da celadonita e da esmectita separadas das vesículas da amostra D17. Análises em preparação natural (preto) e glicolada (vermelha).

D4 par b 58-64

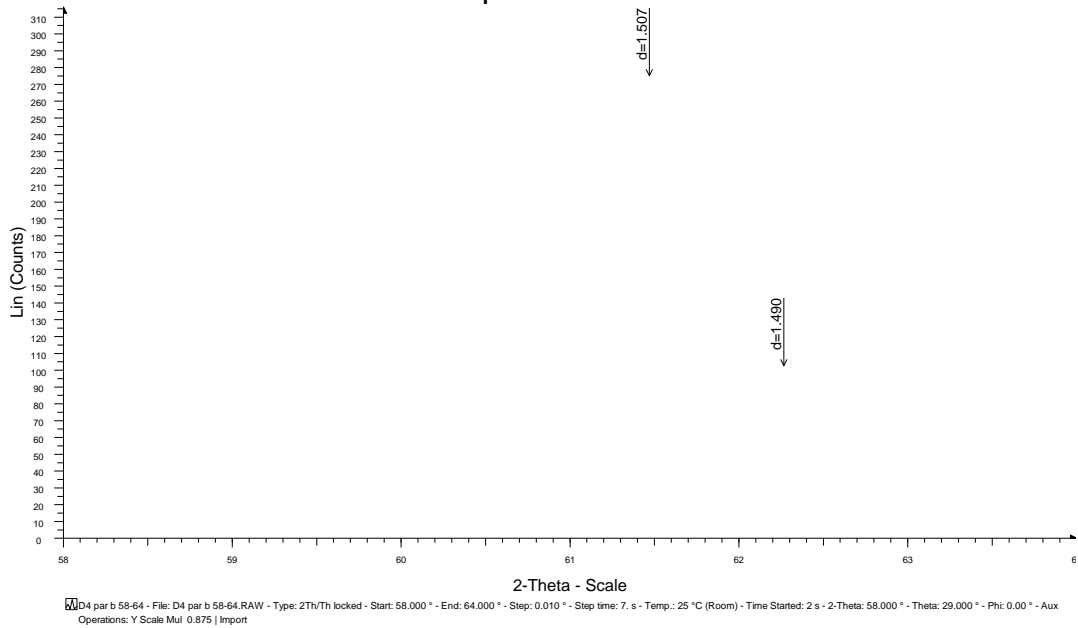


Figura 44. Difratoograma de raios X em amostra desorientada evidenciando o caráter dioctaédrico dado pelo espaçamento (060) - parâmetro b das celadonitas separadas das vesículas da amostra D4.

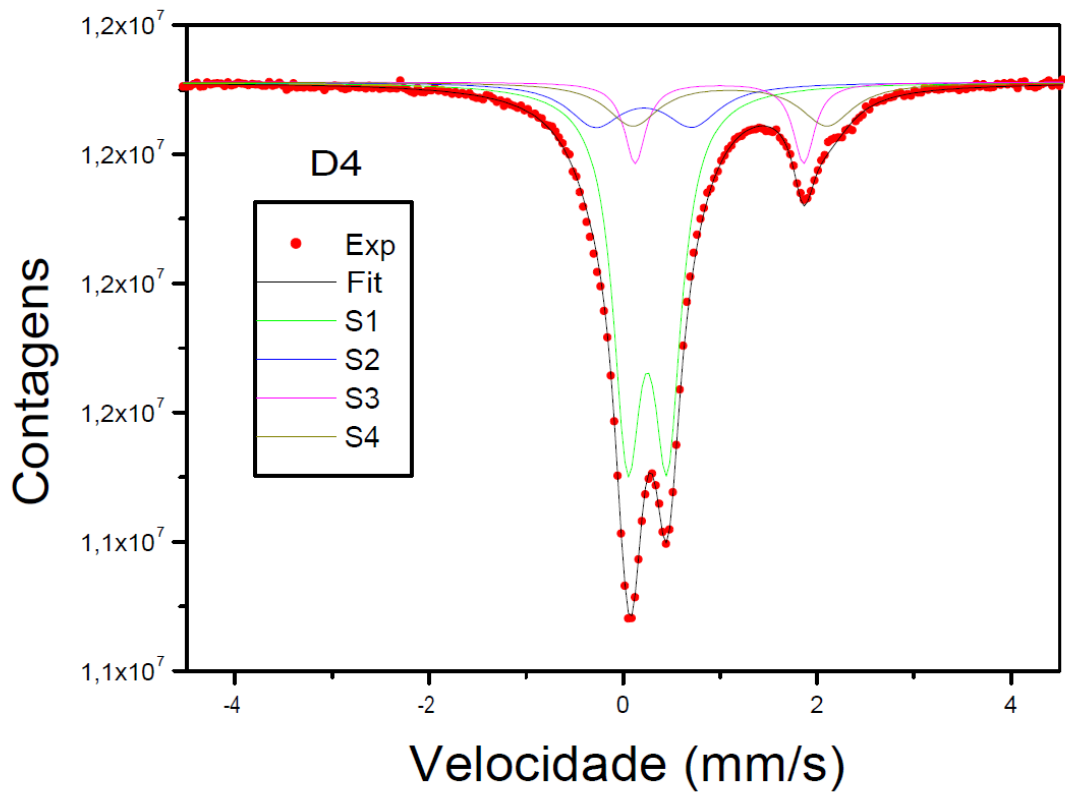


Figura 45. Espectro mostrando as linhas de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} da amostra D4.

➤ Composição Química dos Argilominerais no Derrame D

A microanálise química pontual foi realizada em quatro vesículas com análises da borda para o centro. Os resultados mostram diferenças significativas e sistemáticas na composição dos argilominerais, com aumento gradacional de K e Fe³⁺ para o centro e diminuição de Al e Ca.

As celadonitas do centro (celadonita II) são quimicamente semelhantes em todas as vesículas. A tabela 4 reúne análises representativas do centro das vesículas (em wt% dos óxidos).

Tabela 4. Resultados de análises pontuais de microsonda eletrônica representativas das celadonita do centro, selecionadas de quatro vesículas, em porcentagem em peso de óxidos (wt%).

Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	Ponto/local	
0,05	54,61	5,41	2,84	9,77	0,04	0,05	0,02	22,25	95,08	V1_ C14	centro
0,03	54,81	5,52	2,66	9,88	0,01	0,05	0,03	21,87	94,91	V1_ C15	centro
0,04	55,80	6,06	3,12	9,74	0,03	0,09	0,06	21,24	96,25	V3_ C21	centro
0,03	56,46	5,98	2,89	9,80	0,02	0,11	0,04	21,29	96,68	V3_ C22	centro
0,03	54,10	5,43	2,85	9,76	0,02	0,03	0,05	21,98	94,29	V2_ C16	centro
0,06	54,52	5,60	3,07	9,52	0,13	0,15	0,06	20,87	94,03	V4_ C6	centro

As celadonitas da zona intermediária (celadonita I) apresentam pequenas variações químicas quando comparadas com a celadonita do centro (celadonita II), com quantidades mais variadas de K e Fe do que e maiores quantidades de Al, porém essas diferenças estão dentro do erro da análise devido aos tamanhos muito finos da celadonita na zona intermediária, observa-se assim que a principal diferença entre a celadonita I e celadonita II são os tamanhos dos cristais (Tabela 5).

Tabela 5. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica representativas da zona intermediária, selecionadas de duas vesículas, em porcentagem em peso de óxidos (wt%) .

Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	Ponto/local	
0,01	52,88	5,22	3,73	9,16	0,08	0,18	0,04	20,97	92,32	V4_ C2	z. intern
0,02	54,80	5,55	3,65	9,37	0,07	0,16	0,07	20,84	94,57	V4_ C3	z. intern
0,01	55,03	6,15	2,80	9,84	0,02	0,12	0,06	21,98	95,99	V1_ C8	z. intern
0,02	55,88	5,87	3,23	9,45	0,12	0,13	0,06	21,11	95,92	V1_ C18	z. intern
0,05	51,45	4,70	3,84	9,11	0,08	0,12	0,03	21,17	90,60	V3_ C24	z. intern
0,03	56,26	5,68	4,47	8,35	0,14	0,16	0,03	18,27	93,40	V3_ C1	z. intern
0,03	56,48	5,47	3,89	8,02	0,13	0,18	0,09	18,46	92,74	V3_ C2	z. intern

As análises na esmectita da borda das vesículas comparadas com a celadonita do centro apresentam valores bem mais baixos de K e Fe, com valores mais elevados de Al e Ca. A tabela 6 apresenta as análises químicas pontuais representativas da borda das vesículas deste derrame.

Tabela 6. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica, selecionadas de duas vesículas, em porcentagem em peso de óxidos (wt%).

Na₂O	SiO₂	MgO	Al₂O₃	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃	Total	Ponto/local
0,09	57,56	5,19	9,63	1,46	0,42	0,18	0,02	13,03	87,59	V1 S3 borda
0,07	54,63	4,95	6,90	4,04	0,23	0,09	0,03	16,48	87,43	V1 S4 borda
0,08	57,91	5,25	8,25	2,95	0,35	0,07	0,03	16,09	91,02	V2_ S12 borda
0,07	56,14	5,03	8,75	2,56	0,38	0,08	0,02	15,02	88,08	V2_ S13 borda
0,04	58,57	5,43	8,91	1,27	0,44	0,13	0,03	13,50	88,36	V3_ S8 borda
0,05	56,42	5,34	7,58	3,74	0,31	0,12	0,06	16,77	90,42	V3_ S9 borda

Na análise petrográfica ao microscópio óptico, dos interstícios não foram identificados argilominerais, mas as análises por MEV e DRX comprovam a ocorrência de esmectita nesta zona, isso evidencia a pouca quantidade de esmectita na mesóstase deste derrame. As análises químicas da mesóstase (A), tabela 7, revelam uma composição latítica para este material, com maiores proporções de K-feldspato do que plagioclásio, mas com plagioclásio frequente principalmente do tipo andesina. Também com quantidades consideráveis de piroxênio.

Tabela 7. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica, com análises representativas da mesóstase (A) na amostra D13, em peso de óxidos (wt%).

SiO₂	Na₂O	MgO	Al₂O₃	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃	Cr₂O₃	Total	Comentário
56,14	7,32	0,02	23,18	0,86	5,49	0,15	0,13	0,83	0,00	94,14	plagioclásio
69,05	2,19	0,06	15,51	10,22	0,54	0,24	0,07	0,73	-0,02	98,58	K-feldspato
60,49	5,43	0,02	23,33	0,94	7,15	0,11	0,01	0,86	0,08	98,43	plagioclásio
61,09	8,28	0,01	23,27	0,67	4,04	0,13	0,06	0,91	-0,01	98,47	plagioclásio
81,45	1,39	0,18	10,08	6,02	0,62	0,20	0,03	1,42	-0,02	101,37	K-feldspato
78,70	1,02	0,39	9,64	6,06	0,56	0,33	0,07	2,00	-0,04	98,73	K-feldspato
51,65	0,25	10,82	2,72	0,09	15,78	1,52	0,48	21,46	0,00	104,77	piroxênio
56,71	1,34	6,95	5,63	1,45	10,31	0,62	0,50	20,03	0,02	103,55	piroxênio

Para a apresentação do comportamento químicos dos minerais nas vesículas, foi usada a representação quimiográfica uma vez que ela evita os inconvenientes do cálculo da fórmula estrutural, em que erros podem surgir devido às misturas e/ou interstratificações com outras camadas 2:1 ou 2:1:1. Assim, foi usado o gráfico $M+/4Si$ X $Fe/soma\ oct$ (Meunier et al., 1991), em que $M+$ é a soma dos cátions do sítio interfoliar: $K + Na + 2 Ca$; $4 Si$ é o conteúdo de Si do sítio tetraédrico dividido por 4 e $Fe/soma\ oct$ é o Fe total dividido pela soma dos cátions do octaedro ($Fe + Mg + Al$).

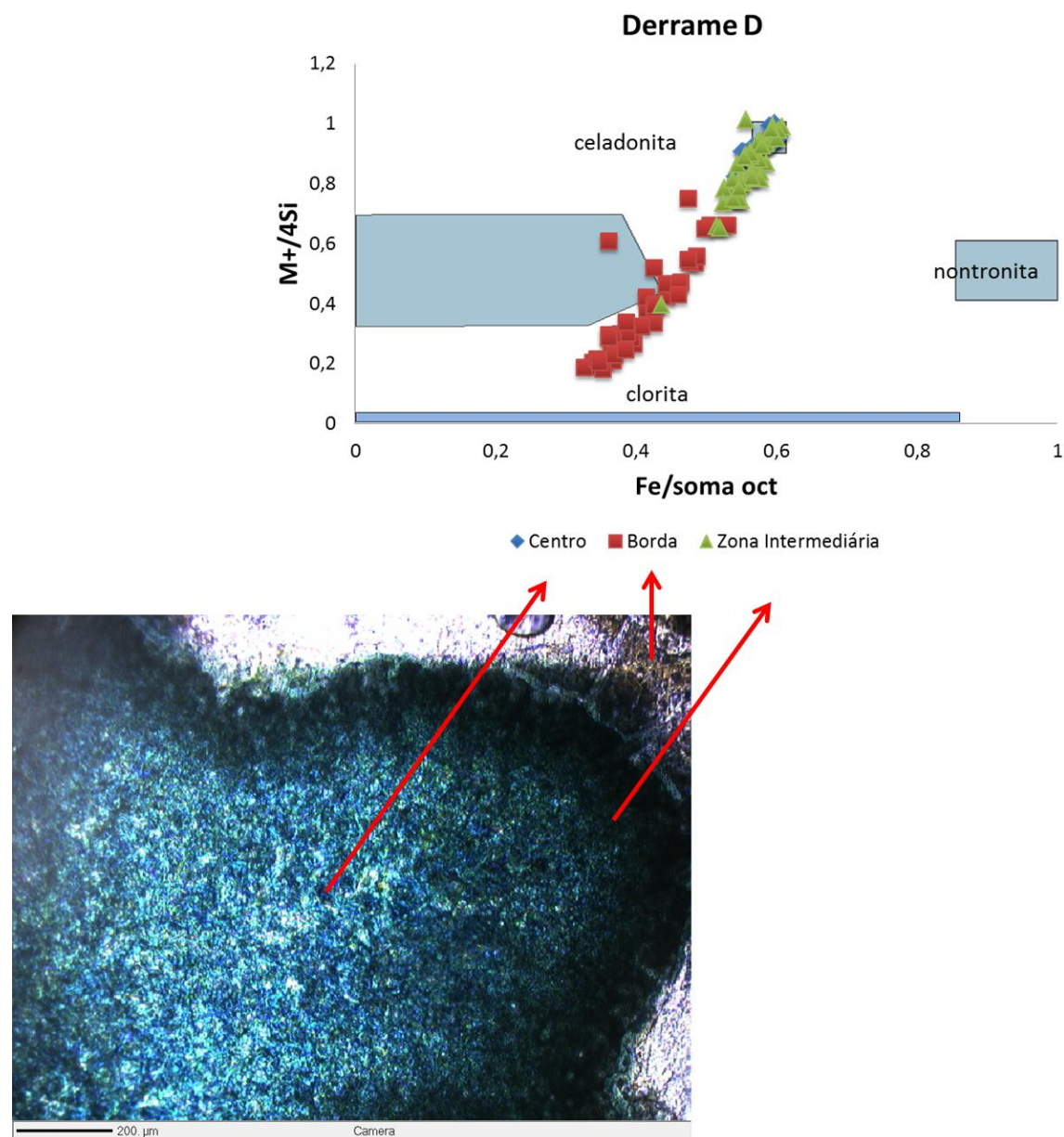


Figura 46. Diagrama de $M+/4Si$ x $Fe/soma\ oct$ com os dados de análises dos argilominerais de vesículas do derrame D, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas.

A plotagem de todos os dados de análises feito nas vesículas no gráfico de $M+/e\ 4\ Si$ x $Fe/soma\ oct$ gera um seguimento quase linear do campo da celadonita em direção a

saponita (figura 46), as esmectitas da borda não caem exatamente no campo da saponita, mas próximos a ele, devido aos valores baixos de CaO nos sítios interfoliares. As celadonitas da zona intermediária e as celadonita do centro não apresentam variações químicas significativas e caem em campos correspondentes no gráfico $M^{+}/e\ 4\ Si \times Fe/soma\ oct.$

5.5.2 Derrame 6 (Derrame Z)

O derrame Z (figura 47) tem seu nome originado do garimpo onde ocorre o principal afloramento estudado (Garimpo Jair Zanon), localizado na comunidade de São João do Porto. A correlação estratigráfica o relaciona ao derrame 6 da região. Apresenta 5 m de espessura, relativamente pouco espesso na comparação com outros derrames na região.

Nessa área, apresenta aproximadamente 5 m de espessura, relativamente pouco espesso na comparação com outros derrames na região, porém, não está exposto o nível vesicular da base ou qualquer outra estrutura de contato, sendo assim, essa não deve ser a espessura total desse derrame. O mesmo derrame, encontrado no perfil da estrada apresenta-se intensamente alterado, com 4 m de espessura aflorante. Em ambas as exposições, o derrame é composto pelos níveis macrovesicular interno, nível superior fraturado e nível vesicular do topo. Diferentemente do afloramento no perfil de estrada este derrame no garimpo Zanon encontra-se bem preservado, com pouca alteração intempérica.

O nível vesicular do topo se caracteriza por apresentar vesículas preservadas preenchidas por celadonita, com diâmetros centimétricos a milimétricos.

No nível superior a rocha é cinza escura afírica, com fraturado com fraturas horizontais, é mais densa do que a rocha do nível macrovesicular abaixo

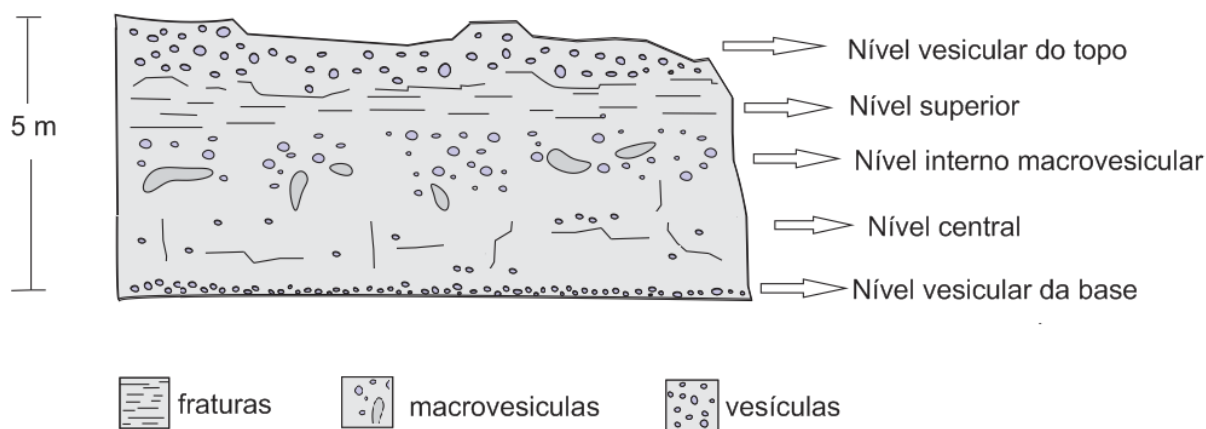


Figura 47. Representação esquemática das estruturas internas do derrame Z.

A rocha no nível macrovesicular é predominantemente cinza e com granulação fina. Apresenta grande quantidade de vesículas de tamanhos variados, desde pequenas com 1 mm, preenchidas por esmectita a grandes, centimétricas, e coalescidas, preenchidas por

celadonita verde azulada. Na área aflorante, o derrame é totalmente vesiculado (figura 48), caracterizando-se como derrame do tipo S (“*spongy flow*”) segundo a definição de Self, 1997. A celadonita também preenche fraturas com espessura em média de 2 cm que ocorrem também neste nível. A coalescência das vesículas pode chegar a formar cavidades de até 30 cm preenchidas na borda por esmectita e por celadonita no centro sendo comum a ocorrência de calcita nessas cavidades.

Localizadamente, ao longo do nível macrovesicular, aparecem zonas onde a rocha é castanho rosada, com granulação muito fina (afírica), que formam espécies de bolsões com disposição horizontal, sempre contendo grande quantidade de vesículas que são maiores e com maior grau de coalescência que as vesículas da rocha ao redor. Esses bolsões são interpretados como zonas de segregação do magma mais rico em voláteis.



Figura 48. Características de afloramento das rochas do derrame Z no nível macrovesicular.

5.5.2.1 Mineralogia, Texturas e Geoquímica

O nível fraturado superior é muito semelhante ao derrame D, com 60 % a 70 % de vidro, cristais subédricos e euédricos de plagioclásio de 0,5 mm a 1 mm, ocorrendo em 20 % . 10 % de piroxênio anédrico. 5 % de vesículas com diâmetros de 0,1 mm a 1,2 mm, ocorrendo maiores de 1 mm de diâmetro mais raramente. O preenchimento das vesículas é formado por esmectita amarela na borda e celadonita verde musgo na zona intermediária e esmectita laranja no centro (figura49).

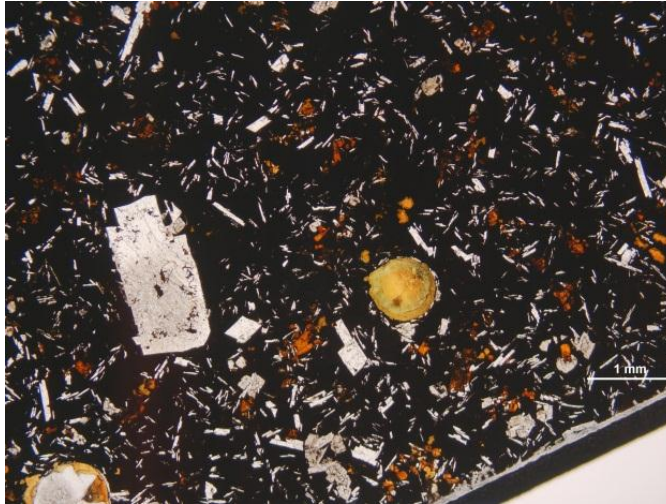


Figura 49. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica do nível superior hipocristalino, em polarizadores cruzados.

O nível interno macrovesicular tem textura inequigranular marcada pelo contraste no tamanho dos grãos entre a rocha cinza e zonas de segregação, onde esta zona é marcada por cristais de plagioclásio, piroxênio e minerais opacos com tamanhos variando de 0,1 mm a 0,5 mm, esses cristais estão imersos em uma matriz marrom criptocristalina (figura 50). A rocha cinza apresenta a mesma mineralogia primária, porém os cristais apresentam tamanhos de 0,7 mm a 1,2 mm.

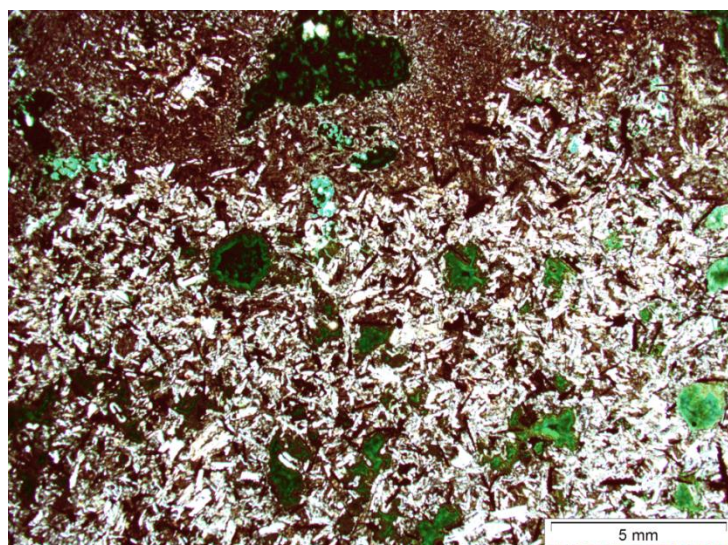


Figura 50. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica do nível macrovesicular em contato com a zona diferenciada e de textura afírica (parte superior da lâmina), em polarizadores paralelos.

O plagioclásio apresenta formas subédricas, hábito prismático fino e alongado, os tamanhos variam de 0,1 a 0,4 mm. Ocorrem com uma proporção modal de 30 % a 35 %. As análises químicas em microscopia eletrônica mostram a seguinte porcentagem média (em óxidos wt%): SiO₂ (53 %); Al₂O₃ (28 %); CaO (11%); Na₂O (5 %); FeO (1%); K₂O (0,5 %); TiO₂ (0,1 %); MgO (0,1 %).

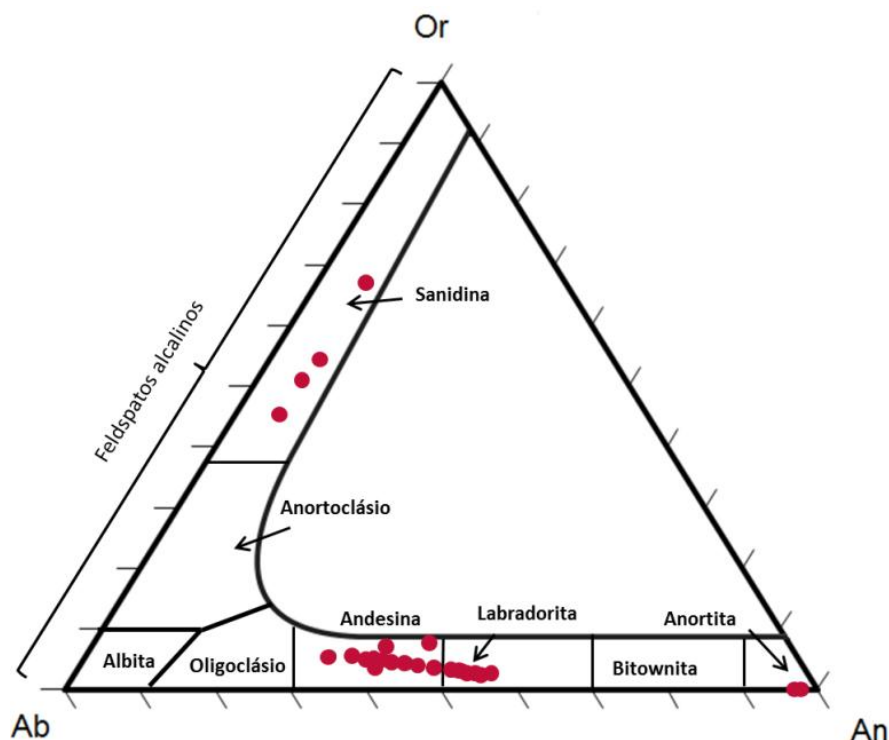


Figura 51. Diagrama triangular do teor de Or (ortoclásio) x An (anortita) x Ab (albita). Os cristais de plagioclásio do derrame Z são andesinas e labradoritas.

As maiorias dos cristais analisados caem no campo da andesina, porém ocorrem alguns cristais de labradorita, dois de anortita e quatro cristais analisados na borda dos cristais apresentam composições de K-feldspato, (figura51).

Os cristais de piroxênio apresentam formas anédricas com terminações arredondadas, com tamanhos de no máximo 0,4 mm. Ocorrem em porcentagens modais de 20 % a 25 %. Apresentam a seguinte composição média (em óxidos wt%): SiO₂ (50%); FeO (17 %); CaO (16 %); MgO (13 %); Al₂O₃, (2 %); TiO₂ (0,7 %); MnO (0,5) Na₂O (0,2 %).

A composição da maioria dos cristais cai no campo da augita, porém há uma aproximação composicional para o campo da Pigeonita (figura52).

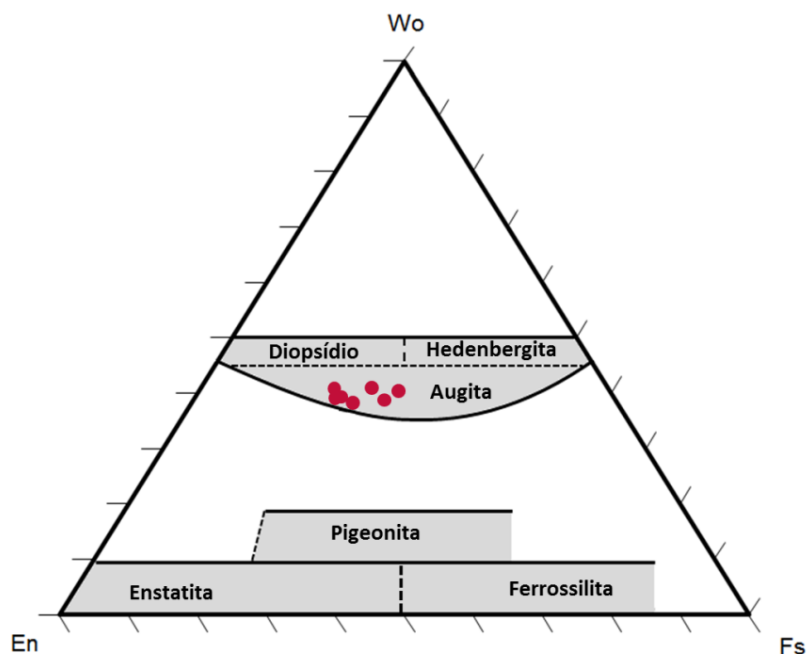


Figura 52. Diagrama triangular do teor de Wo (wollastonita) x Fs (ferrossilita) x En (enstatita), para os cristais de piroxênio do derrame Z.

Minerais opacos de ilmenita e Ti-magnetita anédricos e aciculares e esqueletais que variando de 0,5 mm a 1,5 mm. A porcentagem na rocha varia de 5 % a 10 %. Apresentam os seguintes a seguinte composição média (em óxidos wt%): ilmenita= Ti₂O (52 %); FeO (45 %); V₂O₃ (0,5 %); MnO (0,7 %); MgO (0,7 %); . Ti-magnetita = FeO (75 %); Ti₂O (16 %); Al₂O₃ (1,4 %); MnO (0,7 %); V₂O₃ (0,3 %); MgO (0,2 %); SiO₂ (0,05 %).

A mesóstase é constituída de esmectita com cristais aciculares de apatitas aciculares de no máximo 0,1 mm. A matriz criptocristalina marrom nas porções rosadas ocorre em proporções de 30 % a 50 %, na rocha cinza a proporção de material criptocristalino baixa para 5 % e ocorre nas zonas intersticiais da mesóstase.

5.5.2.2 Caracterização dos Argilominerais do derrame Z

Os argilominerais deste derrame foram estudados em amostras que representam duas porções do nível macrovesicular interno do derrame Z. A primeira é a amostra Z1 retirada da porção superior deste nível, esta porção apresenta granulações mais finas evidenciando um resfriamento mais rápido. A segunda é da parte central do nível macrovesicular, representado pela amostra Z6. Ambas as amostras apresentam contato com a zona de segregação descrita na sessão 4.5.2.

➤ Aspectos Morfológicos e Texturais da Celadonita nas Vesículas

A morfologia observada em MEV dos argilominerais separados das vesículas de diversas amostras do nível macrovesicular incluindo a Z1 e a Z6 e em fragmentos de rocha

representativas deste nível apresentam os seguintes resultados:

A morfologia da celadonita retirada das vesículas é caracterizada por apresentar formas regulares, bem formadas, com cristais tabulares, variando de 1 μm a 20 μm de comprimento por 0,5 μm a 5 μm de largura, apresentam euédricas. Algumas se encontram em agregados paralelos (figura 53).

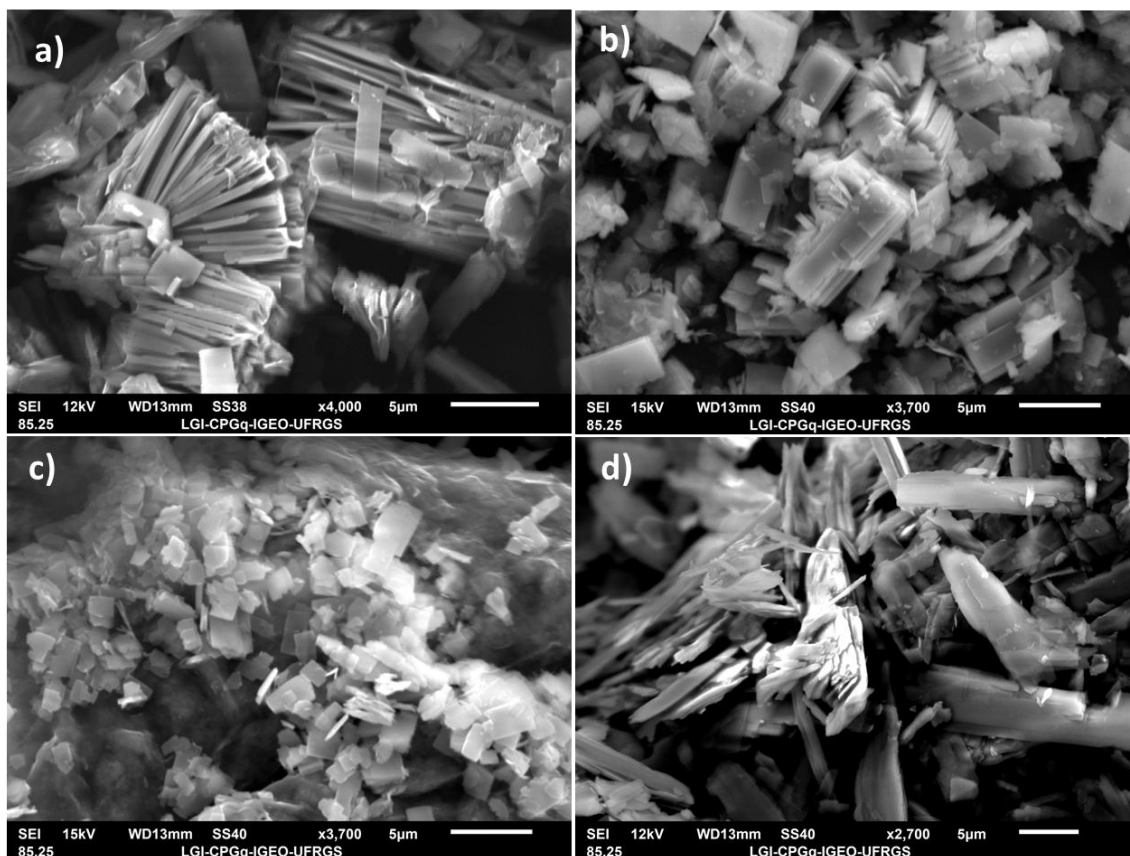


Figura 53. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita em diversas amostras.

A celadonita das vesículas das mesmas amostras vistas no MEV “*in situ*” (nos fragmentos de rocha) se encontram todas em agregados tabulares que lembram livros semi-abertos (figura 54), a morfologia é regular. O crescimento da borda para o centro varia de tamanhos de 0,5 μm até 20 μm .

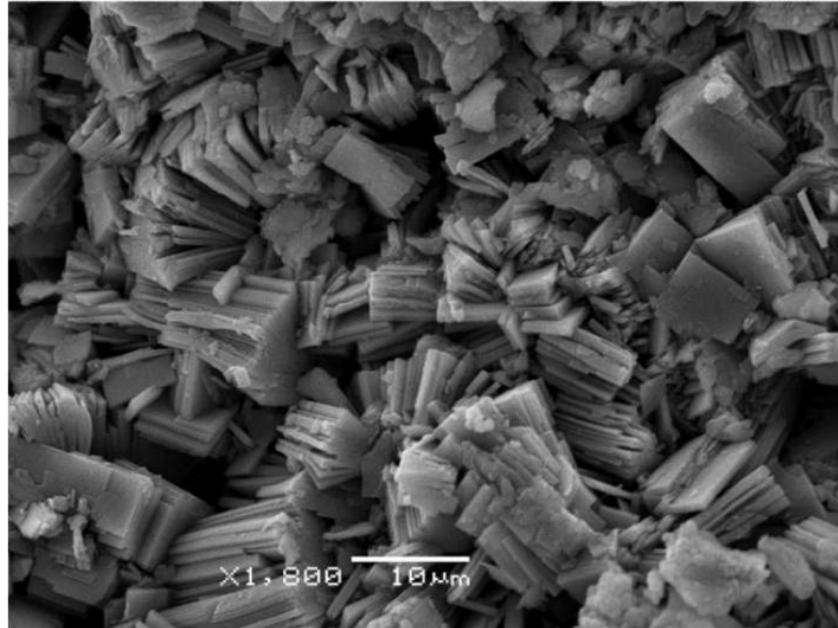


Figura 54. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita “*in situ*” nas vesículas.

➤ Aspectos Morfológicos e Texturais da Esmectita nas Vesículas

Na borda das vesículas a esmectita apresenta tamanhos muito finos de 1 μm a 5 μm de comprimento por 0,5 μm a 3 μm de largura, são placóides com terminações irregulares, bordas arredondadas e rugosas (figura 56). Ocorre na borda de algumas vesículas esmectita placóides de tamanhos maiores (20 μm a 50 μm), ao microscópio óptico é possível ver as agulhas de crescimento entrando na vesícula medindo 0,05 m.

Nas esmectitas do centro das vesículas, quando vistas em lâmina petrográfica, observa-se texturas radiais (figura 63), em forma de leques, muito bem cristalizadas e com tamanhos de 0,02 mm, bem maiores do que as esmectita da borda. Esta esmectita bem cristalizada do centro vista “*in situ*” nos fragmentos de rocha ao MEV apresenta uma morfologia nomeada de “novelo de lã”, (figura 55).

Quando extraídas das vesículas observa-se estruturas placóides e relativamente grandes. Apresenta formas poligonais e os tamanhos variam de 20 μm a 120 μm de comprimento por 10 μm a 60 μm de largura.

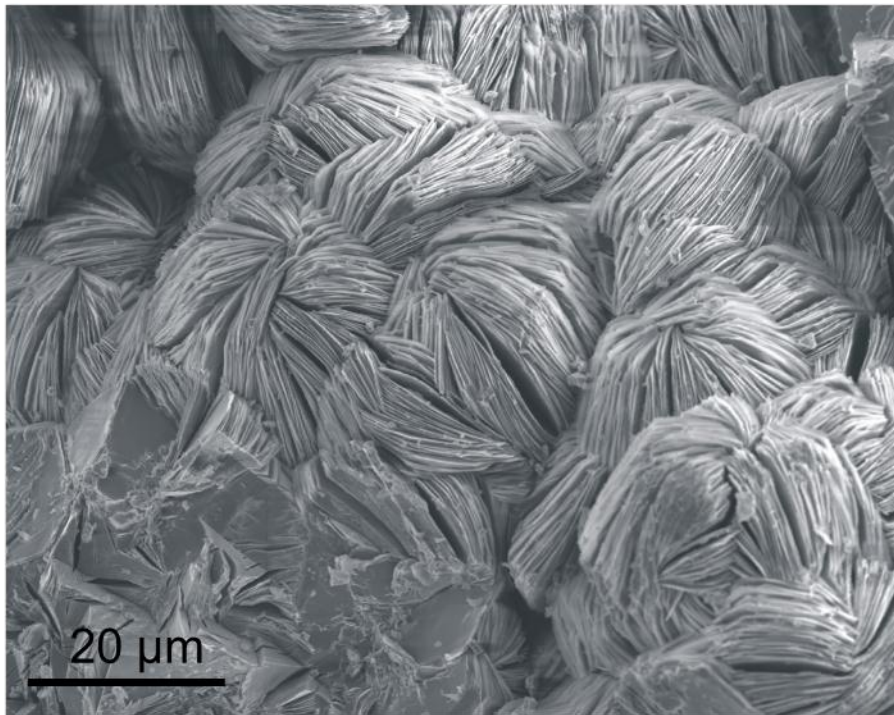


Figura 55. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia *in situ* da esmectita “novelo de lã”, que ocorre no centro das vesículas.

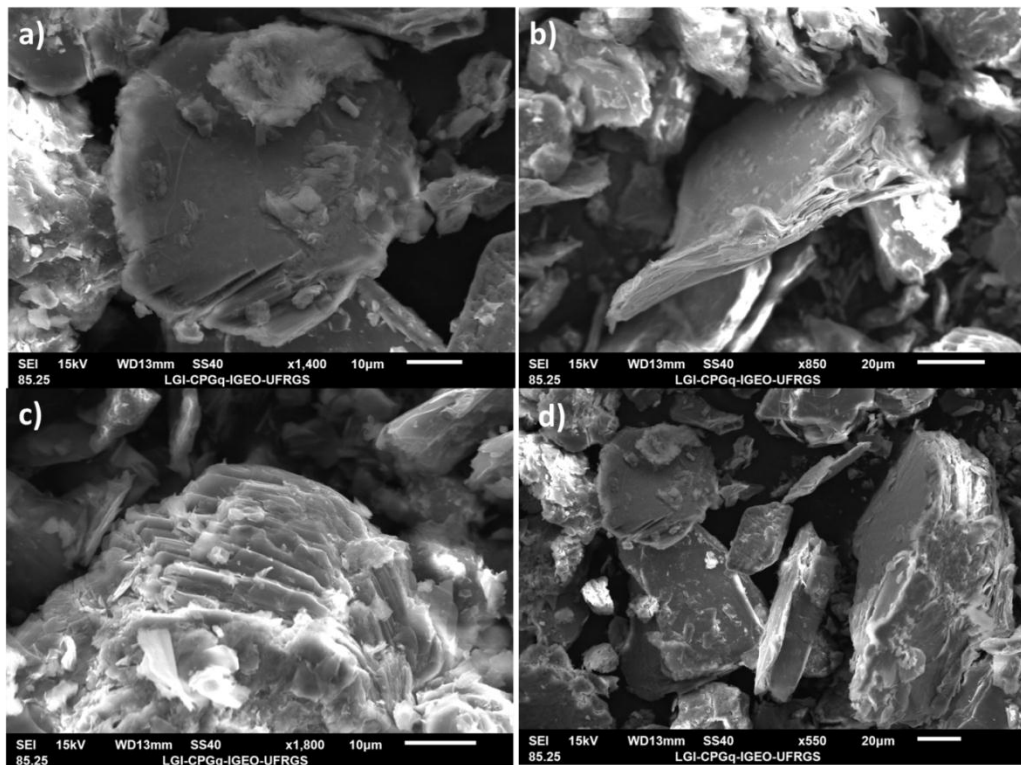


Figura 56. Imagem de MEV nos modos elétrons secundários mostrando a morfologia da esmectita em diversas ocorrências, retiradas das vesículas manualmente.

➤ Aspectos Morfológicos e Texturais dos Argilominerais na Mesóstase e Associação com Outros Minerais

A mesóstase neste derrame apresenta 4 associações (figura 57): (A) Mesóstase formada por esmectita (agregados irregulares), feldspato alcalino esqueletal e apatitas; (B) Mesóstase formada apenas por esmectita marrom avermelhada na borda do interstício com preenchimento por argilomineral de coloração verde amarelada criptocristalina; (C) camada fina de esmectita na borda e celadonita preenchendo o centro; (D) celadonita preenchendo todo o interstício e associada com agulhas de apatita.

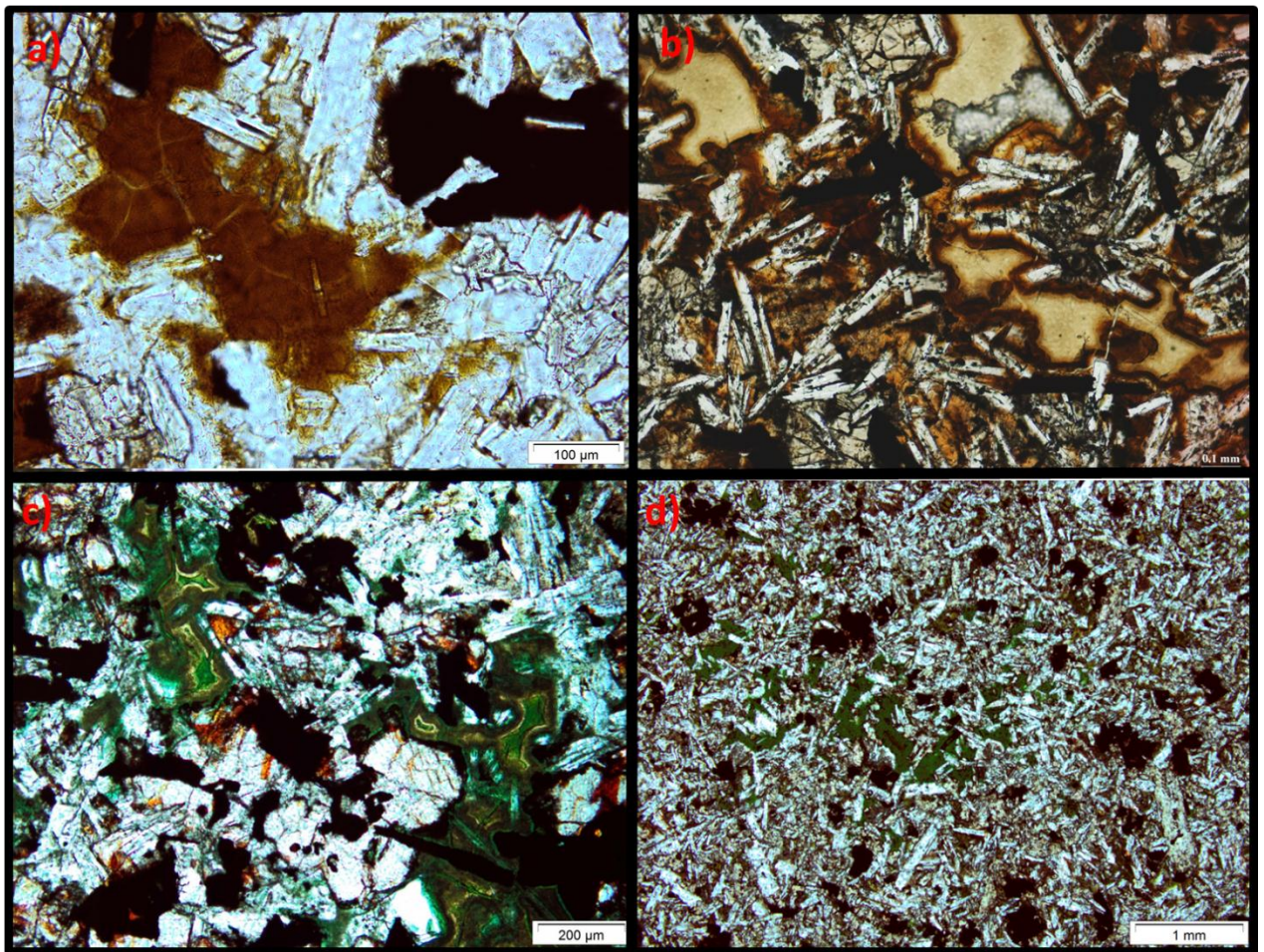


Figura 57. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica em polarizadores cruzados dos argilominerais na mesóstase. (a) mesóstase da associação (A); (b) mesóstase da associação (B); (c) mesóstase da associação (C); (d) mesóstase da associação (D).

Na porção superior o nível macrovesicular ocorre as associações (A) e (B), já nas porções centrais deste nível ocorre as associações (A), (C) e (D).

Em análises no MEV de fragmentos de rocha a morfologia da celadonita e esmectita da zona intersticial apresentam as seguintes características:

A celadonita ocorre todas em agregados paralelos, com formas prismáticas e faces retas, as placas são mais espessas do que as placas nas vesículas.

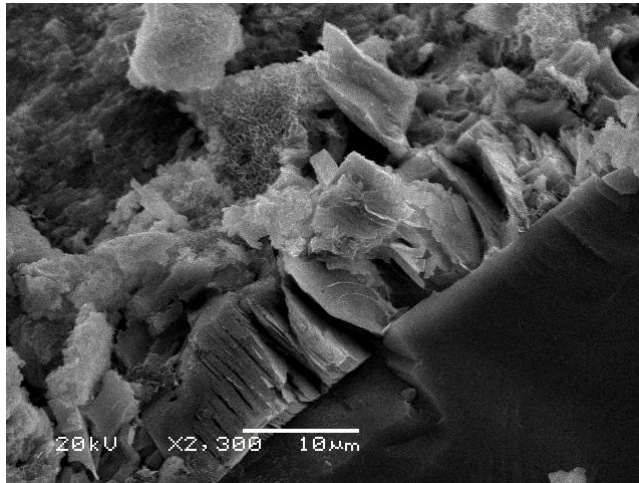


Figura 58. Imagem de MEV no modo de elétrons secundários mostrando a morfologia da celadonita e o contato sem alteração da superfície do cristal de piroxênio onde o crescimento é perpendicular à face do piroxênio.

O contato da celadonita dos interstícios com os cristais de plagioclásio e piroxênio é reto, as placas de celadonita estão perpendiculares às faces desses minerais. Neste contato não há indícios de alteração, os cristais estão inteiros, lisos e com faces retas (figura 58).

A esmectita da zona intersticial é similar quanto às terminações arredondadas, mas diferem nos tamanhos e nas formas, são menores e mais finas, de 2 μm de comprimento por 0,5 μm de largura. A morfologia da esmectita nesta região apresenta duas texturas: 1) semelhante a gramas de jardim (figura 59a e 59b), com formas finas que vão afinando ainda mais na ponta superior; 2) placóides com terminações irregulares e pontiagudas que se unem em agregados contínuos formando teias (figura 59c e 59d).

Assim como acontece com a celadonita a esmectita dos interstícios apresenta contatos retos e estão perpendiculares aos cristais de plagioclásio, piroxênio e apatita. Observa-se que há feições de alteração nesses cristais associados com a esmectita (figura 59 e figura 61).

A apatita em algumas zonas de mesóstase é parcialmente envolvida pela esmectita, que ocorre como folhas de formas irregulares com terminações rugosas, estão perpendiculares envolvendo as faces da apatita (figura 59a e 59b), onde está não apresenta alteração. Em alguns cristais de apatita ocorre zonação que é observada nas faces basais, o contato entre a superfície de zonação pode ser marcado por esmectita que cresceram perpendiculares a esta superfície de zonação (figura 61c).

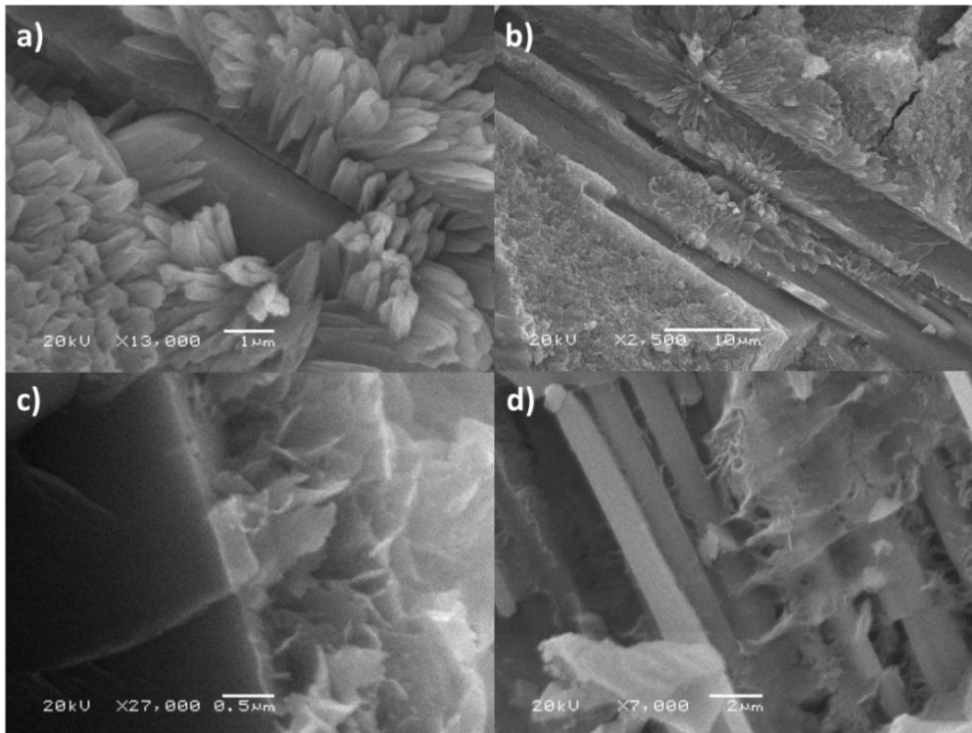


Figura 59. Imagem de MEV, no modo de elétrons secundários mostrando as diferentes morfologias da esmectita na mesóstase em contato perpendicular sem alteração com os grãos primários. (a) e (b) semelhante a gramas de jardim, em crescimento perpendicular com cristais de plagioclásio; (c) e (d) agregados com terminações irregulares.

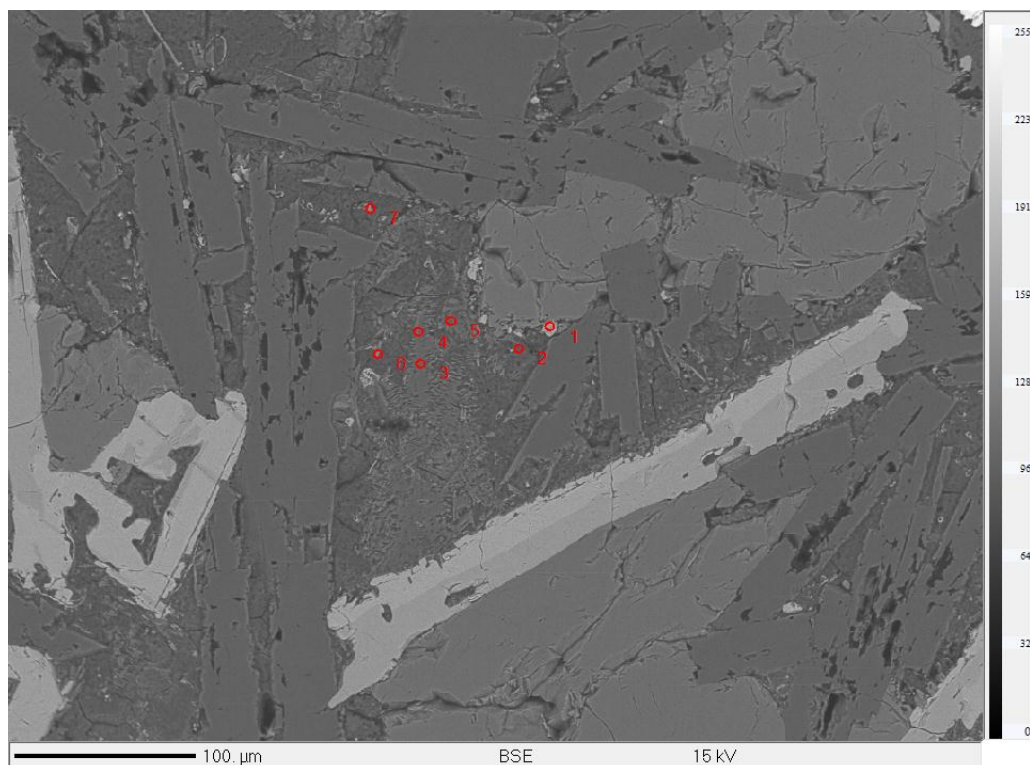


Figura 60. Imagem eletrônica de BSE da mesóstase Z, com os pontos de análises com as seguintes composições: ponto 1 (óxido de Ti); ponto 2,5,3 e 4 (K-feldspato); ponto 6 e 7 (apatita).

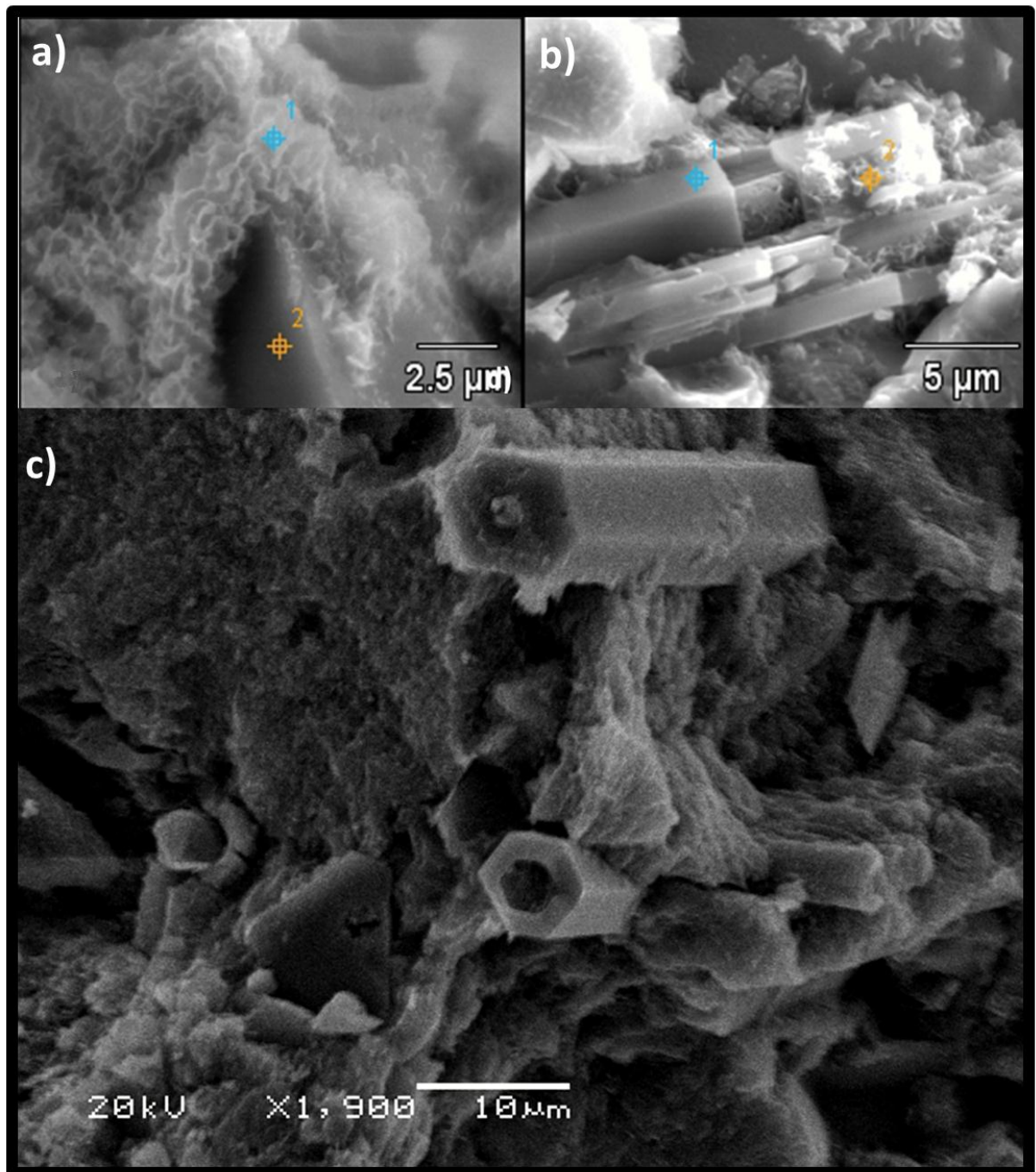


Figura 61. Imagem de MEV, no modo de elétrons secundários mostrando esmectitas que crescem perpendicularmente às paredes das apatitas e frequentemente revestem completamente esses cristais.

➤ Associação dos Argilominerais nas Vesículas

A análise petrográfica revela diferentes associações nas vesículas de amostras no A análise petrográfica revela diferentes associações nas vesículas de amostras no derrame Z em diferentes localidades do nível macrovesicular.

Na parte superior (Z1) deste nível as vesículas apresentam maior coalescência e podem chegar a ter 15 cm de diâmetro. Nas vesículas desta porção é possível observar uma gradação maior de diferentes argilominerais da borda para o centro (figura 62 e figura 62) A esmectita marrom que ocorre na borda (esmectita I) apresenta tamanhos de muito finos a intermediários, os intermediários apresentam orientação com lamelas paralelas com crescimentos em direção a vesícula. Entrando na vesícula ocorre um argilomineral marrom amarelado de tamanhos cristalinos muito finos (criptocristalinos). Depois ocorre a celadonita da zona intermediária que apresenta tamanhos mais finos comparados com a celadonita do centro. Em algumas vesículas ocorre novamente a esmectita I após a celadonita em direção ao centro da vesícula, em forma de lamelas muito finas que se orientam de forma radial. Por fim, no centro ocorrem dois tipos de argilominerais bem cristalizados e microcristalinos, a celadonita central, com formas lamelares, e a esmectita II aciculares com textura radial, vistas ao microscópio óptico apresentam morfologias de “livros semi-abertos” e “novelos de lã”, respectivamente. (Figura 62 e 63).

As vesículas de porções do meio e da base deste nível (Z6) apresentam um preenchimento mais simples, apenas com uma camada fina de esmectita criptocristalina na borda e celadonita preenchendo toda a vesícula.

Em todo o derrame as vesículas menores são apenas preenchidas por esmectita.

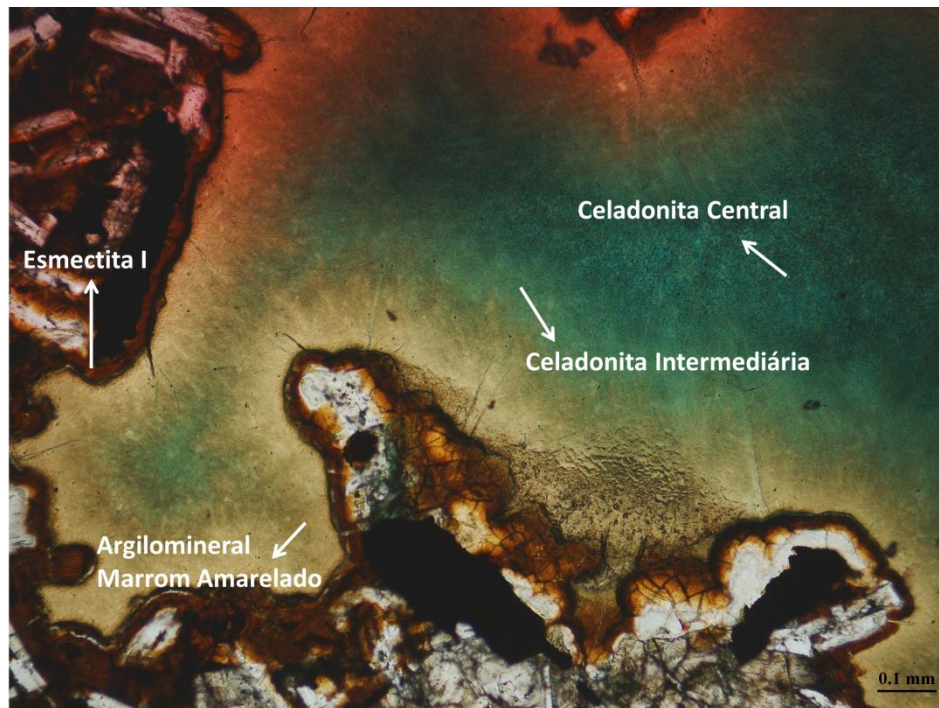


Figura 62. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica mostrando a zonação da uma vesícula do derrame Z.

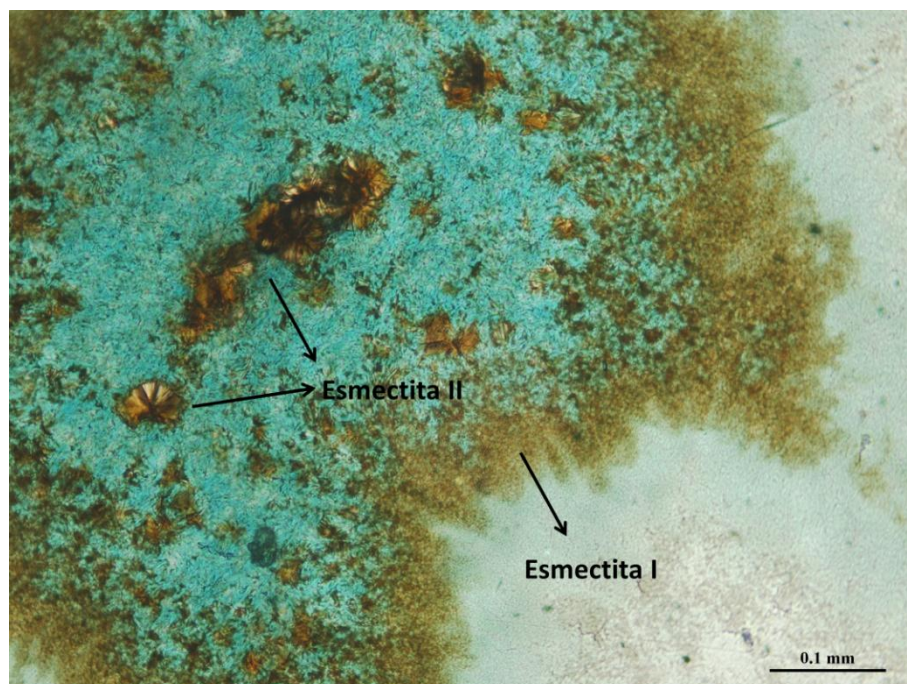


Figura 63. Fotomicrografia de microscopia óptica de lâmina petrográfica mostrando a zonação de uma vesícula do derrame Z com as duas ocorrências de esmectitas (I e II).

➤ Estrutura dos argilominerais

A célula unitária da celadonita que preenche vesículas apresenta eixo c com espaçamentos entre 9,91 a 9,98 Å. As amostras analisadas quando saturadas em etilenoglicol e calcinadas não sofrem alteração (figura 64).

A esmectita associada com a celadonita na borda da vesícula apresenta eixo c com 14,55 Å de espessura, ela sofre um aumento considerável saturada em etilenoglicol (de 14,55 Å para 16,56 Å), quando calcinada sofre colapso da estrutura cristalina (figura 64). A análise da esmectita do centro (novelo de lã) mostra que esta apresenta uma alta cristalinidade com um pico 001 bem formado, o espaçamento do eixo c é de 14,94 Å na amostra Z2sg, quando saturadas em etilenoglicol ocorre um aumento do espaçamento para 16,75 Å e quando calcinada a estrutura colapsa (figura 66).

A análise do argilomineral de coloração marrom claro, retirado na porção intermediária de uma vesícula suficientemente grande separa-lo desta zona, mostra uma estrutura de espaçamentos no eixo c completamente diferentes da celadonita e da esmectita, o espectro de DRX mostra uma superestrutura com espaçamento basal de 24,98 Å na preparação orientada natural, o que indica tratar-se de um interstratificado regular com 50% de camadas de esmectita e 50% de camadas de celadonita. A saturação com etilenoglicol provoca o deslocamento do pico 001 para 26,44 Å mostrando a presença do componente esmectita no interstratificado. Também aparece o pico em 15,54 Å na preparação natural que desloca para 16,87 Å quando glicolada, que evidencia a presença de esmectita na amostra (figura 68 e figura 69).

Através de Espectroscopia Mössbauer constatou-se que a porcentagem de Fe no octaedro da celadonita é de 70 % de Fe³⁺ e 30 % de Fe²⁺ (figura 70). Na esmectita de morfologia novelo de lã (Sg) a porcentagem é maior em Fe³⁺, com 79% de Fe³⁺ e 21% de Fe²⁺ (figura 71).

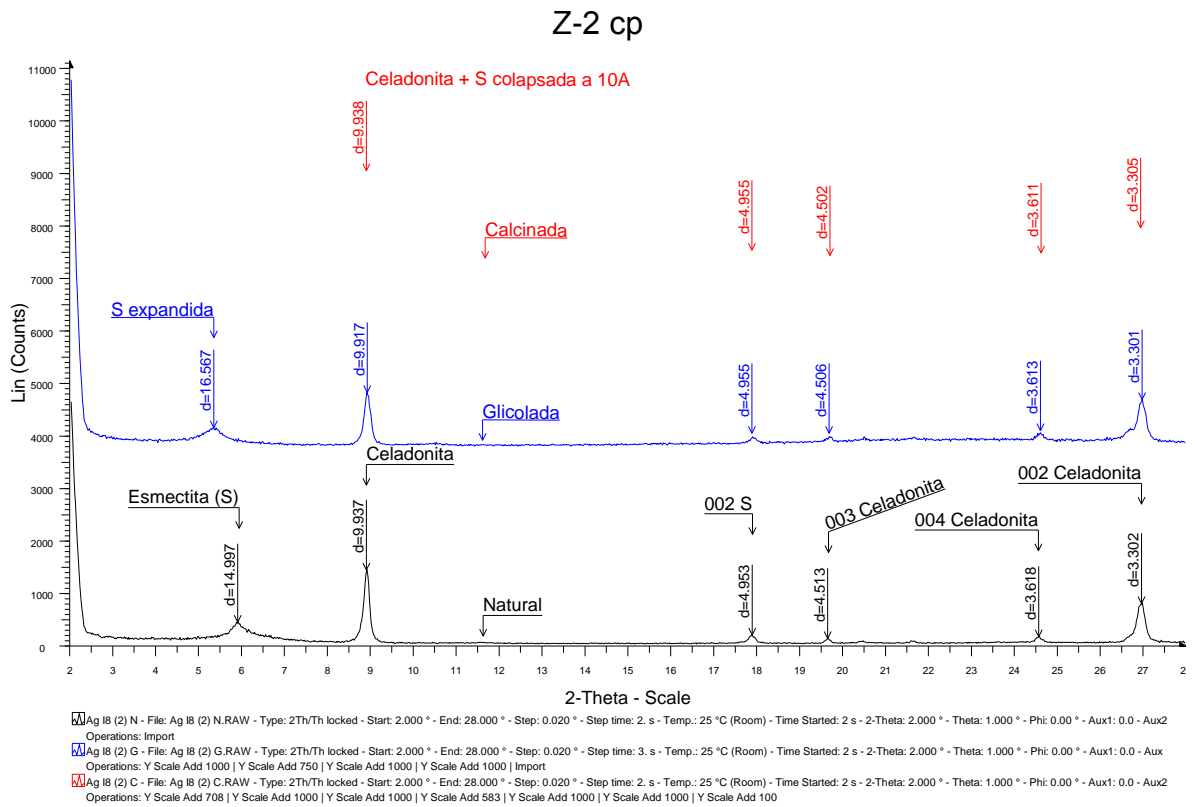


Figura 64. Difratoograma de raios X de celadonitas separadas das vesículas da amostra Z2 cp. Análises em preparação natural (preto), glicolada (azul) e calcinada (vermelha).

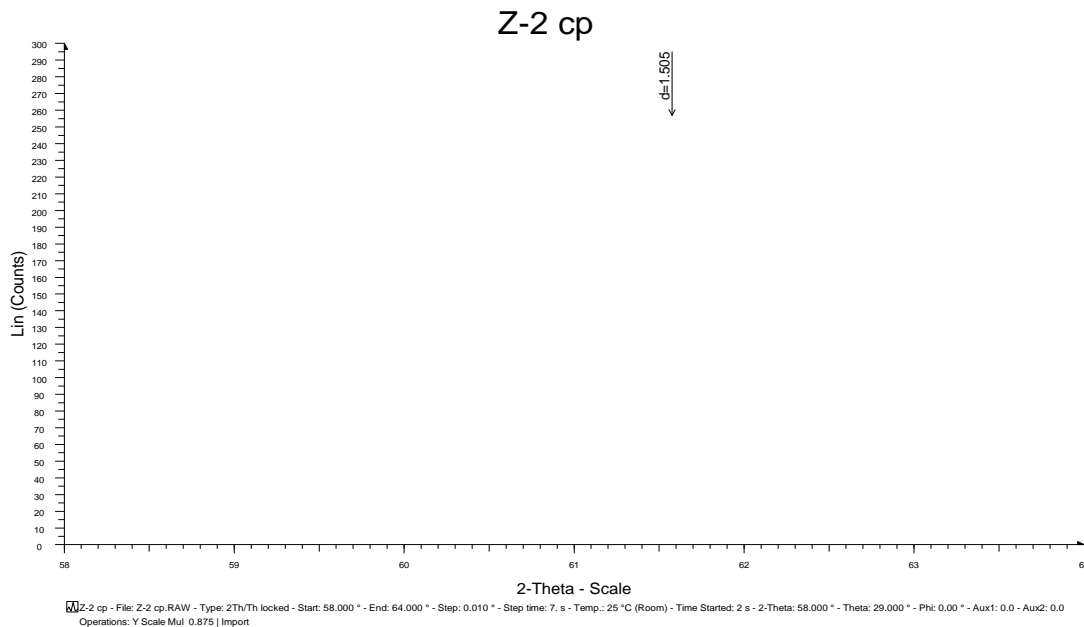


Figura 65. Difratoograma de raios X em amostra desorientada evidenciando o caráter dioctaédrico dado pelo espaçamento (060) - parâmetro b das celadonitas separadas das vesículas da amostra Z2 cp.

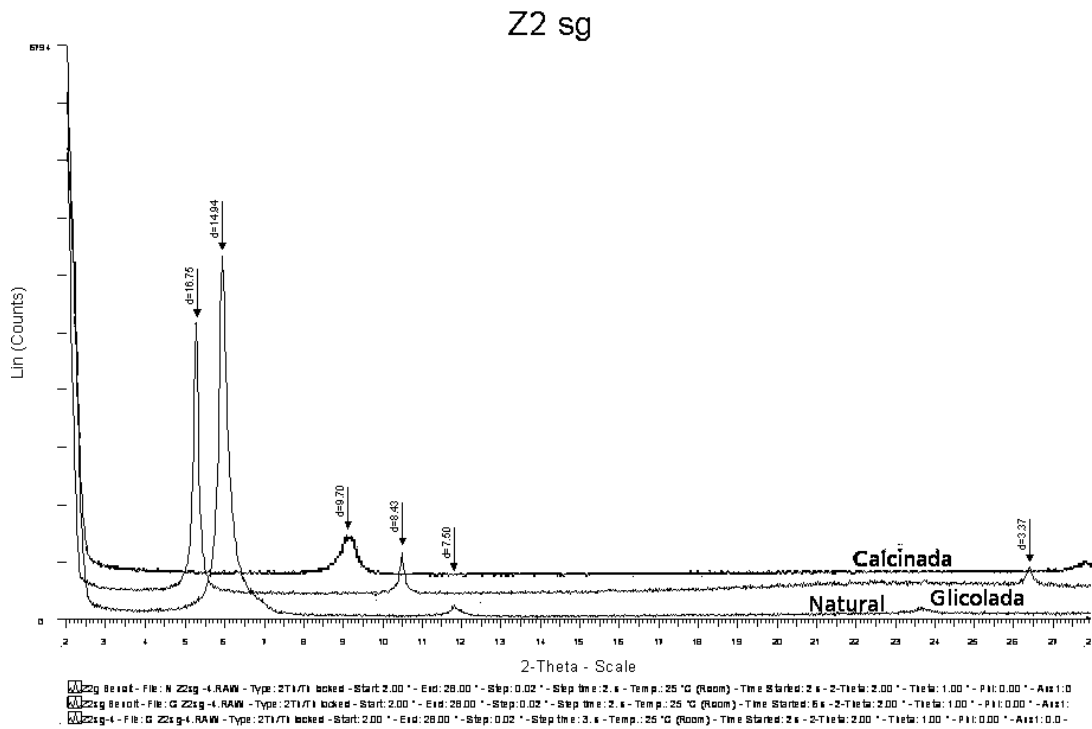


Figura 66. Difratoograma de raios X da esmectita “novelo de lã”, separada de vesículas da amostra Z2sg.

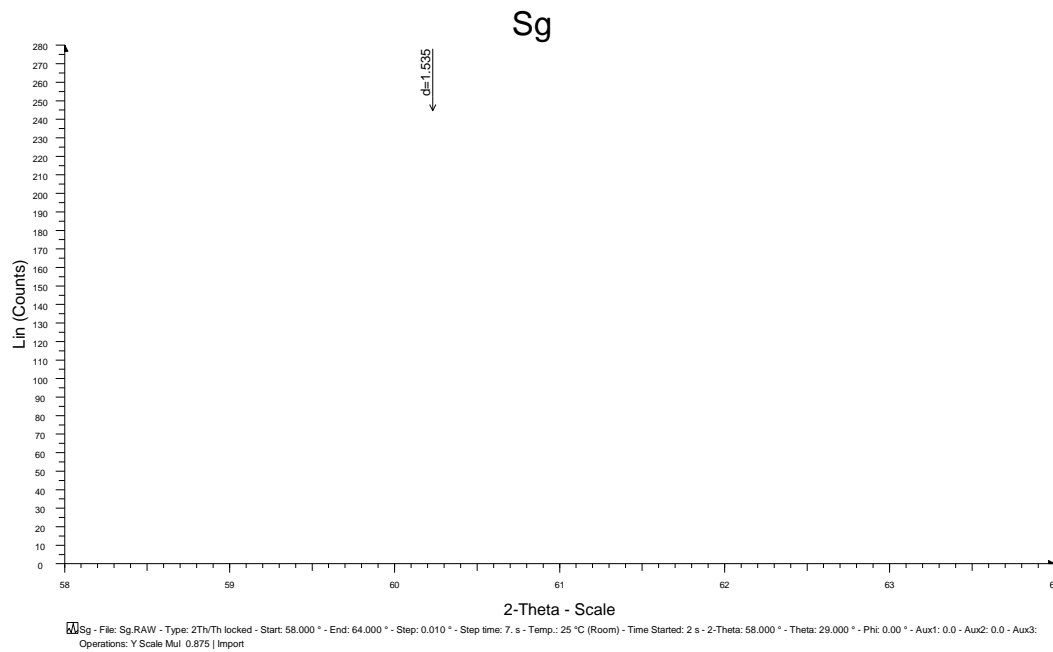


Figura 67. Difratoograma de raios X em amostra desorientada evidenciando o caráter trioctaédrico dado pelo espaçamento (060) - parâmetro b da esmectita “novelo de lã”, separada de vesículas da amostra Z2sg.

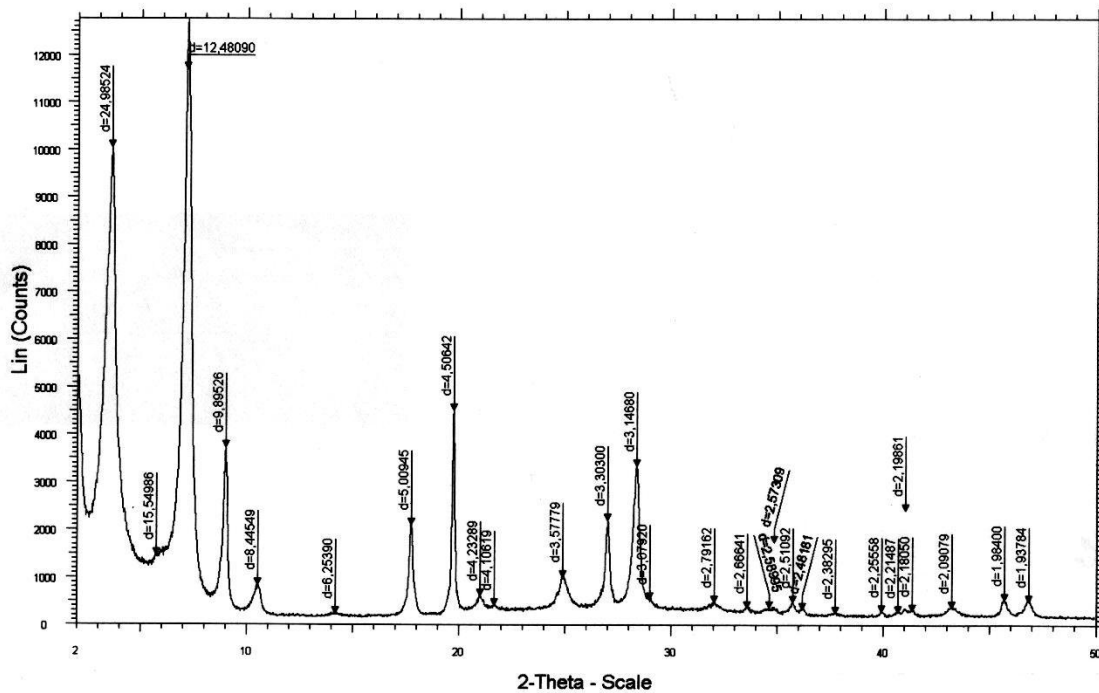


Figura 68. Difratoograma de raios X do interestratificado da zona intermediária de uma vesícula grande. Preparação orientada natural

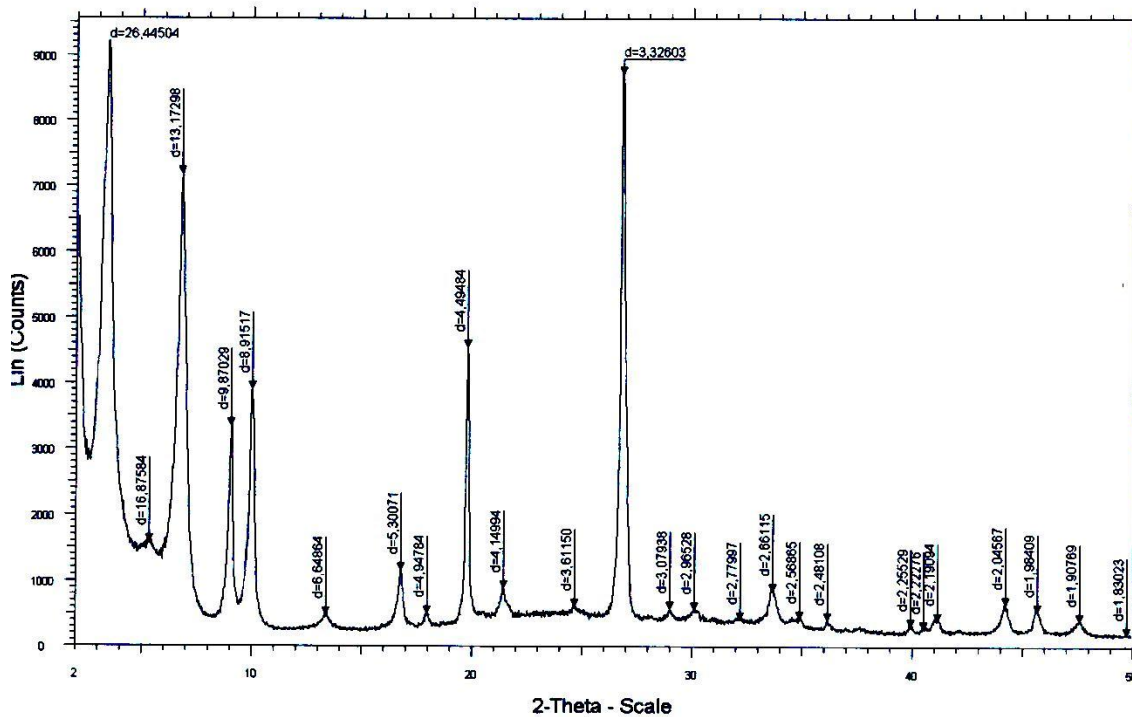


Figura 69. Difratoograma de raios X do interestratificado da zona intermediária de uma vesícula grande. Amostra orientada saturada em etilenoglicol.

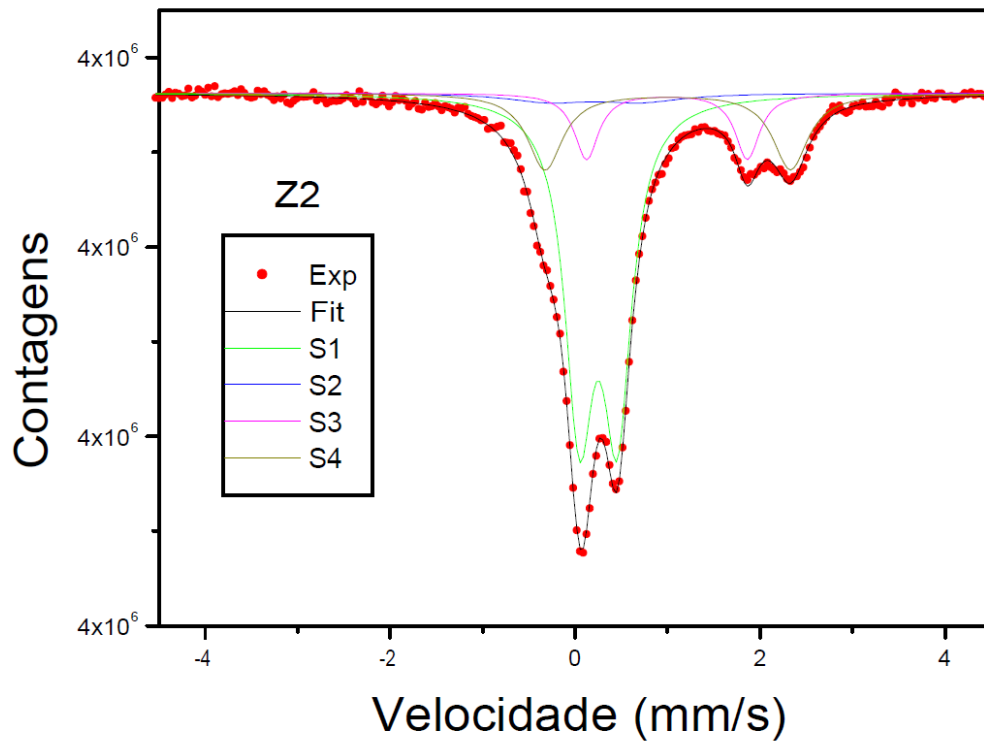


Figura 70. Espectro mostrando as linhas de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} da amostra Z2.

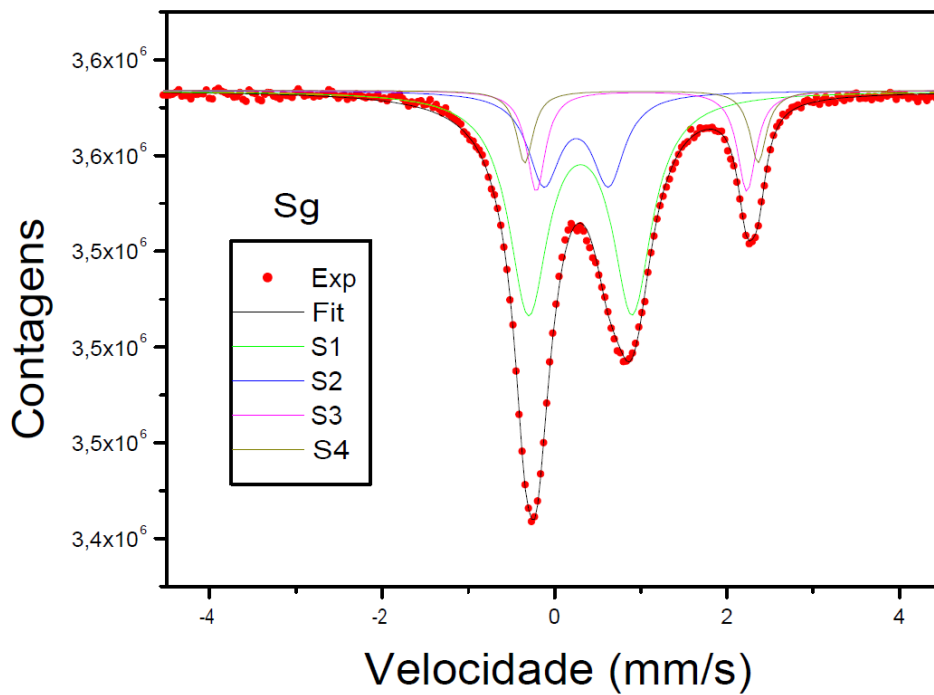


Figura 71. Espectro mostrando as linhas de absorção do Fe^{3+} e Fe^{2+} da amostra Sg.

➤ Composição Química dos Argilominerais no Derrame Z

A microanálise química pontual em vesículas e na mesóstase selecionadas de duas porções do nível macrovesicular, a amostra Z1 pertence a porção do topo deste nível, a amostra Z6 retirada de uma porção mais central. Os seguintes resultados foram obtidos:

a) Celadonita preenchendo vesículas

As análises no centro e na zona intermediária das vesículas na amostra Z1, localizada no topo do nível macrovesicular, apresentam diferenças químicas quando comparadas com os resultados na amostra Z6, com celadonitas com maior quantidade de Al_2O_3 e menor quantidade de Fe_2O_3 , (tabela 8).

Tabela 8. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica do centro e da zonas intermediárias em vesículas selecionadas da amostra Z1, resultados em peso de porcentagem em óxido (wt%).

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Total	Ponto/local	
55,76	5,39	4,99	10,04	0,00	0,03	0,10	19,88	96,23	I12_V1_C13	Centro
54,68	5,21	5,47	10,17	0,00	0,02	0,01	19,49	95,10	I12_V1_C14	Centro
54,68	5,32	5,76	9,97	0,00	0,04	0,08	18,70	94,59	I12_V2_C13	Centro
56,63	5,55	6,02	7,83	0,00	0,02	0,06	19,05	95,20	I12_V2_C19	Centro
55,50	5,28	5,55	9,95	0,00	0,00	0,07	19,79	96,19	I12_V2_C9	Z. inte
56,14	5,90	5,66	9,75	0,03	0,03	0,07	18,73	96,37	I12_V2_C25	Z. inte
55,34	5,84	5,53	10,04	0,03	0,09	0,11	18,88	95,90	I12_V1_C22	Z. inte
54,68	5,71	5,88	9,86	0,02	0,09	0,08	18,57	94,91	I12_V1_C6	Z. inte
55,82	5,02	11,83	1,97	0,72	0,06	0,01	12,88	88,77	I12_V2_C26	Z. inte

A amostra Z6 apresenta o contato entre a rocha (a) e uma zona de segregação (b), as análises realizadas no centro e nas zonas intermediárias das vesículas dessas duas porções. Pode-se observar que a celadonita que preenche as vesículas apresenta pouca diferença nas duas diferentes zonas de ocorrência. A porcentagem de elementos maiores representativas do centro e da zona intermediária dos lados (a) e (b) estão representados na tabela 9.

Tabela 9. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica em vesículas da amostra Z6 em análises no centro e na zona intermediária das vesículas, resultados em peso de óxidos (wt%).

SiO ₂	Mg	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	Ponto/local	
54,38	4,59	2,42	9,21	0,06	0,02	0,09	25,74	96,59	A1-2	Centro
55,36	5,59	3,12	9,97	0,02	0,02	0,08	22,59	96,78	A1-3	Centro
54,97	5,63	3,49	9,99	0,01	0,04	0,05	21,85	96,07	A2-2	Centro
54,68	5,82	2,76	10,03	0,01	0,05	0,06	21,75	95,20	A2-2	Z. int
54,37	4,43	2,44	8,65	0,11	0,03	0,01	26,10	96,22	A1-3	Centro
54,99	5,85	3,03	10,11	0,02	0,16	0,03	22,25	96,51	B1-1	Centro
54,32	5,52	3,83	9,99	0,00	0,02	0,04	21,18	94,98	B1-4	Centro

54,75	5,81	2,96	10,06	0,01	0,17	0,10	21,84	95,73	B1-1	Z. int
54,84	5,74	3,67	10,28	0,01	0,04	0,07	21,42	96,09	B1-4	Z. int

b) Esmectita na borda (esmetita I) e do centro (esmetita II) das vesículas

Na borda das vesículas da amostra Z1 ocorre esmetita I, que apresenta composições de Fe-saponita, já nas amostras Z6 as análises da borda não mostraram composições de esmetita, mas sim de celadonita pobres em Al e com valores mais baixos de K, isso pode ser explicado devido ao fato de que a celadonita na borda das vesículas nas amostras Z6 apresentarem espessuras mais finas do que o diâmetro da análise do feixe, também por ocorrer celadonita recobrando com uma camada fina a esmetita na borda, assim as análises resultantes são um mistura da composição da celadonita e da esmetita. A esmetita II que ocorre no centro das vesículas e que apresenta textura “novelo de lã”, apresenta composições mais rica em Fe³⁺ e Al, do que as esmetita I da borda. Análises representativas da borda e de esmetitas do centro estão sumarizadas na tabela 10.

Tabela 10. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica da borda de vesículas selecionadas da amostra Z1, em peso de porcentagem de óxidos (wt%).

Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	Ponto/local	
0,17	43,37	14,80	6,51	0,35	1,20	0,05	0,08	18,99	85,51	I12_V1_S 11	Borda
0,35	42,69	14,10	6,39	0,39	1,04	0,08	0,08	21,24	86,40	I12_V1_S 6	Borda
0,49	42,35	12,84	8,17	0,46	1,44	0,12	0,07	24,01	89,99	I12_V1_S 7	Borda
0,04	53,14	4,90	5,65	8,31	0,13	0,12	0,03	20,16	92,51	A2-2 borda	Borda
0,01	53,94	5,12	5,88	8,69	0,10	0,11	0,00	20,75	94,65	A6-1 borda	Borda
0,47	35,44	14,10	8,79	0,36	0,76	0,04	0,22	27,27	87,45	vesicula sg2	Centro
0,23	34,98	13,75	9,30	0,34	0,93	0,02	0,11	29,13	88,78	vesicula sg2	Centro
0,02	36,21	14,11	8,26	0,27	0,96	- 0,03	0,30	26,61	86,71	vesicula sg3	Centro
0,11	36,44	13,98	8,78	0,19	0,89	0,01	0,27	27,85	88,53	vesicula sg3	Centro

A plotagem de pontos de análise selecionadas representativas das vesículas da borda para o centro, no gráfico de M⁺/4Si x Fe/soma, mostra que os argilominerais vão gradando do campo da celadonita para esmetita em um caminho não linear (figura 72).

c) Mesóstase

A mesóstase da amostra Z1 apresenta dois tipos de associações: (A) esmetita + feldspato alcalino + apatita; (B) esmetita marrom avermelhada na borda +

interestratificado marrom amarelado. As análises químicas dessas duas mesóstases revelaram que: na associação (A) a esmectita apresenta composição de Fe-saponita; Na associação (B) a esmectita marrom avermelhada da borda é a Fe-saponita e as composições do interestratificado marrom amarelado apresentam menores quantidades de Mg, Fe e Ca e quantidades mais enriquecidas de K comparado com a análise de todas as esmectitas.

Na mesóstase da associação (A) a esmectita apresenta menor quantidade de Fe e maior quantidade de K do que a esmectita da associação (B).

As análises representativas na amostra Z1 das mesóstases de cada associação presente estão sumarizadas na tabela 11, em quantidade de óxidos wt%.

Tabela 11. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica da amostra Z1 na mesóstase, em peso de óxidos (wt%).

Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	Local
0,89	42,64	11,26	7,74	0,52	1,49	0,10	0,11	28,04	92,78	Esmec da assoc. (B)
1,10	42,93	11,79	7,31	0,54	1,42	0,07	0,28	25,65	91,05	Esmec da assoc. (B)
0,64	57,12	5,19	12,33	1,81	0,81	0,12	0,03	13,52	91,55	Interestr. assoc. (B)
0,36	56,78	5,21	12,44	1,92	0,80	0,06	0,00	13,42	91,01	Interestr. assoc. (B)
0,24	41,92	10,67	7,65	1,55	1,55	0,21	0,07	20,49	84,40	Esmec. assoc. (A)
0,19	43,16	10,28	8,44	1,52	1,43	0,41	0,09	20,04	85,61	Esmec. assoc. (A)

As análises químicas representativas da mesóstase com celadonira (C) e a mesóstase com esmectita (A) estão representadas na tabela 12.

Tabela 12. Resultados das análises químicas pontuais em microsonda eletrônica da amostra Z6 na mesóstase, em peso de óxidos (wt%).

Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Total	Ponto/local
0,06	52,885	10,83	7,89	1,311	0,30	0,12	0,10	19,31	91,51	Mesóstase (A)
0,13	53,58	4,33	3,56	8,50	0,13	0,04	0,02	24,92	95,26	Mesóstase (C)

A plotagem de todos os pontos de análise nos argilominerais no gráfico de M⁺/4Si x Fe/soma oct evidencia uma direção curva dos pontos da borda até o centro das vesículas. A plotagem dos valores químicos da mesóstase (A) no gráfico M⁺/4Si x Fe/soma oct mostram que ela cai exatamente no campo da saponita com valores químicos correspondentes ao da esmectita I da borda da vesículas (figura 73).

O gráfico da figura 74 observa-se que a zona intermediária apresenta uma graduação do campo da esmectita para a celadonita, alguns pontos da zona intermediária foram observados como correspondentes ao interestratificado do centro da mesóstase (B).

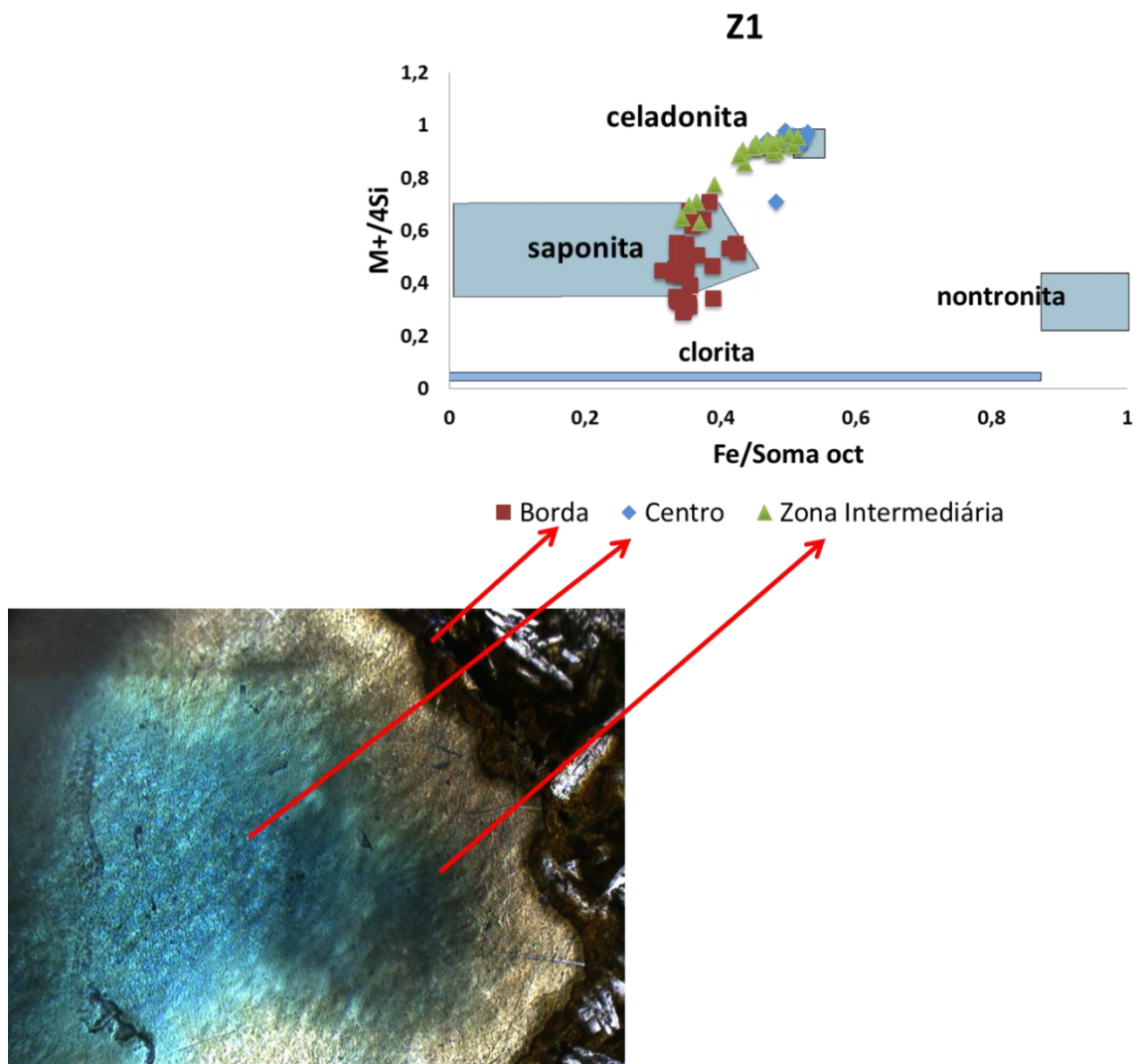


Figura 72. Figura 45. Gráfico de $M^{+}/4Si$ x $Fe/soma\ oct$ com os dados de análises de vesículas do derrame Z, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas

Mesóstase (A)

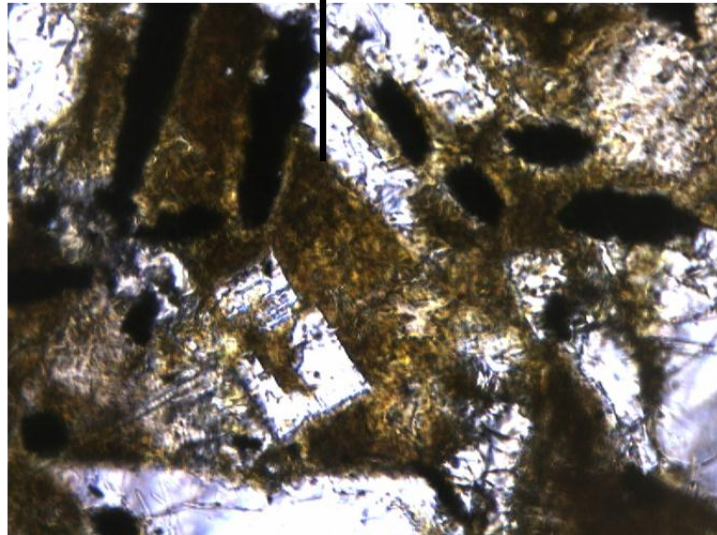
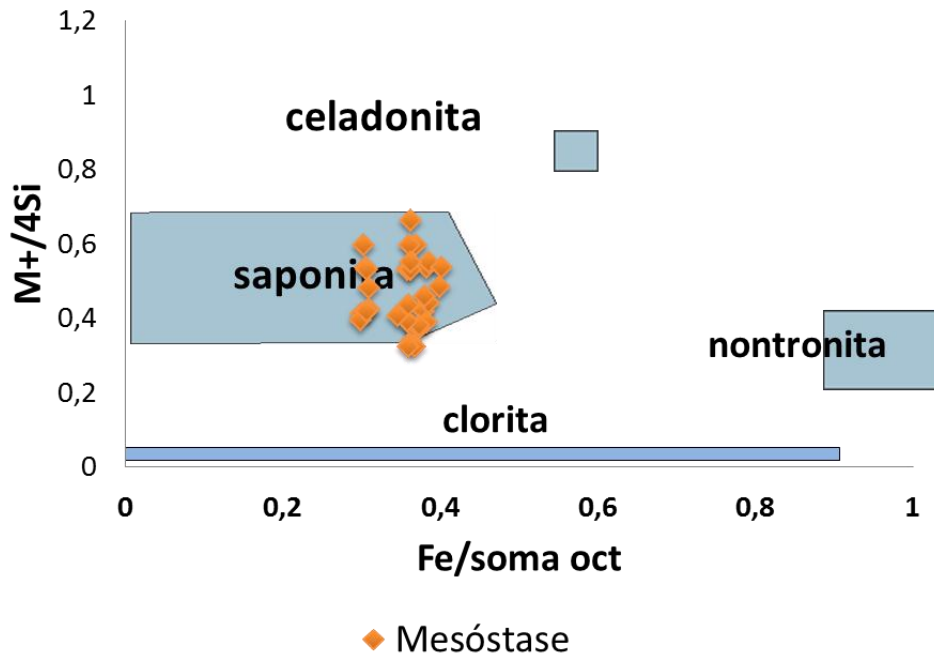


Figura 73. Gráfico de $M+/4Si$ x $Fe/soma\ oct$ com os dados de análises da mesóstase (A) do derrame Z, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas

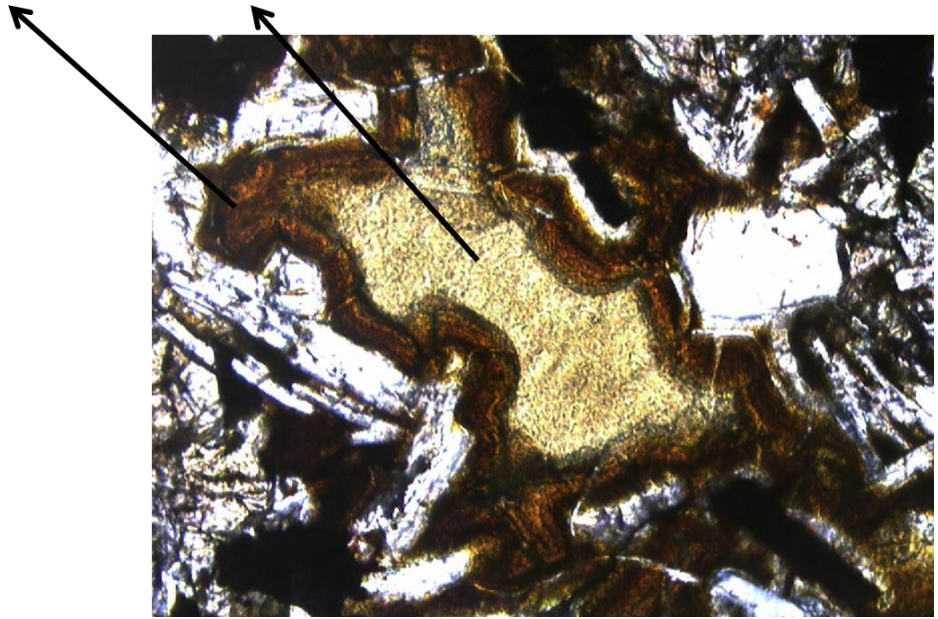
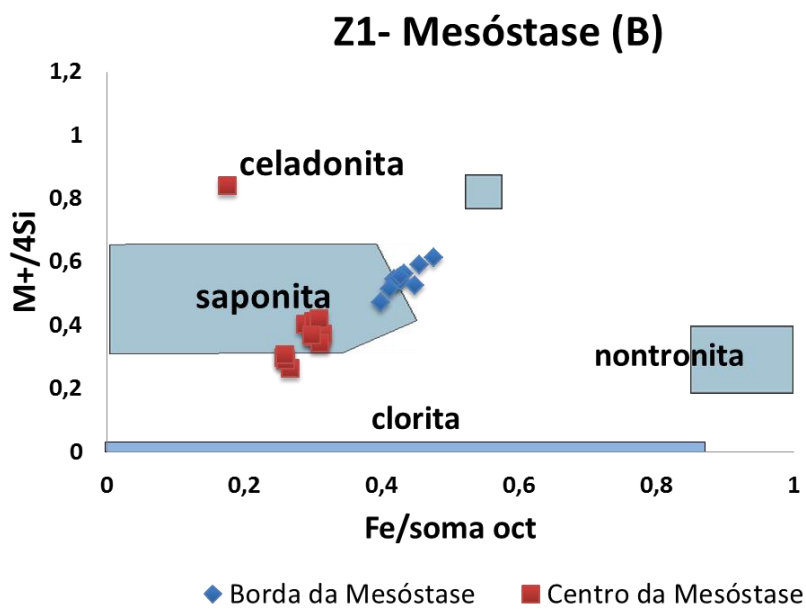


Figura 74. Gráfico de $M+/4Si$ x $Fe/soma\ oct$ com os dados de análises de mesóstase (B) do derrame Z, juntamente com a representação do local onde as análises foram feitas

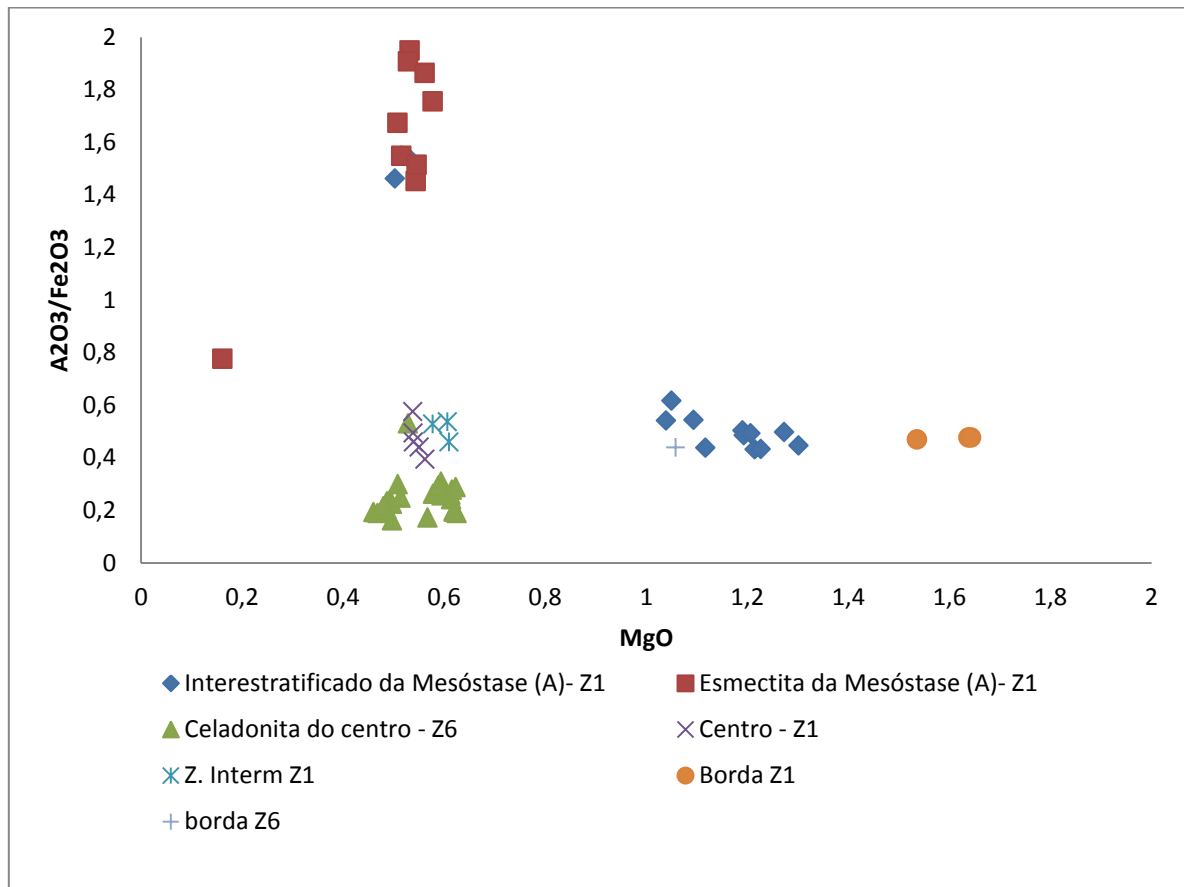


Figura 75. Gráfico de Al_2O_3/Fe_2O_3 x MgO em wt% dos óxidos com os dados químicos das amostras Z1 e Z6, nas vesículas e na mesóstase.

Os dados das análises químicas das amostras Z1 e Z6 foram plotadas no gráfico Al_2O_3/Fe_2O_3 x MgO (figura 75), que compara os elementos do octaedro (Fe, Al, Mg), através da razão de Al/Fe pelo o teor de MgO (todos os dados em peso de óxidos wt%). Os resultados mostram que as razões de Al/Fe não variam muito da celadonita para a esmectita, sendo que a principal variação do octaedro desses minerais é o aumento de Mg para a celadonita. Observa-se que a esmectita apresenta uma variação maior de Mg em sua composição. Diferentemente da celadonita e da esmectita, o interestratificado cai em um campo superior do gráfico devido aos valores elevados de Al, sendo assim classificado como um argilomineral dioctaédrico, com os octaedros principalmente preenchidos por Al.

6. Discussão

Os derrames apresentam intercalações entre os tipos estruturais I e II, também ocorrem intercalações entre e os tipos magmáticos Pitanga e Paranapanema, porém essas intercalações não estão interligadas, ou seja, não há correlação entre o tipo estrutural e o tipo químico. A diferença na estruturação interna dos derrames não é influenciada pela sua classificação química de acordo com os parâmetros de Peate (1990), mesmo assim os derrames tipo I e tipo II apresentam algumas diferenças mineralógicas, principalmente referentes ao tipo de argilomineral presente, onde o tipo I apresenta celadonita e esmectita, enquanto o tipo II tem somente esmectita. Essas evidências levam a duas questões: a primeira é que os parâmetros de Peate (1990), para a correlação química desses derrames, talvez não sejam os melhores parâmetros para representar essas composições, a segunda é que as condições de extravasamento e cristalização que influenciaram na formação do derrame tipo I também proporcionaram as condições de precipitação da celadonita.

A base da sequência estratigráfica da região é marcada pelo tipo magmático Pitanga até quase o topo da sequência onde a partir do derrame 9 ocorre uma intercalação que se dá na seguinte maneira: derrame 9 Paranapanema, derrame 10 Pitanga, derrame 11 Paranapanema, derrame 12 Pitanga. Por fim, os dois últimos derrames são marcados pelo tipo Paranapanema. Isso implica uma diminuição do conteúdo de TiO_2 e de elementos ETR para o topo. A estratigrafia dos tipos magmáticos é correspondente com a estratigrafia da literatura com o tipo magmático Pitanga antecedendo o Paranapanema. A intercalação dos tipos magmáticos pode sugerir que o sistema magmático tem diferentes fontes, com diferentes graus de evolução. Os aspectos geoquímicos e petrogenéticos destas lavas estão além do escopo deste estudo.

A segunda questão pode ser investigada através da comparação entre os argilominerais presentes nos dois derrames D e Z, procurando entender as seguintes questões: a) quais são os argilominerais presentes e suas associações? b) quais são os processos formadores desses minerais?

6.1. Argilominerais e suas associações

Os aspectos morfológicos e químicos dos argilominerais estudados apresentam diferenças nos dois derrames. Essas diferenças são observadas no preenchimento das vesículas e na mesóstase, isso é um indício de processos com características distintas na formação de argilominerais em cada derrame.

As vesículas que ocorrem na porção mais superior do nível macrovesicular no derrame Z são maiores e apresentam uma maior zonação de espécies minerais do que em zonas mais centrais deste nível, essa zonação ocorre da borda para o centro e é marcada por morfologias singulares (figura 76). A zonação completa possui a seguinte sequência: Esmectita I, fina e rica em Fe e Mg; Interstratificado, com valores baixos de Fe e Mg e maiores de K; Celadonita fina da zona intermediária; Esmectita I, com lamelas finas e orientadas; Celadonita central; Esmectita II, com textura “novelos de lã”.

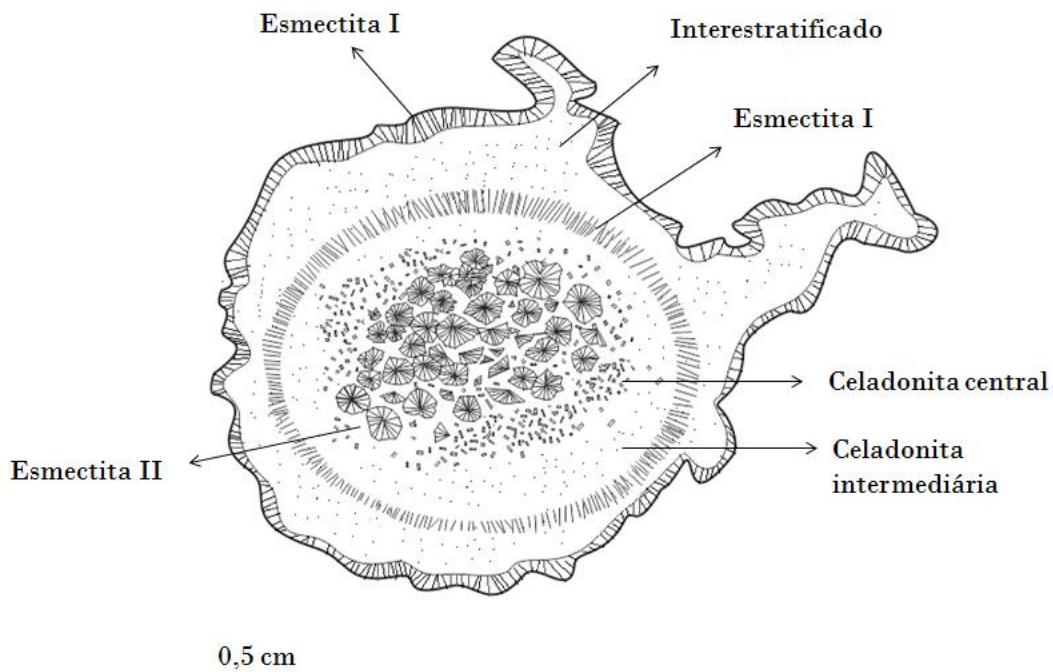


Figura 76. Representação esquemática das vesículas do derrame Z.

As vesículas do derrame D apresentam zonação mais simples (figura 77): Esmectita marrom da borda; Celadonita I; Celadonita II.

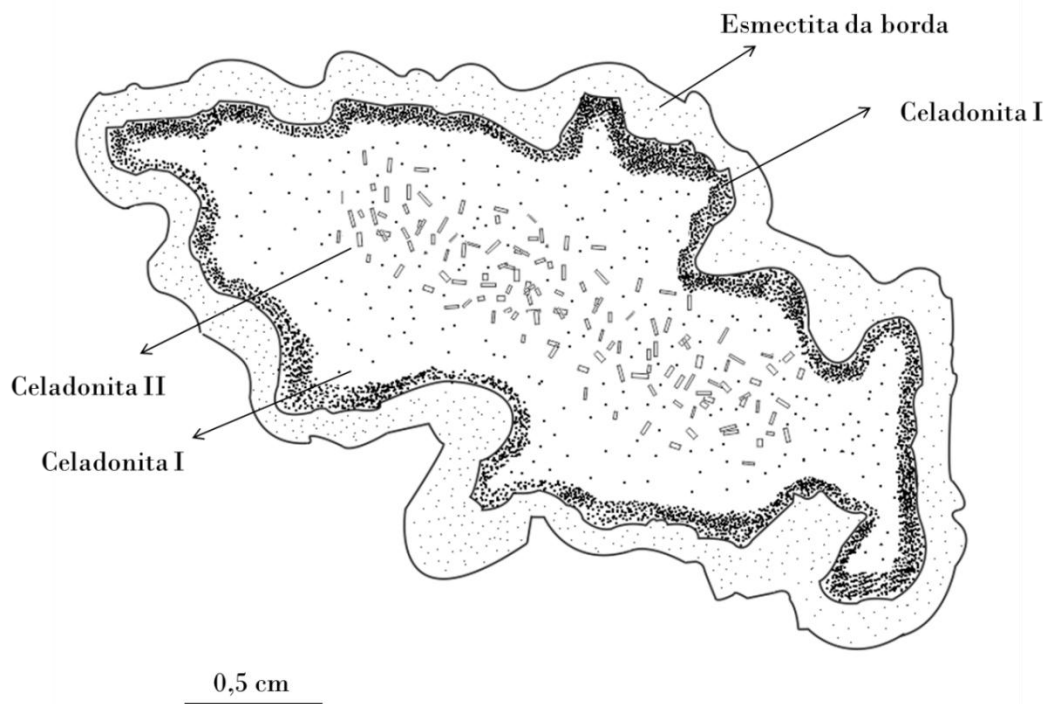


Figura 77. Representação esquemática das vesículas do derrame D.

A forma das vesículas nos dois derrames também é diferente, no derrame Z são mais arredondadas, no derrame D apresentam formas ameboides.

A forma das vesículas nos dois derrames também é diferente, no derrame Z são mais arredondadas, no derrame D apresentam formas ameboides.

As vesículas do derrame D mostram uma composição química que resultam em um seguimento linear em direção ao campo da celadonita no gráfico de $M+/4Si$ x $Fe/soma\ oct$ (figura 78), isso se dá devido ao fato que o aumento no conteúdo de K é proporcional ao aumento no conteúdo de Fe e rebaixamento no conteúdo de Al, com quantidades relativamente constantes em elementos como Si e Mg. Já o mesmo diagrama aplicado aos dados das amostras do derrame Z é formado por uma linha curva em direção ao campo da celadonita. Pois o aumento do K não é proporcional a ao aumento de Fe, o que acontece é justamente a diminuição de Fe e uma diminuição significativa no teor de Mg, isso pode ser explicado pela presença do interestratificado que ocorre logo depois da borda .

A composição da Fe-saponita da borda da vesícula do derrame D é menos magnésiana se comparada com a Fe-saponita do derrame Z, se situando, assim, fora do campo da saponita (figura 78), além de Mg os valores de Fe também são baixos se comparados com as esmectitas do derrame Z

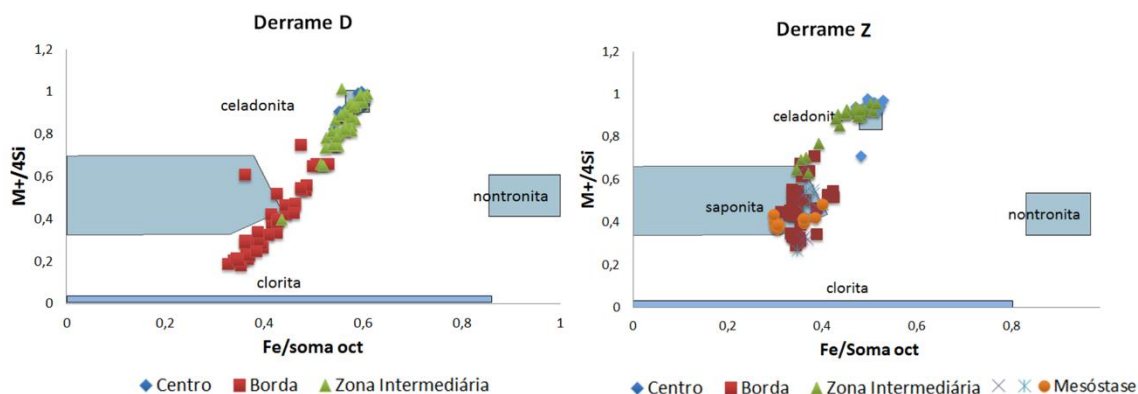


Figura 78. Gráficos de $M+/4Si$ x $Fe/Soma\ oct$ com a plotagem de dados representativos do derrame D à esquerda e do derrame Z à direita.

A composição da mesóstase é diferente nos dois derrames. No derrame Z ocorre uma mesóstase que apresenta uma zonação de argilominerais, mesóstase (B), onde a primeira camada em contato perpendicular com as paredes de cristais maiores é uma esmectita marrom avermelhada de composição mais magnésiana que vai gradando para um esmectita com menos conteúdo de Fe e Mg, e maior K. Em outros casos, mesóstase (C), ocorre uma gradação de esmectita para a celadonita no centro com decréscimo de Mg e aumento de Fe e K. Há também a mesóstase (A), com argilominerais de esmectita mais homogêneos, sem zonação, nestes casos também ocorre uma associação com micrólitos esqueléticos de K-feldapato, cristais aciculares de apatita, óxidos de Fe e Ti e (mais

raramente) micrólitos de piroxênio.

A mesóstase do derrame D apresenta quantidades menores de argilominerais comparado com o derrame Z, além disso, não ocorre celadonita na mesóstase. A composição da mesóstase neste derrame apresenta maior quantidade de piroxênio em relação ao K-Feldspato, com microcristais euédricos diferentemente dos micrólitos encontrados no derrame Z. As quantidades proporcionais de apatita e óxidos são semelhantes em ambos os derrames.

6.2. Processos formadores dos argilominerais

A segunda questão e mais importante deste trabalho é respondida pela análise morfológica e geoquímica detalhada.

A questão é se os argilominerais são produtos de alteração como classicamente são explicados ou se podem ser gerados a partir de um líquido final de cristalização. No primeiro caso os argilominerais teriam que ter se formado através da alteração de um vidro precursor, por ser o provável material intersticial dessas rochas vulcânicas, mas essa alteração deveria apresentar argilominerais com texturas desorientadas (Banfield e Barker, 1998; Drief and Schiffman, 2004) ou axiolíticas-esferulíticas (Lofgren, 1971a, 1971b), e isto não é observado ambos os derrames estudados.

As texturas encontradas nos interstícios são orientadas e apresentam características únicas que são muito similares às texturas de argilominerais magmáticos estudados por Meunier (2008) em três corpos basálticos, localizados em Atol Moruroa (Polinésia Francesa), que descreveu as texturas “paliçádica” e “*muff*”. As texturas dos argilominerais da mesóstase do derrame Z são caracterizadas por apresentar crescimento perpendicular as paredes lisas de cristais de plagioclásio e piroxênio, que é correspondente a textura paliçádica (figura 79), descrita por Meunier (2008).

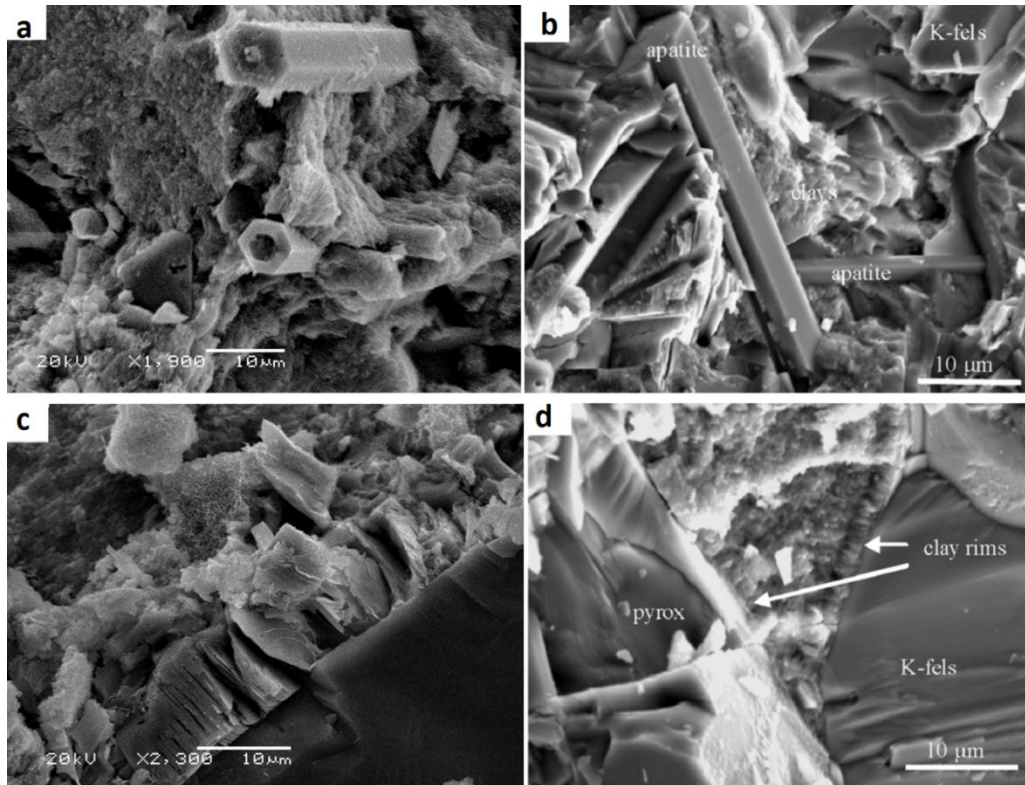


Figura 79. Imagens de MEV em elétrons secundários, esta figura compara as imagens em amostras do derrame Z, as duas ilustrações à esquerda, e as análises feitas por Meunier (2008) em basaltos subaéreos da Polinésia Francesa (Atol Moruroa), as duas ilustrações à direita: a) mesóstase com apatitas associadas à esmectita no derrame Z; b) mesóstase com apatitas associadas à esmectita de basaltos subaéreos; c) celadonitas perpendiculares a um cristal de piroxênio, textura paliçada, sem feições de alteração; d) Argilominerais perpendiculares a cristais de K-feldspato e piroxênio, formando uma textura paliçada.

No derrame D a textura dos argilominerais da mesóstase é correspondente à textura “*muff*” (figura 80), que é uma textura de crescimento da esmectita sob a superfície de todas as faces da apatita sem alteração destas, mas envolvendo-as como um cobertor em camadas concêntricas.

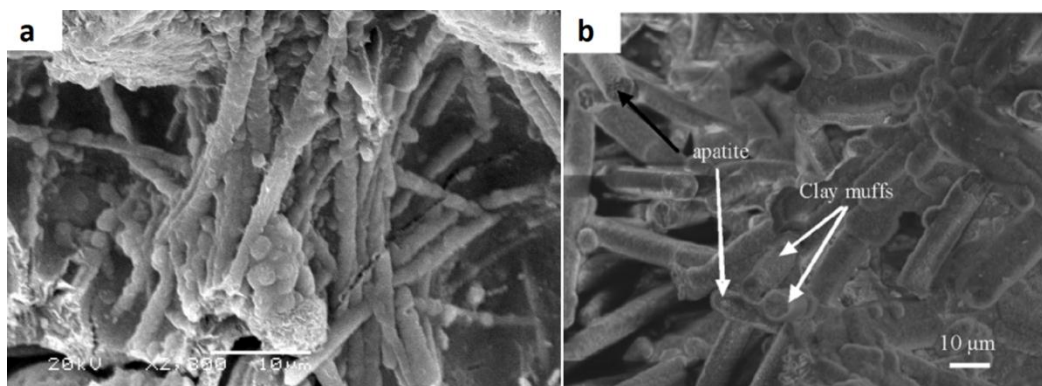


Figura 80. Imagens de MEV em elétrons secundários, esta figura compara as imagens do derrame D, a ilustrações à esquerda, e as análises feitas por Meunier (2008) em diques localizados na Polinésia Francesa (Atol Moruroa), a ilustrações à direita: a) mesóstase com apatitas cobertas de argilominerais, textura *muff*, do derrame D; b) mesóstase com apatitas cobertas de argilominerais, textura *muff*, no dique.

Outra evidência que contribui para não se classificar esses argilominerais como produtos de alteração é a ausência de alteração dos minerais primários como o plagioclásio e o piroxênio da matriz da rocha e a presença de piroxênio e KF esqueletal juntamente com apatita na mesóstase, que sugere que o material da mesóstase não é vidro, ou seja, não há um vidro precursor.

No derrame Z a mesóstase é rica em K-feldspato esqueletal e apatita acicular associada com argilominerais, especialmente Fe e Mg- esmectitas (figura 81). Pode-se dizer que este material tem uma composição latítica. No derrame D, onde há grande quantidade de micrólitos de piroxênio associados a K-feldspato esqueletal, apatita acicular e argilominerais do tipo Fe-Mg-esmectitas, podendo-se considerar que este material tem composição andesítica. Para ocorrer a formação dos argilominerais nesses sítios a partir de um vidro com essas composições, seria necessário um processo de enriquecimento em Mg e Fe e lixiviação de Si, Na e Ca, e isso necessariamente envolveria a percolação de um fluido, o que causaria a alteração de minerais primários em contato e nos interstícios, diferente do que é observado no interstícios desses derrames. Assim a textura paliçádica e a associação mineralógica na mesóstase sugerem que o piroxênio, o K-feldspato, a apatita e os argilominerais precipitaram diretamente de uma solução salina (figura 85) que se torna supersaturada nestes constituintes à medida que o resfriamento da rocha evolui. A supersaturação em K-feldspato explica as formas esqueletais destes minerais como mostram os trabalhos de Lofgren (1971a e 1971b)

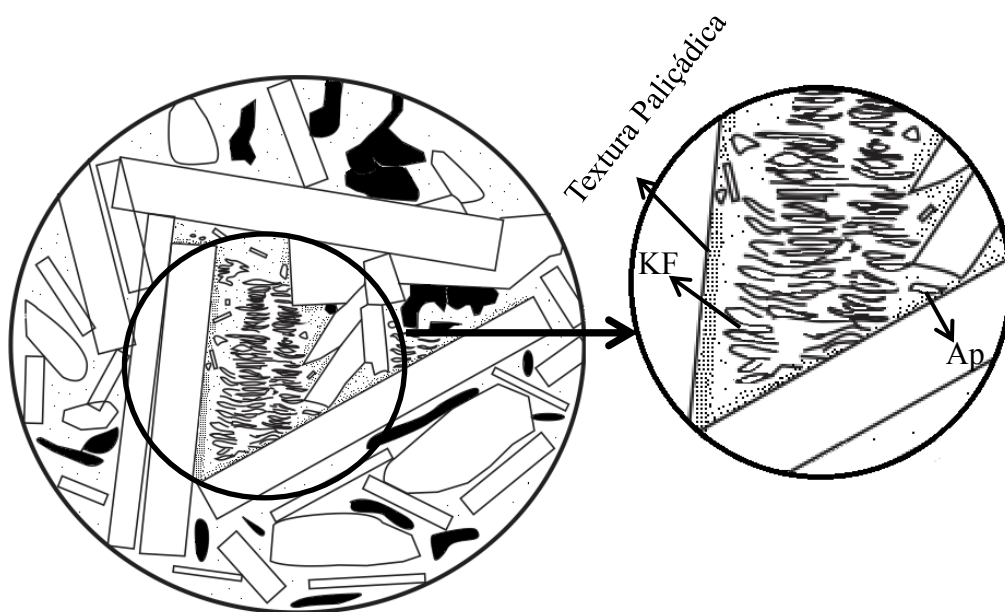


Figura 81. Representação esquemática da mesóstase do derrame Z. Onde as siglas significam: KF (K-feldspato), Ap (apatita).

No derrame D os micrólitos de piroxênio na mesóstase (figura 82) indicam um magma menos evoluído. A esmectita Fe-Mg é o único argilomineral presente na mesóstase deste derrame. Decarreau et al (2004), através de experimentos de síntese, mostraram a cristalização de piroxênio rico em ferro juntamente esmectita rica em Fe em condições de

alta T. Assim, a presença de micrólitos de piroxênio na mesóstase juntamente com esmectita pode sugerir a co-precipitação desses minerais a partir do fluido residual do magma (figura 85).

Os cristais aciculares de apatita, que estão envolvidos pela esmectita, põem em evidência a existência de espaços vazios entre os cristais (figura 82), indicando que a parte central da mesóstase apresenta vazios. Meunier (2008) observa feições semelhantes ao estudar a formação de argilomineral em diques de composição basáltica na Polinésia Francesa. Sugere que os interstícios são ocupados por um fluido bifásico, constituído por salmoura + vapor.

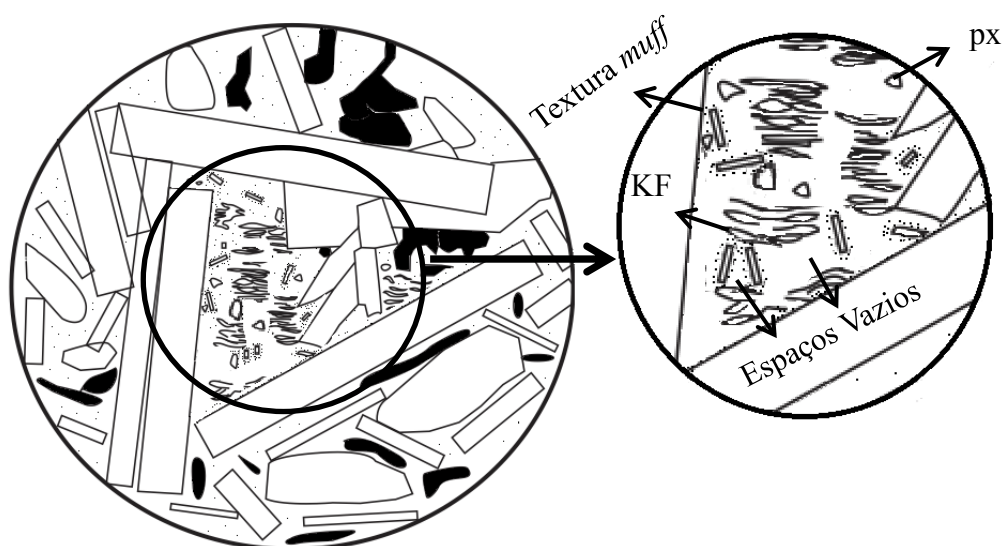


Figura 82. Representação esquemática da mesóstase do derrame Z; KF=K-feldspato; px=piroxênio.

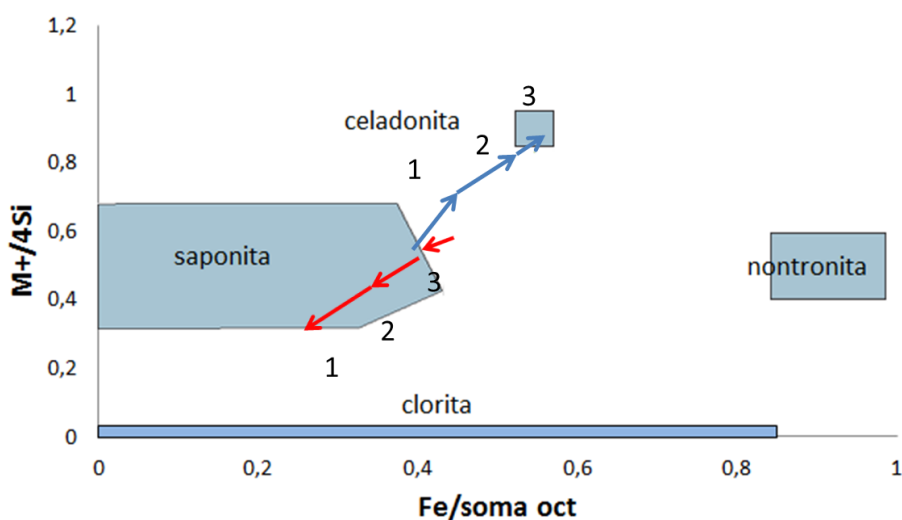
O processo de cristalização dos argilominerais no interior da rocha seria favorecido pela presença de voláteis, especialmente OH no líquido residual que inibe a formação de vidro pela ruptura das ligações Si-O-Si e aumenta a difusividade iônica favorecendo a cristalização (Burnham, 1979). Segundo esse autor, ambos efeitos são favorecidos pelo resfriamento mais lento, que é o caso das rochas estudadas no derrame D localizadas na porção interna e relativamente mais abrigada da perda de calor. Essas condições são típicas de zonas de “boiling” (Trommsdorff e Skippen, 1986) onde ao final da cristalização o vapor escapa e se dirige para zonas de mais baixa pressão. Nas rochas estudadas do derrame D, esse processo pode explicar os espaços vazios na mesóstase intersticial.

O derrame Z é totalmente vesiculado, mostrando que as condições de aprisionamento dos voláteis foram distintas em relação ao derrame D. Isso se reflete nos processos formadores dos argilominerais, que nesse derrame revestem as paredes dos espaços abertos, vesículas e cavidades intersticiais, formando a textura paliádica. Não há

feições de “*boiling*”, nem a presença de piroxênio na mesóstase, sugerindo um processo mais dirigido pela supersaturação do fluido residual, porém em temperaturas não tão altas quanto às sugeridas para o derrame D, com uma mesóstase mais evoluída.

A diminuição de Mg da borda para o centro em vesículas e em mesóstases com zonação de argilominerais é uma característica comum nos dois derrames estudados, isso é uma característica comum também na precipitação magmática nos argilominerais Fe-Mg no trabalho de Meunier (2008), onde a evolução dessa precipitação começa com esmectita magnesianas até chegar a nontronita. Nos argilominerais estudados o crescimento em Fe não é tão acentuado e o último a precipitar é a celadonita, não ocorrendo nenhum argilomineral de nontronita. O caminho da cristalização nas vesículas e na mesóstase (A), segue caminhos inversos (figura 83), o único elemento que segue o mesmo comportamento é o Mg que diminui da borda para o centro em ambos os caso. De acordo com Klopproge (1999) argilominerais de Fe-Mg podem se formar até uma temperatura de 400°C, e de acordo com Wise e Eugster (1964) a celadonita é estável até uma temperatura de 410°C. Assim a temperatura de formação desses argilominerais como um precipitado supersaturado é possível em temperaturas elevadas de até 400°C.

Zonação Química dos Argilominerais



- Caminho da zonação nas vesículas (da borda para o centro)
- Caminho da zonação na mesóstase (B) - (da borda para o centro)

Figura 83. Gráfico de $M^{+}/4Si$ x $Fe/Soma\ oct$ com a representação do caminho dos pontos analisados da borda para o centro das vesículas dos derrames Z e D com setas em azul e mesóstase (B) do derrame Z, com setas em vermelho.

A zonação granulométrica observada nas vesículas com grãos finos na borda e crescente para o centro acompanhado da diminuição no número de cristais mostra que o crescimento é controlado por seleção geométrica, com nucleação heterogênea (Grigor’ev, 1965). À medida que o fluido magmático vai esfriando os argilominerais precipitam nos espaços vazios, principalmente nas vesículas, é o meio ideal para a cristalização e o

crescimento desses argilominerais, as condições de cristalização, os espaços e a química desses argilominerais são os fatores que ocasionam as diversas morfologias encontradas (figura 84).

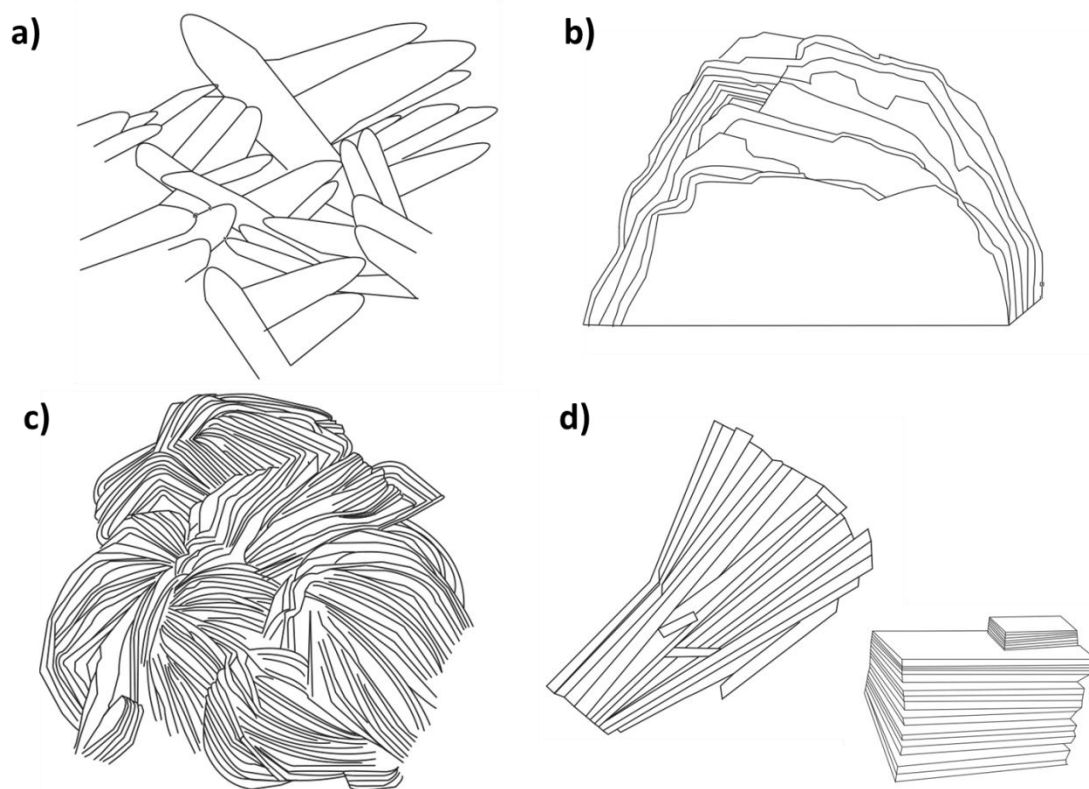


Figura 84. Representação esquemática das diversas morfologias dos argilominerais onde: a) esmectita finas e alongadas com terminações arredondadas (semelhante a gramas); b) esmectita em agregados tabulares com terminações irregulares e pontiagudas; c) esmectita novelo de lã; d) celadonitas em agregados tabulares.

Retomando o questionamento proposto no início dessa discussão: porque a celadonita só ocorre nos derrames do tipo I? Isso pode ser respondido através da análise das diferenças entre os dois tipos estruturais de derrames. O derrame tipo I apresenta em seu nível superior uma rocha hipocristalina, formada por resfriamento muito rápido. As condições para a formação de um nível de 15 cm a 20 cm com estas características implicam um provável ambiente úmido em contato com este magma. Como não há evidências petrológicas de alteração hidrotermal, a presença da água deve ter contaminado o magma causando o abaixamento do seu ponto de fusão e, portanto o resfriamento mais rápido responsável pela formação do nível superior afírico. Subsequentemente, o derrame aumenta a sua espessura através de novos pulsos magmáticos alimentados internamente, caracterizando o processo de “inflação de derrames pahoehoe” (Self, 1997). Diferente da zona superior, o interior do derrame sofre um resfriamento mais lento, que propicia a

concentração dos voláteis no fluido residual responsável pela formação dos argilominerais que precipitam diretamente deste resíduo e também pela formação de macrovesículas (geodos) a partir dos gases magmáticos que ficam aprisionados neste contato. Nos derrames do tipo II, não ocorre o nível superior afírico, o que implica na maior facilidade de liberação dos voláteis para a atmosfera, não havendo a concentração de água no líquido residual. Dessa forma, a partir de um resíduo mais anidro, ou menos hidratado, há precipitação do piroxênio microscristalino em associação com a esmectita Gomes (1996), que ocorre em pequenas quantidades nos derrames do tipo II, perfazendo 2 a 3% da rocha. A subsaturação em água provavelmente é responsável pela cristalização do K-feldspato microcristalino como única fase potássica, não ocorrendo, assim a celadonita nesses derrames.

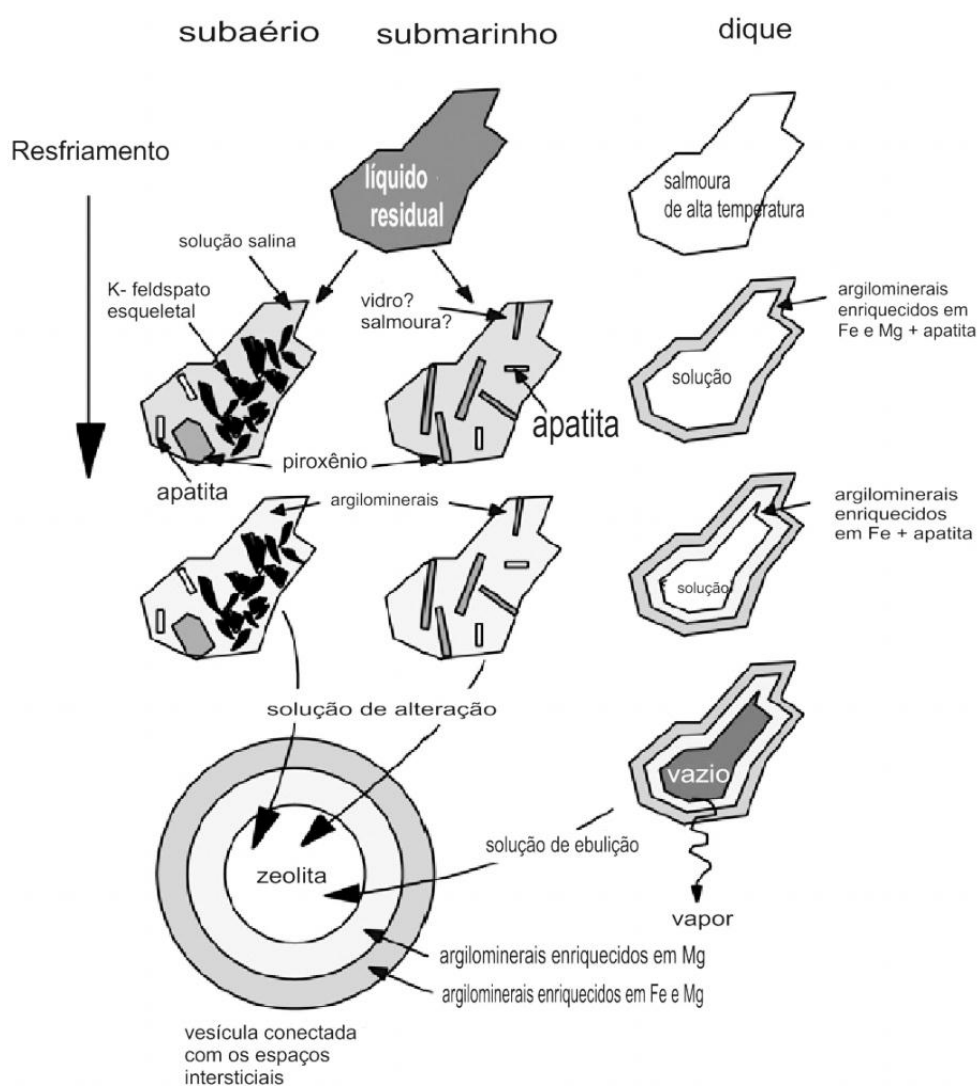


Figura 85. Representação esquemática da gênese de argilominerais em zonas intersticiais nos três corpos vulcânicos. Modificado de Meunier (2008).

7. Conclusões

Com o fim deste estudo, é possível chegar às seguintes conclusões:

- A estratigrafia da região de estudo foi redefinida, com a identificação de dois tipos de derrames intercalados, totalizando 14 unidades de lavas.
- A arquitetura interna dos derrames, que define os diferentes tipos estruturais tem uma estreita relação com as diferentes associações de argilominerais presentes nas rochas basálticas da região. Essa relação foi verificada e se mostrou consistente para todos os derrames da sequência, em que os derrames do tipo I contém esmectita e celadonita e os do tipo II não contém celadonita.
- O nível superior hipocristalino com fraturas horizontais que só ocorre nos derrames do tipo I é o responsável pelo aprisionamento dos gases e a formação do nível macrovesicular situado logo abaixo deste. A formação de celadonita esta relacionada com o ambiente de cristalização que culminou na formação do tipo estrutural I.
- Os argilominerais ocorrem em diversas associações, nas vesículas e na mesóstase de todos os derrames da sequência.

O estudo de detalhe dos dois derrames permitiu as seguintes conclusões:

- A celadonita é mais homogênea do que a esmectita, ela apresenta poucas diferenças químicas e morfológicas em um mesmo derrame, com diferenças um pouco maiores na comparação entre os dois derrames.
- Já a esmectita apresenta variações químicas e morfológicas mais significativas até em um mesmo derrame.
- Foi constatada a presença de um interestratificado com estrutura do tipo esmectita/celadonita regular, representando, portanto, um novo mineral nunca antes registrado. Este mineral foi identificado na mesóstase e em vesículas do derrame Z.
- A associação mineralógica da mesóstase mostra que o derrame Z apresenta composições residuais mais evoluídas que o derrame D.
- A mesóstase intersticial é caracterizada por associações microcristalinas a criptocristalinas em ambos derrames. Os argilominerais que ocorrem nestas porções estão em equilíbrio com microcristais de plagioclásio, piroxênio e apatita e não ocorrem feições de alteração destes.
- Não foram observadas texturas que indiquem a existência de um vidro precursor alterado, e sim texturas de precipitação direta dos argilominerais. Os argilominerais crescem perpendicularmente à superfície desses cristais primários, caracterizando a textura paliçádica.
- A formação dos argilominerais nos espaços vazios se dá com diferentes taxas de crescimento, através de nucleação por mecanismo de seleção geométrica de tamanhos que

é condicionada pelo espaço em que esses argilominerais cristalizam.

- A associação dos argilominerais com piroxênio, K-feldspato e apatita microcristalinos, que se formam no final da cristalização do magma, a ausência de texturas de alteração e as evidentes texturas de cristalização por precipitação levam a conclusão final de que esses argilominerais são produtos de cristalização por precipitação a partir de um líquido final magmático supersaturado, que ocorre nos espaços vazios, representados pelas vesículas e pelos interstícios dos grãos primários na mesóstase.

8. Referências Bibliográficas

Aiginger, H., e P. Wobrauschek - A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. Nucl. Instr. Meth., 114: 157, 1974.

Almeida, F.F.M. (1983). Relações tectônicas das rochas alcalinas mesozoicas da região meridional da plataforma sul-americana. Revista Brasileira de Geociências 13, 139-158.

Banfield, J.F. and Barker, W.W. (1998) Low-temperature alteration in tuffs from Yucca mountain, Nevada. Clays and Clay Minerals, 46, 27_37.

Bellieni, G.; Brotzu, P.; Comin-Chiaramonti, P., Ernesto, M.; Melfi, A.J.; Pacca, I.G.; Piccirilo, E.M.; Stolva, D. Petrological and Paleomagnetic Data on the Plateau Basalts to Rhyolite sequencies of the Southern Paraná Basin (Brazil). Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 55, p. 355-383, 1983.

Bertin, E. P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis . Plenum: New York, 1975.

Burnham, C.W. (1979) The importance of volatile constituents. Pp 439_482 in: The Evolution of Igneous Rocks, Fiftieth Anniversary Perspectives (H.S. Yoder Jr, editor). Princeton University Press, New Jersey.

Cole, T. G. & Shaw, H. F. 1983. The natural and origin of authigenic smectites in some recent marine sediments. Clay Min., 18, 239-252.

Chukanov N.V., Pekov I.V., Zadov A.E., Chukanova V.N. & Mökkel S. (2003) Ferrosaponite $\text{Ca}_{0.3}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, the new trioctahedral smectite. Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshestva, 132, 68-74.

Chamley, H. 1989. Clay Sedimentology. Springer, Berlin.

Dedavid, B.A., Gomes, C.I. & Machado, G. (2007). Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre, EDIPUCRS, 60 p.

Decarreau, A., Petit, S., Vieillard, P., and Dabert, N. (2004) Hydrothermal synthesis of aegirine at 200°C. European Journal of Mineralogy, 16, 85-90.

Decarreau A. & Bonnin D. (1986) Synthesis and crystallogenesis at low temperature of Fe(III)- smectites by evolution of coprecipitated gels: Experiments in partially reducing conditions. Clay Minerals, 21, 861-877.

Dill H.G., Dohrmann R. & Kaufhold S. (2011) Disseminated and faultbound autohydrothermal ferro an saponite in Late Paleozoic andesites of the Saar-Nahe Basin, SW Germany: Implications for the economic geology of intermediate (sub)volcanic rocks. Applied Clay Science, 51, 226-240.

- Drief, A. and Schiffman, P. (2004) Very low temperature alteration of sideromelane in hyaloclastites and hyalotuffs from Kilauea and Mauna Kea volcanoes: implications for the mechanism of palagonite formation. *Clays and Clay Minerals*, 52, 622_634.
- Erlank, A.J., J.S. Marsh, A.R. Duncan, R. McG. Miller, C.J. Hawkeworth, P.J. Betton and D.C. Rex (1984). Geochemistry and petrogenesis of the Etendeka volcanic rocks from SWA/Namibia. *Spec. Publ. Geol. Soc. S. Afr.* 13,195-245.
- Fúlfaro, V.J.; Saad, A.R.; Santos, M.V.; Vianna, R.B. 1982. Compartimentação e Evolução Tectônica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 12(4): 590-610.
- Goodman, B. A., Russell, J. D., Fraser, A. R. & Woodhams, F.D. 1976. A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays % Clay Min.*, 24, 53-59.
- Gomes, M.E.B. 1996. Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da bacia do Paraná- região Frederico Westphalen (RS) – Brasil. Porto Alegre. 264p. Tese de Doutorado em Ciências, Instituto de Geociências, UFRGS.
- Glocker, E.F., 1847. *Generum et Specierum Mineralium Secundum ordines Naturales Digestorium Synopsis*. Halle, p. 195.
- Grigor'ev, D.P. (1965) *Ontology of Minerals*. Israel program for scientific transactions Ltd, S. Marson, Jerusalem, 250 pp.
- Hawkesworth, C.J.; Gallagher, K.; Kelley, M.; Mantovani, M.S.; Peate, D.W.; Regelous, M.; Rogers, N. W. 1992. Parana magmatism and the opening of the South Atlantic. In: *Magmatism and the causes of continental break-up*. Geologic Society Special Publication, p. 221 -240.
- Hartmann, L. A.. *Introdução à História Natural do Grupo Serra Geral*. Em: Léo Afraneo Hartmann; Sérgio Benjamin Baggio. (Org.). *Metagenia e exoração mineral no Grupo Serra Geral*. 1ed.Porto Alegre.: Gráfica da UFRGS - IGeo. 2014.v. 1, p. 17-20.
- Hartmann, L.A., Wildner, W., Duarte, L.C., Duarte, S.K., Pertille, J., Arena, K.R., Martins, L.C., Dias, N.L. 2010. Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geode-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geol. Mag.* 147, 954–970.
- Hendricks, S.B. & Ross, C.S. 1941. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. *AMER. Min.*, 26, 683-708.
- Klein, Cornelis; DUTROW, Barbara. The 23rd edition of the manual of *mineral science*. 23rd ed. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2008.
- Köster H.M. (1993) Beschreibung einzelner Tonminerale. Pp. 33-89 in: *Tonminerale und Tone* (K. Jasmund & G. Lagaly, editors). Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- Kuzmani, *Solid State Spectroscopy*, Chap. 13, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.

- Klopprogge, J.T., Komarneni, S., and Amonette, J.E. (1999) Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays and Clay Minerals*, 47, 529-554.
- Lofgren, G. (1971a) Experimentally produced devitrification textures in natural rhyolitic glass. *Geological Society of America Bulletin*, 82, 111_124. Lofgren, G. (1971b) Spherulitic textures in glassy and crystalline rocks. *Journal of Geophysical Research*, 76, 5635-5648.
- Mantovani, M.S.M., Marques, L.S., Souza, M.A., Atalla, L., Civeta, L., Inocenti, F. Trace Element and Strontium Isotope Constrains of the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (southern Brazil). *Journal of Petrology*, v. 26, p. 187-209, 1985.
- Marques, L.S.; Piccirillo, E.M.; Melfi, A.J.; Cominchiaramonti, P.; Bellieni, G. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná. ***Geochimica Brasiliensis***, v. 3, p. 33-50, 1989.
- Mering, J. & Oberlin, A. 1971. The smectites, In: Gard, J. A. (ed.) *The Electron Optical Investigation of Clays*. Monograph 3. Mineralogical Society, London, 231-254.
- Milani, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-oriental. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 255p.
- Meunier A., Mas, A., Beaufort, D., Patrier, P., and Dudoignon, P. (2008) Clay minerals in basalt-hawaiite rocks from Mururoa atoll (French Polynesia). II. Petrography and geochemistry. *Clays and Clay Minerals*, 56, 730-750.
- Moore, D. M. and Reynolds, R.C. Jr., *X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral*, 1997. p 204.
- Oyawoye, M. O & Hirst, D.M. 1964. Occurrence of a montmorillonite mineral in the Nigerian Younger Granites at Ropp, Plateau Province, Northern Nigeria. *Clay Min. Bull.*, 5, 427-433.
- Odin, G. S., A. Desprairies., P.D. Fullagar, H. Bellon., A. Decarreau., F. Fröhlich., M. Zelvelder. *Nature and Geological Significance of Celadonite*, chapter D, Paris, 1988. *Green Marine Clays Oolitic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-Bearing Rock Facies - A Comparative Study*. p.337-398.
- Peate, D.W.; Hawkesworth, C.J; Mantovani, M.S. E Shukowsky, W. 1990. Mantle plumes and flood basalt stratigraphy in the Parana, South America. *Geology*, 18:1223-1226
- Piccirillo, E.M.; Melfi, A.J.; Comin-Chiaramonti, P.; Bellieni, G.; Ernesto, M.; Pacca, I.G. 1988. Continental flood volcanism from the Parana Basin (Brazil). In: McDougall, J.D. ed *Continental Flood Basalts*. Kluwer Academic Publishers. p. 195-238
- Post J.L. (1984) Saponite from near Ballarat, California. *Clays and Clay Minerals*, 32, 147_153.

- Ross, C. C. & Hendricks, S. B. 1945. Minerals of the Montmorillonite Group. US Geological Survey, Reston, VA, Professional Papers, 205-B, 23-79.
- Rocha-Campos A. C., Cordani U. G., Kawashita K., Sonoki H., Sonoki I. Age of the Paraná flood volcanism. In: E.M. Piccirillo; A.J. Melfi. (Org.). The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenic and geophysical aspects. São Paulo: Instituto Astronômico e Geofísico - USP, p. 157-178. 1988.
- Reynolds, R. C. Interstratified Clay Minerals. In: Brindley, G. W.; Brown, G. (Orgs.). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. 2. ed. London: Mineralogical Society, 1984. Monograph n. 5, p. 249-304.
- Svanberg, L. F. 1842, Saponite: Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff), Band 57. pp. 165-170.
- Schiffman P. & Staudigel H. (1995) The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the Basement Complex of La Palma, Canary Islands. *Journal of Metamorphic Geology*, 13,487_498.
- Self, S.; Thordarson, T.; & Keszthelyi, L. 1997. Emplacement of continental flood basalts flows. In: Mahoney JJ, Coffin M (eds.) Large Igneous Provinces, Washington DC, AGU. p. 381-410 (Monograph., 100).
- Trommsdorff, V. and Skuppen, G. (1986) Vapour loss ('boiling') as a mechanism for fluid evolution in metamorphic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94, 317-322.
- WATT, I. M. The Principles and Practice of Electron Microscopy. New York: Cambridge University Press, 2nd ed., 1997.
- White, I.C. (1908) Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro: DNPM, 1988. Parte I; Parte II, p. 301-617. (ed. Fac-similar)
- Waichel, B.L.; Lima, E.F.; Lubachesky, R. & Sommer, C.A. 2006. Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology*, 68: 599-610.
- Wise, W.S. and Eugster, H.P. (1964) Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence. *American Mineralogist*, 49, 1031-1083.