

## CAPÍTULO 4.

### CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DA ALTERAÇÃO.

#### **4.1 INTRODUÇÃO.**

Os minerais, formados em condições lateritizantes, são, respectivamente, os filossilicatos halloysita 7Å e 10Å, caolinita desordenada e os óxidos e hidróxidos, hematita, goethita, gibbsita. Encontra-se, ainda, nestes horizontes de alteração intempérica, a cristobalita ou opala TC (metaestável), e a titanomaghemita.

O processo de maghemitização é essencialmente uma oxidação a baixas temperaturas (< 600° C) da solução sólida magnetita-ulvoespínlio (Lindsley, 1991) que ocasiona um aumento da taxa  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  e uma diminuição da taxa metal / oxigênio, originando a formação de lacunas na malha das titanomagnetitas (Smith, 1983). A presença de água é necessária para a formação de maghemita, natural ou sintética (Swaddle & Oltmann, 1980).

Como observaram Katsura & Kushiro (1964), e Allan *et al.* (1989), em rochas básicas não intemperizadas, a maghemitização inicialmente relacionada à alteração hidrotermal, continuou sob condições intempéricas lateritizantes nos alteritos das rochas básicas da Bacia do Paraná.

Acrescenta-se aos minerais lateríticos, a lithiophorita, cristalizada nas paredes dos vazios tubulares do alterito argiloso.

Nas coberturas móveis superiores, em que a textura da rocha original foi completamente apagada, foram identificados todos os minerais dos alteritos e ainda quartzo.

As observações ao microscópio óptico evidenciam uma textura microgranular constituída de um fundo matricial caolinítico, marrom - avermelhado em luz natural, apresentando o predomínio da goethita sobre a hematita (G>H), no perfil 2 e H>G no perfil 1, esqueleto de quartzo e opacos e glêbulas litorreliquiais, como nódulos de hematita (foto 40).

#### **4.2 A MAGHEMITIZAÇÃO**

A estrutura da maghemita é explicada como derivada da magnetita pela substituição de oito  $Fe^{2+}$  em sítios octaédricos, pelas cargas equivalentes de  $5\frac{1}{3} Fe^{3+}$  mais  $2\frac{2}{3}$  de lacunas de cátions.

Esta distribuição foi verificada pela espectroscopia Mossbauer e refinamentos de estrutura, que mostram que todos os sítios tetraédricos são cheios e as lacunas ocorrem nos sítios octaédricos (Lindsley, 1991).

A maghemita é metaestável com respeito à hematita e difícil de sintetizar em condições anídras (Swaddle & Oltmann, 1980; Waychunas, 1991). Este fato sugere que a estrutura requer água ou  $H^+$  para estabilização.

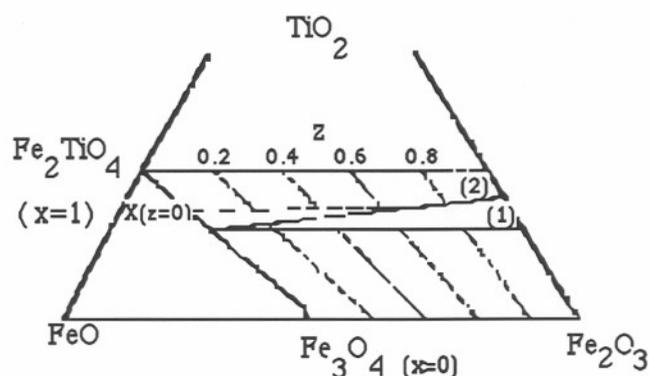
A oxidação magnetita -maghemita ocorre rapidamente se um suficiente número de prótons de água estão presentes para preservar a estrutura do espinélio durante a oxidação, caso contrário, na ausência de água, forma-se hematita (Swaddlle & Oltmann, 1980).

O número de protons não deve ser em demasia, o que elimina as lacunas de cátions necessárias para a difusão do  $\text{Fe}^{3+}$ .

A taxa de decomposição hidrotermal da maghemita (devido ao excesso de água) é fortemente retardada pela sílica, o que é observado na natureza, onde ela está sempre acompanhada de quartzo (Taylor & Schwertmann, 1974).

Na ausência de sílica, entre 160-187°C, a maghemita se decompõe na água (Swaddlle & Oltmann, 1980).

A titanomaghemita foi definida por Lindsley (1976) como sendo uma solução sólida magnetita-ulvoespinélio com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeTiO}_3$  adicionais, tornando-os espinélios deficientes em cátions não estequiométricos. A origem destes espinélios está na oxidação de titanomagnetitas precursoras.



**Figura 87.** Oxidação a baixa temperatura de titanomagnetitas em titanomaghemitas. x: percentagem molecular de ulvoespinélio; z : grau de maghemitização. A linha (1) ( $\text{Fe}/\text{Ti} = \text{cte}$ ) ilustra o processo de maghemitização por adição de oxigênio; a linha (2) ( $\text{Ti}/\text{O} = \text{cte}$ ) ilustra o mecanismo de maghemitização por retirada de ferro ( O'Reilly, 1983 ).

A ocorrência de titanomagnetitas não estequiométricas (titanomaghemitas) em basaltos continentais foi definida por análises químicas por Akimoto e Katsura (1959) e por uma combinação de microscopia óptica, microsonda eletrônica e análises da temperatura de Curie (Sanver & O'Reilly, 1970).

A maghemitização em basaltos submarinos foi investigada por Ozima & Larsen (1970), Bohlke *et al.* (1980), Smith (1983). Extrapolando resultados de laboratório para materiais naturais, a maghemitização ocorre em rochas que passaram longos períodos dentro do intervalo de temperatura 300°C-100°C (Readman and O'Reilly, 1970).

Embora haja a discussão sobre o mecanismo de oxidação das titanomagnetitas (por adição de oxigênio ou retirada de ferro, figura 87), O'Reilly (1983) e Furuta & Otsuki, (1985) demonstraram, através de imagens de espalhamento de elétrons e dados quantitativos

de elementos, incluindo o oxigênio, que as titanomaghemitas de basaltos submarinos e andesitos subaéreos apresentam deficiência em cátions devido à perda de ferro e não pela adição de oxigênio.

No caso dos basaltos submarinos, a oxidação das titanomagnetitas ocorre por remoção do  $\text{Fe}^{2+}$  pelos fluidos hidrotermais, com a taxa Ti/O constante (Banerjee, 1991).

Varios autores estudaram a distribuição dos cátions e lacunas em titanomaghemitas: O'Reilly & Banerjee (1967); Readman and O'Reilly (1971); Zeller *et al* (1967); Collyer *et al.* (1988).

Mais recentemente, Allan *et al* (1989) determinaram, a partir de análises químicas pontuais e espectroscopia mössbauer, o parâmetro de malha de 8,348Å e a seguinte distribuição :  $\text{Fe}_{0.77} \text{Ti}_{0.22} \text{Zn}_{0.01} (\text{Fe}_{1.19} \text{Ti}_{0.26} \text{Mn}_{0.02} \text{Al}_{0.04} \text{O}_{4.49}) \text{O}_4$ -

Nesta nova fórmula o Ti em sítio tetraédrico conflictua com o resultados dos outros autores; o ferro, magneticamente ordenado, deste espinélio é predominantemente  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{Fe}^{2+}$  pode perfazer no máximo 10% do ferro total.

Para Lindsley (1991), são necessários estudos adicionais na determinação da estrutura e química cristalina de titanomaghemitas visto que a estrutura e mesmo a existência da maghemita são assuntos de debate.

#### 4.2.1 PETROGRAFIA DA MAGHEMITIZAÇÃO.

No saprólito, os cristais de titanomaghemita aparecem com manchas azuis irregulares na superfície marrom-rosada do grão original. Este padrão em manchas (foto 41) sugere variações cristal químicas contínuas dentro de um mesmo cristal como observado por Basta (1959), independente da direções cristalográficas da titanomagnetita, diferentemente do processo de martitização.

Os grãos estão fraturados, apresentando fraturas curvilíneas, mas mantendo as formas do cristal. As fraturas curvas são típicas da maghemitização (Haggerty, 1991) e são devidas à mudança de volume na transformação de um espinélio estequiométrico em um espinélio deficiente em cátions.

Em partes mais alteradas do saprólito, observa-se halos alaranjados e mesmo pontos alaranjados dentro do cristal de titanomaghemita. A cartografia de elementos feita em um cristal do saprólito mostrou que estes materiais alaranjados são ricos em Ti e pobres em Fe.

A cartografia de elementos mostra ainda, ilhas de concentração de Mn dentro do cristal e pontos de dissolução ricos em Ti, sugerindo que a maghemitização avança pela retirada do ferro, (foto 42).

Em vários cristais de minerais opacos, foram observados intercrescimentos de ilmenita do tipo "sandwich" (Ramdohr, 1980): grossas lamelas de ilmenita restritas a uma direção cristalográfica. Também foram encontrados intercrescimentos do tipo treliça: lamelas de ilmenita ao longo da direção {111} da titanomagnetita hospedeira (Haggerty, 1991).

Estes tipos de textura (sandwich e treliça), resultantes de intercrescimentos de ilmenita e titanomagnetita, são atribuídos à oxidação a pressões baixas e moderadas e a temperaturas > 600°C (Haggerty, 1991), devido a um lento resfriamento da lava (Readman & O'Reilly, 1971).

A observação destes intercrescimentos ao MEV mostra lamelas de 0,17µm de espessura, contendo 49,27% TiO<sub>2</sub> ao longo de direções cristalográficas do cristal hospedeiro com 20,35% TiO<sub>2</sub>. Este tipo de oxidação se diferencia das oxidações a baixas pressões e temperaturas (<600°C) que originam os espinélios com deficiência em cátions (maghemitização), em basaltos resultantes de um resfriamento rápido da lava (Akimoto & Katsura, 1959; Readman & O'Reilly, 1970).

Nos alteritos, os cristais de titanomaghemita apresentam as mesmas manchas azuis, em alguns locais, totalmente azuis, alta reflectância e intensa fragmentação; Em alguns casos, perdem a referência da forma do cristal parental, dando origem a uma granulometria mais fina.

Observações ao MEV mostram plasmas sílico-aluminosos ricos em ferro (15%), preenchendo os núcleos de dissolução das titanomaghemitas, (foto43); estes plasmas são constituídos por agregados de partículas em "ouriços" ou agregados de partículas planares associadas a cristais de goethita.

#### 4.2.2 INVESTIGAÇÃO DO QUIMISMO DAS TITANOMAGHEMITAS.

A determinação do parâmetro cristalino  $a$ , as análises químicas por microsonda eletrônica e a espectroscopia Mössbauer foram os principais métodos de investigação do quimismo das titanomaghemitas.

Os produtos magnéticos do saprólito (4G), alterito argiloso (4A) e alterito esferoidal (4c), foram separados com íman de mão. As amostras foram desagregadas e moídas com acetona (Collyer *et al.* 1988), para eliminar restos de plasmas, dentro dos quais, estes cristais estão originalmente alojados nos alteritos.

A difração de raios x das três amostras propiciou a identificação das principais reflexões das maghemitas nos alteritos. No saprólito 4G, sómente foi possível a identificação da reflexão 400, 422, 511 e 440, pois as reflexões 220 e 331 coincidem com reflexões dos plagioclásios.

Tabela 65. Reflexões basais (DRX) da fração magnética do saprólito, alteritos e de Titanomaghemita (Basta, 1959).

	d111	d 220	d311	d400	d422	d511	d440	a
Titanomaghemita (Basta, 1959)		2,949	2,515	2,084	1,703	1,605	1,474	8,3475
saprolito 215		2,9703	2,5347	2,1007	1,7180	1,6192	1,4882	8,4101
saprolito 4G				2,0832	1,7010	1,6116	1,4775	8,3467
alter. argiloso	4,8389	2,9552	2,5279	2,0976	1,7028	1,6064	1,4764	8,3626
alter. esferoidal		2,9474	2,5115	2,0842	1,7033	1,6053	1,4737	8,3336

A tabela 65 mostra que os espaçamentos basais da fração magnética do saprólito são variados e dos alteritos são comparáveis com as titanomaghemitas da África do Sul (Basta, 1959).

Como a maghemitização em titanomaghemitas naturais progride pela retirada do ferro (Smith, 1983; Furuta & Otsuki, 1985), formam-se lacunas que se refletem na diminuição dos espaçamentos basais e, conseqüentemente, dos parâmetros de malha.

Os dados da difração de raios X sugerem que a maghemitização ocorre já no saprólito (saprólito 4I e 215), mas que tem continuidade nos alteritos.

Tabela 66-a. Análises químicas pontuais das titanomaghemitas do saprólito 215, o ferro está apresentado como  $Fe^{3+}$ .

s215	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
148	0,06	2,21	70,62	1,51	21,13	0,60	0,10	tr	tr	96,23
149	0,68	1,34	71,76	0,63	20,4	0,44	0,17	0,05	0,06	95,53
150	0,25	1,57	74,39	1,25	22,24	0,43	tr	0,04	tr	100,17
151	0,59	1,48	73,67	0,99	18,63	0,39	0,14	tr	0,07	95,96
152	0,77	1,28	72,69	0,43	18,99	0,72	0,22	tr	0,01	95,11
153	0,97	1,49	71,89	0,74	20,24	0,66	0,3	0,09	tr	96,38
154	0,71	1,62	73,56	0,63	20,61	0,50	0,25	0,04	0,05	97,97
155	0,9	1,62	71,25	0,84	20,65	0,43	0,08	tr	tr	95,77
156	0,24	1,69	74,02	1,35	21,22	0,50	0,09	0,04	tr	99,15
157	0,20	1,76	71,18	1,33	21,07	0,43	0,04	tr	tr	96,01
158	0,58	2,20	70,39	1,55	21,38	0,60	tr	0,04	tr	96,74
159	0,47	1,40	75,38	1,04	17,37	0,51	0,06	tr	v	96,23
160	0,64	1,59	72,85	1,01	20,02	0,65	0,03	tr	0,05	96,84

Tabela 66-b. Proporções iônicas das titanomaghemitas do saprólito 215, calculadas numa base de 32 oxigênios.

	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K	32(Fe+Ti)/O	Fe/(Fe+Ti)	Lacuna.
148	0,02	0,7	14,36	0,61	4,3	0,14	0,03	0	0	18,66	0,77	3,85
149	0,18	0,43	14,77	0,26	4,2	0,1	0,05	0,03	0,02	18,97	0,78	3,96
150	0,06	0,48	14,57	0,48	4,35	0,1	0	0,02	0	18,92	0,77	3,93
151	0,16	0,48	15,17	0,4	3,83	0,09	0,04	0	0,03	19	0,8	3,8
152	0,21	0,42	15,1	0,18	3,94	0,17	0,06	0	0	19,05	0,79	3,91
153	0,26	0,47	14,64	0,3	4,12	0,15	0,09	0,05	0	18,76	0,78	3,92
154	0,19	0,51	14,76	0,25	4,13	0,11	0,07	0,02	0,02	18,89	0,78	3,94
155	0,24	0,52	14,56	0,34	4,22	0,1	0,02	0	0	18,78	0,78	4,00
156	0,06	0,52	14,67	0,53	4,2	0,11	0,02	0,02	0	18,87	0,78	3,85
157	0,05	0,56	14,53	0,54	4,3	0,1	0,01	0	0	18,83	0,77	3,9
158	0,16	0,69	14,18	0,62	4,3	0,14	0	0,02	0	18,49	0,77	3,89
159	0,13	0,45	15,56	0,43	3,58	0,12	0,02	0	0	19,14	0,81	3,72
160	0,17	0,5	14,8	0,41	4,06	0,15	0,01	0	0,02	18,86	0,78	3,88

A análise 150, da tabela 66-b, em que todo o ferro está calculado como trivalente, apresenta um fechamento superior a 100, evidenciando uma oxidação parcial do  $Fe^{2+}$  ainda existente na estrutura e confirmando os dados da difração de raios x que indicam espaçamentos basais maiores para os materiais magnéticos deste saprólito. A razão 32(Fe+Ti

)O (razão metal/oxigênio) corresponde ao grau de oxidação (Katsura & Kushiro, 1964) que varia de 18,49 a 19,14, considerando o Fe como trivalente, o que não é verdadeiro, ao menos para a análise 150. Estes valores são bem mais baixos que os calculados por Katsura & Kushiro (1964) (20,55-21,54) em titanomaghemitas da África do Sul. São observados valores significativos de Al e Mg também observados por Smith, 1983, na maghemitização de basaltos submarinos, que podem causar decréscimo na susceptibilidade magnética (Creer & Stephenson, 1972).

Tabela 67-a. Análises químicas pontuais das titanomaghemitas do alterito esferoidal, ferro está apresentado como Fe<sup>3+</sup>

4c	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	total
18	0,60	1,59	67,45	0,37	27,39	0,51	0,27	0,03	tr	98,20
22	7,16	1,58	52,45	tr	30,21	1,73	1,36	0,06	0,72	95,28
23	5,38	2,14	53,70	0,09	29,51	1,67	1,09	0,22	0,48	94,28
26	0,04	1,15	73,38	0,20	24,24	0,63	0,12	0,05	tr	99,81
1	0,14	1,83	68,17	0,45	26,60	0,86	0,09	tr	0,05	98,20
2	0,63	1,57	66,05	0,07	27,18	0,88	0,25	0,04	0,05	96,72
10	0,12	1,25	70,90	0,10	24,28	0,66	0,03	0,05	tr	97,39
14	0,07	1,16	70,02	0,06	25,61	0,82	0,08	0,07	tr	97,88

Tabela 67-b. Proporções iônicas das titanomaghemitas do alterito esferoidal, calculadas numa base de 32 oxigênios.

	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K	32(Fe+Ti)/O	Fe/(Fe+Ti)	Lac.
18	0,16	0,49	13,24	0,14	5,37	0,11	0,08	0,02	0	18,62	0,71	4,39
22	1,83	0,48	10,09	0	5,81	0,37	0,37	0,03	0,24	15,89	0,63	4,78
23	1,40	0,66	10,53	0,03	5,78	0,37	0,3	0,11	0,16	16,32	0,65	4,66
26	0,01	0,36	14,44	0,08	4,77	0,14	0,03	0,03	0	19,2	0,75	4,14
1	0,04	0,57	13,45	0,18	5,25	0,19	0,03	0	0,02	18,7	0,72	4,27
2	0,17	0,49	13,18	0,03	5,42	0,2	0,07	0,02	0,02	18,6	0,71	4,40
10	0,03	0,39	14,25	0,04	4,88	0,15	0,01	0,03	0	19,13	0,75	4,22
14	0,02	0,36	13,97	0,02	5,11	0,18	0,02	0,03	0,00	19,08	0,73	4,29

No alterito esferoidal, as titanomaghemitas estão mais oxidadas que na amostra de saprólito. O Fe total, calculado como trivalente, apresenta percentagens menores; os valores de TiO<sub>2</sub> são mais elevados, como mostra a razão Fe/(Fe+Ti). Nenhum somatório ultrapassa 100, o que sugere que o Fe tenha sido totalmente oxidado. Aqui as concentrações de Mg diminuíram consideravelmente, outras impurezas como Al e Mn continuam expressivas e as lacunas aumentaram, provavelmente devido ao aumento de Fe<sup>3+</sup> e o intemperismo associado. Estas impurezas, comuns em óxidos ferromagnéticos, associam-se normalmente ao vanádio, silício, cálcio e metais alcalinos (Akimoto & Katsura, 1959) e têm papel decisivo na estabilidade da estrutura (Readman & O'Reilly, 1970). O Al<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup> estão substituindo Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> no sítio octaédrico (Sanver & O'Reilly, 1970).

Especialmente o  $Al^{3+}$  reconhecidamente suprime a tendência da maghemita inverter para a forma estável hematita (Stacey & Banerjee, 1974).

Tabela 68-a. Análises químicas pontuais das titanomaghemitas do alterito argiloso, o ferro está apresentado como  $Fe^{3+}$ .

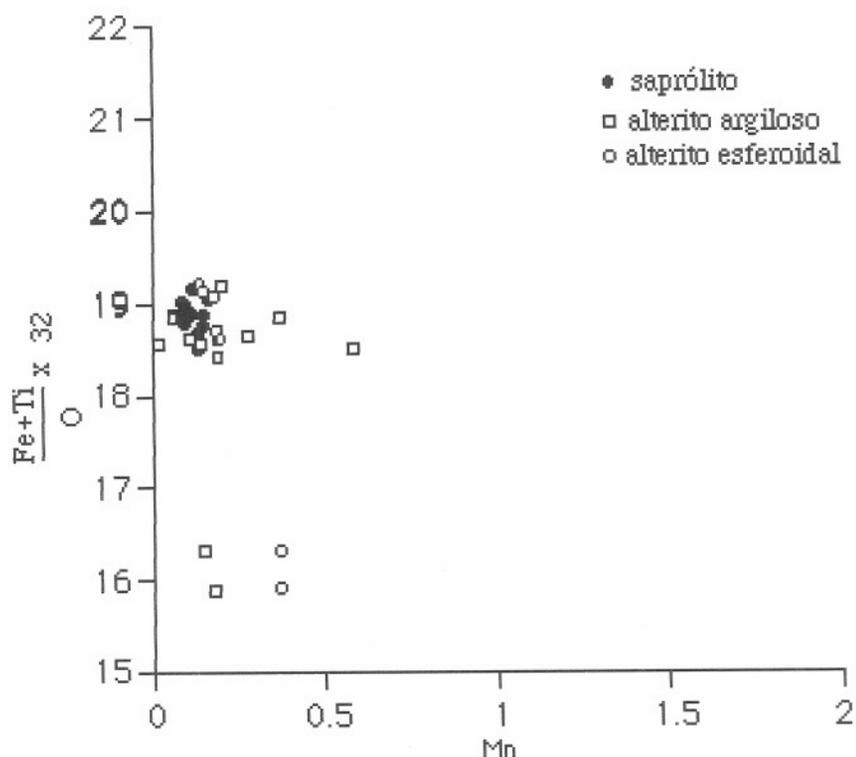
4 A	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
98	0,94	1,86	66,85	0,16	27,74	0,87	0,24	tr	0,07	98,72
99	0,06	1,86	69,76	0,28	25,99	0,25	0,23	tr	0,01	98,44
100	0,40	1,93	68,28	0,03	25,48	2,61	tr	0,07	0,09	98,88
101	0,41	1,82	68,33	0,07	26,44	1,28	0,14	0,07	tr	98,57
82	0,83	1,81	69,19	tr	26,49	0,85	0,18	tr	0,13	99,49
45	0,42	1,88	71,13	0,04	25,27	0,27	0,24	tr	0,05	99,30
48	0,97	2,05	68,09	0,17	24,48	0,10	0,38	tr	0,09	96,33
22	7,16	1,58	52,45	tr	30,21	1,73	1,36	0,06	0,72	95,28
23	5,38	2,14	53,7	0,09	29,51	1,67	1,09	0,22	0,48	94,28
26	0,04	1,15	73,38	0,20	24,24	0,63	0,12	0,05	tr	99,81
18	0,60	1,59	67,45	0,37	27,39	0,51	0,27	0,03	tr	98,20
14	0,07	1,16	70,02	0,06	25,61	0,82	0,08	0,07	tr	97,88
10	0,12	1,25	70,9	0,10	24,28	0,66	0,03	0,05	tr	97,39
1	0,14	1,83	68,17	0,45	26,60	0,86	0,09	tr	0,05	98,20
2	0,63	1,57	66,05	0,07	27,18	0,88	0,25	0,04	0,05	96,72

Tabela 68-b. Fórmulas estruturais numa base de 32 Oxigênios das titanomaghemitas do alterito argiloso, calculada com o ferro no estado trivalente.

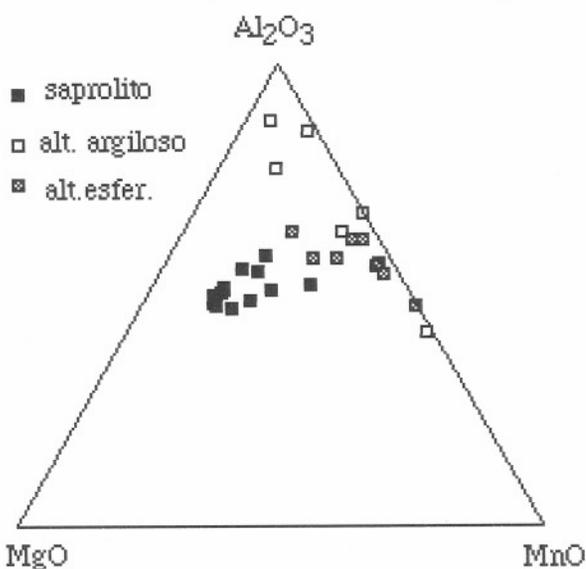
4A	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ti	Mn	Ca	Na	K	Fe+Ti	Fe/Fe+Ti	Lac.
98	0,24	0,57	13,02	0,06	5,4	0,19	0,07	0	0,02	18,42	0,71	4,43
99	0,02	0,57	13,76	0,11	5,12	0,06	0,07	0	0	18,88	0,73	4,29
100	0,1	0,6	13,48	0,01	5,03	0,58	0	0,03	0,03	18,5	0,73	4,14
101	0,11	0,56	13,45	0,03	5,2	0,28	0,04	0,04	0	18,65	0,72	4,29
82	0,21	0,55	13,46	0	5,15	0,19	0,05	0	0,04	18,61	0,72	4,35
45	0,11	0,58	13,92	0,01	4,94	0,06	0,07	0	0,02	18,86	0,74	4,29
48	0,26	0,65	13,66	0,07	4,91	0,02	0,11	0	0,03	18,56	0,74	4,29
22	1,83	0,48	10,09	0	5,81	0,37	0,37	0,03	0,24	18,86	0,53	4,78
23	1,4	0,66	10,53	0,03	5,78	0,37	0,3	0,11	0,16	14,21	0,74	4,66
26	0,01	0,36	14,44	0,08	4,77	0,14	0,03	0,03	0	18,56	0,78	4,14
18	0,16	0,49	13,24	0,14	5,37	0,11	0,08	0,02	0	18,62	0,71	4,39
14	0,02	0,36	13,97	0,02	5,11	0,18	0,02	0,03	0	15,89	0,88	4,29
10	0,03	0,39	14,25	0,04	4,88	0,15	0,01	0,03	0	16,32	0,87	4,22
1	0,04	0,57	13,45	0,18	5,25	0,19	0,03	0	0,02	18,7	0,72	4,27
2	0,17	0,49	13,18	0,03	5,42	0,2	0,07	0,02	0,02	19,2	0,69	4,4

Em todas as titanomaghemitas, a razão metal / oxigênio é baixa se comparada com as titanomaghemitas da África do sul (Basta, 1959) e de rochas vulcânicas japonesas (Katsura & Kushiro, 1964).

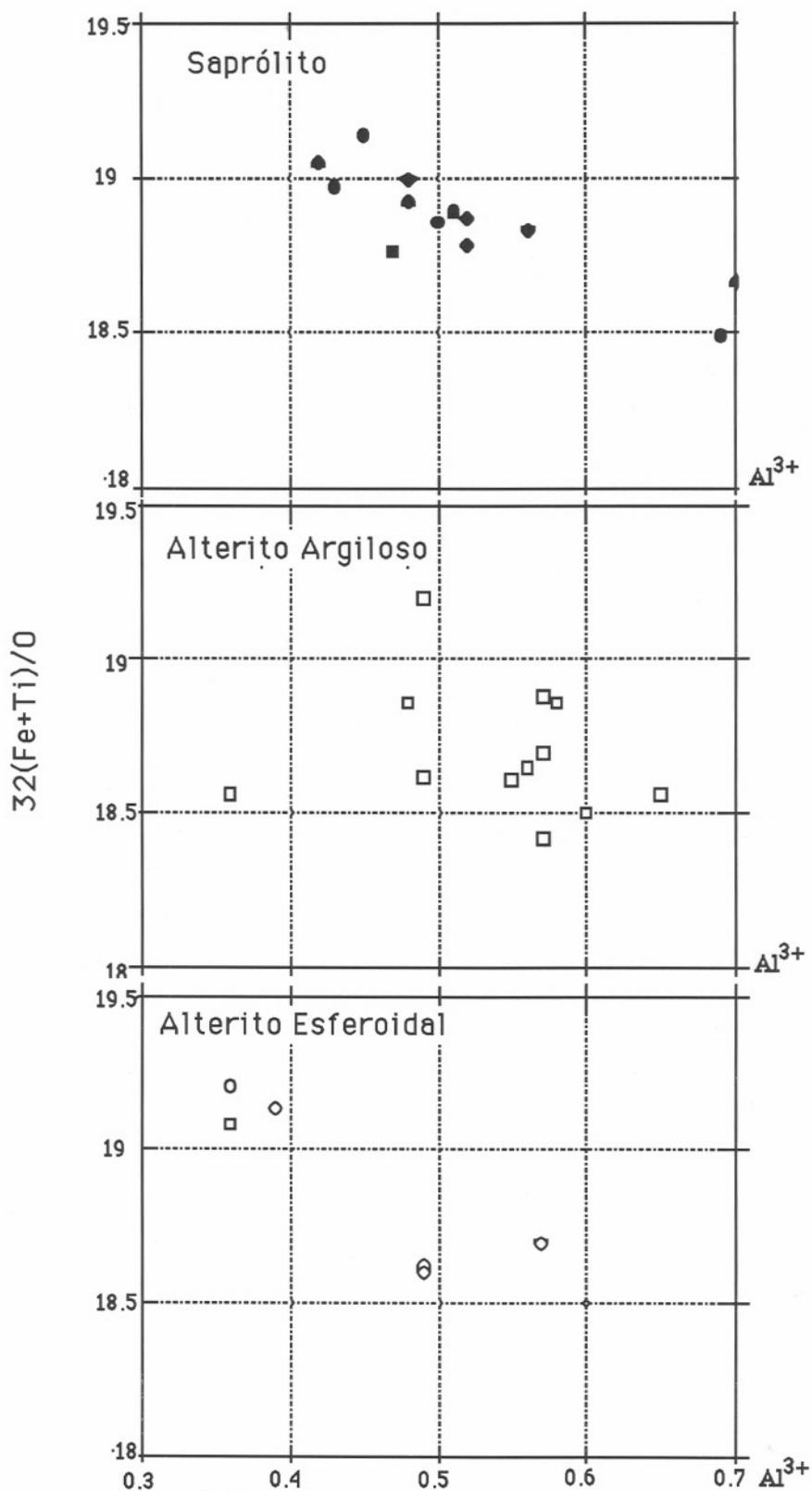
O MnO juntamente com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são comuns nas titanomagnetitas parentais dos basaltos da bacia do Paraná (Bellieni *et al.*, 1984; Piccirilo *et al.* 1988), e aparentemente concentra-se nas titanomaghemitas dos alteritos.



**Figura 88a** Razão metal/ oxigênio nas titanomaghemitas contra proporções atômicas de Mn, mostrando o aumento da concentração de Mn nas titanomaghemitas dos alteritos.



**Figura 88b.** Composição química, no sistema  $Al_2O_3$ -MgO-MnO das fases magnéticas nas fácies de alteração.



**Figura 89** relação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e a razão metal oxigênio em titanomaghemitas do saprólito e dos alteritos.

#### 4.2.3 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES - MAGHEMITIZAÇÃO

Espinélios homogêneos deficientes em cátions (titanomaghemitas) ocorrem nas bases dos perfis lateríticos da Bacia do Paraná. Resultam de oxidação a baixas temperaturas (300°C-100°C) de titanomagnetitas precursoras (Readman and O'Reilly, 1970), em contato com os fluidos hidrotermais que oxidam e removem o  $Fe^{2+}$ , mantendo-se a taxa Ti/O constante (Banerjee, 1991; Furuta & Otsuki, 1985). A água necessária para preservar a estrutura do espinélio durante a oxidação, também pode provocar a decomposição hidrotermal da titanomaghemita (Swaddle & Oltmann, 1980). A presença de sílica retarda esta decomposição, assim como o  $Al^{3+}$  que reconhecidamente suprime a tendência de a maghemita inverter para a forma estável hematita (Stacey & Banerjee, 1974).

As titanomaghemitas identificadas nos saprólitos das rochas básicas apresentam as características petrográficas do processo de maghemitização. Nos alteritos, os cristais de titanomaghemita apresentam intensificação destas características com forte fragmentação, em alguns casos perdendo a referência da forma do cristal parental, dando origem a uma granulação mais fina. Apresentam-se totalmente azulados, com alta reflectância à luz refletida.

A evolução química das titanomaghemitas nos saprólitos e alteritos (alteração laterítica) se caracteriza por uma diminuição da taxa  $32(Fe+Ti)/O$  (razão metal/ oxigênio) e, conseqüente aumento de lacunas na malha cristalina, que se reflete numa diminuição do parâmetro  $d$  obtido das difrações de raios x da fração magnética. Os outros íons apresentam um comportamento distinto. Enquanto Mg diminui com o intemperismo, o Mn e Al aparentemente se concentram nas fases magnéticas dos alteritos, como íons menos móveis (fig.88 e 89).

Estudos adicionais se fazem necessários, para melhor definir a influência do intemperismo nestes espinélios, deficientes em cátions, de origem inicial hidrotermal.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILOSSILICATOS DE ORIGEM LATERÍTICA.

Os argilominerais selecionados resultaram de um extenso trabalho em que foram associadas técnicas de micromorfologia e difração de raios x. Quatro perfis de alteração em rochas básicas foram amostrados: perfis km 10 e km 30 da Br 285 (entre Vacaria e Lagoa Vermelha, RS) e os perfis km287 e km295 da Br 116 (entre Vacaria, R.S. e Lages, S.C.)

No primeiro perfil estudado, entre Vacaria e Lages, ( perfil km 295, Br 116 ), foram extraídas amostras de argila de veios no alterito argiloso (macroporosidades). Estes veios têm espessura variável (1 a 3 cm ). O material consiste de argila branca, com nuances rosadas, entremeada de películas pretas da ordem de 0,5 a 1 mm de espessura.

No primeiro perfil estudado, entre Vacaria e Lagoa Vermelha (km 10, Br 285), a amostra 225 foi extraída do alterito argiloso. Trata-se de uma pseudomorfose de zeolita, com diâmetro de 4 cm. A amostra guarda o hábito radiado da zeolita original, mas é constituída exclusivamente de material argiloso, frágil, plástico e branco.

No segundo perfil estudado, entre Vacaria e Lagoa Vermelha ( km30, Br 285 ) retirou-se a amostra 3.18 do horizonte “tacheté” vermelho pálido (10 R 6/2) com pontuações brancas. A cor vermelha se deve a grande quantidade de óxidos de ferro (hematita).

Finalmente, no perfil km 287 da Br 116, (segundo perfil, entre Vacaria e Lages), amostrou-se o cortex ferruginoso de cor laranja amarelada escura (10 YR 6/6), amostra 4C, do alterito esferoidal.

#### 4.3.1. DISTRIBUIÇÃO E LOCALIZAÇÃO DOS FILOSSILICATOS NOS SÍTIOS (MICROMORFOLOGIA)

A observação das lâminas delgadas possibilita a identificação dos diferentes sítios onde se localizam os filossilicatos lateríticos das amostras selecionadas.

Amostra de veios no alterito argiloso - Pode ser descrita como uma macroporosidade que apresenta forte descontinuidade de contato com o seu suporte, alterito argiloso. Esta macroporosidade é constituída de fissuras planares, transminerais. A largura observada em lâmina delgada é de 2 cm. A fissura é preenchida por material bege claro, com matizes alaranjadas, em luz natural e cores de interferência de primeira ordem em luz polarizada. Este material apresenta extinção contínua causada pela orientação das partículas argilosas. Estas macroporosidades representam acumulações absolutas de matéria, resultante da transferência de partículas argilosas em suspensão nas soluções que percolam o perfil.

Amostra do horizonte “tacheté”- Situada próxima ao topo do alterito argiloso. Esta amostra apresenta, na lâmina delgada, a textura dos basaltos parcialmente preservada. As pseudomorfozes de fenocristais aparecem preenchendo todo o espaço dos antigos cristais e fechadas por uma capa de hematita. Nestes casos, a hematita também se dispõe ao longo das antigas direções de fraturas intraminerais de forma perpendicular às paredes destas porosidades.

São nítidos os contornos dos plagioclásios da matriz, de comprimento médio 0,05mm, sede de uma porosidade importante onde são visíveis traços de argilas incolores.

Os filossilicatos são encontrados ainda em sítios de forma intersticial, zonados, de diâmetro médio 0,4mm. A zanação é constituída de uma borda externa bege claro e núcleo incolor em luz natural. Em luz polarizada, as cores variam de amarela clara na borda externa, a cinza escura no núcleo, cores de primeira ordem, e extinção contínua.

Finalmente os filossilicatos são encontrados revestindo as paredes das porosidades fissurais. Estes vazios têm largura média de 0,25mm, são contínuos e apresentam revestimento de argilas marrom-alaranjadas.

A amostra de cortex ferruginoso do alterito esferoidal, apresenta, em lâmina delgada, os filossilicatos em sítios de formas intersticiais, com diâmetro médio de 0,1mm, apresentando cores variando entre amarela clara e incolor e cores de interferência entre amarela e cinza de primeira ordem. Os filossilicatos também ocorrem em pequenas porosidades herdadas da rocha (afírica) como pseudomorfoses de plagioclásios.

#### 4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILOSSILICATOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS

#### X

Os difratogramas de raios x da fração < 2µm das amostras descritas acima (225, 295, 3.18 e 4C) de preparação desorientada são apresentados na figura 90 e os de preparação orientada, na figura 91. Os espaçamentos basais, correspondentes a estes difratogramas estão listados na tabela 69. Duas amostras, córtex ferruginoso (4C) e pseudomorfose de zeolita (225) apresentam reflexões abauladas em 7Å e 10 Å, este último em intensidade muito baixa. As outras duas, horizonte “tachteté” (3.18) e argila de veios (295) apresentam reflexão 001 a 7Å.

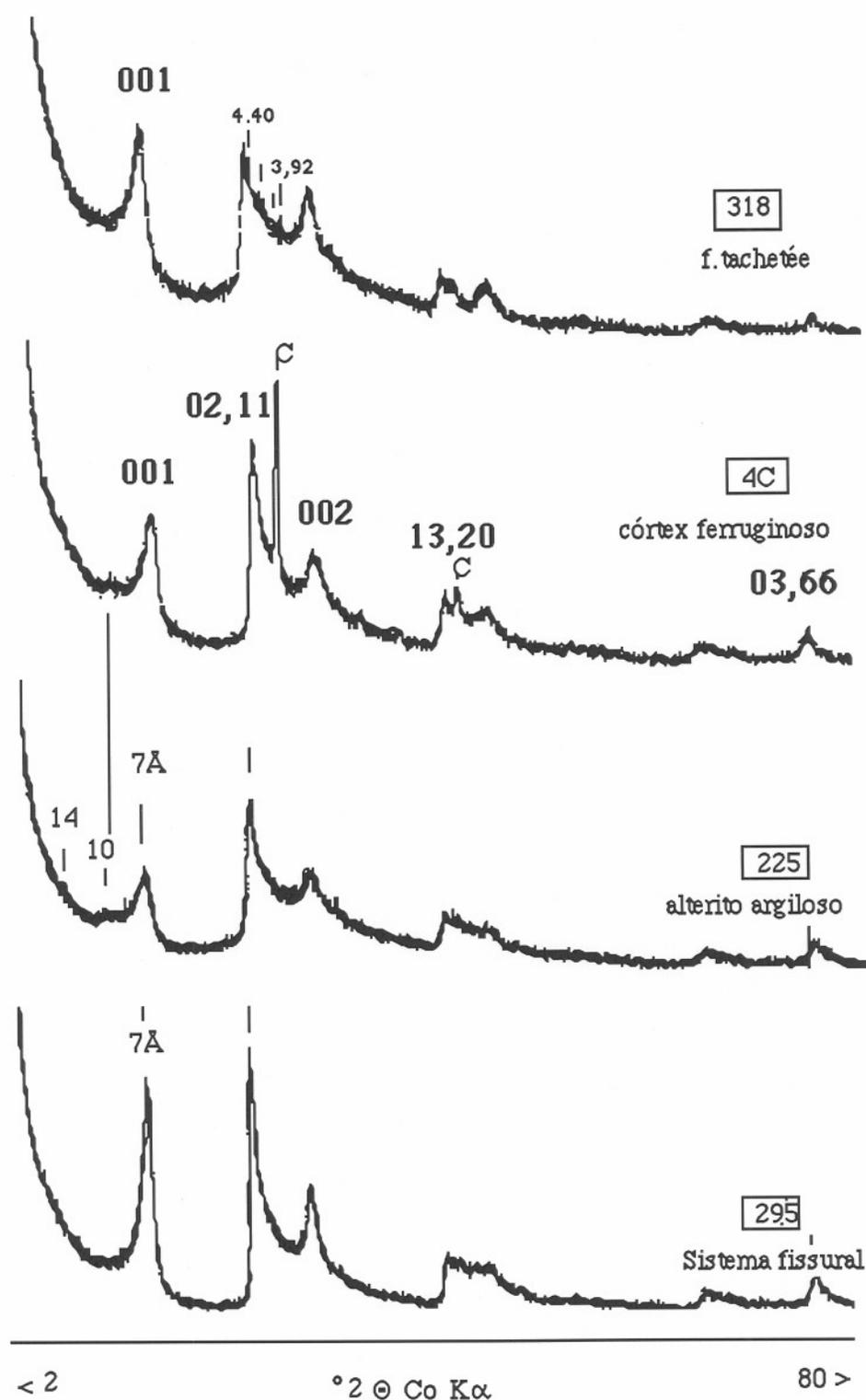
A reflexão mais intensa em todos os difratogramas é a 02,11, ( sugerindo uma morfologia não planar ) à exceção da amostra do horizonte “tachteté” ( 318 ).

Segundo Chukhrov e Zvyagin (1966), a região diagnóstica para distinção entre caolinita e halloysita num difratograma de raios x é entre 20°-25° 2Θ (Cu Kα). Nessa região, a halloysita não exhibe reflexões distintas devido à desordem estrutural. As amostras analisadas não mostram reflexões nesta região, salvo a amostra de horizonte “tachteté” (318), que apresenta fracas reflexões a 4,40 Å, 4,25Å, 3,97Å e 3,92Å, caracterizando uma caolinita e a amostra de córtex ferruginoso (4C) que apresenta a reflexão 4,04Å da cristobalita.

Observando a região entre 40° e 45° 2Θ da figura 90, as amostras 225 e 295 apresentam uma banda contínua, a amostra 318 apresenta duas bandas e a amostra 4C apresenta uma banda, onde se salienta a reflexão 2,50Å correspondente à cristobalita.

Brindley *et al.* (1963) propuseram quatro padrões de difração de raios x para identificação de caolinitas e halloysitas 7Å. Comparando os difratogramas de Brindley *et al.* (1963), apresentados por Souza Santos (1993) com os difratogramas da figura 90, verifica-se similaridades entre os registros da figura 90 (295, 225, 4C) com os padrões C e D, de Brindley *et al.*(1963).

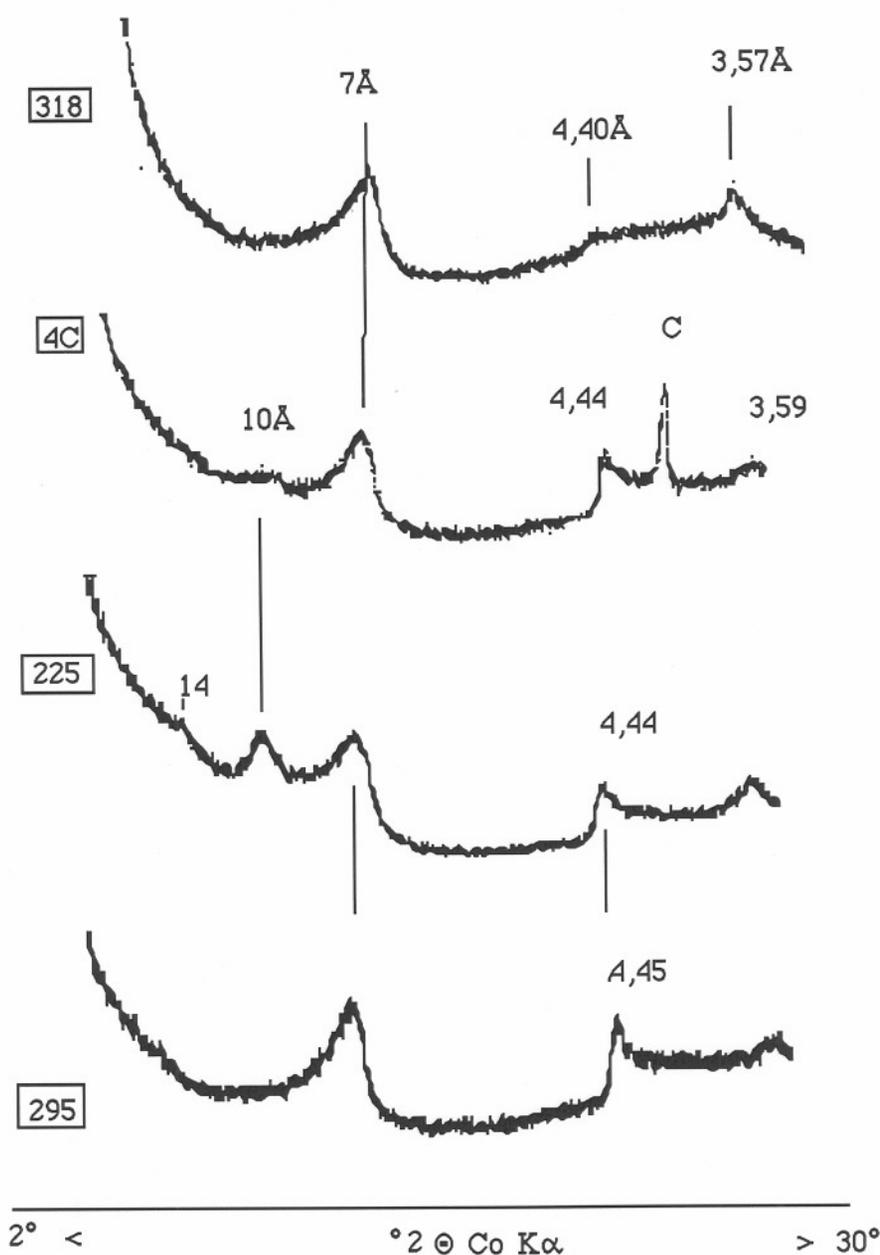
Semelhanças : Banda 02,11 é a mais intensa e bem definida; Reflexão 002 é abaulada e de fraca intensidade; Banda 13,20 sem definição de picos. Na amostra 318, da fácies “tachteté”, ocorre justamente o contrário: reflexão mais intensa é a 001, reflexões definidas nas bandas 02,11 e 13,20, caracterizando uma caolinita.



**Figura 90** Difratomogramas de preparação desorientada das argilas 318 (horizonte tacheté); 4C (córTEX do alterito esferoidal); 225 (pseudomorfose de zeolita no alterito argiloso); 295 (argilominerais do sistema fissural).

Finalmente, pode-se estabelecer semelhanças entre os difratogramas 225, 295 e 4C com o padrão D de halloysita 7Å de partículas com predomínio de formas tubulares.

Analisando as difrações orientadas da fração < 2µm das amostras estudadas (Fig. 91) observa-se, em todos os difratogramas, que a reflexão mais intensa



**Figura 91** Difratomogramas de preparação orientada das argilas 318 (horizonte tachtée); 4C (alterito esferoidal); 225 (pseudomorfose de zeolita, em grandes poros, no alterito argiloso); 295 (argilominerais do sistema fissural).

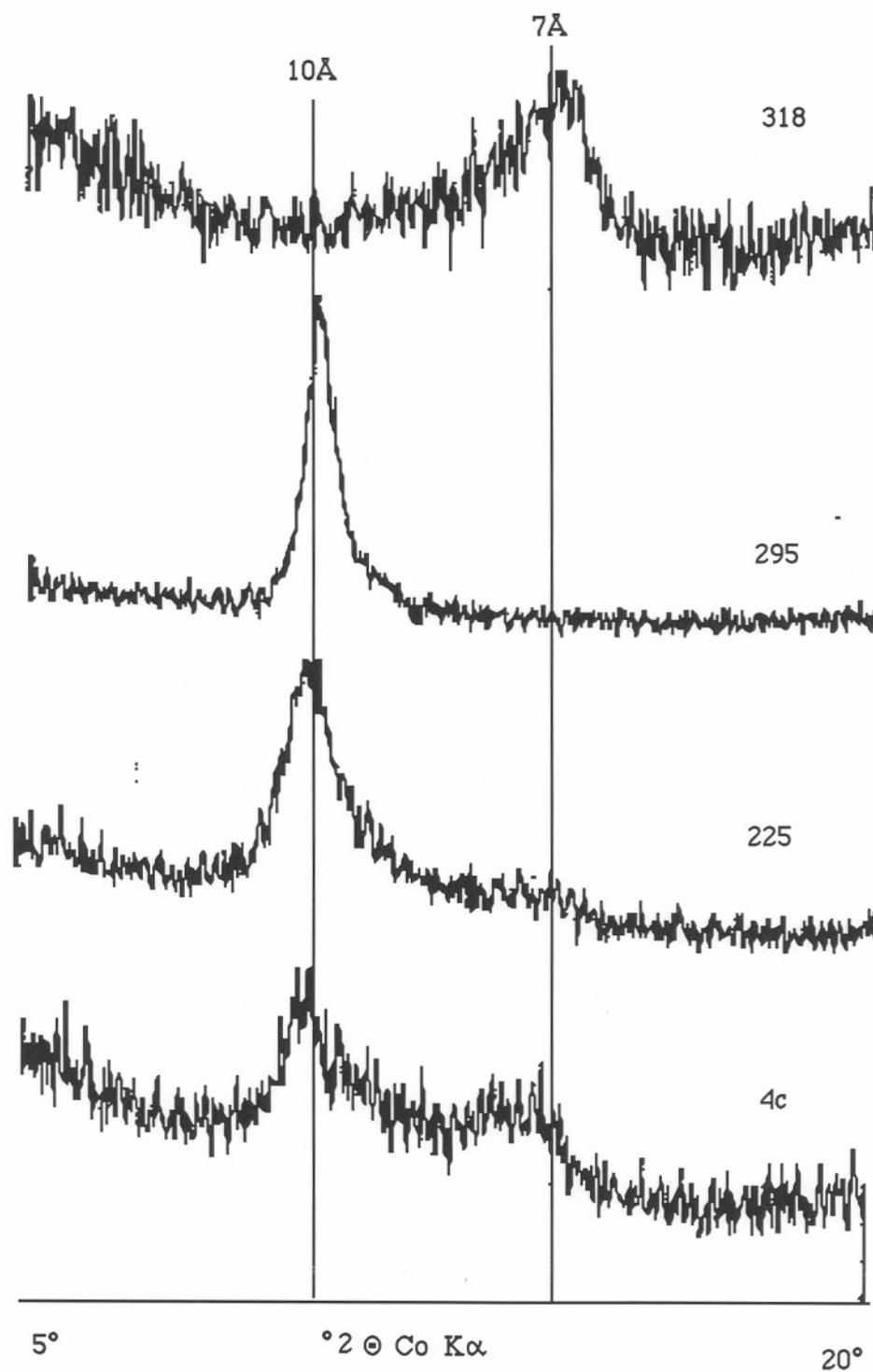
é a  $7\text{\AA}$ , evidenciando o predomínio da halloysita  $7\text{\AA}$  sobre a  $10\text{\AA}$  nos alteritos, sendo que a última (halloysita  $10\text{\AA}$ ) é mais abundante no alterito argiloso (amostra 225 de pseudomorfose de zeolita em grandes poros do alterito argiloso) que nos outros conjuntos de alteração. Nas argilas do horizonte tachtée e dos poros fissurais, não foi identificada halloysita  $10\text{\AA}$ . Finalmente, uma fraca reflexão a  $14,44\text{\AA}$ , que não pode ser atribuída à halloysita foi identificada na argila 225 de pseudomorfose, do alterito argiloso e também no alterito esferoidal, tratando-se, provavelmente de esmectita.

Nos difratogramas de preparação orientada (225, 295, 4C, fig. 91), salienta-se a reflexão  $4,45\text{\AA}$ , 02,11, evidenciando falhas na preparação, provavelmente devido à partículas de morfologias não planares. A argila 318 de fácies tachté, na preparação orientada, não evidencia esta reflexão, o que caracteriza o domínio de partículas planares.

Tabela 69. Lista dos espaçamentos basais e intensidades dos difratogramas de raios x das amostras de argila estudadas de preparação desorientada.

amostra	4C alt. esferoidal		3.18 horizonte tachté		225 alterito argiloso		295 sistema fissural.	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
1	10,31	4			10,06	4		
1	7,48	6	7,47	10	7,47	7	7,47	9
02,11	4,44	8	4,47	9	4,43	10	4,47	10
2	3,61	5	3,6	7	3,6	6	3,64	4
13.2	2,56	3	2,58	7	2,56	4	2,57	3
3			2,43	3				
	2,36	3	2,36	4	2,37	2	2,36	2
4.22								
4								
15.24.31	1,686	2			1,681	2	1,689	1
6.33	1,491	2.5	1,491	2	1,486	3	1,489	2

Testes com formamida, utilizados na distinção entre halloysitas e caolinitas, (Theng, *et al.*, 1984) (Fig. 92), caracterizaram expansão total a  $10\text{\AA}$  para os espaçamentos basais 001 das amostras 295 (argilominerais de preenchimento de veios) e 225 (pseudomorfose de zeolita do alterito argiloso). A amostra 4 C (cortex ferruginoso) demonstrou expansão parcial, e a amostra 318 (horizonte tachté) não expandiu, caracterizando o comportamento da caolinita.



**Figura 92** Difractogramas de preparação orientada das argilas 318 (horizonte tacheté); 4C (córte, alterito esferoidal); 225 (pseudomorfose de zeolita no alterito argiloso); 295 (argilominerais do sistema fissural) submetidas ao tratamento com formamida.

### 4.3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILOSSILICATOS LATERÍTICOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.

As quatro suspensões observadas ao MET mostraram duas morfologias dominantes: tubos e lamelas (partículas planares de formato irregular), em todas as amostras. Foram identificadas ainda, partículas cônicas e esféricas no alterito argiloso e no alterito esferoidal.

Verificou-se, na amostra 318 (originada de horizonte “tacheté”), o predomínio das partículas lamelares (90 %) sobre as tubulares, coerentemente com os resultados da difração de raios x, que aponta para um predomínio de caolinita e de partículas planares. Nas outras amostras, tem-se sempre o predomínio das partículas tubulares (halloysitas).

### 4.3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS HALLOYSÍTICOS DO CÓRTEX DE ALTERAÇÃO DO ALTERITO ESFEROIDAL.

O alterito esferoidal se caracteriza por ser a fácies laterítica onde predomina a fase mineralógica hidratada goethita. Nesta fácies, os grandes poros apresentam as paredes revestidas de gibbsita, ao passo que os pequenos poros, estão revestidos por argilominerais halloysíticos.

#### 4.3.4.1 MATERIAL

Uma amostra (4C) representativa deste córtex de alteração, nítidamente relacionada a um núcleo de rocha básica afírica, foi escolhida para estudo.

A amostra foi moída e na difração de raios x da fração total, apareceram reflexões a 7Å, 10Å, ainda goethita, cristobalita e titanomagemita (fig 93).

A amostra (4C) foi então desferrificada pelo método de De Endredy (1963) e a fração <2µm da amostra desferrificada, amostra 4Cd, é a base utilizada para estudos de detalhe.

#### 4.3.4.2 RESULTADOS

##### 4.3.4.2.1. Difração raios x

As reflexões de difração de raios x da amostra 4Cd (fig.93) estão apresentadas na tabela.70. Comparando as reflexões da amostra 4Cd com as reflexões de halloysitas e caolinitas de Brindley & Brown (1980), observa-se que as intensidades relativas das reflexões 001 e 02,11 caracterizam mais halloysitas que caolinitas. Na região das reflexões 02,11, a amostra não exhibe reflexões devido à desordem estrutural, caracterizando a halloysita. Comparando a amostra 4Cd com a amostra da fração total, verifica-se uma diminuição da quantidade de halloysita 10Å. Algumas hipóteses podem ser aventadas: (i) a desferrificação pode ter dissolvido ou desidratado parte da halloysita 10Å. (ii) A halloysita 10Å é mais abundante nas frações granulométricas mais grossas. (iii) a halloysita 10Å mudou seu estado de hidratação.

A DRX dos agregados orientados mostram reflexões basais entre 10Å e 7Å. A reflexão 02,11 que aparece a 4,44Å no diagrama de raios x da amostra orientada (fig. 91),

evidencia uma preparação orientada deficiente, devido à morfologias não planares destes argilominerais.

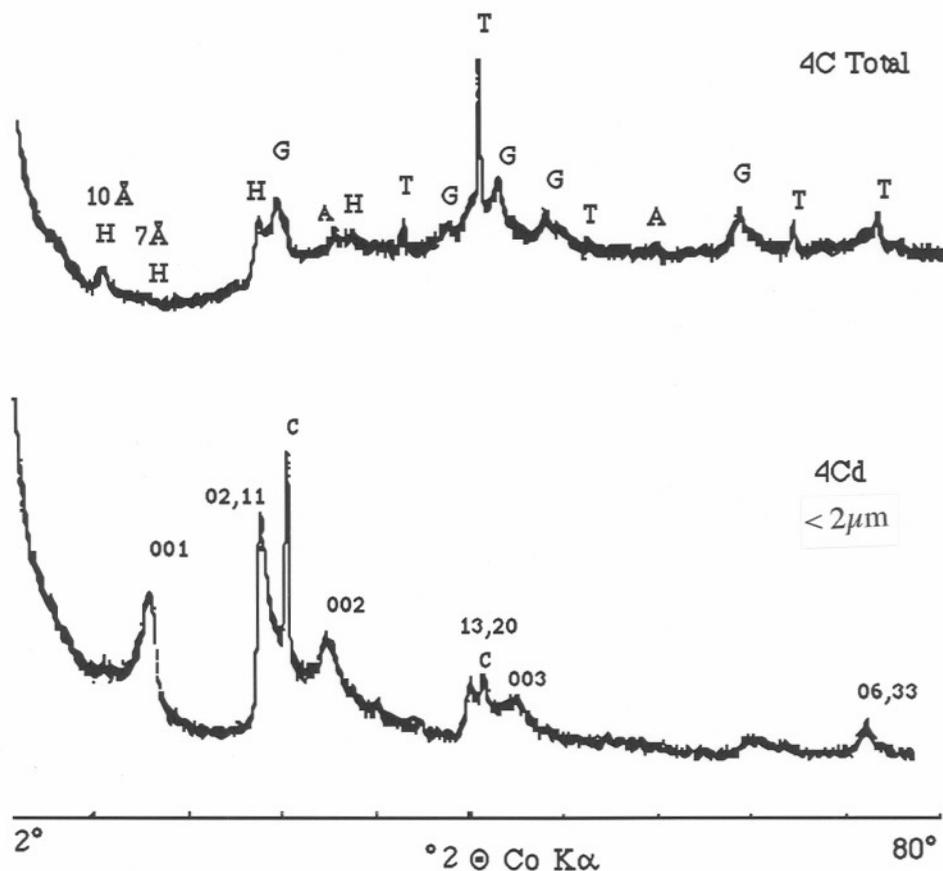
Após aquecimento a 120°C, por uma noite, a reflexão a 10Å desapareceu, restando uma reflexão a 7Å devido ao colapso termal da halloysita 10Å.

O tratamento com formamida é comumente usado para distinguir halloysita de caolinita, pois a formamida intercala-se rapidamente em halloysitas (Ross *et al.*, 1983; Churchman *et al.*, 1984; Theng *et al.*, 1984). Após este tratamento, a reflexão a 7Å expandiu a 10,3Å (Fig. 92). Uma fraca reflexão abaulada, provavelmente correspondente a minerais não expansivos (caolinitas) de baixa cristalinidade, permaneceu em 7Å. A partir do cálculo de área destas reflexões no difratograma (Theng *et al.*, 1984), concluiu-se que a amostra é composta de 75% de halloysita e 25% de caolinita.

O tratamento com etilenoglicol (EG) (fig.94-d) mostrou quantidades muito pequenas de esmectitas nestas argilas devido a uma discreta reflexão a 17Å.

Após a saturação com K e glicolação (KEG) (Fig 94-e), nenhuma reflexão aparece ou é realçada. A esmectita também não expande, caracterizando uma esmectita de alta carga.

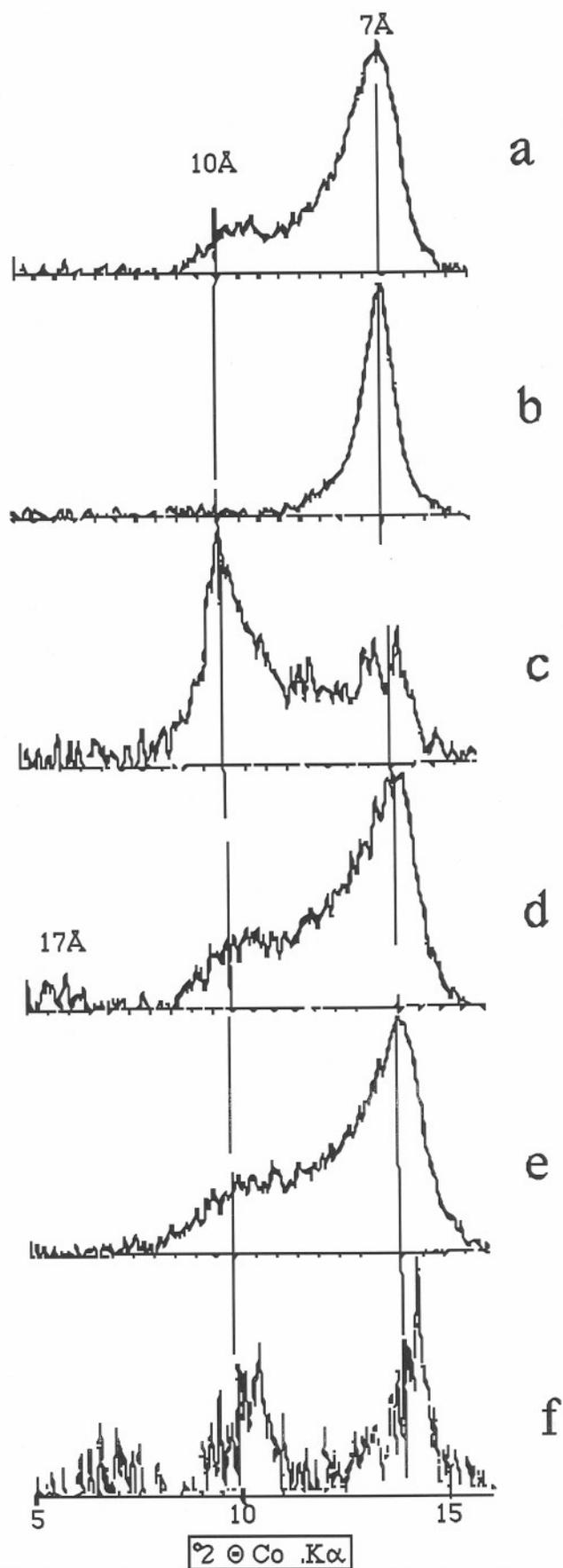
Após aquecimento a 450°C (Fig.94-d), duas reflexões abauladas aparecem a 10Å e 7Å. A primeira corresponde a esmectitas colapsadas e a segunda pode corresponder mais a caolinita que a halloysita em vias de desidratação, pois a reflexão está deslocada para a região de baixos valores (7,4 a 7,2 Å).



**Figura 93** Difractogramas de raios X da fração total da amostra 4C, onde H é halloysita, G, goethita, A, anatásio e T, titanomaghemita. 4Cd corresponde à amostra desferrificada onde C é a cristobalita.

Tabela 70. Reflexões da difração de raios x da amostra 4Cd comparadas com halloysitas e caolinitas de Brindley & Brown (1980).

hkl	7Å halloysita		10Å halloysita		caolinita		amostra 4Cd	
	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
1			10,1	10			10,31	4
1	7,41	6			7,16	10	7,45	7
20					4,46	4		
02,11	4,43	10	4,46	8			4,43	10
110					4,36	5		
111					4,18	5		
21					3,845	4		
2	3,603	4					3,605	6
2					3,573	10		
3			3,4	5				
13.2	2,562	4	2,56	5			2,557	4
130-201		-			2,558	6		
131-200					2,491	8		
3	2,405	1					2,36	4
3		-			2,3799	6		
?			2,37	3				
202-131					2,338	9		
131					2,288	8		
04,22			2,23	3				
203-132					1,989	6		
15,24,31	1,68	2	1,67	3			1,68	2
204-133-151					1,662	7		
151-133					1,619	6		
060-331-331					1,489	8		
06,33	1,484	5	1,48	5			1,49	3



**Figura 94** Difração de raios x da amostra 4Cd orientada, submetida aos seguintes tratamentos: a - seca ao ar; b- aquecida a 110°C por uma noite; c-tratamento com formamida; d- tratada com etilenoglicol; e-tratada com K-etilenoglicol ; d-aquecida a 450°C por duas horas.

#### 4.3.4.2.2.Morfologias

As observações ao MET revelaram três morfologias comumente associadas à halloysita: esferoidal, tubular e planar e uma morfologia incomum: cônica ( foto 44b).

Na morfologia esferoidal , as camadas estão dispostas de forma concêntrica, e o diâmetro destas partículas varia de 0,05 a 0,6 $\mu$ m. Esta morfologia é resultante de condições de crescimento dos cristais. Ela foi observada também para caolinitas (Tomura *et al.*, 1983; Petit *et al.*, 1995). Tomura *et al.*, (1983) e Tomura *et al.* (1985) obtiveram mais caolinitas esferoidais que lamelares, a partir de síntese a baixas temperaturas, de soluções altamente supersaturadas. Investigações mais detalhadas da estrutura cristalina destes minerais mostraram que a morfologia esferoidal é devido ao crescimento radial colunar dos cristais de caolinita e não a um acamadamento concêntrico de cristais planares curvos observados em halloysitas esferoidais.

Os tubos têm varios comprimentos e larguras. Eles variam de 0,1 a 0,8  $\mu$ m de comprimento e apresentam largura média de 0,06 $\mu$ m. Esta morfologia é bem conhecida e é também característica de halloysitas (Bailey, 1989).

As partículas planares (lamelares) têm uma forma irregular e são compostas por grande número de pequenas partículas lamelares. Vários autores observaram halloysitas planares (e. g. Bailey, 1989). Como existe caolinita nas argilas estudadas, considera-se que, ao menos, parte das partículas planares observadas correspondam a caolinitas.

As partículas cônicas apresentam comprimentos entre 0,1 a 0,8  $\mu$ m, como as tubulares, mas uma das extremidades é extremamente aguda. Embora a morfologia cônica não tenha ainda sido descrita na literatura (Bailey, 1989) dos argilominerais caoliníticos, ela é observada , em alguns casos, para os crisotilos (argilominerais 1:1).

Ambos os minerais, halloysitas e crisotilos podem ter morfologia tubular resultante de variações no parâmetro b por diferenças de dimensões entre camadas tetraédricas e octaédricas.

Até então, a morfologia cônica dos crisotilos foi sómente observada para minerais sintéticos (Bates & Comer, 1958; Yada & Iishi, 1974; Devouard, 1995).

Para Devouard (1995), a morfologia cônica é devida a condições de elevada supersaturação durante o crescimento dos cristais. No caso de tubos, os primeiros estágios de crescimento cristalino se fazem a partir de uma "calha", cujos bordos têm tempo suficiente para se juntarem, formando um tubo. Se a solução é supersaturada, os lados crescem muito rapidamente e o fechamento torna-se imperfeito, dando origem a uma partícula cônica.

#### 4.3.4.2.3. Análises Químicas.

As análises químicas globais foram feitas a partir do sistema MEV-EDS devido à pouca quantidade de matéria. Os resultados estão na tabela 71. Os teores de Fe estão expressos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , embora não se conheça o estado de oxidação do Fe.

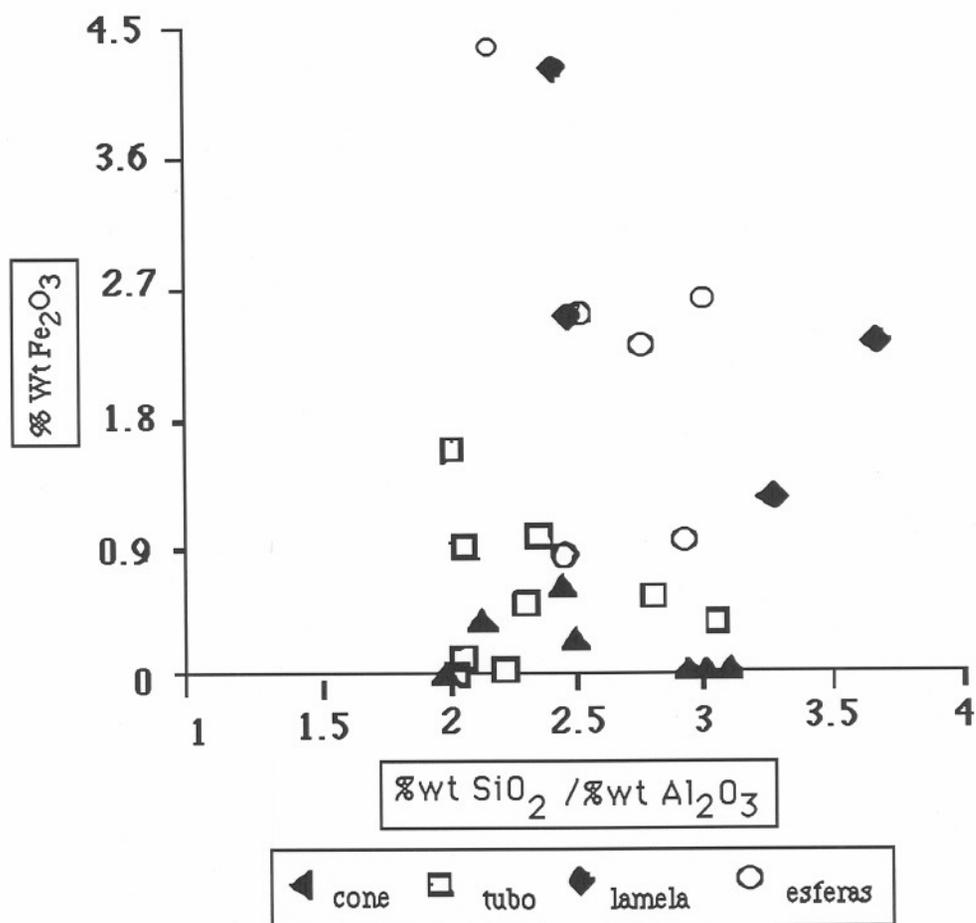
Tabela 71. Análises químicas globais (MEV-EDS) da amostra 4Cd (base seca).

Anal. N°	amostra 4Cd	halloysita
$\text{SiO}_2$	61,89	54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31,57	46
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,66	
$\text{MgO}$	0,01	
$\text{TiO}_2$	1,10	
$\text{CaO}$	0,50	
$\text{K}_2\text{O}$	0,28	

Foram observados alguns desvios em relação à halloysita pura: Os altos valores de  $\text{SiO}_2$  são devidos à cristobalita;  $\text{TiO}_2$  e algum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , são provenientes de partículas de Ti-maghemita que não foram totalmente eliminadas pela desferrificação. Os teores de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  estão relacionados a minerais muito pouco abundantes que não aparecem na difração de raios x ( como os k-feldspatos ).

As análises químicas das partículas da amostra 4Cd estão na tabela 72.

Não foram observadas diferenças morfológicas relacionáveis à razão Al/Si, mas observa-se uma concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas partículas esferoidais e planares (Fig.95).



**Figura 95.** Relações entre composição química e morfologia das partículas halloysíticas

Os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mais baixos e os teores de SiO<sub>2</sub> são mais altos que o esperado para halloysitas. Problemas de teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> em análises de halloysitas pelo MET, já foram discutidos por Singh & Gilkes (1992). Também este problema tem sido observado para análises de caolinitas (Petit *et al.*, 1995) e pode ser atribuído à espessura das partículas. Os sítios octaédricos são mais vulneráveis à irradiação em filossilicatos 1:1 que em filossilicatos 2:1, onde a camada octaédrica é protegida por duas camadas tetraédricas. Quanto menor e mais espessa a partícula, mais altas as razões Si/Al.

Em consequência dos problemas nas análises de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, não foi possível verificar substituições tetraédricas de Al/Si, discutidas por alguns autores (Bates, 1959; Tazaki, 1981; Merino *et al.*, 1989).

Os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variam de 0% a 4,5% e estão de acordo com os valores apresentados por Bailey (1989), que variam de 0,5% a 12%. Vários autores descreveram halloysitas com teores importantes de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tazaki, 1981; Wada & Mizota, 1982; Noro, 1986; Nagazawa & Noro, 1987; Soma *et al.*, 1992).

Os teores de MgO, CaO, e K<sub>2</sub>O são inexplicavelmente altos. Embora tenham sido analisadas partículas individuais e "limpas", os problemas de contaminação são inevitáveis.

Algumas partículas apresentam Ti e como a Ti-maghemita foi identificada nesta amostra, o Ti pode ser atribuído a este mineral. Todavia, a análise n° 6 (tab. 72) apresenta um teor alto em TiO<sub>2</sub> e nenhum Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ti pode ser então atribuído ao anatásio que ocorre em lamelas de alguns cristais de titanomaghemita. Normalmente, as halloysitas apresentam baixos teores de TiO<sub>2</sub> (Weaver and Pollard, 1973).

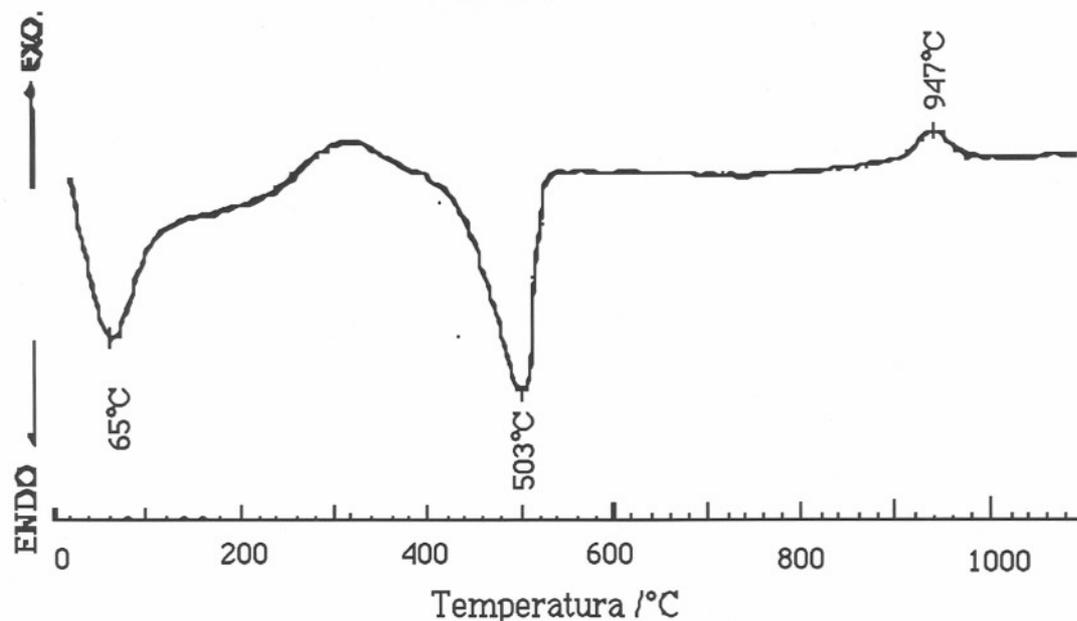
Tabela 72 Análises químicas das partículas da amostra 4Cd feitas por microscopia eletrônica analítica (AEM).

Análise	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	morphologia
7	57,5	39,6	0,8	1,3	0,6	0,2	tr	esferoidal
9	61,1	34,1	2,6	1,4	0,7	0,1	tr	esferoidal
21	57,8	38,3	2,5	1,2	tr	0,1	0,1	esferoidal
23	61,1	35,2	0,9	0,2	2,2	0,4	tr	esferoidal
25	53,3	41,2	4,2	0,7	0,3	0,3	tr	esferoidal
30	60,4	36,8	2,3	0,4	tr	tr	0,1	esferoidal
1	58,7	39,9	0,2	0,7	0,5	tr	tr	cone
2	52,9	45,4	tr	1,7	tr	tr	tr	cone
6	62,8	34,4	tr	2,1	0,3	0,2	0,2	cone
8	62,9	36,3	tr	0,7	0,1	tr	tr	cone
11	63,3	35,7	tr	1	tr	tr	tr	cone
12	53,6	42,8	0,4	1,6	1,1	0,5	tr	cone
22	57,7	40	0,6	1,3	0,3	tr	0,1	cone
3	54,2	44,5	0,1	1	0,2	tr	tr	tubo
10	60,7	36,5	0,5	1,6	0,3	0,4	tr	tubo
13	53,6	42,8	0,4	1,6	1,1	0,5	tr	tubo
17	52,9	44,4	tr	1,6	0,6	0,5	tr	tubo
27	55,4	42,3	tr	2,1	0,2	tr	tr	tubo
28	51,7	43,2	1,6	2,3	0,4	0,8	tr	tubo
4	64,0	35,4	0,3	0,3	tr	tr	tr	tubo
18	52,6	43,2	0,9	1,6	1,7	tr	tr	tubo
33	56,9	41,7	0,5	0,6	0,3	tr	tr	tubo
32	65,5	30,2	2,2	1,4	0,3	0,1	0,3	planar
14	63,8	33,1	1,2	1,5	0,4	tr	tr	planar
16	55,9	38,7	4,2	0,8	0,4	tr	tr	planar
26	57,1	38,9	2,4	1,2	0,4	tr	tr	planar

#### 4.3.4.2.4. ATD

A curva da análise térmico-diferencial (ATD) (Fig.96) mostra um pico abaulado a 65°C devido à perda de água adsorvida e intercamaada (halloysita 10Å). O segundo pico endotérmico, a 503°C, corresponde à perda de água estrutural, isto é da desidroxilação do argilomineral. O pico exotérmico, situado a 947°C, é o mesmo para todos os minerais caoliníticos, mas o forte abaulamento é característico da halloysita. A curva é típica de halloysitas, embora a temperatura de desidroxilação é mais baixa que o usual (Mackenzie & Caillère, 1975). Este fato pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas e à baixa cristalinidade, como normalmente é observado para outros argilominerais (Mackenzie,

1970). O pico endotérmico apresenta um “slope ratio” maior que 2,5 caracterizando mais uma halloysita que uma caolinita (Bramao, 1951).

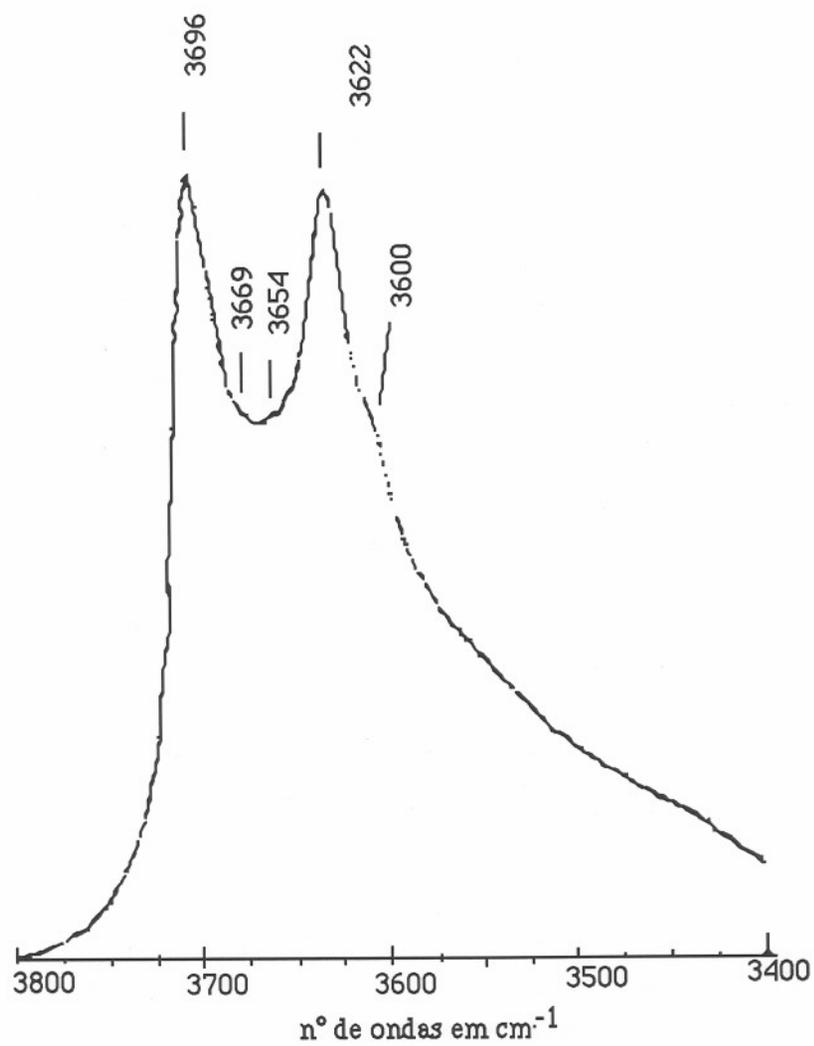


**Figura 96** Curva da análise térmico diferencial (ATD) dos argilominerais da amostra 4Cd do alterito esferoidal.

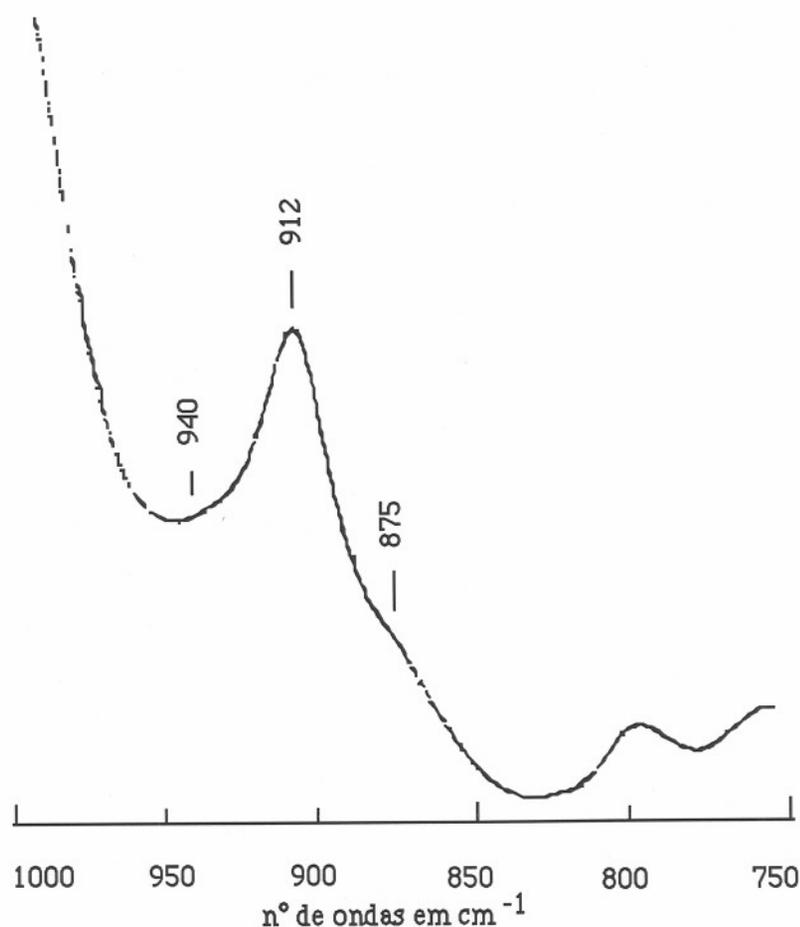
#### 4.3.4.2.5.IVTF

A zona de vibração das hidroxilas (fig.97) mostra duas bandas de intensa absorção a 3696 e 3622  $\text{cm}^{-1}$ . Elas são atribuídas às vibrações “stretching” dos grupos  $\text{Al}_2\text{OH}$  externos e internos respectivamente (Farmer, 1974). A razão 3696 / 3622 (absorção da banda 3696 $\text{cm}^{-1}$ / absorção da banda 3622  $\text{cm}^{-1}$ ) pode ser usada para estimar a proporção halloysita /caolinita (Delvaux *et al.*, 1992). De acordo com estes autores, a percentagem de halloysita nesta amostra é de aproximadamente 70%. Pequenos “ombros” a 3669 e 3654 $\text{cm}^{-1}$  são indicadores da presença de caolinita. O “ombro” na banda 3620  $\text{cm}^{-1}$ , localizado a 3600  $\text{cm}^{-1}$ , é comumente observado nos registros de caolinitas ricas em ferro (Mendelovici *et al.*, 1979; Petit & Decarreau, 1992) e também foi observado para halloysitas (Delvaux *et al.*, 1990; Watanabe *et al.*, 1992). Ele é atribuído às vibrações  $\nu\text{Al Fe}^{3+}\text{OH}$  e caracteriza o ferro estrutural em substituição ao alumínio nas camadas octaédricas das halloysitas, o que está de acordo com os teores de Fe encontrados pelas análises em partículas.

Na zona das OH “bending” (fig.98), a principal feição é uma intensa absorção a 912 $\text{cm}^{-1}$  atribuída às vibrações  $\delta\text{Al}_2\text{OH}$  (Farmer, 1974). Um “ombro” próximo de 935 $\text{cm}^{-1}$ , característico da caolinita pode ser observado, confirmando os pequenos teores de caolinita evidenciados na zona de vibrações OH-stretching. Também é observado um “ombro” na região das baixas frequências, próximo a 875 $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuído às vibrações  $\delta\text{Al Fe}^{3+}\text{OH}$  (Mendelovici *et al.*, 1979; Petit & Decarreau, 1990), de acordo com as observações na zona dos OH “stretching”.



**Figura 97.** Zona de vibração dos OH-stretching, zona das altas frequências, da amostra 4Cd em espectro IVTF.



**Figura 98.** Registro das ligações OH “bending,” na zona das baixas frequências do espectro IVTF.

#### 4.3.5 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES - FILOSSILICATOS DE ORIGEM LATERÍTICA

Todos os métodos empregados mostraram que os filossilicatos de origem laterítica dos alteritos são predominantemente halloysitas.

A difração de raios X mostrou que a halloysita 7Å predomina sobre a 10Å, na fração < 2µm, do alterito argiloso, alterito esferoidal e no sistema fissural. A caolinita predomina no horizonte “tacheté”.

A desidratação da halloysita é considerada como progressiva da halloysita 10Å para 7Å, com interstratificação de camadas hidratadas e desidratadas (Brindley & Goodyear, 1948). Diferencialmente, conforme o tipo de partículas, ocorre a desidratação: partículas pequenas e esferoidais perdem água em ambientes com alta umidade; partículas tubulares retêm água, mesmo a temperaturas de até 40°C (Van Oort *et al.* 1990). As partículas esferoidais são as menos abundantes nas amostras estudadas, predominando as partículas lamelares e tubulares, não se verificando, portanto, a relação forma da partícula- taxa de desidratação.

No alterito esferoidal (amostra 4Cd), os resultados da intercalação de formamida, (razão da integração da área do pico a 10 Å pela integração de área da banda a 7Å) e

espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (razão absorção da banda  $3696\text{cm}^{-1}$ / absorção da banda  $3622\text{cm}^{-1}$ ), evidenciaram proporções de 25% de caolinita na amostra.

O tratamento com etilenoglicol mostrou traços de esmectitas no alterito esferoidal.

Pequenas ocorrências deste mineral, como fases discretas associadas à halloysita  $10\text{\AA}$  (Bailey, 1989), foram identificadas como resultantes do intemperismo de rochas básicas, em condições tropicais úmidas.

Não foi possível fazer uma melhor caracterização desta esmectita, devido à pequena quantidade, entretanto, todos os dados de difração de raios X convergem para uma esmectita "livre". Na amostra 4Cd seca ao ar, a reflexão a  $10\text{\AA}$  é somente devido à halloysita  $10\text{\AA}$ . O aquecimento a  $450^\circ\text{C}$  revelou uma fraca reflexão a  $10\text{\AA}$  da esmectita colapsada, contrariamente a outros autores que observaram, após este tratamento, o aparecimento de uma banda de difração em torno de  $11\text{\AA}$  atribuída a camadas mistas H/S (halloysita-esmectita) (Herbillon *et al.*, 1981; Quantin *et al.*, 1984; Delvaux *et al.*, 1990).

Os dados da literatura indicam que as diversas formas de partículas podem coexistir em uma mesma fração argilosa e que estas diferenciações se devem a estágios de intemperismo (Quantin, 1990; 1991; Delvaux *et al.*, 1992) ou ao tipo de precursor (Parham, 1969; Nagasawa & Miyazaki, 1976, Kirkmann, 1981; Sigh & Gilkes, 1992). Os primeiros autores observaram partículas esféricas em solos halloysíticos recentes, tubos no avanço do intemperismo e caolinita em argilas muito intemperizadas. Os últimos autores sugerem que as esferas se formaram de alofanos e vidro vulcânico e os tubos, de feldspatos e micas.

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostram que a halloysita se forma preferencialmente à caolinita no córtex de alteração do alterito esferoidal e na fácies argilosa da alteração laterítica de rochas básicas, constituindo um primeiro estágio de intemperismo.

Estes resultados estão de acordo com as observações de Novikoff (1974) que explica a sequência halloysita - caolinita como resultado da transformação de minerais secundários de primeira geração (pseudomorfoses), cristalizados a partir de soluções intraminerais mais concentradas, em minerais secundários de segunda geração, cristalizados a partir de soluções mais diluídas (resultantes da mistura com soluções extraminerais); Também Nagasawa (1978) aponta que, em posições profundas da zona de intemperismo, a halloysita é o produto dominante, devido às condições de percolação da água.

Variações na morfologia e curvatura dos cristais de halloysita têm sido consideradas como consequência de substituições catiônicas nas camadas tetraédricas e octaédricas (Tazaki, 1982; Noro, 1986; Bailey, 1989). Entretanto, estudos recentes por espectroscopia  $^{27}\text{Al}$  NMR não evidenciaram a presença de Al em coordenação tetraédrica (Soma *et al.*, 1992; Newman *et al.*, 1994). Portanto, as substituições catiônicas se restringem à camada octaédrica e são principalmente substituições de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ . Alguns autores ressaltam a possível conexão entre os teores de ferro e a forma das partículas, especialmente a aparente

associação da morfologia não tubular com altos teores de ferro estrutural (Tazaki, 1982; Churchman & Theng, 1984; Noro, 1986; Bailey, 1989; Soma *et al.*, 1992). Como os íons  $Fe^{3+}$  são maiores que os  $Al^{3+}$ , as substituições  $Al^{3+} / Fe^{3+}$  ocasionam um deslocamento lateral, tornando a camada planar como a das caolinitas.

A espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) deu evidências de ferro estrutural nas halloysitas estudadas. De acordo com as observações prévias, os dados químicos das partículas mostraram que os tubos e cones têm os menores teores de  $Fe_2O_3$  enquanto as halloysitas planares têm os mais altos teores de  $Fe_2O_3$ .

O teor de Fe das partículas esferoidais é variado, como foi descrito por Bailey (1989) e Soma *et al.*, (1992). As partículas esferoidais resultam mais de mecanismos de formação que de fatores estruturais.

Concluindo, a ocorrência de partículas de várias morfologias e composições químicas nas amostras estudadas indicam variações no microambiente de cristalização, especialmente no que se refere às concentrações de Fe nas soluções, o que reflete diferenças nos fatores espaciais e cinéticos durante o processo de cristalização (Churchman & Theng, 1984; Soma *et al.*, 1992).

## 4.4 ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS LATERÍTICOS

### 4.4.1 INTRODUÇÃO

A hematita é o principal óxido, de origem laterítica, que ocorre nos perfis estudados.

Ela encontra-se associada à halloysita, no alterito argiloso, e à caolinita no horizonte "tacheté". É a responsável pela tonalidade vermelha pálida destas fácies lateríticas, onde ocorre principalmente como pseudomorfoses periféricas do tipo "box-work". Nas coberturas móveis superiores, solos ferralíticos ou latossolos, ela aparece como micronódulos, empresta a tonalidade marrom avermelhada e constitui, juntamente com a goethita, um dos principais componentes mineralógicos desta fácies.

A goethita é o principal constituinte do alterito esferoidal, substituindo, por pseudomorfose, os piroxênios da rocha, e formando uma estrutura ferruginosa (crosta amarelo-alaranjada) preservadora dos volumes dos cristais da rocha original. No alterito argiloso, a goethita aparece em menor quantidade. No sistema fissural, encontra-se intimamente associada aos filossilicatos lateríticos e aos hidróxidos e amorfos de Mn. Finalmente, a goethita é um constituinte importante dos horizontes móveis superiores (solos ferruginosos).

A gibbsita é o único mineral de Al (hidróxido) encontrado nas formações lateríticas em basaltos da região, coerentemente com observações de Tardy *et al.* (1988) que a boehmita é muito rara nas lateritas do Brasil. A gibbsita ocorre exclusivamente associada à goethita, no alterito esferoidal, atapetando grandes poros deixados pela dissolução de plagioclásios das rochas porfiríticas originais, e também, como plasmas secundários, em

finas películas brancas intercaladas com as camadas concêntricas externas das crostas ferruginosas.

O estudo da distribuição e das características mineralógicas destes óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio se reveste de importância, na medida em que são indicadores climáticos dos ambientes em que se formaram: das condições de circulação de soluções (Tardy, 1993), atividade da sílica, atividade da água (Didier *et al.*, 1985; Tardy & Nahon, 1985; Tardy & Novikoff, 1988; Tardy *et al.*, 1988); pH, potencial de oxi-redução, temperatura do ar (Kampf & Schwertmann, 1983; Schwertmann, 1985 e 1987; Ebinger & Schulze, 1990) propiciando o conhecimento dos processos da alteração lateritizante que ocorreram nas rochas básicas da Bacia do Paraná.

#### 4.4.2 GOETHITA, GIBBSITA, HEMATITA, INDICADORES DE PALEOCLIMAS.

A goethita é mais abundante forma de óxido de ferro pedogênico do hemisfério Sul e a sua variabilidade pode ser descrita em termos de cristalinidade e grau de substituição do Fe pelo Al, que são diretamente correlacionáveis, caracterizando o ambiente pedogeoquímico (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982).

Schulze (1984) demonstrou que a dimensão do parâmetro  $c$  das goethitas é a que apresenta a maior dependência linear com a substituição do Fe pelo Al. O aumento da substituição em Al conduz a uma diminuição dos três parâmetros de malha, uma diminuição da frequência das vibrações OH-stretching, um aumento na distância entre as duas vibrações OH-bending ( $\delta\text{OH}-\gamma\text{OH}$ ) e aumento na temperatura de desidroxilação (Schulze & Schwertmann, 1984). Ainda o tamanho dos cristais varia inversamente com a substituição do Fe pelo Al.

A substituição do Fe pelo Al nas goethitas das fácies lateríticas dos perfis estudados (tabela 73) foram determinadas a partir da determinação do parâmetro  $c$ , segundo procedimentos descritos por Schulze (1984).

Todas as amostras apresentaram substituição do Fe pelo alumínio, observando-se uma maior substituição (23,9%) em amostra onde a goethita coexiste com a gibbsita. Nas amostras de alteritos onde predominam halloysita e goethita, as goethitas apresentam substituições entre 13,2 e 19,3 % de Al por mol. Nas amostras em que a hematita está presente, as substituições variam entre 12,9 e 19,3.

As relações entre % de substituição do Fe pelo Al e a composição mineralógica das lateritas foram estudadas por Trolard & Tardy (1987). Estes autores determinaram os domínios de estabilidade da goethita aluminosa, hematita aluminosa, gibbsita e boehmita em função de dois parâmetros termodinâmicos: atividade da água e temperatura.

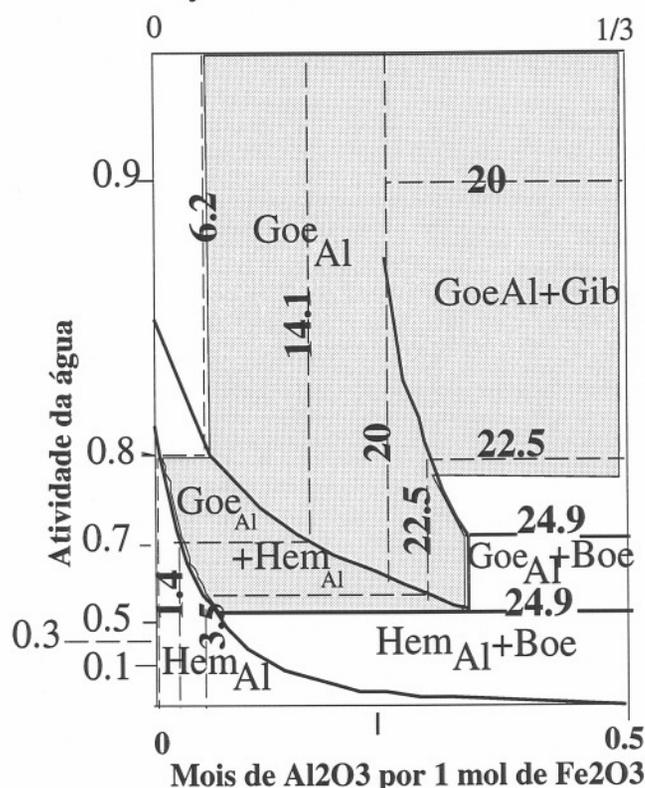
Tabela 73 Substituição do Fe pelo Al nas goethitas das fácies lateríticas dos perfis estudados.

mineralogia principal	Fácies	amostra	% Al por mol
goethita+gibbsita	Alt. esfer.	315	23,9
goethita+halloysita	Alt. esfer.	4 C	18,1
halloysita+goethita	Alt. arg.	32	18,1
halloysita+goethita	Alt. arg.	36	13,2
halloysita+goethita	Fissura	37	19,3
halloysita+esmectita+goethita	Alt. arg.	4A	8,5
halloysita+goethita+hematita	Alt. arg.	38	17,2
caolinita+hematita+goethita	F. tachtet.	318	12,9

A atividade da água  $[H_2O]$  varia, no domínio não saturado dos perfis entre 1 (próximo ao nível freático, ambiente saturado) e um valor inferior á unidade, igual, em superfície, à umidade relativa do ar, decorrente do clima.

$T=25^{\circ}C$

fração molar=  $Al_2O_3/Fe_2O_3+Al_2O_3$



**Figura 99.** Domínios de estabilidade da goethita aluminosa, hematita aluminosa, gibbssita e boehmita, em função da composição do material laterítico, da atividade da água e da temperatura. De Trolard & Tardy (1987) modificado. A área pontilhada corresponde ao campo das associações minerais encontradas nas lateritas da borda Sudeste da Bacia do Paraná: goethita aluminosa (alterito argiloso), goethita aluminosa e gibbssita (alterito esferoidal), goethita aluminosa e hematita (fácies tachteté).

#### 4.4.2 1 ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS NOS ALTERITOS E FÁCIES “TACHETÉE”.

A figura 99 mostra as condições de atividade da água  $[H_2O]$ , a  $25^{\circ}C$  que permitem a coexistência dos óxidos e hidróxidos encontrados na alteração laterítica das rochas estudadas.

Obviamente, o teor de alumínio das goethitas e hematitas é controlada pela atividade do alumínio na solução, que é determinado pela solubilidade dos minerais aluminosos (Tardy & Nahon, 1985).

Na ausência de sílica no sistema e para uma atividade da água  $[H_2O]=1$ , a gibbsita aparece (Didier *et al.*, 1985), pois a taxa limite de substituição da goethita aluminosa é 20%. Se  $[H_2O]$  diminui, a taxa de substituição limite aumenta. Este raciocínio explicaria a mineralogia da amostra 315, alterito esferoidal, perfil 1, onde coexistem goethita (23% de Al por mol) e gibbsita.

Hematita e goethita (13% de Al por mol) coexistem a 25°C, com baixas concentrações de Al no sistema e  $[H_2O] < 0.7$ . A solubilidade do alumínio ocorre em condições de pH muito ácido.

Quando goethita e hematita coexistem, a substituição encontrada foi segundo uma razão de 2:1 (Schwertmann & Kämpf, 1985), sugerindo que a substituição na hematita não traz nenhuma informação adicional ao pedoambiente se a substituição da goethita é conhecida.

Para uma taxa total de Al, a quantidade de Al substituído na goethita e na hematita aumenta com a diminuição da atividade da água. Quando Al-goethita e Al-hematita formam-se juntas em perfis de intemperismo laterítico, a composição de ambas é determinada pela atividade da água e pela razão Al/Fe no sistema (Tardy & Nahon, 1985). Coerentemente, com estes resultados, Torrent *et al.* (1982), Kampf & Schwertmann (1983) e Schwertmann (1988) constataram que a diminuição da atividade da água e a temperatura são fatores decisivos na formação de hematita em solos.

Assim, para as amostras da fácies tachelée (318) e do alterito argiloso (38) a taxa de substituição da goethita (associada à hematita), respectivamente 12% e 17%, indicam condições de  $[H_2O] < 0.7$ .

Evidentemente, as condições concentração de alumínio no sistema e de atividade da água não foram baixas o suficiente para a cristalização de hematita exclusivamente.

No caso da presença de sílica no sistema, a caolinita/halloysita se forma no lugar da gibbsita e a taxa de substituição limite na goethita tende a diminuir. Para uma taxa de 20% de Al na goethita, a caolinita que se encontra em equilíbrio, encerra 1% de ferricaolinita (Didier *et al.*, 1985). A presença de caolinita em perfis lateríticos induz, portanto, mudanças nas taxas de substituição das goethitas e hematitas associadas (Trolard & Tardy, 1989).

Os teores de Al das goethitas em equilíbrio com caolinitas, decrescem com o aumento da atividade da água ou com o aumento da atividade da sílica. Por outro lado, o domínio de estabilidade da caolinita encontra-se ampliado com a diminuição da  $[H_2O]$ .

Considerando as halloysitas 7Å como minerais caoliníticos, e o modelo proposto por Trolard & Tardy (1989), a predominância de halloysitas 7Å nos alteritos argilosos associadas a goethitas com 8-18% de Al sugerem ambientes de mais baixa atividade da água.

Também para o alterito esferoidal do perfil 2 (amostra 4C), a goethita com 18% de Al é o mineral dominante e provavelmente, a existência de sílica no sistema (halloysitas 7Å e caolinitas) tenham limitado a substituição do Fe pelo Al.

Os dados de substituição em Al obtidos das goethitas dos alteritos estudados, através de difração de raios x, mostram que o alumínio esteve sempre presente nas soluções lateríticas. O alumínio nas soluções de perfis laterítico aumenta de climas secos para a climas úmidos e da base para o topo dos perfis (Tardy & Nahon, 1985).

Nas fácies de alteração descritas, as associações minerais correspondem, exatamente, às composições esperadas resultantes de soluções com teores variados de alumínio e sílica submetidas a oscilações da atividade da água (decorrentes das condições climáticas contrastantes).

Os polos minerais goethita (hidratado) e hematita (desidratado) caracterizam respectivamente a fácies alterito esferoidal e fácies "tachtetée" resultantes das condições úmidas e secas alternadas ( $\Delta [H_2O]$ ) de paleoclimas contrastantes que originaram as lateritas fósseis identificadas nas rochas básicas da borda Sudeste da Bacia do Paraná.

A gibbsita encontra-se associada à goethita na fácies alterito esferoidal (foto23), na parede dos grandes poros, onde a atividade da água é igual à unidade (Fritz & Tardy, 1973).

A fácies "tachtetée", é pouco expressiva nestas coberturas lateríticas, por ter provavelmente sido a mais degradada pelas mudanças resultantes da própria dinâmica da paisagem, e das variações do clima que ocorreram no Terciário (Tardy *et al.*, 1988 e 1991). Uma explicação para este fato seria a situação, no topo do alterito argiloso (parte superior do perfil), ponto de início dos processos de degradação; "em cada horizonte formado, uma parte importante do material que desce verticalmente, provém de alterações antes mais elevadas e hoje desaparecidas" (Tardy, 1993).

#### 4.4.2.2 ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS NAS COBERTURAS MÓVEIS SUPERIORES

Os óxidos de ferro constituintes dos horizontes móveis superiores (Gonçalves, 1987), coberturas móveis (Tardy, 1993), ou solos ferralíticos (Volkoff *et al.*, 1989), que aparecem no topo das sequências de alteração, foram intensamente estudados quanto a sua composição nos últimos anos (Potter & Kämpf 1981; Kämpf & Dick, 1983; Kämpf & Schwertmann, 1983 ; Schwertmann & Kämpf, 1985).

Dentre os diversos óxidos de ferro identificados, goethita e hematita são os mais abundantes e os de maior relevância em termos de diferenciação mineralógica de solos (Kämpf & Schwertmann, 1983), emprestando a cor avermelhada ao solo (no caso de predomínio da hematita) ou a cor amarelada (predomínio da goethita).

Vários autores mostraram que a natureza dos minerais neoformados dependem da temperatura, oxigenação do ambiente, do pH das soluções do solo e concentração em sílica (Schwertmann & Taylor, 1977; Torrent *et al.*, 1982; Kämpf & Schwertmann, 1983).

A reação primária através da qual os óxidos de Fe trivalentes se introduzem no ciclo pedogênico é através da decomposição hidrolítica e oxidativa dos minerais primários que contém  $Fe^{2+}$ . Esta reação é irreversível e o  $Fe^{2+}$  é oxidado segundo o grau de intemperismo do ambiente, ditado por: temperatura, oxigenação, pH das soluções do solo, concentração em sílica, etc. (Schwertmann, 1989).

O  $Fe^{3+}$  pode reprecipitar como goethita ou ferrihidrita, um óxido de ferro trivalente, de composição  $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$  (Chukhrov *et al.* 1973), que é o precursor necessário, por transformação (incluindo desidratação) da hematita (Schwertmann, 1966; Chukhrov *et al.* 1973).

A razão goethita / hematita é função do clima regional (Kampf & Schwertmann, 1983; Volkoff *et al.* 1989). Áreas úmidas em climas temperados geralmente não apresentam solos hematíticos, enquanto, em regiões quentes, os solos vermelhos (hematíticos) são comuns (Schwertmann, 1989). A substituição do Fe pelo Al nestes óxidos, reflexo da atividade do Al nestes horizontes superiores de perfis lateríticos, conduz a uma diferenciação mais minuciosa dos pedoambientes (Volkoff *et al.* 1989).

As coberturas móveis são constituídas de goethita e hematita, sendo que, no perfil 1, se encontra mais hematita que goethita ( $H > G$ ) e ainda gibbsita; no perfil 2 encontra-se mais goethita que hematita ( $G > H$ ) e sem gibbsita. Estes dados coincidem com os de Volkoff *et al.* (1989) que encontraram solos com  $H > G$  e  $H < G$ , marrom avermelhados ou marrons, desenvolvidos sobre basaltos na região bioclimática do Sul do Brasil (onde se situam os perfis estudados), de clima sub-tropical temperado e vegetação constituída de floresta araucária.

Tabela 74 Substituição do Fe pelo Al nas goethitas das coberturas móveis dos perfis estudados.

Mineralogia	Perfil	amostra	% Al na goethita
caolinita+hematita+goethita + gibbsita	Perfil 1	320	19,4 % Al
caolinita+goethita+hematita	Perfil 2	4D solo	18%Al

A coexistência do par goethita/hematita pode ser interpretado, considerando as atuais condições pedogênicas, como formado segundo um “modelo competitivo” a partir da ferrihidrita, segundo condições de maior ou menor temperatura e a maior ou menor atividade da água, (Schwertmann, 1966; Chukhrov *et al.* 1973, Kampf & Schwertmann, 1983).

Estes solos são antigos, apresentando grânulos, nódulos e concreções, resultantes da degradação de antigas couraças lateríticas, em que o papel das térmitas deve ser considerado, conforme galerias e canais observados nos alteritos. Estes canais encontram-se preenchidos por solo microgranular (lateritas retrabalhadas pelas térmitas).

A hipótese de uma origem “autóctone-alóctone” destes horizontes de superfície, a partir de horizontes profundos do mesmo perfil retrabalhados pelas térmitas, foi proposta

por diversos autores (De Barros Machado, 1983; Eschenbrenner, 1986, 1987; Freyssinet, 1990, Tardy, 1993).

Tabela 75. Substituição do Fe pelo Al nas goethitas de coberturas móveis de outros perfis da região.

amostra	d 111	d110	c	% Al/ mol
A2-19	2,4259	4,1449	2,9919	18,7
8.3	2,4463	4,1743	3,0191	3,1
A4-d	2,4179	4,1439	2,9773	27,0
KM23F	2,4366	4,1721	3,0017	13,0
KM23B	2,4314	4,1869	2,9866	21,7
A3-20	2,4342	4,1725	2,9971	15,7
Afl2-hb	2,4444	4,1952	3,0077	9,6

Esta hipótese “autóctone-alóctone” explicaria a grande diversidade de substituições em alumínio nas goethitas destes oxissolos (tabela 75), já que alguns destes agregados de minerais teriam origem “alóctone” dentro do mesmo perfil, tendo sido transportados pelas térmitas, para posições próximas da superfície. Também a diversidade dos microssistemas de alteração influenciam nas características cristal químicas dos óxidos de ferro deste oxissolos.

Esta hipótese explicaria também a presença da gibbsita, formada nos grandes poros do alterito esferoidal e nas camadas externas do córtex deste alterito e transportada para os horizontes superiores dos perfis. A inexistência de gibbsita nas coberturas móveis do perfil 2, se explicaria, da mesma forma, porque ela inexistente nos alteritos subjacentes.

#### 4.4.3 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES - ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS LATERÍTICOS

Os óxidos e hidróxidos destes perfis considerados através de modelos teóricos termodinâmicos baseados no equilíbrio de soluções sólidas ideais nos sistemas  $Fe_2O_3-Al_2O_3-H_2O$  (Trolard & Tardy, 1987) e  $Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (Trolard & Tardy, 1989) caracterizaram variações da atividade da água, de atividade da sílica dissolvida, temperatura, e tamanho de partículas que retratam as paleocondições de formação destas coberturas lateríticas.

No alterito argiloso, a predominância de halloysitas (+ goethita a 18% de Al) sugere, inicialmente aumento na atividade da sílica e condições de diminuição da  $[H_2O]$ . No alterito esferoidal, a predominância de goethita aluminosa sugere aumento na  $[H_2O]$  e a associação com a gibbsita reflete diminuição da atividade da sílica. Estas oscilações da atividade da sílica e água, refletidas nas paragêneses dos minerais das fácies, caracterizam o clima contrastante em que se formaram estas lateritas, mas também características do próprio material, como a porosidade.

Os solos ferralíticos de textura microgranular à goethita e hematita, cuja origem pode ser atribuída a um “modelo competitivo” a partir da ferrihidrita segundo condições de

maior ou menor temperatura e a maior ou menor atividade da água, (Schwertmann, 1966; Chukhrov *et al.* 1973, Kampf & Schwertmann, 1983) apresentam, na base, um conjunto de glébulas de óxidos de ferro, alumínio e manganês que escasseiam em direção ao topo, e uma grande variação na substituição do Fe pelo Al nas goethitas destas glébulas e do plasma argilomorfo interglebular, respectivamente fatores morfológicos e químicos que indicam uma origem em parte alóctone para os óxidos deste horizonte laterítico.

As cavidades tubulo alveolares observadas no topo do horizonte “taceté” e as pequenas glébulas esparsas na base do aloterito sugerem atividades de escavação e remoção de fragmentos de lateritas das partes baixas do perfil (alteritos) para as partes altas (coberturas móveis). Estes horizontes de coberturas móveis teriam, uma origem autóctone na paisagem, mas alóctone no perfil (Tardy, 1993), evidenciada principalmente pelo estudo dos óxidos, associado às observações de campo. Estudos adicionais, minuciosos, se fazem necessários para detalhar aspectos da origem destes horizontes lateríticos.