

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**CELADONITA EM BASALTOS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO
PARANÁ, REGIÃO DO ALTO URUGUAI-RS**

CAROLINE DORNELLES KERN TOLOTTI

Orientadora – Márcia Elisa Boscato Gomes

Volume I

Porto Alegre – 2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**CELADONITA EM BASALTOS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO
PARANÁ, REGIÃO DO ALTO URUGUAI-RS**

CAROLINE DORNELLES KERN TOLOTTI

Orientadora – Márcia Elisa Boscato Gomes

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria José Maluf de Mesquita – Instituto de Geociências, UNICAMP

Prof. Dr. Marcus Vinícios Dorneles Remus - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. André Sampaio Mexias - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre – 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Jane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Tolotti, Caroline Dornelles Kern

Celadonite em basaltos da província magmática do Paraná, região do alto Uruguai-RS. / Caroline Dornelles Kern Tolotti - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2018.
[67 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2018.

Orientador: Márcia Elisa Boscato Gomes

1. Argilominerais. 2. Pós-magmático. 3. Mesóstase. 4. Líquido residual. 5. Vidro. I. Título.

CDU 550.4

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Miriam Alves

CRB 10/1947

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

Dedicatória

Dedico esta dissertação à minha orientadora que demonstra sempre uma grande paixão pela ciência e especialmente pelas admiráveis celadonitas e toda a temática do trabalho, além de ser a grande responsável por tornar essa pesquisa uma realidade.

Agradecimentos

À minha sogra e minhas irmãs por cuidarem do meu pequenino filho enquanto eu despendia horas fazendo este trabalho.

Aos meus pais por representarem o alicerce de tudo o que eu sou e realizo.

Aos laboratórios da CPGq-IGEO-UFRGS, responsáveis e técnicos, que contribuíram com este trabalho, com destaque para o laboratório de Microsonda Eletrônica, que é parceiro neste projeto de pesquisa. Também a todos os coautores deste trabalho.

À minha orientadora por preencher todos os requisitos da definição da palavra “orientar” e ir ainda mais além, sendo uma “mãe” da pesquisa para uma orientanda cheia de limitações.

Ao meu esposo, por todo o apoio e companheirismo.

Resumo

Os derrames da Formação Serra Geral fazem parte de uma grande província ígnea continental situada no sul do Brasil e em parte do Uruguai, Paraguai e Argentina, são portanto muito bem conhecidos e estudados, no entanto as pesquisas geralmente são voltadas para os minerais primários da rocha, excluindo os argilominerais que são considerados como produtos de alteração. Este trabalho é um estudo voltado para a caracterização e entendimento dos argilominerais presentes em basaltos da Formação Serra Geral na região situada entre os municípios de Frederico Westphalen, Iraí, Caiçara, Ametista do Sul e Planalto. Os derrames da região foram contabilizados e estudados através de um levantamento em perfis de estradas, onde um dos deles foi escolhido como estudo de caso por conter grandes quantidades de argilominerais, especialmente celadonita que é o principal foco de estudo deste trabalho. As técnicas utilizadas consistiram em análises petrográficas em microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de difratometria raios X (DRX), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria Mössbauer em argilominerais e celadonitas retiradas manualmente de vesículas. As análises químicas das rochas e dos minerais foram realizadas através das técnicas de fluorescência de Raios X e microsonda eletrônica, para análise de elementos maiores, e ICP-MS para elementos traços. Foi identificada uma correlação entre o litotipo *pahoehoe* de derrame e a presença da celadonita que ocorre em grandes proporções, preenchendo vesículas, fraturas e rodeando geodos. As análises químicas revelaram uma variação composicional da borda da vesícula para o centro e diferenças químicas entre as celadonitas encontradas dependendo do local de coleta, mesmo ocorrendo em um mesmo derrame. A caracterização microtextural das celadonitas e esmectitas revelaram padrões de precipitação em um sistema de equilíbrio com os minerais primários da rocha, sugerindo assim uma precipitação pós-magmática.

Palavras - chaves: celadonita; basaltos; argilominerais; pós-magmático.

Abstract

The flows of the Serra Geral Formation are part of a continental large igneous province located at southern of Brazil and part of Uruguay, Paraguay and Argentina, are well known and studied, however researches are generally directed to the primary rock minerals, excluding the clay minerals which are considered as products of alteration. This work is a study at the characterization and understanding of the clay minerals present in basalts of the Serra Geral Formation in the region located between the cities of Frederico Westphalen, Iraí, Caiçara, Ametista do Sul and Planalto. The flows of the region were counted and studied through road profiles lifting, where one of those was chosen as a study case because the large amounts of clay minerals, mainly celadonites, which is the focus of this study. The techniques used consisted of petrographic analyzes using optical and scanning electron microscopy (SEM), powder X - ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and Mössbauer spectrometry in clays manually removed from vesicles. The chemical analyzes of rocks and minerals were performed using X-Ray fluorescence and electron microprobe for verification of major elements and ICP-MS for trace elements. A correlation was identified between *pahoehoe* litotype and the celadonite presence, which occurs filling vesicles, fractures and surrounding geodes. The chemical analyzes shows a compositional variation at the border towards the center of the vesicle and chemical differences between the celadonites depending on the place of gathering, even occurring in the same effusion. The microtextural characterization of celadonites and smectites revealed precipitation patterns in a system of equilibrium with the rock primary minerals, thus suggesting post-magmatic precipitation.

Keywords: celadonites; basalts; clay minerals; post-magmatic.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Carta cronoestratigráfica da Bacia do Paraná modificado de Milani (1997).	3
Figura 2. Extensão da Província Magmática do Paraná modificado de Peate et al., 1992.....	5
Figura 3 – Representação do arranjo cristalino da celadonita. Retirado de webmineral.com/data/Celadonite. Acesso em Fev. 2018.	8
Figura 4. Imagem modificada de Google Earth com mapa geológico da área de estudo produzido pela CPRM. As cores representam diferentes derrames.	9
Figura 5. Representação esquemática dos derrames tipo I e tipo II (a e b respectivamente), modificado de Gomes (1996).....	11
Figura 6. Perfil estratigráfico da sequência obtido no mapeamento da região Iraí-Frederico Westphalen-Caiçara.	11
Figura 7. Diagramas de classificação de acordo com parâmetros de Peate et al. (1990), com os dados plotados das análises químicas de Gomes (1996) e em amostras selecionadas do perfil realizado: (a) Zr/Y x Sr; (b) Fe ₂ O ₃ x TiO ₂ ; (c) TiO ₂ x MgO (d) Ti/Y x Sr.	13
Figura 8 - Representação esquemática das estruturas internas do derrame Z.	14
Figura 9 – Aspecto de campo do afloramento do derrame Z onde se observa a rocha no nível macrovesicular, com grandes vesículas preenchidas por celadonita (verde)(foto: Márcia E.B. Gomes).	15

Lista de Tabelas

Tabela 1. Parâmetros químicos de classificação magmática de Peate (1990).	6
Tabela 2. Dados gerais da celadonita.	7

Sumário

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
1.3 Revisão Bibliográfica	2
1.3.1 Evolução da Bacia do Paraná	2
1.3.2 Província Magmática Paraná – Etendeka – Formação Serra Geral	3
1.3.3 Aspectos gerais da celadonita	6
1.4. Contexto Geológico Local	9
1.5.2. Estudo de Caso: Derrame Z.....	13
Capítulo 2 – ARTIGO SUBMETIDO	16
Capítulo 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

Os derrames da Formação Serra Geral são muito conhecidos e bem estudados, por representarem grandes províncias vulcânicas continentais, que trazem consigo riquezas tanto na paisagem como na economia. Por serem derrames basálticos proporcionam uma riqueza de matéria prima utilizada em diversas aplicações, a construção civil e a agricultura são alguns exemplos. Além disso, esses basaltos são portadores de minerais semipreciosos como opalas, ágatas, ametistas, carbonatos entre outros. Em especial, a região do Alto Uruguai (RS) é mundialmente famosa por conter grandes geodos de ametista. Uma das características desses jazimentos é a sua associação com celadonitas que ocorrem preenchendo vesículas, fraturas, espaços intersticiais da rocha e como finas camadas ao redor de geodos.

A região de estudo se encontra nas redondezas de Frederico Westphalen, Iraí e Ametista do Sul. A geologia da região é basicamente composta de derrames basálticos intercalados com finas camadas de arenitos da Formação Botucatu.

Os derrames foram caracterizados por Gomes (1996) e classificados de acordo com suas estruturas arquiteturas internas em dois tipos chamados de tipo I e tipo II. A ocorrência de argilominerais nesses derrames é diferenciada, a celadonita só ocorre no tipo I que é o mesmo tipo de derrame gerador de geodos. A esmectita está presente nos dois tipos de derrames. Um dos derrames encontrados no mapeamento da região é especialmente interessante pela quantidade de celadonitas presentes, esse derrame é do tipo I com estruturação do tipo *spongy pahoehoe*, sendo inundado de vesículas preenchidas por celadonitas, algumas maiores que 5 cm de diâmetro. A ocorrência de celadonitas é interessante visto que são minerais típicos de alteração de basaltos marinhos, onde a água do mar fornece K e Mg para a sua geração, mas se apresentam em grandes proporções nesses basaltos continentais. Os resultados deste estudo caracterizam tanto as celadonitas como as esmectitas que estão fortemente associadas e contribuem também para o melhor entendimento dos processos pós-magmáticos envolvendo esses basaltos, através das análises de detalhe da cristalização da mesóstase, nos espaços intersticiais, bem como das vesículas.

1.1. Objetivos

Os objetivos gerais deste estudo são o entendimento dos processos geradores dos argilominerais presentes, com a caracterização petrográfica e geoquímica da celadonita.

Os objetivos específicos são: o entendimento dos processos pós-magmáticos de um derrame escolhido por conter grandes quantidades de celadonitas; verificação das possíveis diferenças químicas entre as celadonitas coletadas em diferentes níveis do derrame; caracterização dos padrões texturais de preenchimento das estruturas que contém a celadonita e as esmectitas, notadamente as vesículas e as cavidades diktitaxíticas.

1.3 Revisão Bibliográfica

1.3.1 Evolução da Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná registra diversos eventos geológicos, desde os primeiros registros de deposição ocorridos no final do Ordoviciano até registros do final do Cretáceo, contendo assim boa parte da história geológica da região sul do Brasil. É marcada em grande parte por transgressões e regressões marinhas e no topo da estratigrafia ocorrem deposições continentais e o magmatismo Serra Geral do final do Jurássico e início do Cretáceo. A Bacia 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). As supersequências são: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru (Fig. 1).

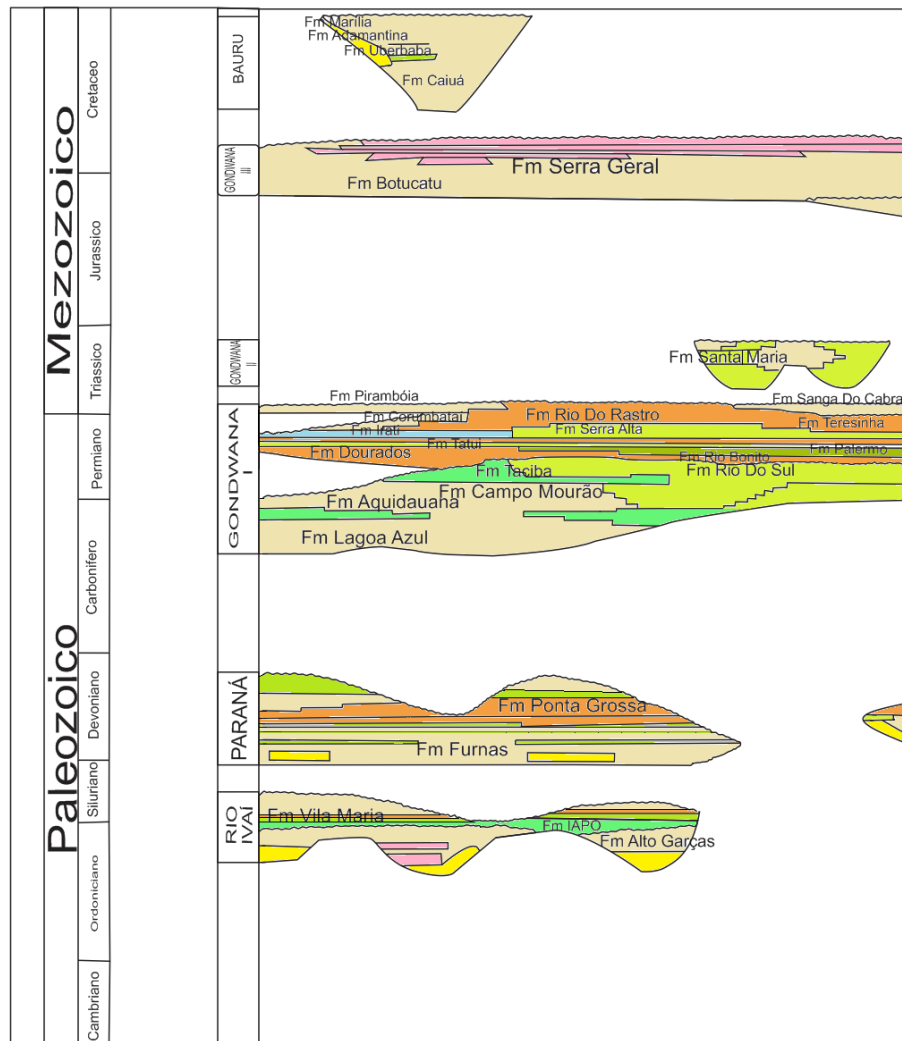


Figura 1 - Carta cronoestratigráfica da Bacia do Paraná modificado de Milani (1997).

Os maiores volumes 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).

1.3.2 Província Magmática Paraná – Etendeka – 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 Hawkesworth et al. (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 Hawkesworth et al. (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 (Fig. 2). De acordo com Piccirillo et al., (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, segundo Hartmann (2014). As lavas do tipo *pahoehoe* são dominantes (Waichel et al., 2006), mas também ocorrem lavas *aa* (Hartmann et al., 2010).

Hawkesworth et al. (1992) relatam 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 et al., 1984 e Rocha-Campos et al., 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,

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. Parâmetros químicos de classificação magmática (Peate et al., 1990).

Grupos	TiO ₂ (%)	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 Hawkesworth et al. (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.

1.3.3 Aspectos gerais da celadonita

De acordo com Hendricks & Ross (1941) o nome celadonita foi proposto por Glocker em 1847, associado à palavra *celadon* que era usada para designar cerâmicas verdes produzidas por chineses. Foi caracterizado por Odin et al., (1988) como sendo um mineral verde enriquecido em ferro, mineralogicamente muito similar a glauconita, encontrado em formações vulcânicas, com estrutura cristalográfica semelhante à das micas. A celadonita é considerada um produto de alteração, associada com minerais secundários como zeolitas, argilominerais, carbonatos, quartzo, clorita, podendo ocorrer juntos em vesículas ou em alterações de fenocristais.

As características principais da celadonita podem ser resumidas na figura 3 e em:

- Tem caráter principalmente dioctaédrico, 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, é constatado que a celadonita é notavelmente homogênea. A literatura cita poucos casos de interestratificações, muito restritas.
- 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 média de elementos maiores	$\text{SiO}_2 = 54\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 35\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 17\%$; $\text{FeO} = 4\%$; $\text{MgO} = 6\%$; $\text{K}_2\text{O} = 9\%$; $\text{H}_2\text{O} = 6,5\%$.
Densidade	2,83-3,05 g.cm ⁻³

De acordo com Odin et al., (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 Fe^{3+} .

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.

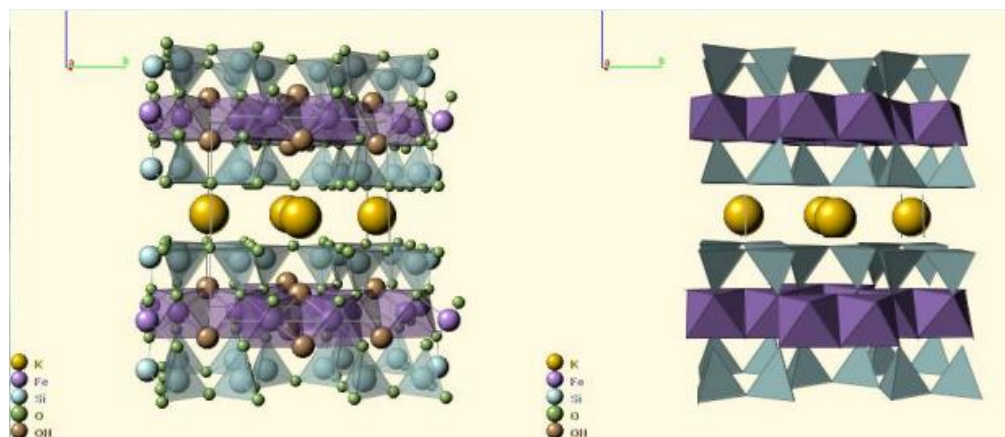


Figura 3 – Representação do arranjo cristalino da celadonita. Retirado de webmineral.com/data/Celadonite. Acesso em Fev. 2018.

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, $M^+_x (Mg)_{3,0} [(Al_x Si_{4-x}) O_{10}] (OH)_2$, é um argilomineral trioctaédrico enriquecido em Mg do grupo das esmectitas. A Fe-saponita, $M^+_x (Fe^{2+}_{2,0} Mg_{1,0}) [(Al_x Si_{4-x}) O_{10}] (OH)_2$, é um membro enriquecido em Fe deste grupo.

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 (Post et al., 1984; Schiffman & Staudigel 1995; Dill et al., 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:

$(\text{Ca}_{0,31}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,01})(\text{Fe}^{2+}_{1,56}\text{Fe}^{3+}_{0,52}\text{Mg}_{0,87})_{2,95}[(\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{Al}_{1,03}\text{Si}_{2,91}\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$
(Chukanov et al., 2003).

Nas análises físico-químicas comparativas de celadonita com Fe-saponita, realizadas por Odin et al., (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 do ferro, com transição de íons de Fe^{3+} do sítio M1 para o M2, e redução parcial desses íons de Fe.

1.4. 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 (Hawkesworth et al., 1992). O relevo da região é formado por serras contínuas originadas pela erosão dos derrames basálticos (Fig. 4).

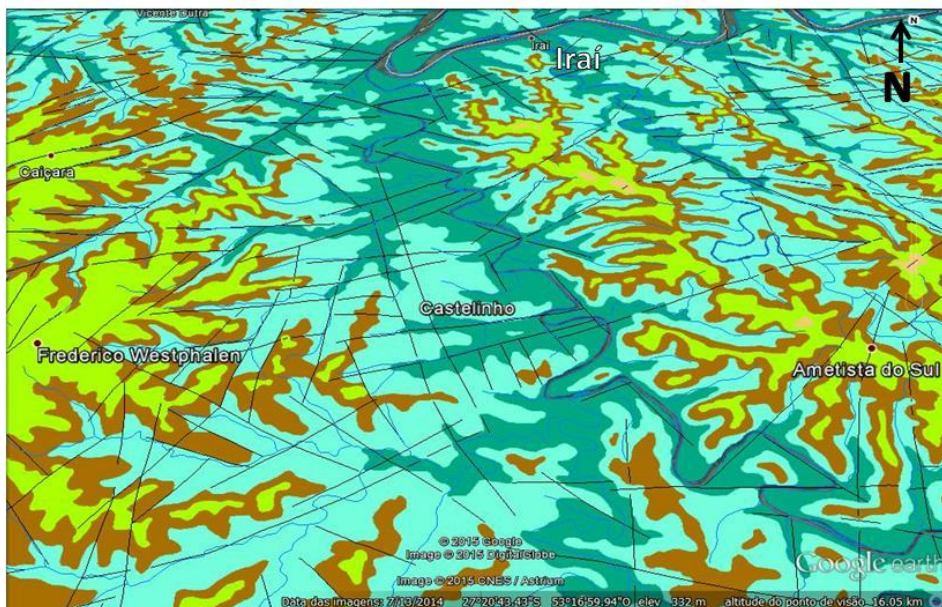


Figura 4. Imagem modificada de Google Earth com mapa geológico da área de estudo produzido pela CPRM. As cores representam diferentes derrames.

No trabalho 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. 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 (Fig. 5).

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 calcedônia, 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.

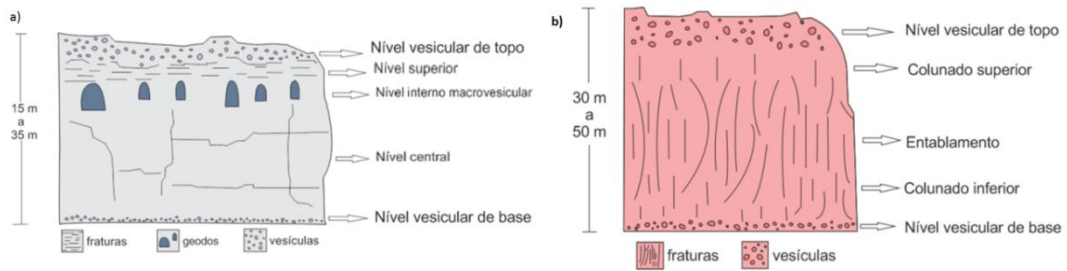


Figura 5. Representação esquemática dos derrames tipo I e tipo II (a e b respectivamente), modificado de Gomes (1996).

Neste trabalho um novo perfil foi realizado na estrada na BR 158 da cidade de Iraí para Frederico Westphalen onde 14 derrames foram contabilizados (Fig. 6). O primeiro ponto do perfil está localizado a 1,5 km seguindo da estrada do município de Iraí em direção à 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 localizado no município de Frederico Westphalen, em uma pedreira de basalto desativada.

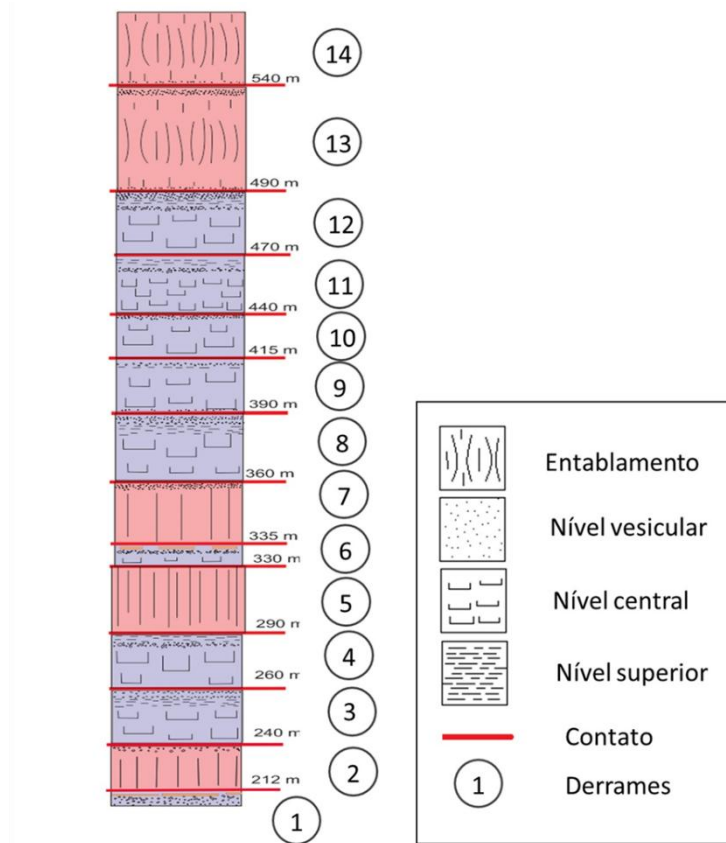


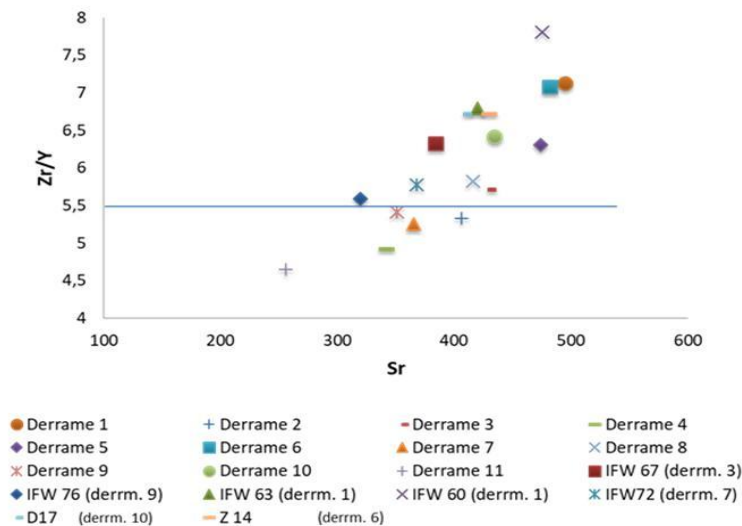
Figura 6. Perfil estratigráfico da sequência obtido no mapeamento da região Iraí-Frederico Westphalen-Caiçara.

1.5.1 Caracterização Química das Rochas da Sequência Estratigráfica

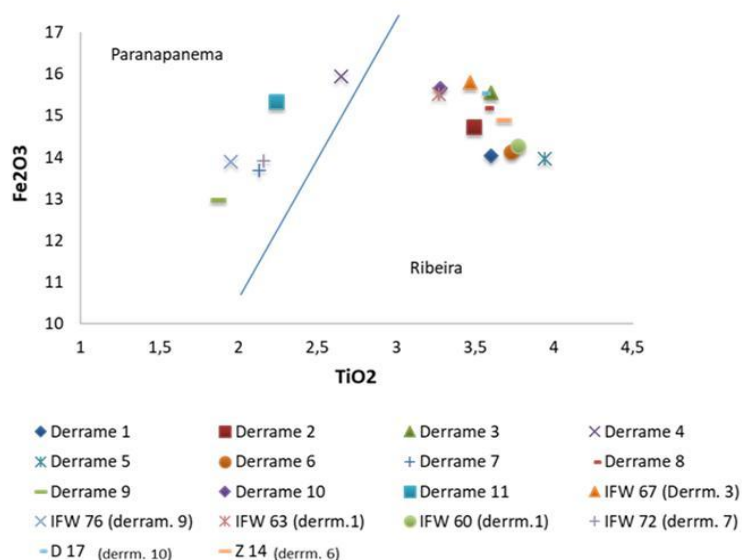
As amostras selecionadas para a análise química foram dos níveis maciços dos derrames. Os dados químicos obtidos foram comparados com os dados da bibliografia do trabalho de Gomes (1996) para os mesmos derrames, e colocados em gráficos que relacionam os parâmetros utilizados por Peate et al., (1990) 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 et al., (1990): Paranapanema e Pitanga. Os tipos estruturais I e II não são diferenciados pelos parâmetros químicos de Peate et al., (1990), podendo ocorrer Paranapanema e Pitanga em ambos.

a



b



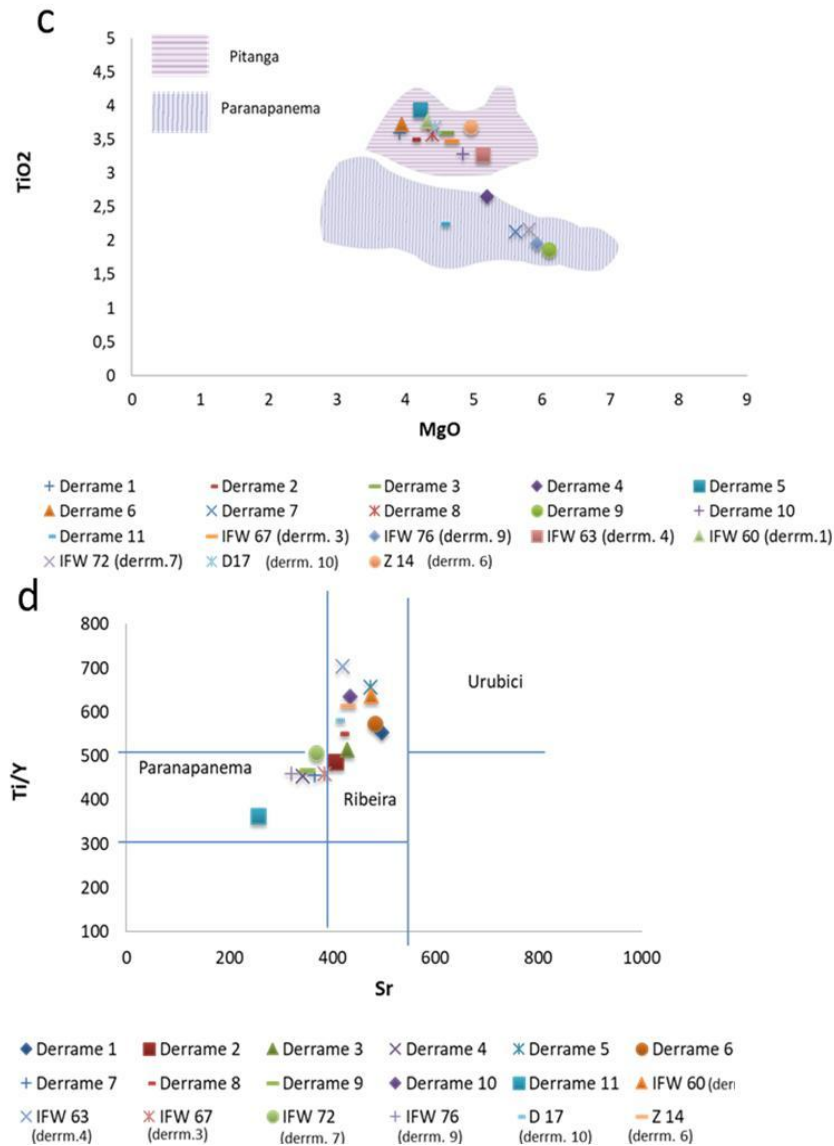


Figura 7. Diagramas de classificação de acordo com parâmetros de Peate et al. (1990), com os dados plotados das análises químicas de Gomes (1996) e em amostras selecionadas do perfil realizado: (a) Zr/Y x Sr; (b) Fe_2O_3 x TiO_2 ; (c) TiO_2 x MgO (d) Ti/Y x Sr.

1.5.2. Estudo de Caso: Derrame Z

O derrame Z, 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 do perfil. Apresenta 5 m de espessura, relativamente pouco espesso na comparação com outros derrames na região, porém não está exposto o nível vesicular da base. O mesmo derrame, encontrado no perfil da estrada apresenta-se intensamente alterado, com 4 m de espessura. Em ambas as exposições, o derrame é composto pelos níveis macrovesicular interno, nível superior fraturado e nível vesicular do topo (Fig. 8).

Diferentemente do afloramento no perfil de estrada este derrame no garimpo Zanon encontra-se bem preservado.

O nível vesicular do topo se caracteriza por apresentar vesículas preservadas preenchidas por zeolitas e carbonatos, com diâmetros centimétricos a milimétricos. No nível superior a rocha é cinza escura afírica, com fraturas horizontais, é mais densa do que a rocha do nível interno macrovesicular abaixo.

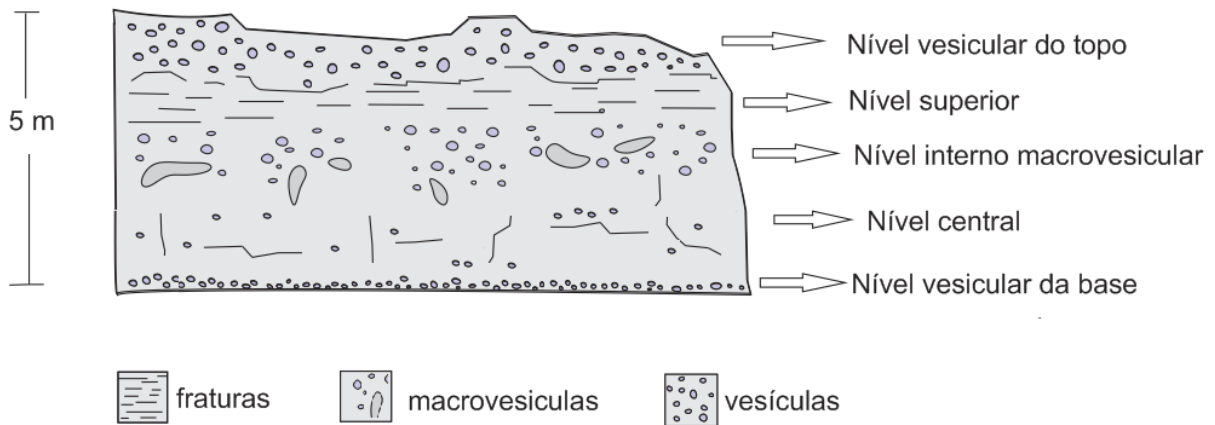


Figura 8 - Representação esquemática das estruturas internas do derrame Z.

A rocha no nível interno 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 e coalescidas, preenchidas por celadonita verde azulada (0,5-3 cm). O derrame caracteriza-se por ter estruturação tipo S (*"spongy flow"*) segundo a definição de Self et al., (1997). A coalescência das vesículas pode chegar a formar cavidades de até 30 cm preenchidas na borda por esmectita e por celadonita no centro (Fig. 9).



Figura 9 – Aspecto de campo do afloramento do derrame Z onde se observa a rocha no nível macrovesicular, com grandes vesículas preenchidas por celadonita (verde)(foto: Márcia E.B. Gomes).

O estudo de detalhe da celadonita deste derrame é apresentado no artigo “Celadonita em Basaltos Continentais da Formação Serra Geral – Província Magmática Paraná-Etendeka”, no Capítulo 2 desta Monografia.

Capítulo 2 – ARTIGO SUBMETIDO

Celadonita em Basaltos Continentais da Formação Serra Geral – Província



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Pesquisas em Geociências

Porto Alegre, 08 de fevereiro de 2018.

À Caroline Dornelles Kern e colaboradores

Comunico o recebimento do manuscrito listado, submetido para publicação em *Pesquisas em Geociências*, órgão de divulgação científica editado pelo Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Os autores serão comunicados tão logo tenhamos os pareceres dos revisores *ad doc*.

Agradeço a seleção de *Pesquisas em Geociências* para divulgação de sua produção científica.

Manuscrito 758: Celadonita em basaltos continentais da Formação Serra Geral – Província Magmática Paraná-Etendeka.
Autores: Caroline Dornelles Kern Tolotti, Márcia Elisa Boscato Gomes, Silva Bressan Riffel, Norberto Dani, Carla Cristine Porcher & Maurício Dias da Silva.

Atenciosamente,

Prof. Dr. Paulo Alves de Souza - Editor Chefe

Pesquisas em Geociências

Instituto de Geociências – Departamento de Paleontologia e Estratigrafia
Av. Bento Gonçalves, nº 9500 - Bloco 1 - Prédio 43127
CEP 91.540-000, Porto Alegre, RS, Brasil.
Email: paulo.alves.souza@ufrgs.br

Magmática Paraná-Etendeka

Celadonite in continental flood basalts of the Serra Geral Formation, Paraná-Etendeka Large Igneous Province

Caroline Dornelles Kern TOLOTTI¹, Márcia Elisa Boscato GOMES¹, Silvana Bressan RIFFEL², Norberto DANI¹, Carla Cristine PORCHER¹ & Maurício Dias da SILVA³

- (¹) Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. E-mail: caroline.kern@ufrgs.br.
 (²) Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. E-mail: Silvana.riffel@ufrgs.br.
 (³) Laboratório de Microsonda Eletrônica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brasil. E-mail: microsonda@ufrgs.br.

Resumo. A celadonita é descrita em basaltos da Fm Serra Geral da Provincia Magmática Paraná-Etendeka especialmente associada às jazidas de ametista do sul do Brasil. Este mineral se desenvolve em microssítios específicos nestas rochas, preenchendo a parte central de vesículas e na mesóstase intersticial, sempre com saponita formando a camada externa destes espaços, em associação com apatita \pm feldspato alcalino \pm piroxênio. A ausência de alteração dos minerais primários e as texturas organizadas de crescimento paliçádico da saponita e da celadonita sobre o feldspato alcalino e a apatita na mesóstase sugerem a precipitação direta destes minerais a partir de um fluido residual salino que vai ficando supersaturado com o abaixamento da T, descartando a origem por alteração do vidro. Este resíduo rico em Fe, SiO₂, Al₂O₃, K₂O e P₂O₅ que se instala nos espaços vazios é produto da cristalização fracionada do magma e a sua composição é controlada pela velocidade de resfriamento cujas variações determinam as diferentes sequências de preenchimento da mesóstase e das vesículas observadas nos diferentes níveis do derrame estudado.

Palavras-chave. Argilominerais, Pós-magmático, Mesóstase, Líquido residual, Vidro, Vesícula

Abstract. Celadonite is described in basalts of the Serra Geral formation of the Paraná-Etendeka Magmatic Province especially associated to the amethyst deposits of the south of Brazil. This mineral develops in specific microsites in these rocks, filling the central part of vesicles and interstitial mesostasis, always with saponite forming the outer rim of these spaces, in association with apatite \pm alkali feldspar \pm pyroxene. The absence of alteration of the primary minerals and the organized pallasitic growth textures of saponite and celadonite on alkaline feldspar and apatite in the mesostasis suggest the direct precipitation of these minerals from a saline residual fluid that is becoming supersaturated

with the lowering of the T, discarding the origin by glass alteration. This residue rich in Fe, SiO₂, Al₂O₃, K₂O e P₂O₅ that is installed in the void spaces is the product of fractional crystallization of the magma and its composition is controlled by the cooling rate, whose variations determine the different filling sequences of the mesostasis and vesicles observed at different levels of the studied lava flow.

Keywords. Clay minerals, Post-magmatic, Mesostasis, Residual liquid, Glass, Vesicle

1 Introdução

A celadonita é um mineral comumente encontrado preenchendo fraturas e vesículas em rochas vulcânicas de composição intermediária e em basaltos oceânicos, sendo considerada um produto de alteração promovida pela água do mar que serve de fonte para o K e o Mg neste sistema (Andrews, 1980; Odin et al., 1988). A ocorrência de celadonita em rochas basálticas relacionadas a ambientes exclusivamente continentais é também descrita na literatura, desde o trabalho clássico de Wise and Eugster (1964), porém trabalhos dedicados ao entendimento da sua origem e das condições de formação são ainda escassos.

Neste contexto, a celadonita tem sido relacionada a processos de alteração, ocorrendo em associação com calcedônia, opala, zeolitas e argilominerais (Benson & Teague, 1982; Odin et al., 1988; Cummings et al., 1989) em que o K é considerado oriundo da dissolução do vidro intersticial por hidrotermalismo, ou em sistema fechado, como proposto por Baker et al. (2012) em basaltos do Grupo Columbia River ou ainda por metamorfismo na fácies zeolita como proposto por Neuhoff et al. (1999) em basaltos da Islândia. Alternativamente, Meunier et al. (2008) estudando basaltos do Atol de Mururoa apresentam evidências petrográficas e geoquímicas da precipitação direta de argilominerais, entre eles a celadonita, a partir da fase residual do magma e não como produtos de alteração destas rochas.

Nas rochas basálticas do Cretáceo da Província Magmática Paraná-Etendeka, apesar da sua ampla presença, as referências da ocorrência de celadonita são raras e principalmente relacionadas às mineralizações de ametista que formam extensos jazimentos no sul do Brasil e no Uruguai. Scopel (1997), Gilg et al. (2003) e Morteani et al. (2010) descrevem finas camadas de celadonita que revestem as vesículas e os geodos que contém ametista, relacionando-os a processo de alteração hidrotermal pela ação de águas subterrâneas circundantes em um sistema aberto. Entretanto, nesses trabalhos a fonte do K e a origem da celadonita não são apresentadas.

O presente trabalho é um estudo de detalhe da celadonita que ocorre em basaltos da Província Magmática Paraná-Etendeka na região do Alto Uruguai (RS). Um derrame com

ampla ocorrência de celadonita foi selecionado para este estudo, que teve como foco principal a caracterização petrográfica e geoquímica da celadonita com o objetivo de fornecer mais dados sobre este mineral em um ambiente continental, bem como de investigar a ocorrência e o papel da alteração de vidro pré-existente na sua formação.

2 Área, materiais e métodos

A área de estudo se situa na região do Alto Uruguai, no centro-norte do Rio Grande do Sul, Brasil. Esta ocorrência de celadonita foi previamente descrita por Gomes (1996), que apresenta também a estratigrafia, a petrologia e a geoquímica da pilha basáltica na região.

O derrame estudado é o sexto derrame da pilha de 12 derrames aflorantes em continuidade na região (Fig.1) e foi denominado de derrame Z.

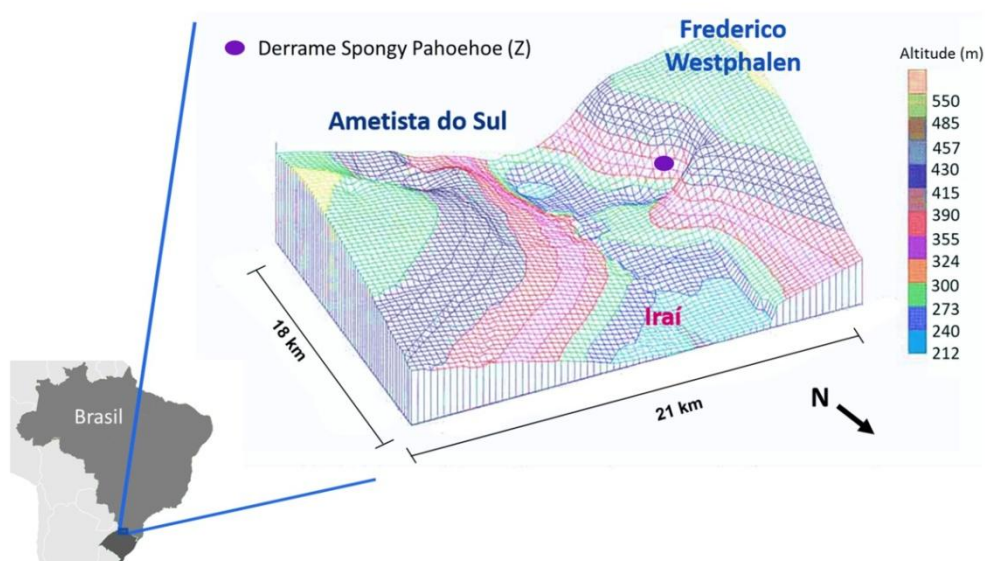


Figura 1. Distribuição dos 12 derrames basálticos na região do Alto Uruguai-RS e localização da área de estudo (ponto roxo) (modificado de Gomes, 1996).

Figure 1. Distribution of 12 basaltic lava flows in the Alto Uruguai region-RS and location of the study area (purple dot) (modified by Gomes, 1996)

As amostras para o estudo da celadonita foram coletadas em duas porções do nível vesicular interno: a amostra Z6 se localiza no nível central, próximo à base, onde predominam as vesículas menores e aparentemente formadas *in situ*, e a amostra Z1 é da porção superior do nível macrovesicular, onde ocorrem vesículas maiores e maior coalescência. Para a

caracterização geoquímica das rochas foram coletadas amostras dos níveis centrais do derrame em toda a sua ocorrência na área de estudo. Análises de elementos maiores e traços de rocha total foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raio X (FRX) e espectrometria de massa de plasma acoplada indutivamente (ICP-MS). Estes dados foram usados para a caracterização do derrame na estratigrafia química da Fm Serra Geral. A análise petrográfica foi realizada em microscópio polarizador. As estimativas modais foram obtidas a partir da contagem de 1500 pontos. Imagens eletrônicas no modo de elétrons retroespalhados obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL 6610-LV do Laboratório de Geologia Isotópica do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica - CPGq - do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) foram auxiliares na petrografia para a determinação da cristalinidade, a identificação de piroxênio e de k-feldspato e a distribuição das fases da mesóstase.

A celadonita foi extraída das vesículas com o uso de sonda exploratória e broca motorizada e as frações puras foram obtidas por separação manual em lupa binocular e a partir de suspensões centrifugadas em água destilada para a separação da fração $<2\mu$.

A Difração de raios X foi realizada em amostras desorientadas e em preparações orientadas da amostra natural e saturada em etileno glicol em um difratômetro Siemens Bruker-AXS D5000 ($\text{CuK}\alpha$, 40kV, 25mA) do Laboratório de Difração de raios X do CPGq – IGEO - UFRGS nas condições analíticas de $2-35^\circ 2\theta$ para as preparações orientadas e de $59-64^\circ 2\theta$ para as preparações desorientadas.

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu, modelo IRprestige-21 com transformada de Fourier (FTIR) do Instituto de Química da UFRGS. Para a preparação das pastilhas prensadas, 1,5 mg de amostras foram misturadas a 100 mg de brometo de potássio, prensadas em prensa hidráulica por 4 minutos em 15 kgf, 3 minutos em 20 kgf e mais 3 minutos em 30 kgf, totalizando 10 minutos.

Imagens eletrônicas em MEV no modo de elétrons secundários auxiliaram na determinação do hábito e das morfologias dos cristais e dos agregados de celadonita.

Microanálises químicas foram realizadas em lâminas delgadas em uma microsonda eletrônica CAMECA SXFive equipada com 5 espectrômetros de WDS no Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq – IGEO - UFRGS. Para as análises de plagioclásio e de piroxênio foi utilizada a tensão de 15 KeV, corrente de 15nA, com tamanho do feixe de 5 μm e tempo de contagem de 20 segundos. Para os óxidos foi aplicada a tensão de 15 KeV, corrente de 10nA, tamanho do feixe de 1 μm e tempo de contagem de 20 segundos. Para as análises dos argilominerais foi aplicada tensão de 15 KeV, corrente de 4 nA, diâmetro do feixe de 4 μm e tempo de contagem de 10 s. Para a quantificação foram usados os padrões:

albita para o Na, jadeita para o Si, diopsídio para o Mg e o Ca, sanidina para o Al e o K, rutilo para o Ti, rondonita para o Mn, hematita para o Fe e o programa ZAF de correções. Devido ao tamanho reduzido das partículas e à comum agregação e intercalação entre celadonita e esmectita, as composições químicas serão apresentadas na forma de representação quimiográfica (Meunier et al., 1991) que possibilita a representação dos domínios das soluções sólidas das espécies di e trioctaédricas, evitando assim, possíveis erros no cálculo da fórmula estrutural e no uso dos dados absolutos. Os dados absolutos e as fórmulas estruturais foram obtidos somente a partir das análises de grandes cristais localizados no centro das vesículas grandes.

Para a técnica de espectroscopia Mössbauer foram analisadas celadonitas retiradas das vesículas grandes. O espectro foi obtido em temperatura ambiente usando a constante de aceleração Mössbauer com a fonte de matriz Rh ^{57}Co e um padrão de $\alpha\text{-Fe}$ para calibração. Foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da UFRGS.

3 Resultados

3.1 Aspectos geológicos da ocorrência da celadonita

Apesar de ser amplamente encontrada nos basaltos da Fm Serra Geral, a celadonita tem sua ocorrência restrita à litofácies do tipo *pahoehoe* que apresenta a seguinte estruturação interna (Gomes, 1996): nível vesicular da base (40 a 50 cm), nível central maciço (10 a 25 m nos derrames mais espessos e 1 m nos derrames de pouca espessura), nível vesicular interno (1 a 3 m) (nível com ametista nos derrames mineralizados), nível superior maciço de granulação muito fina a afírico (2 a 4 m) e nível vesicular do topo (1 a 2 m). Os derrames que não exibem o nível superior maciço não apresentam celadonita, que na região de estudo foi identificada em 7 dos 12 derrames (Gomes, 1996). A celadonita ocorre preenchendo vesículas e na mesóstase intersticial.

O derrame estudado é constituído por basalto toleítico com alto-Ti ($\text{TiO}_2 > 2,9$), classificado como tipo Pitanga (Peate et al., 1990). Nesta região, sua estruturação interna corresponde à litofácies *pahoehoe* do tipo *spongy*, por apresentar vesículas em todos os níveis da base ao topo do derrame (Fig. 2). Sua espessura total é de aproximadamente 5m, com estruturação interna definida por: nível vesicular de topo pouco espesso, se comparado aos derrames da pilha, com não mais que 1m, nível superior pouco vesiculado, nível interno

macrovesicular chegando a 1m, e nível central de até 3m. Por vezes é observado o nível vesicular da base do derrame.

As vesículas ocorrem em maior quantidade e tamanhos no nível macrovesicular interno. Este derrame não possui mineralização de ametista, sendo observados raros geodos centimétricos preenchidos por celadonita, ágata, quartzo e ametista \pm carbonatos. A homogeneidade da composição química e a continuidade das feições internas mostram que se trata de um derrame único.

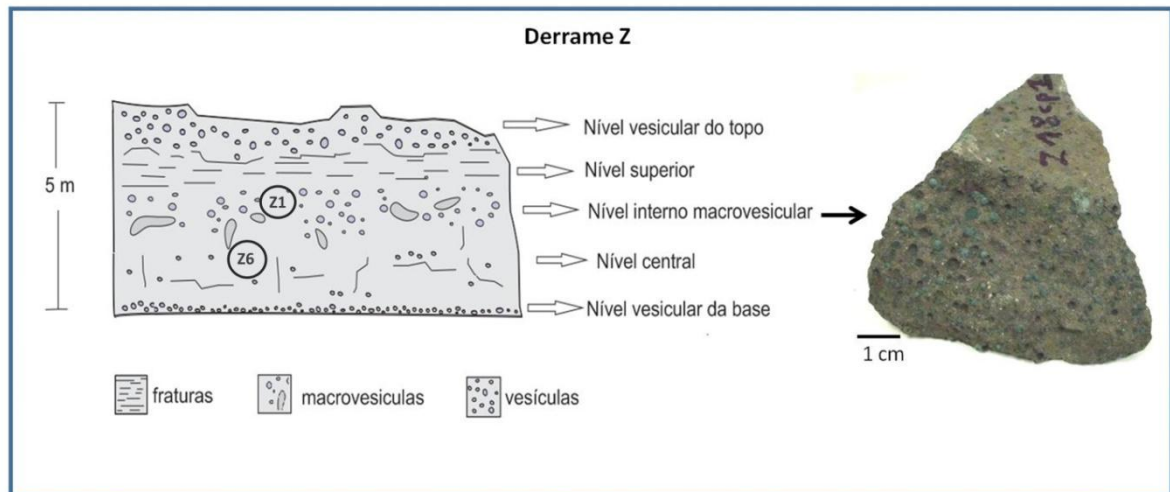


Figura 2. Perfil esquemático do derrame estudado mostrando o padrão de distribuição das vesículas e a posição das Z1 e Z2. Aspecto macroscópico da rocha.

Figure 2. Schematic profile of the studied lava flow showing the vesicles distribution pattern of and the position of Z1 and Z2. Macroscopic aspect of the rock.

A rocha no nível macrovesicular e no nível central é essencialmente constituída por plagioclásio (30 % a 40 %, <0,04 mm na matriz e 0,5 mm a 1 mm, fenocristais) com An 50-60, augita (20 % a 35 %, 0,5 mm) óxidos de Fe-Ti (10 % a 15 %), fenocristais de olivina (< 1%) completamente pseudomorfisados para argilominerais e óxidos de Fe, e mesóstase intersticial (10% a 20%). Os minerais primários não apresentam sinais de alteração o que é evidenciado pela ausência de figuras de corrosão ou dissolução e pelos contatos retos e confirmado pela ausência de albita nas análises de DRX de pó desorientado. Os cristais de plagioclásio contornam as bordas das vesículas. A mesóstase intersticial tem baixa cristalinidade, caracterizada por material de cor marrom a verde. A rocha contém entre 10 e 20% de vesículas, preenchidas por argilominerais marrom – verdes. Não há ocorrência de zeolitas e de carbonatos nas vesículas deste nível. As vesículas são, em muitos casos, contornadas por uma auréola marcada pelo aumento na quantidade de mesóstase (Fig. 3A e B)

em relação às fases cristalinas que possuem, nestes locais, formas esqueléticas. Os argilominerais (10 – 15%) são esmectitas e celadonita presentes na mesóstase e nas vesículas.

Diferenças na distribuição e no tamanho das vesículas são observadas ao longo do perfil vertical deste nível do derrame, sendo que no topo (macrovesicular) as vesículas maiores ocorrem em maior quantidade, com formas mais irregulares evidenciando processos de coalescência e de interconexão. Este nível é representado pela amostra Z1. No nível central predominam vesículas menores e com distribuição mais homogênea e formas mais arredondadas. Este nível é representado pela amostra Z6. A mineralogia primária das duas zonas é semelhante, entretanto, os tamanhos dos grãos no nível Z6 são levemente maiores e há menor quantidade de mesóstase, em torno de 10%, o que indica que essa porção interna cristalizou um pouco mais lentamente em relação à porção Z1.

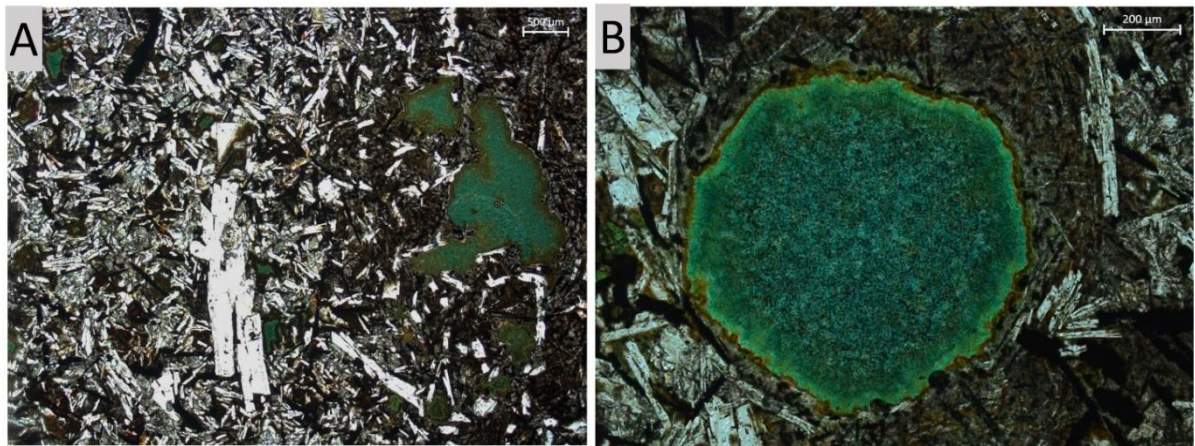


Figura 3. Fotomicrografias da rocha no topo do nível macrovesicular. A) Vesículas com feições de coalescência envolvidas em zona com maior quantidade de mesóstase; B) Detalhe da auréola com maior quantidade de mesóstase que contorna a vesícula contendo cristais de plagioclásio e óxidos esqueléticos. Microcristais de plagioclásio contornam a vesícula.

Figure 3. Photomicrographs of the rock from the top of the macrovesicular level. A) Vesicles with coalescence features involved in a zone with greater amount of mesostasis; B) Detail of the mesostasis halo that surrounds the vesicle containing skeletal plagioclase and oxides. Microcrystals of plagioclase circumvent the vesicle.

No nível superior a rocha apresenta granulação mais fina a afírica e maior quantidade de mesóstase intersticial (20 30%) de cor marrom escura (Fig. 4 A e B). A mineralogia primária é essencialmente igual à do nível interno, porém os cristais de plagioclásio têm formas ripiformes e os óxidos de Fe-Ti são esqueléticos. As finas ripas de plagioclásio

orientam-se paralelamente ao redor das vesículas. Argilominerais de cor marrom avermelhado substituem completamente os cristais de olivina. As vesículas presentes são pequenas e arredondadas, sem sinais de coalescência e constituem em torno de 5% da rocha, preenchidas por principalmente por argilominerais marrom e subordinadamente observa-se a gradação de argilominerais marrom na borda para minerais verdes em direção ao centro das vesículas. Estas vesículas representam o conteúdo de gases aprisionados in situ. Não há ocorrência de celadonita, zeolitas e de carbonatos nas vesículas deste nível.

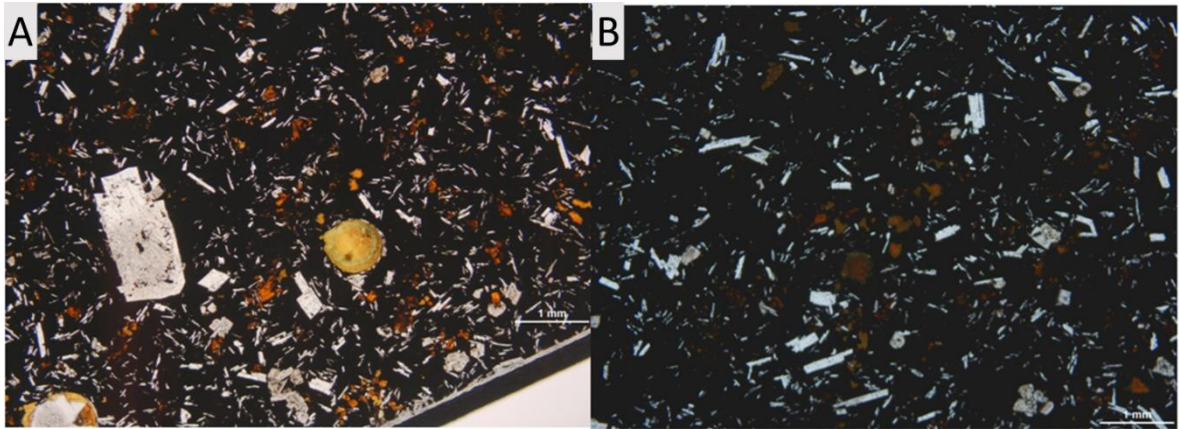


Figura 4. Fotomicrografias da rocha do nível superior. A) Fenocristais de plagioclásio, matriz fina de plagioclásio e piroxênio e grande quantidade de mesóstase de cor preta. Vesícula arredondada preenchida por argilominerais que também aparecem nos interstícios dos grãos primários; B) Argilominerais de cor marrom substituem cristais de olivina.

Figure 4. Photomicrographs of upper level rock. A) Plagioclase phenocrysts, fine matrix with plagioclase and pyroxene and large amount of black mesostasis. Rounded vesicle filled with clay minerals that also appear in the interstices of the primary grains; B) Brown clay minerals replace olivine crystals.

O nível vesicular de topo é caracterizado pela presença de vesículas de tamanhos, formas e preenchimentos variados. A mineralogia primária é a mesma das outras porções do derrame, entretanto morfologias esqueletais são comuns em todas as fases. Neste nível, o plagioclásio mostra feições de reação, como bordas corroídas com a formação de albita. O piroxênio também apresenta feições de alteração, especialmente oxidação, formando hematita e argilominerais. A distribuição da mesóstase intersticial é muito condicionada pela presença das vesículas nesse nível, sendo mais expressiva ao redor das vesículas e constituída por material de baixa cristalinidade, compondo até 25% da rocha. A base e o topo deste nível apresentam essencialmente as vesículas de menor tamanho e as formas mais arredondadas. Na parte central deste nível, as vesículas mostram feições de coalescência o que lhes confere

maiores tamanhos e formas mais variadas e estão invariavelmente conectadas por fraturas. Argilominerais, zeolitas, quartzo e carbonatos preenchem as vesículas e a celadonita não ocorre nesse nível. O nível vesicular de topo não será abordado nesse estudo.

3.2 Aspectos mineralógicos e texturais da celadonita

A celadonita apresenta hábito tabular formando agregados de cristais placóides e regulares empilhados de forma paralela ou radial, lembrando livros semiabertos (Fig. 5A, B, C e D), com tamanhos desde 1 μm até 20 μm no eixo maior e 0,5 μm a 5 μm no eixo menor.

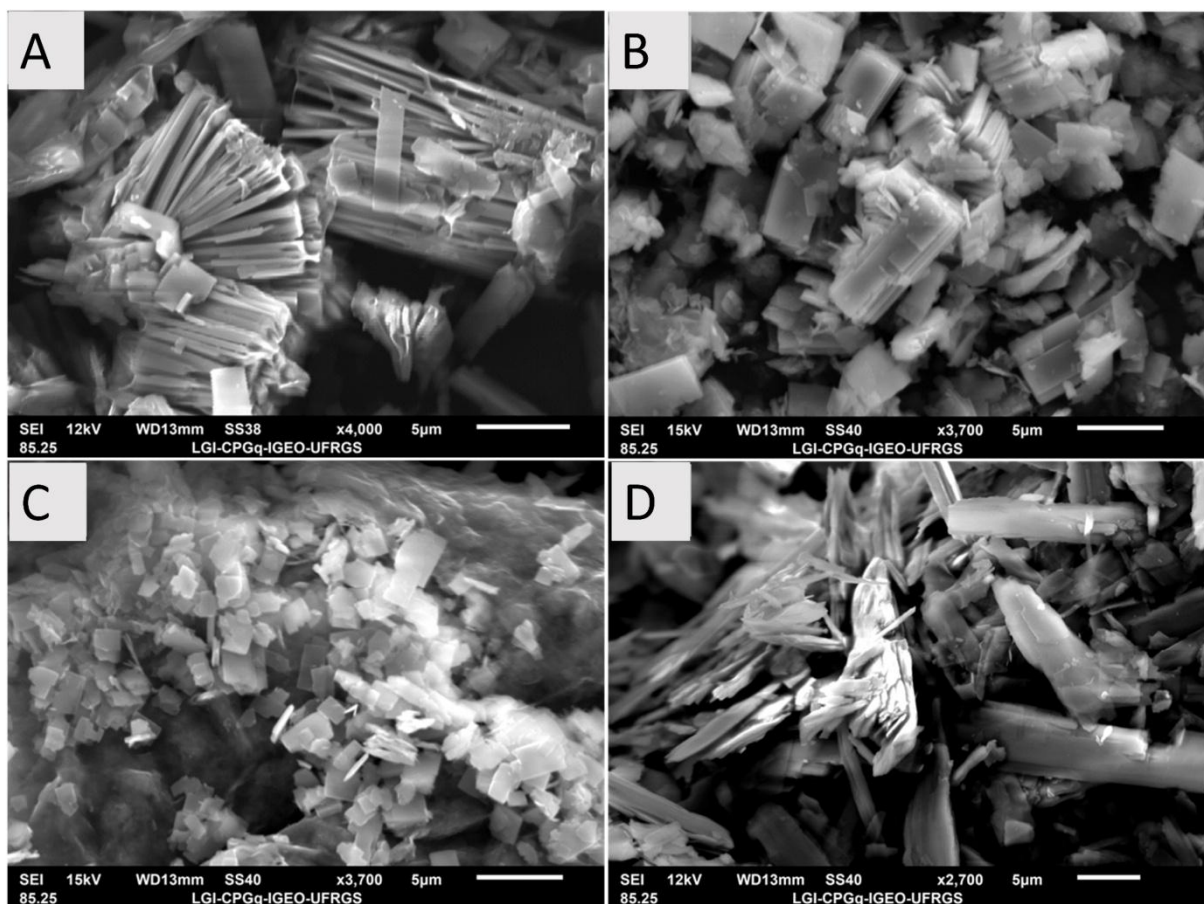


Figura 5. Imagens de celadonita em microscopia eletrônica de varredura no modo de elétrons secundários. A) Agregados paralelos e radiados; B) hábito tabular e tamanho médio de 5 μm ; C) Cristais tabulares mais finos com 2 - 3 μm ; D) Cristais alongados com até 20 μm formando finas placas.

Figure 5. Scanning electron microscopy images of celadonite in the secondary electron mode. A) Parallel and radiated aggregates; B) Tabular habit and average size of 5 μm ; C) Thinner tabular crystals with 2 - 3 μm ; D) Elongated crystals up to 20 μm forming thin plates.

Em todas as ocorrências a celadonita está em associação com argilominerais do grupo da esmectita e a dificuldade de separação destas fases resulta em análises onde se observa a presença de ambas. Os difratogramas de raios X em amostras orientadas mostram uma fase com uma reflexão basal 001 em 14,997 Å a 15,05 Å, característica de esmectitas e outra reflexão 001 em 9,90 Å a 10,07 Å da celadonita (Fig. 6). As amostras não orientadas mostram reflexão 060 em 1,509 Å, indicando o caráter dioctaédrico da celadonita e em 1,533 Å a presença de esmectita trioctaédrica (Fig. 7).

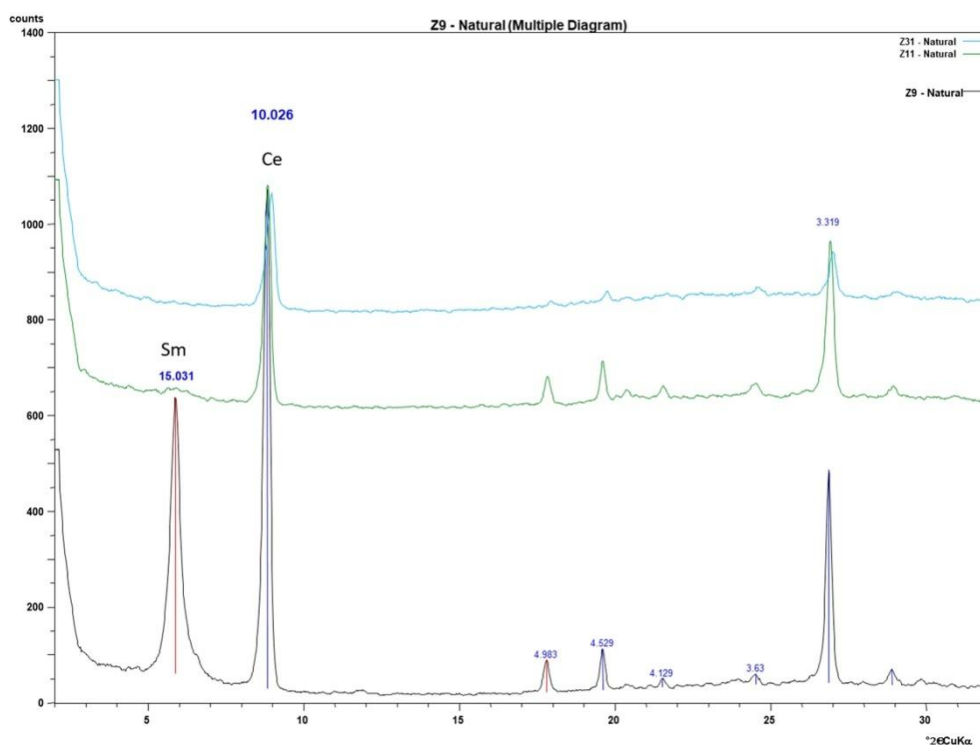


Figura 6. Padrão de DRX de amostra extraída da parte central de três vesículas grandes. Preparação natural. 001 em 10 Å característico da celadonita e 001 em 15,02 Å evidenciando a presença de esmectita no difratograma inferior. Sm = esmectita, Ce = celadonita.

Figure 6. XRD pattern of material extracted from the central part of three large vesicles. Natural preparation. 001 in 10 Å characteristic of celadonite and 001 in 15.02Å evidencing the presence of smectite in the inferior diffractogram. Sm = smectite, Ce = celadonite.

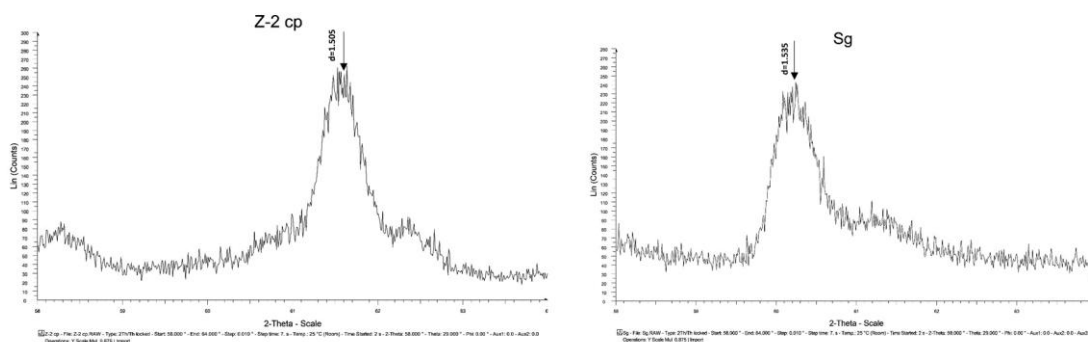


Figura 7. Caracterização do parâmetro b. Bandas de difração 060. A) Celadonita do centro de vesícula grande; B) esmectita da borda da vesícula.

Figure 7. Characterization of the parameter b. 060 diffraction bands. A) Celadonite of the large vesicle center; B) trioctahedral smectite from the outer part of the vesicle.

As análises de FTIR nas amostras de celadonita extraídas de vesículas grandes do nível vesicular (Figs. 8 e 9) mostram picos de absorção principalmente em 3554 cm^{-1} e em 3556 cm^{-1} que são valores atribuídos às vibrações de $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$. Os picos em 3531 cm^{-1} correspondem às vibrações de $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ e os picos próximos a 3600 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de $\text{Al}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$ de acordo com a classificação de Farmer (1974). As bandas de absorção nas camadas tetraédricas ocorrem em $1109\text{-}1081\text{ cm}^{-1}$, depois com picos mais fortes em $977\text{-}975\text{ cm}^{-1}$, por fim com picos significativos em $495\text{-}439\text{ cm}^{-1}$, mas nessa região as frequências específicas são grandemente influenciadas pela composição das folhas octaédricas (Farmer, 1974). Todos esses padrões são semelhantes aos descrito por Odin et al. (1988) para a celadonita.

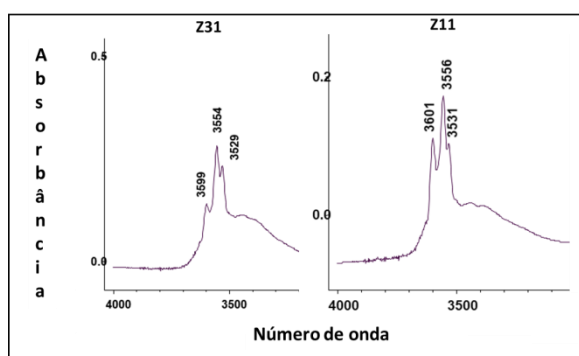


Figura 8. Espectro de absorção no infra-vermelho no intervalo de comprimentos de onda de $3200\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$.

Figure 2. Infrared absorption spectrum in the wavelength range of $3200\text{ to }4000\text{ cm}^{-1}$.

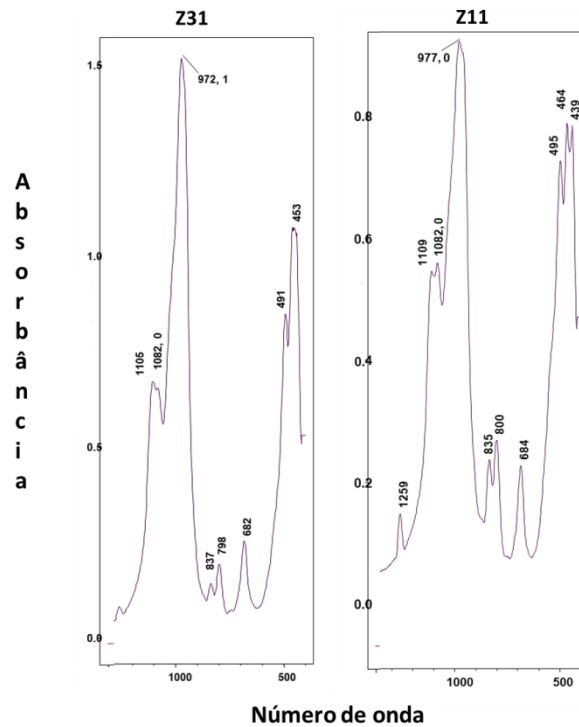


Figura 9. Espectro de absorção no infra-vermelho no intervalo de comprimentos de onda de 1300 a 400 cm^{-1} .

Figure 2. Infrared absorption spectrum in the wavelength range of 1300 to 400 cm^{-1} .

Teoricamente, a celadonita é uma mica dioctaédrica com composição ideal $\text{KR}^{2+}\text{R}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e uma importante questão relacionada à sua cristalquímica relaciona-se ao estado de oxidação do Fe. Com o objetivo de determinar as quantidades do Fe^{+2} e do Fe^{+3} presentes em sua estrutura, foi extraída celadonita do centro de vesículas grandes para análise por espectroscopia Mössbauer (Fig. 10). Os resultados mostram a ocorrência de 70% de Fe^{+3} e 30% de Fe^{+2} . Estes valores foram usados no cálculo da composição química da celadonita obtida por microsonda eletrônica.

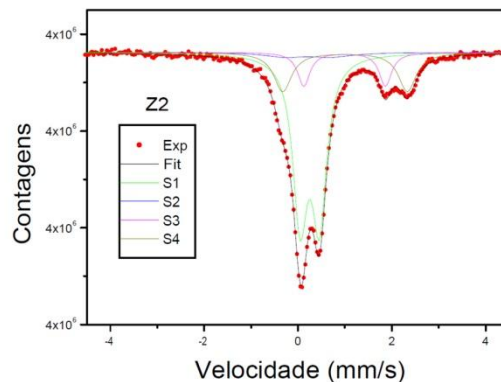


Figura 10. Espectro Mössbauer em temperatura ambiente de celadonita de vesícula grande.

Figure 10. Room temperature of Mössbauer spectrum of large vesicle celadonite.

3.3 Caracterização da celadonita em vesículas

As vesículas e microvesículas são principalmente arredondadas, desviando-se das formas originais por achatamento e estiramento horizontal, pela incorporação de outras vesículas, pela ruptura da bolha e/ou por apresentarem continuidade com a mesóstase intersticial. Mostram contatos nítidos com os cristais primários circundantes que frequentemente ocorrem alinhados paralelamente às paredes da vesícula, sem feições de dissolução (Fig. 3A e B).

Petrograficamente, o preenchimento das vesículas é zonado e a sequência de cristalização da borda para o centro varia de acordo com o tamanho da vesícula. Diferenças no preenchimento das vesículas são observadas também entre o nível superior afírico e o nível vesicular interno.

Petrograficamente, o preenchimento das vesículas é zonado e a sequência de cristalização da borda para o centro varia de acordo com o tamanho da vesícula. Diferenças no preenchimento das vesículas são observadas também entre o nível superior afírico e o nível vesicular interno.

No nível vesicular interno, há maior quantidade de vesículas (11 a 20%). As vesículas menores tendem a ter um preenchimento mais restrito, podendo ter (a) exclusivamente esmectitas (Fig. 11A); (b) esmectitas na borda e celadonita restrita ao centro (Fig. 11B). As vesículas maiores (milimétricas) apresentam sequências mais variadas, com (c) fina camada de esmectita na borda e predomínio da celadonita (Fig. 11C), (d) fina camada de esmectita na borda seguida de celadonita e na parte central esmectita de alta cristalinidade e (e) repetição da sequência esmectita – celadonita, com a formação de esmectita de alta cristalinidade no centro (Fig. 11D). Os argilominerais dos níveis mais externos das vesículas formam camadas maciças e nos níveis mais internos observa-se invariavelmente um aumento progressivo no tamanho dos grãos em direção ao centro. A celadonita se forma por crescimento epitaxial, originando no centro da vesícula, cristais fibrolamelares orientados preferencialmente perpendicularmente às paredes da esmectita precursora (Fig. 12A), por vezes formando padrões radiais. A repetição da sequência esmectita – celadonita só é observada nas vesículas de maior tamanho no topo do nível macrovesicular e no centro da vesícula se forma uma

esmectita de alta cristalinidade, formando agregados de cristais cujas lamelas são identificáveis ao microscópio ótico (Fig. 12B).

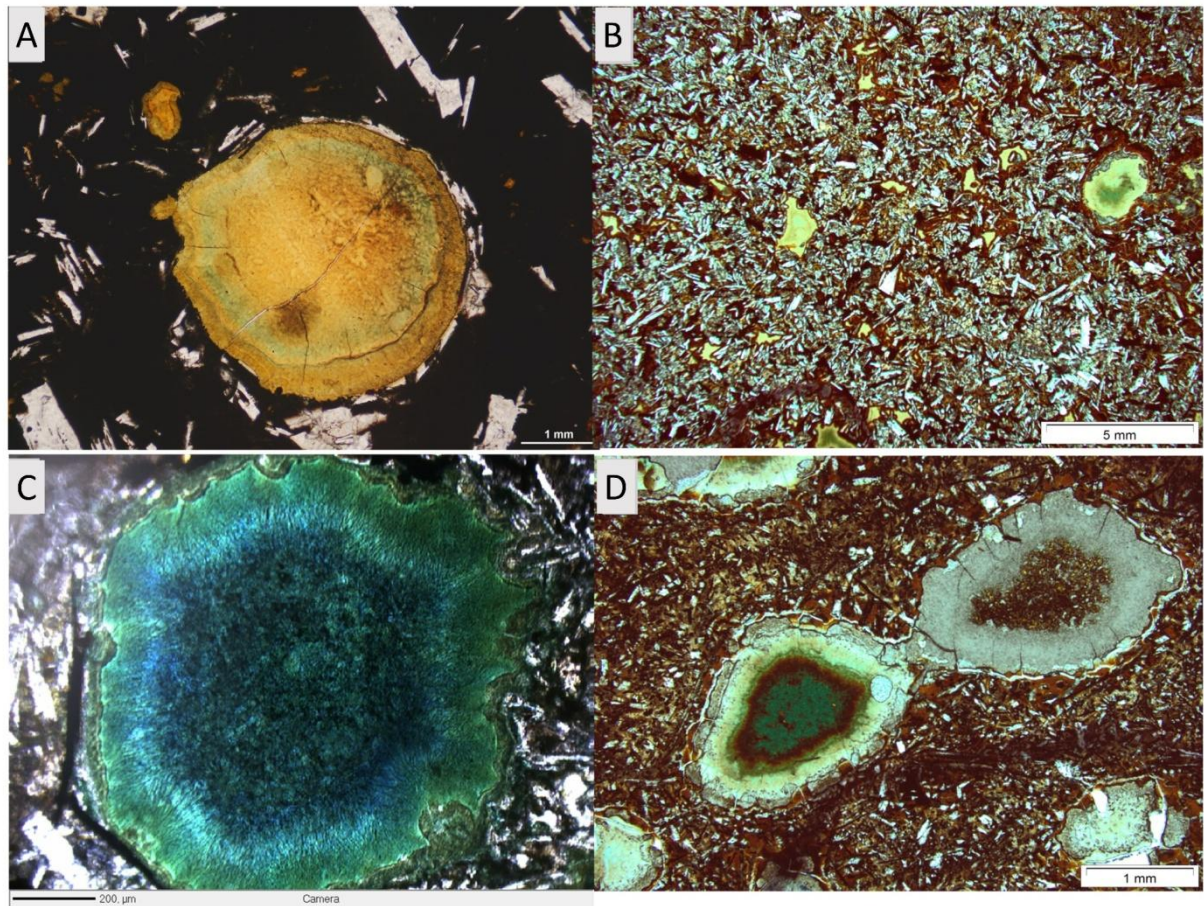


Figura 11. Fotomicrografias de vesículas com diversas seqüências de preenchimento. A) Exclusivamente esmectitas; B) Esmectitas na borda e pouca celadonita restrita ao centro. C) Fina camada de esmectita na borda, crescimento radial de celadonita a partir da esmectita e grandes cristais de celadonita ocupando a maior parte da vesícula. D) Repetição da seqüência esmectita – celadonita e esmectita grande no centro.

Figure 11. Photomicrographs of vesicles with various filling sequences. A) Exclusively smectite; B) Smectites on the outer rim and celadonite restricted to the center. C) Fine layer of smectite on the outer rim, radial growth of celadonite over smectite and large crystals of celadonite occupying most of the vesicle. D) Repetition of the smectite - celadonite sequence and large smectite in the center.

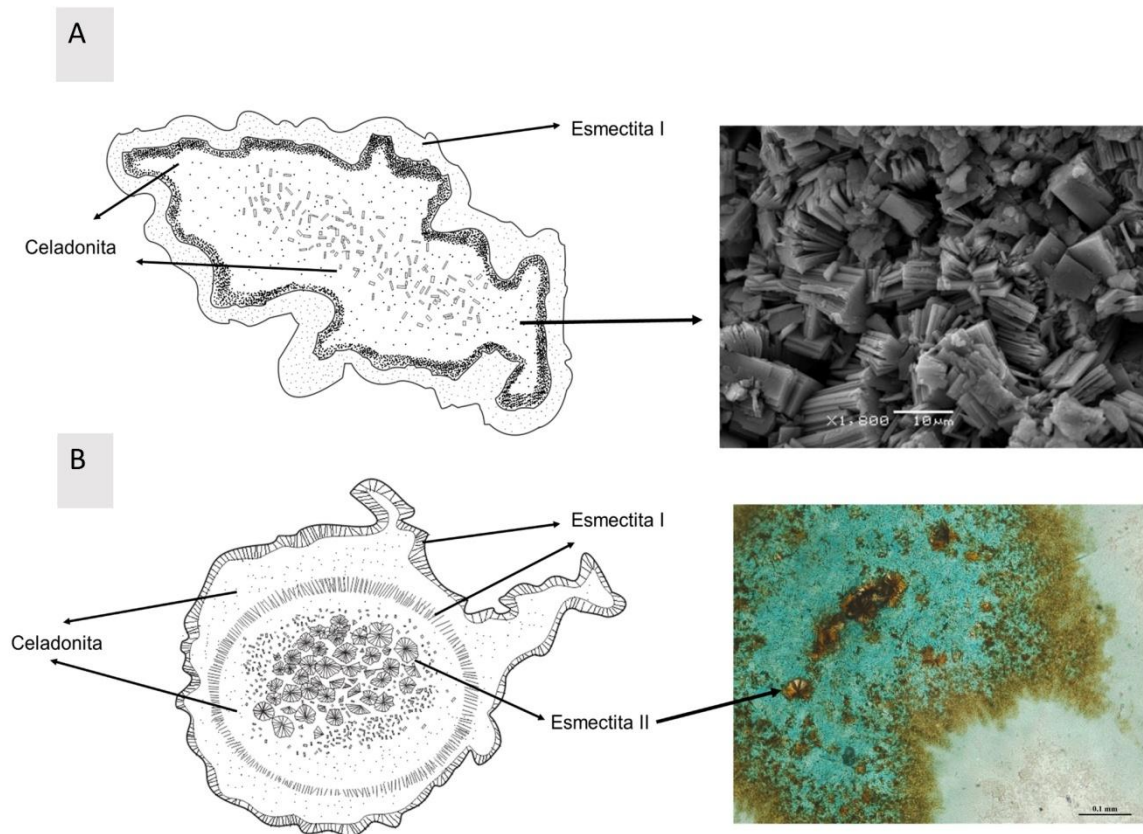


Figura 12. Representação esquemática do preenchimento de vesículas maiores que 1 mm; A) representação de vesícula preenchida por celadonita com aumento progressivo dos grãos para o centro e imagem de MEV em elétrons secundários da morfologia desta celanonita; B) Representação de vesícula com o preenchimento zonado com repetição da sequência esmectita - celadonita e esmectitas de alta cristalinidade no centro da vesícula, ao lado a fotomicrografia desta vesícula em polarizadores paralelos.

Figure 12. Schematic representation of the filling of vesicles larger than 1 mm; A) representation of vesicle filled by celadonite with progressive increase of the grainsize towards the center and SEM image in secondary electrons of the morphology of this celanonite; B) Representation of vesicle with zoned filling with repetition of the smectite - celadonite sequence and high crystallinity smectites in the center of the vesicle; in the right photomicrography of this vesicle in parallel polarizers.

As duas porções deste nível que foram estudadas: a porção central, onde predominam as vesículas menores (amostra Z6) e a porção superior, onde ocorrem as vesículas maiores (amostra Z1) não apresentam diferenças quanto à mineralogia e as sequências de cristalização.

No nível superior africo, as vesículas perfazem 5% da rocha, com tamanhos mais homogêneos e diâmetro médio de 1mm e comumente não apresentam feições de coalescência.

Exibem padrões de preenchimento mais restritos: as menores são preenchidas completamente por esmectitas e as maiores apresentam esmectita ocupando aproximadamente a metade externa da vesícula e minerais de cor marrom esverdeado, ocupam a metade interna, sugerindo mistura de esmectita e celadonita (Fig. 4)

Os cristais maiores e mais bem formados de celadonita da parte central das vesículas foram considerados adequados à caracterização por microsonda eletrônica. Suas fórmulas estruturais foram calculadas na base de $O_{20}(OH)_2$.

A celadonita tem uma composição química próxima do membro final celadonita $K_2(Mg,Fe^{2+})_2(Al,Fe^{3+})_2Si_4O_{20}(OH)_2$ como definida por Wise & Eugster (1964), com conteúdo de sílica entre 7,7 e 7,9 e de K em torno de 1,8, (Tab. 1), mostrando uma deficiência em K quando comparada com o membro final ideal, característica das ocorrências celadonita em basaltos tanto oceânicos quanto continentais (Kaleda & Cherkes, 1991; Alt, 1999).

Tabela 1. Composição química da celadonita de vesículas das amostras Z1 e Z2.

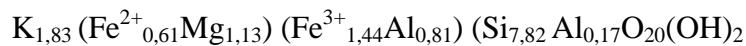
Table 1. Chemical composition of celadonite from vesicles of samples Z1 and Z2.

	Z1v1	Z1v2	Z6a1	Z6a2
	n (10)	n (10)	n 10	n (10)
SiO2	53,817	54,635	54,902	54,347
Al2O3	6,091	5,596	3,370	3,508
FeO	5,009	5,187	5,938	5,882
Fe2O3	12,990	13,450	15,52	15,255
MgO	5,117	5,339	5,510	5,578
TiO2	0,093	0,096	0,035	0,019
MnO	0,058	0,023	0,055	0,057
CaO	0,013	0,001	0,030	0,015
Na2O	0,009	0,030	0,012	0,013
K2O	9,865	9,967	9,976	10,018
Total	93,390	94,216	95,875	94,512
Si	7,787	7,865	7,892	7,868
IVAl	0,212	0,134	0,107	0,131
VIAl	0,825	0,802	0,468	0,493
Fe2+	0,611	0,626	0,718	0,705
Fe3+	1,425	1,460	1,677	1,645
Mg	1,131	1,144	1,188	1,195

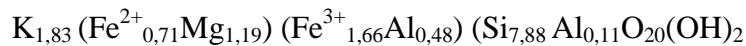
Ti	0,010	0,002	0,003	0,001
Mn	0,006	0,011	0,006	0,006
Ca	0,001	0,003	0,003	0,001
Na	0,002	0,008	0,002	0,003
K	1,827	1,833	1,835	1,842

n: número de análises

A composição média da celadonita do nível macrovesicular próximo ao nível superior é definida pela fórmula:



A composição da celadonita do nível central é definida pela fórmula:



Utilizando a classificação de Velde (1972), a celadonita de ambas amostras caem no campo da celadonita ideal (Fig. 13). As composições definem campos específicos para cada nível, mas mostram uma tendência em direção aos campos dos membros ideais mais ricos em Fe e em Al. Embora a aluminoceladonita e a ferroaluminoceladonita sejam fases minerais reconhecidas (Li et al., 1997), a existência de soluções sólidas entre estes membros é ainda discutida.

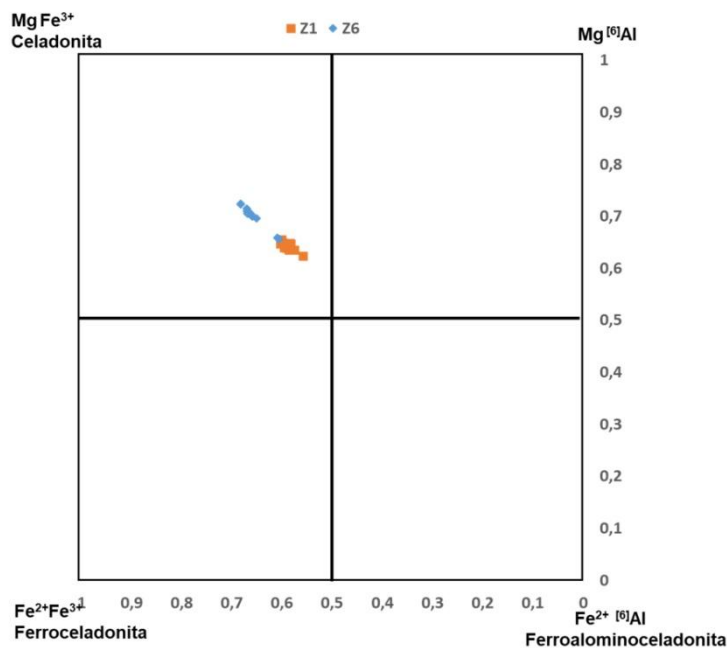


Figura 13. Diagrama de classificação da celadonita (Velde, 1972)

Figure 13. Classification diagram of celadonite (Velde, 1972)

A composição química dos argilominerais e da celadonita das vesículas é apresentada no diagrama da figura 14. Neste diagrama, $M+4Si$ representa a carga interfoliar dividida pela carga tetraédrica e o Fe total é dividido pela soma dos cátions octaédricos. Como o número dos cátions octaédricos depende da base de oxigênios usada para o cálculo, quando há mistura ou interestratificação sempre haverá erros nos dados absolutos, sendo, por isso, preferível usar as proporções relativas (Beaufort & Meunier, 1994). Assim, no diagrama são definidos os campos composicionais da saponita, da nontronita, da clorita e da celadonita, que representam as fases comumente presentes em basaltos (Meunier et al., 2008).

No diagrama da figura 14A, observa-se que as análises dos minerais castanhos dos agregados maciços da borda das vesículas localizam-se predominantemente no campo das esmectitas trioctaédricas, domínio da saponita, formando uma tendência composicional em direção ao campo da celadonita em análises correspondentes à zona intermediária das vesículas. Estas análises correspondem aos minerais de cor esverdeada mais clara, que caem também do campo da celadonita. Isso pode ser indicativo de interestratificação ou dificuldades analíticas devido ao tamanho muito pequeno das partículas. As análises dos minerais verde escuros da parte central das vesículas correspondem ao campo composicional da celadonita. Observa-se que a celadonita tem variações composicionais um pouco mais amplas que o campo composicional teórico.

Nas vesículas grandes do nível vesicular (Fig. 14B), observa-se que predominam as composições entre os campos dos membros finais celadonita e nontronita. Os minerais da borda constituem uma tendência composicional entre a saponita e a celadonita. Alguns pontos considerados de borda caem no campo da celadonita, provavelmente pela dificuldade de delimitar oticamente os domínios petrográficos. Estes resultados sugerem que pode haver contaminação nas análises da fina borda devido ao tamanho reduzido dos cristais dessa porção, uma vez que petrograficamente eles se assemelham às saponitas determinadas nas análises da figura 14A. O *trend* celadonita - nontronita mostra a maior quantidade de Fe da celadonita deste nível em relação à do nível central e pode indicar a existência de um interestratificado Ce/No.

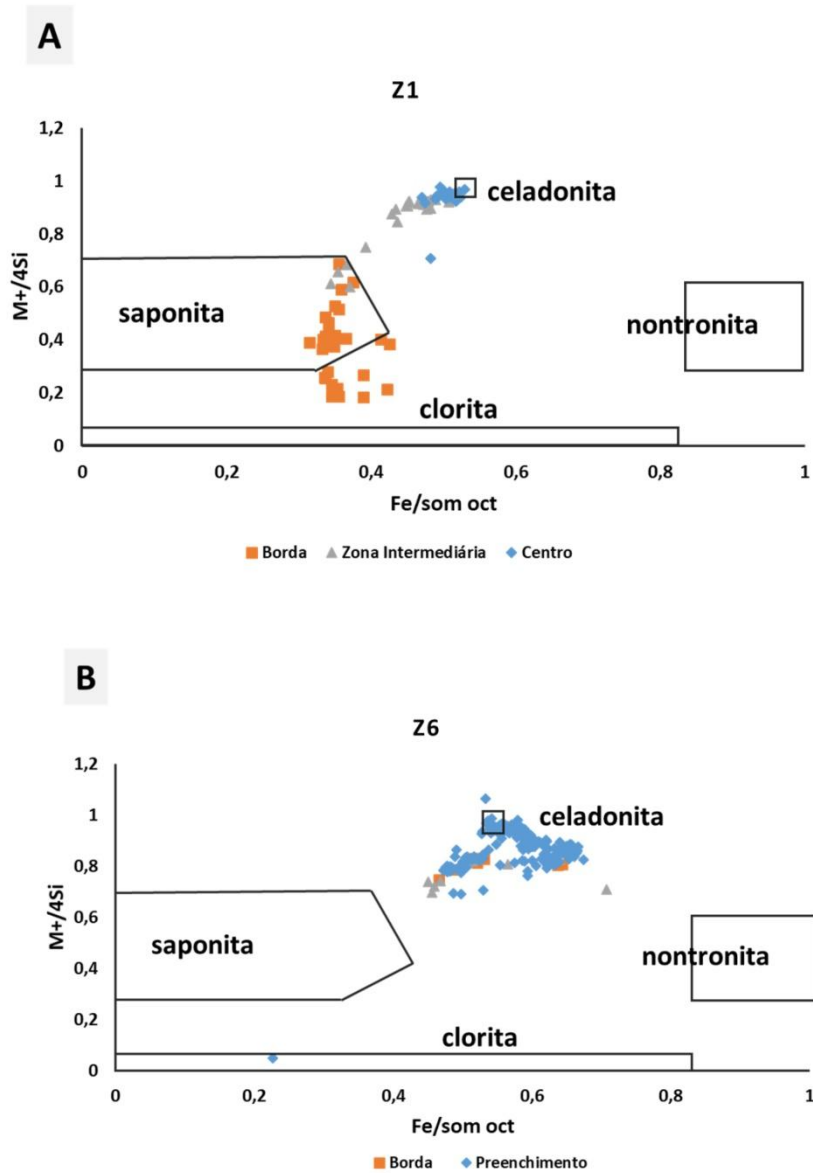


Figura 14. Composição química da assembleia de minerais de vesículas, a partir de análises por microsonda eletrônica. A) Amostra Z1; B) Amostra Z6.

Figure 14. Chemical composition of the minerals of vesicles, obtained by electron microprobe. A) Sample Z1; B) Sample Z6.

As diferenças composicionais entre a celadonita dos dois níveis indicam que há um controle interno da rocha sobre a composição destes minerais.

3.3 Caracterização da celadonita na mesóstase intersticial

O arranjo dos grãos primários, especialmente os fenocristais de plagioclásio, origina os espaços intersticiais geométricos que apresentam preenchimentos de cor castanha muito

escura ao microscópio ótico, considerado vidro, e também, castanhos a esverdeados, característicos de argilominerais, sugerindo a presença de clorita ou de celadonita.

Imagens em elétrons retroespalhados atestam a cristalinidade deste material que compõe a mesóstase e análises por EDS mostram a presença comum de micrólitos de feldspato alcalino, de óxidos de Fe-Ti, de apatita e de piroxênio, acompanhados por argilominerais do tipo saponita, especialmente no nível superior (Fig. 15 A e B). No nível interno vesicular, três sequências de preenchimento são comuns: (a) saponita + micrólitos de feldspato alcalino, de óxidos de Fe-Ti, de apatita e por vezes de piroxênio (Fig. 16A), (b) fina camada de saponita escura na borda + saponita mais clara \pm apatita \pm feldspato alcalino (Fig. 16B) e (c) saponita + apatita + óxidos de Fe-Ti, seguidos por celadonita (Fig. 16C). Clorita não foi identificada nestas rochas.

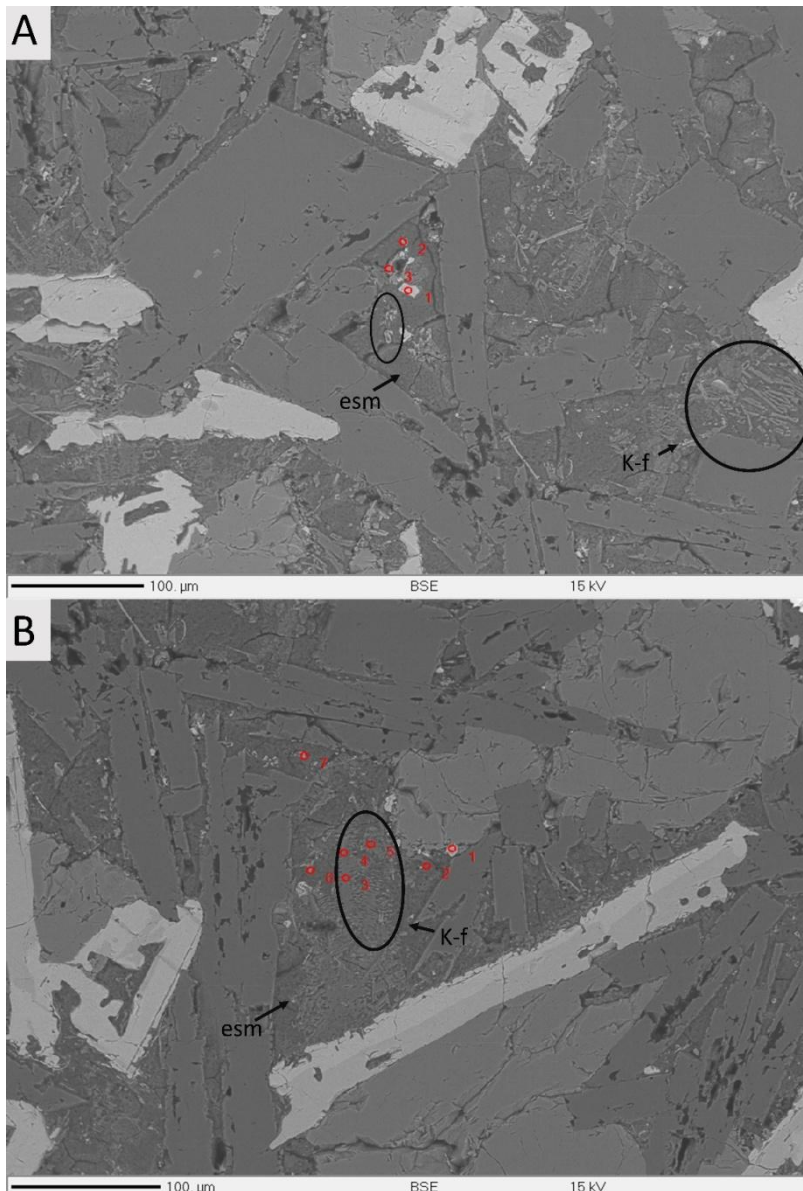


Figura 15. Imagens de elétrons retroespalhados obtidas em microsonda eletrônica do preenchimento da mesóstase. A) Mesóstase em espaço mais restrito da amostra Z6 com esmectita na borda, micrólitos de óxidos de Fe-Ti (ponto 1), de piroxênio (ponto 2 e cristais cinza claro na região circundada) e de apatita (ponto 3); nos interstícios maiores e menos confinados à direita observam-se micrólitos esqueléticos de k-feldspato (círculo grande); B) Mesóstase em espaço mais amplo da amostra Z1 com micrólitos de óxidos de Fe-Ti (pontos 1, 6 e 7), de apatita (ponto 2) e de k-feldspato (círculo - pontos 3, 4 e 5); esmectita na borda. esm = esmectita; k-f = feldspato alcalino.

Figure 15. Backscattered electron images (BSE) obtained from electron microprobe from the mesostasis fillings. A) Mesostasis in a restricted space of sample Z6 with smectite at the outer rim, microliths of Fe-Ti oxides (point 1), pyroxene (point 2 and light gray crystals in the circle) and apatite (point 3); in the larger and less confined interstices on the right skeletal k-feldspar microliths (bigger circle); B) Mesostasis in the larger space of sample Z1 with microliths of Fe-Ti oxides (points 1, 6 and 7), apatite (point 2) and k-feldspar (circle - points 3, 4 and 5); smectite on the outer rim. esm = esmectite; k-f = alkali feldspar.

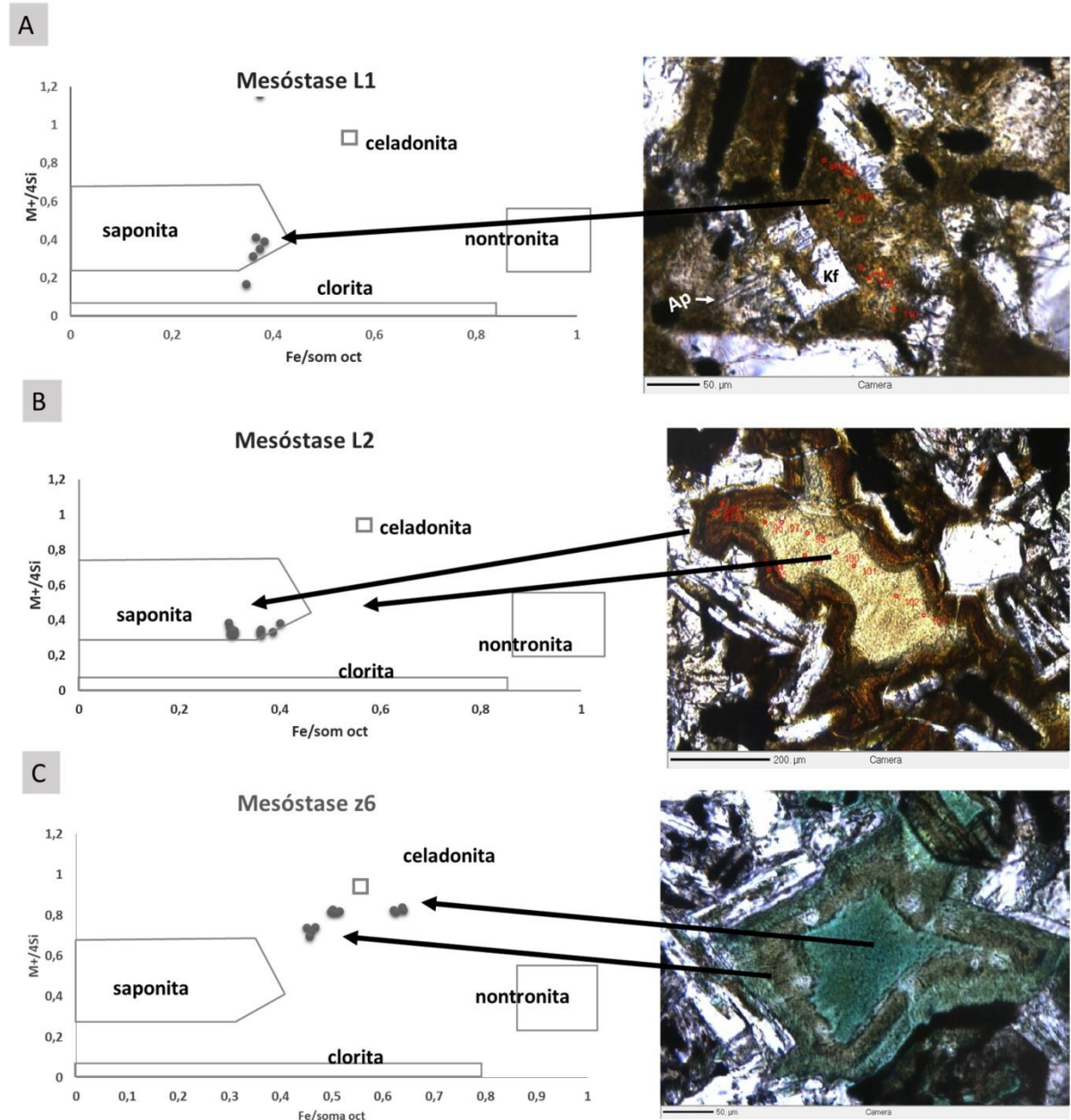


Figura 16. A) Fotomicrografia da mesóstase marrom escura da amostra Z6, com esmectita, k-feldspato e agulhas de apatita. Os pontos localizam as análises apresentadas no diagrama à esquerda. Diagrama $M^{+}/4Si$ X $Fe/som\ oct$; B) Fotomicrografia da mesóstase zonada da amostra Z1 e localização das análises no diagrama $M^{+}/4Si$ X $Fe/som\ oct$ à esquerda; C) Fotomicrografia da mesóstase em espaço maior e interconectada, zonação marcada pela borda verde amarronzada e centro mais verde. As setas relacionam os locais de análise aos resultados no diagrama $M^{+}/4Si$ X $Fe/som\ oct$ à esquerda. Ap = apatita; Kf = feldspato alcalino.

Figure 16. A) Photomicrography of the dark brown mesostasis of sample Z1, with smectite, k-feldspar and apatite needles. The points locate the analyzes shown in the diagram to the left. Diagram $M^{+}/4Si$ X $Fe/som\ oct$; B) Photomicrography of zoned mesostasis of sample Z1 and location of analyzes in diagram $M^{+}/4Si$ X $Fe/som\ oct$ on the left; C) Photomicrography of

the mesostasis in a larger and interconnected space, marked by the greenish brown border and greener center. The arrows relate the analysis sites to the results in the diagram $M^{+}/4Si$ X Fe/soma oct on the left. Ap = apatite; Kf = alkali feldspar.

A composição química dos argilominerais da mesóstase é apresentada nos diagramas $M^{+}/4Si$ X Fe/soma oct. Observa-se que as esmectitas de cor marrom são saponitas. A saponita de cor marrom escuro tem composição diferente nas duas amostras, na Z1 a borda marrom escuro é mais magnésiana que a da Z6, e tem composição próxima da marrom claro da Z1. Os espaços intersticiais maiores da amostra Z6 têm uma sequência diferente, com composições intermediárias, podendo representar interstratificados saponita-celadonita na borda externa e interstratificados celadonita-nontronita no centro. Estas diferenças podem indicar o controle da rocha sobre a composição dos minerais da mesóstase. Esses dados devem ser usados com cautela, uma vez que podem representar análises de misturas de minerais devido ao seu pequeno tamanho.

Da mesma forma que ocorre com as vesículas, a mesóstase tem preenchimentos distintos relacionados ao tamanho do espaço intersticial. Cavidades diktitaxíticas pequenas e não conectadas entre si e com as vesículas, são preenchidas por agregados de esmectita associada a feldspato alcalino, apatita e em casos restritos no nível superior e no nível central, a piroxênio. Os espaços intergranulares maiores, conectados e ligados às vesículas apresentam preenchimento zonado, com as mesmas sequências observadas nas vesículas maiores, com esmectita na borda e celadonita no centro. Também nestes casos, são observados micrólitos de óxidos de Fe-Ti e de apatita aleatoriamente distribuídos.

Imagens de elétrons secundários em fragmentos da rocha mostram que os cristais de apatita têm morfologias aciculares e o feldspato alcalino apresenta formas esqueléticas (Fig. 17). Estas são evidências das altas taxas de cristalização nestes locais.

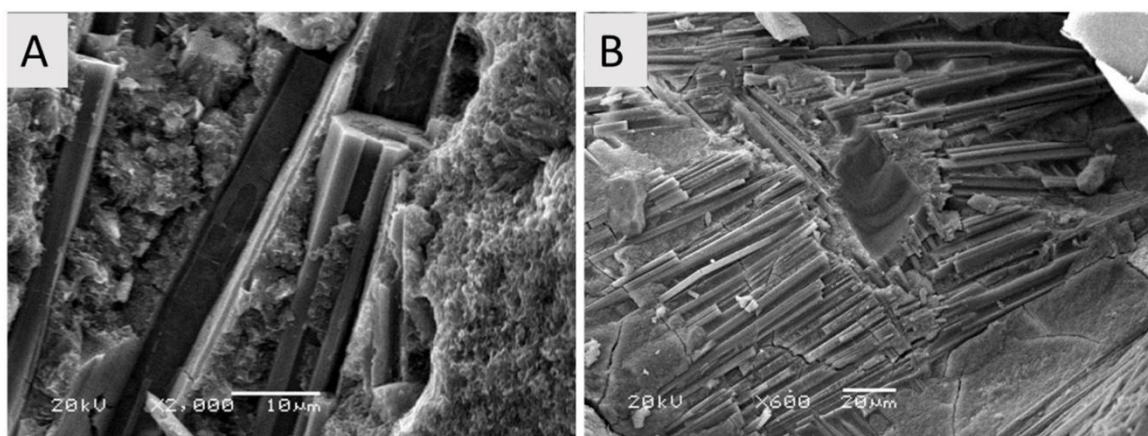


Figura 17. Imagens de elétrons secundários em MEV em fragmentos da mesóstase. A) Apatitas aciculares zonadas; observa-se a ocorrência de saponita marcando o contato da zona interna; B) Cristais esqueletais de feldspato alcalino.

Figure 17. Secondary electron images in SEM of fragments of the mesostasis. A) Acicular apatites; saponite occurring at the contact of the inner zone; B) Skeletal alkali feldspar.

Não são observadas feições de dissolução nas faces de contato dos minerais primários, nem nos micrólitos de apatita, feldspato alcalino, óxidos de Fe-Ti e piroxênio da mesóstase. Os argilominerais presentes recobrem as paredes destes grãos, crescendo perpendicularmente a elas, caracterizando textura paliçádica de celadonita no contato com apatita e de esmectita no contato com feldspato alcalino e com piroxênio (Fig 18A e B).

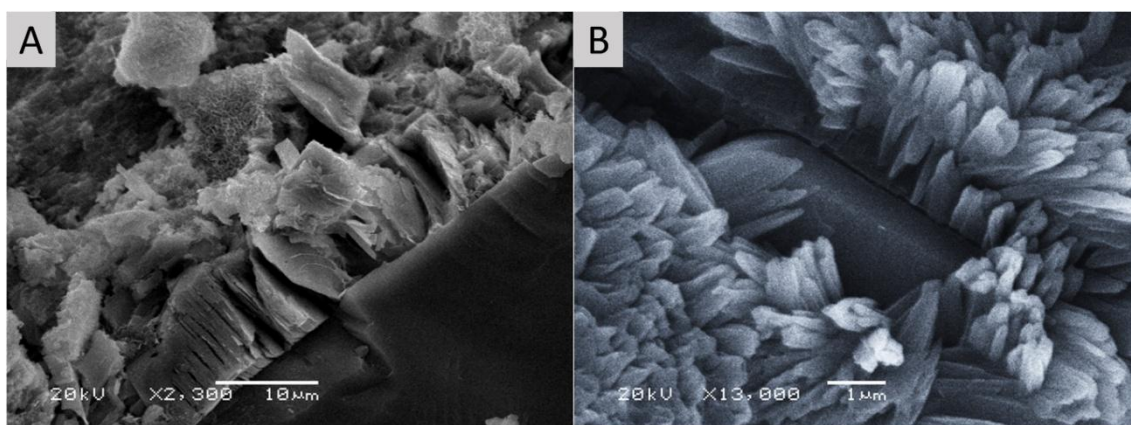


Figura 18. Imagens de elétrons secundários em MEV em fragmentos da mesóstase. A) Celadonita crescendo perpendicularmente à face de apatita (textura paliçádica); B) Textura paliçádica de esmectita crescendo sobre k-feldspato.

Figure 18. Secondary electron images in SEM of fragments of the mesostasis. A) Celadonite growing perpendicularly to the apatite face (pallisadic texture); B) Pallisadic growth texture of smectite on k-feldspar.

4 Discussão dos resultados

Como apresentado na introdução deste trabalho, a ocorrência de celadonita é amplamente relacionada na literatura à alteração de basaltos em sistema aberto, com a contribuição de K da água do mar. Em ambientes continentais, classicamente se considera que

os interstícios dos grãos primários das rochas basálticas são ocupados por vidro e que a dissolução deste origina os constituintes dos minerais secundários, especialmente o K para a formação da celadonita.

Os basaltos da Fm Serra Geral são formados em ambiente continental, sem a intervenção de componentes marinhos, portanto o entendimento da origem do K está vinculado à questão: os minerais secundários são produtos da alteração de fases primárias, ou são formados por processos que levam à sua precipitação direta ainda em estágios vinculados à solidificação do magma? Para discutirmos essa questão, vamos abordar: (a) a mineralogia e a sequência de minerais formados e (b) as relações desta com a rocha que a hospeda.

A saponita é o mineral secundário mais amplamente encontrado no derrame estudado. A celadonita embora seja encontrada ao longo de toda a parte interna do derrame, excluindo o nível vesicular do topo, tem a sua distribuição restrita a microssítios específicos: as vesículas e os espaços intersticiais de tamanho maior.

Invariavelmente, tanto nas vesículas, quanto na mesóstase intersticial, estes minerais formam depósitos zonados em que a sequência de formação é sempre caracterizada por esmectita na borda e celadonita ocupando o centro do espaço preenchido. Essa sequência difere das sequências clássicas relacionadas a processos de alteração hidrotermal onde a celadonita, quando ocorre, constitui o revestimento mais externo das cavidades e é seguida por uma sequência de minerais trioctaédricos progressivamente mais magnesianos em direção à parte central (Inoue, 1995 e referências). A sequência: argilominerais ricos em Fe – argilominerais ricos em Mg é típica da alteração de basaltos (Tomasson & Kristmannsdottir, 1972; Alt et al., 1986; Drief & Schiffman, 2004). Schenato et al. (2003), descrevem a sucessão: celadonita, saponita, interestratificado clorita/saponita da borda para o centro de vesículas em um espesso derrame basáltico da Fm Serra Geral no sul do Brasil, relacionando-a a um primeiro estágio de alteração. Na maioria dos casos descritos, essa sequência é seguida pela formação de zeolitas e/ou zeolitas+carbonatos (Mattioli et al., 2016). Essa distribuição também é relacionada por alguns autores a processos metamórficos (Schmidt & Robinson, 1997; Alt, 1999; Neuhoff et al., 1999; Robinson & Bevins, 1999). Em todos os casos, essa sequência é explicada pelo aumento de temperatura e/ou do tempo de duração do processo. Experimentos de dissolução de vidro basáltico em baixa T em sistema fechado (Ghiara et al., 1993) resultaram na formação sequencial de minerais com Fe, Mg, Ca e Na, ou seja, argilominerais seguidos de zeolitas.

Nas rochas deste estudo, a ausência da zonação clássica, a preservação das texturas primárias e a ausência de alteração das fases primárias, principalmente dos plagioclásios, que não têm feições de corrosão ou de albitização, mostram que não houve um processo de

alteração pervasiva, ou seja, não houve circulação ampla de fluidos em desequilíbrio com a rocha. Portanto, para o entendimento da formação dos minerais secundários, dois processos relacionados à história térmica e mecânica da rocha são fundamentais: a vesiculação e a formação da mesóstase.

O processo de vesiculação é governado pela quantidade de água do magma em equilíbrio com a pressão litostática (Burnham, 1979) e pelo aumento da viscosidade. Como a taxa de difusão dos gases nos magmas silicatados é quatro vezes menor que o coeficiente de difusão térmica (Sparks et al., 1994), o front de solidificação rapidamente aprisiona os gases formando as vesículas, cuja distribuição é o resultado da velocidade do avanço descendente e ascendente da isoterma de 1150°C. Durante o processo de desgaseificação, uma parte importante dos gases é perdida para a atmosfera, mas outra parte é aprisionada pelo *front* de solidificação. Os principais gases vulcânicos são H₂O, CO₂, SO₂ e H₂, predominando CO₂ e H₂O (Sigvaldason & Elisson, 1968; Moore, 1970; Anderson, 1975; Harris & Anderson, 1983; Gerlach, 1986). Como o CO₂ tem menor solubilidade que H₂O no magma, este é o primeiro constituinte a ser exsolvido e rapidamente perdido para a atmosfera. Assim, H₂O é o principal volátil aprisionado na rocha. Modelamentos da vesiculação (Schenato et al., 2003) e da formação de geodos em basaltos (Proust & Fontaine, 2006) estimaram que a quantidade de água dissolvida no magma quando do extravasamento foi de 0.28%. Sendo considerada pelos autores como a quantidade mínima de água dissolvida na lava. Segundo estes autores, esta quantidade de água é suficiente para gerar os geodos das jazidas de ametista sem ser necessário aporte de água externa.

Além da desgaseificação, no intervalo entre 1200°C e 980°C ocorre a cristalização das fases primárias por cristalização fracionada deste magma hidratado, resultando ao final, um arcabouço formado pelas vesículas, os cristais da matriz e a mesóstase intersticial composta pelo fluido residual e localizada nos espaços entre os grãos primários. Como a propagação do calor não é homogênea, mesmo considerando modelos baseados apenas na propagação por condução, como de Jaeger (1961, 1968), a composição do magma varia em função da razão cristais/magma. Assim, o processo de cristalização primária produz resíduos cujo volume e a composição variam de acordo com a as heterogeneidades locais do resfriamento. As auréolas de mesóstase e os cristais esqueléticos observados ao redor das vesículas foram reproduzidos experimentalmente por Schiffman & Lofgren (1981) e resultam do efeito localizado de *quench*, evidenciando essas heterogeneidades.

Durante o resfriamento da rocha, partir dos 980°C, acontece a evolução do resíduo magmático nos espaços intergranulares e o preenchimento das vesículas. Aplicando o modelamento de Jaeger (1961, 1968) em derrames espessos, Gomes (1996) obteve um

período de 745 anos para o resfriamento de um derrame de 50 m de espessura e Schenato et al. (2003), 560 anos para um derrame de 45 m. Esta é a escala de tempo disponível para o desenvolvimento dos processos que ocorrem, ao menos, na mesóstase. A composição do líquido residual, vidro ou não, em basaltos varia de andesítico a riolítico (Kontak et al., 2002).

Nas rochas estudadas, não foi identificado vidro na mesóstase. O mesmo é afirmado por Scopel (1997) e Schenato et al. (2003) em outros derrames da Fm Serra Geral. Na ausência de restos de vidro, as texturas da mesóstase são importantes para a identificação de possíveis processos de alteração. A alteração, classicamente, gera texturas desorientadas com distribuição aleatória dos minerais (Banfield & Baker, 1998; Drief & Schiffman, 2004; Meunier et al., 2008). Tanto na mesóstase quanto nas vesículas estudadas, ao contrário, a saponita e a celadonita apresentam invariavelmente texturas organizadas de crescimento paliçádico, definido pelo crescimento perpendicular às paredes do substrato e sem marcas de dissolução e vestígios de alteração destas. Essa textura ocorre quando há nucleação heterogênea na parede dos espaços abertos, seja a parede de uma vesícula ou a face de um cristal pré-existente. Os grãos são maiores e mais bem formados na parte central da mesóstase e das vesículas, indicando que o processo de crescimento foi por seleção geométrica (Grigor'ev, 1965).

Além da saponita e da celadonita, micrólitos de apatita acicular e cristais esqueléticos de feldspato alcalino fazem parte da assembleia da mesóstase. Os hábitos destes minerais sugerem alta taxa de crescimento cristalino (Lofgren, 1971a e 1971b) que pode ocorrer por supersaturação da solução ou por resfriamento brusco. A ausência de feições de alteração destes minerais e as texturas descritas acima são fortes argumentos para a precipitação direta a partir de um fluido residual salino que vai ficando supersaturado com o abaixamento da T, descartando a origem por alteração. A pseudomorfose dos fenocristais de olivina para uma mistura de argilominerais e óxidos de Fe é compatível com a instabilidade deste mineral na presença de OH nas fases tardias do resfriamento (Hendricks & Ross, 1941), concomitantes com a formação deste resíduo rico em água.

Como discutido anteriormente, a cristalização fracionada de um magma hidratado produz inicialmente uma assembleia primária anidra nos interstícios da qual se concentra o resíduo contendo voláteis, especialmente H₂O (Walker, 1989). A pequena quantidade de olivina presente nessas rochas e, portanto, o seu reequilíbrio com o líquido indicam que esta fase residual deve ser relativamente enriquecida em FeO. A água presente no resíduo pode contribuir para a despolimerização da rede de tetraedros de sílica, além de aumentar a difusividade iônica favorecendo a cristalização (Burnham, 1979) e, assim, inibir a formação do vidro.

O campo de estabilidade da saponita é definido para $T < 200^{\circ}\text{C}$, entretanto, em basaltos, domínios mais amplos de temperatura têm sido apresentados, $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$ (Banks & Melson, 1966) e $200\text{--}240^{\circ}\text{C}$ (Andrews, 1980), até 400°C (Klopproge et al., 1999). Além disso, a saponita foi observada como uma fase metaestável em altas temperaturas em Chipilapa (El Salvador) (Patrier et al., 1996) e no campo geotermal de Milos (Grécia) (Papanagiotou et al., 1995). Experimentos de síntese produziram a cristalização de egrina em associação com esmectitas ricas em Fe em alta temperatura (Decarreau et al., 2004) e no sistema $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--H}_2\text{O}$ a saponita foi o primeiro mineral a se formar a 600°C (Harder, 1971; Whitney, 1983; Klopproge et al., 1999). Assim, a precipitação de piroxênio junto com esmectita do tipo nontronita diretamente a partir de um resíduo aquoso rico em Fe é uma possibilidade quando se considera que os efeitos cinéticos preponderam sobre os termodinâmicos.

Temperaturas muito baixas foram determinadas para a formação de celadonita em basaltos do Grupo Columbia River, como $15\text{--}35^{\circ}\text{C}$ (Benson & Teague, 1982) relacionadas a processos diagenéticos. Em muitos trabalhos, a celadonita em basaltos é considerada um produto de alteração por fluidos deutéricos no final do magmatismo (Trone, 1986; Cummings et al., 1989). Experimentos de síntese mostram que a celadonita pode ser estável até 410°C (Wise & Eugster, 1964; Velde, 1972).

A celadonita com composição próxima ao membro final, não tem a sua estabilidade significativamente influenciada pela $f\text{O}_2$ (Wise & Eugster, 1964), porém as mais ricas em Fe, são mais controladas por essas variações. Entretanto, foi estabelecido por Velde (1972) que o campo de estabilidade da celadonita se situa no campo de estabilidade da magnetita, o que permite a ocorrência do Fe nos dois estados de oxidação. A temperatura parece, portanto, não ser o principal fator controlador da ocorrência destes minerais, nem responsável pela sequência de sua formação.

A composição da mesóstase, portanto, passa a ser o parâmetro fundamental para o entendimento dos processos de evolução do fluido residual nestes espaços e nas vesículas. Esta deve ser definida a partir das sequências de cristalização e da ordem de cristalização dos minerais ali precipitados. Além do tamanho do espaço, variações também ocorrem entre o nível superior e internamente no nível vesicular. As diferenças entre os níveis são as seguintes: (a) ausência de celadonita no nível superior, onde a saponita ocorre associada à apatita, ao feldspato alcalino e ao piroxênio na mesóstase (b) ampla ocorrência de celadonita no nível vesicular interno, tanto na mesóstase quanto nas vesículas, com as seguintes características: - sequência saponita- celadonita e, por vezes a repetição desta; - associação de saponita, apatita e feldspato alcalino, aparecendo também micrólitos de piroxênio na

mesóstase; - na base deste nível (zona Z6) a celadonita é mais rica em Fe³⁺ e a sua composição se aproxima do campo da nontronita, o que pode significar uma interstratificação Ce/No; - no topo deste nível (zona Z1) a celadonita é mais rica em Al e tem maior substituição de Fe³⁺ por Al octaédrico. Entretanto, as heterogeneidades do resfriamento fazem com que feições de resfriamento rápido e mais lento possam ocorrer em todos os níveis do derrame.

Em todos os casos, a apatita e o feldspato alcalino são as primeiras fases formadas e sobre elas precipita a saponita e a celadonita. Neste caso, a composição do líquido residual era provavelmente traquítica. A presença de piroxênio na associação da mesóstase indica que o resíduo era menos evoluído, ou seja, com composição provavelmente andesítica (Frezzotti, 2001). Gomes (1996) modelou a cristalização fracionada em porções com diferentes taxas de resfriamento em um derrame basáltico da Fm Serra Geral e obteve um resíduo menos evoluído, de composição andesítica, com MgO e CaO e rico em Fe e K nas porções de resfriamento mais rápido e um resíduo mais rico em Fe, acompanhado pelo enriquecimento em SiO₂, Al₂O₃, K₂O e P₂O₅ nas porções de resfriamento mais lento.

A cristalização do resíduo pode então, ser considerada pós-magmática e controlada pela velocidade de resfriamento do magma. Inicialmente, há cristalização na mesóstase de um resíduo em mais alta T, supersaturado em apatita e feldspato alcalino, seguida de saponita. Resíduos menos evoluídos produzem a cristalização simultânea de piroxênio e saponita. Após a cristalização destas fases, em condições de maior razão água/rocha, e de maior fO₂, o feldspato alcalino deixa de ocorrer, passando a cristalizar a celadonita, que consome o K e a sílica disponível. Nas condições gerais de muito baixa razão fluido/rocha do processo como um todo, a composição da rocha exerce controle sobre o pH e a fO₂, fazendo com que pequenas variações possibilitem a alternância da saponita e da celadonita.

5 Conclusões

Embora a celadonita seja frequentemente descrita como produto de alteração hidrotermal e/ou de metamorfismo em basaltos, a sua ocorrência nos basaltos da Fm Serra Geral é restrita a microssítos específicos e sempre associada a uma saponita pretérita. Estes minerais são encontrados na mesóstase intersticial e em vesículas da porção interna de derrames *pahoehoe*. A ausência de alteração dos minerais primários e as relações texturais por eles desenvolvidas excluem processos de alteração de vidro. A cristalização fracionada do magma conduz à formação de um líquido residual rico em Fe, SiO₂, Al₂O₃, K₂O e P₂O₅ que se instala nos espaços vazios. A água presente no fluido residual pode ter inibido a formação de

vidro, levando à cristalização direta de apatita, feldspato alcalino e argilominerais de Fe-Mg (saponita) e, em condições de supersaturação de água, a precipitação da celadonita sempre nas partes mais internas das cavidades. Este processo é, portanto totalmente relacionado ao processo magmático, sendo neste sentido considerado como pós-magmático.

Agradecimentos - Os autores agradecem ao Laboratório HIDRASA da Universidade de Poitiers – França pelo apoio técnico e em especial a Alain Meunier pelas discussões que muito melhoraram o conhecimento apresentado nesse trabalho. Este manuscrito é parte principal da Dissertação de Mestrado da primeira autora Junto ao Programa de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Referências bibliográficas

- Alt J.C., Honnorez J., Laverne, C. & Emmermann, R. 1986. Hydrothermal alteration of a 1 km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project hole 504B: the mineralogy, chemistry and evolution of basalt seawater interactions. *Journal of Geophysical Researches*, 91: 10,309-10,335.
- Alt, J.C. & Teagle, D.A.H. 1999. Uptake of carbon during alteration of oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 1,527-1,535.
- Anderson, A. T. 1975. Some basaltic and andesitic gases. *Reviews of Geophysics*, AGU publications, 13: 37-55.
- Andrews, A.J. 1980. Saponite and celadonite in Layer 2 basalts, DSDP Leg 37. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73: 323-340.
- Baker, L.L., Rember, W.C., Sprenke, K.F. & Strawn, D.G. 2012. Celadonite in continental flood basalts of the Columbia River Basalt Group. *American Mineralogist*, 97: 1284-1290.
- Banfield, J.F. & Barker, W.W. 1998. Low-temperature alteration in tuffs from Yucca mountain, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 46: 27-37.
- Banks, H.H. & Melson, W.G. 1966. Saponite from the Mid-Atlantic Ridge, latitude 22°N. *Geological Society of America Special Papers*, 101, p. 9.

- Beaufort D. & Meunier A. 1994. Saponite, corrensite, and chlorite-saponite mixed-layers in the Sancerre-Couy deep drillhole (France). *Clay Minerals*, 29: 47-61.
- Benson, L.V. & Teague, L.S. 1982. Diagenesis of basalts from the Pasco Basin, Washington; I, Distribution and composition of secondary mineral phases. *Journal of Sedimentary Research*, 52: 595-613.
- Burnham, C.W. 1979. The importance of volatile constituents. In: *The Evolution of Igneous Rocks: Fiftieth Anniversary Perspectives*. Princeton: Princeton University Press, 439-482.
- Cummings, M.L., Trone, P.M., & Pollock, J.M. 1989. Geochemistry of colloidal silica precipitates in altered Grand Ronde Basalt, northeastern Oregon, U.S.A. *Chemical Geology*, 75: 61-79.
- Decarreau, A., Petit, S., Vieillard, P. & 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.
- Drief, A. & 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.
- Farmer V. C. 1974. The layer silicate. In: *The infrared spectra of minerals*. Monograph 4. Farmer VC, editor.. London: Mineralogical Society, p. 331-364.
- Frezzotti, M.L. 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: application to petrology. *Lithos*, 55: 273-299.
- Gerlach, T. M. & Casadevall, T. J. 1986. Fumarole emissions at Mount St. Helens Volcano, June 1980 to October 1981: degassing of a magma-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 28: 141-160.

- Ghiara, M.R., France, E., Petti, C., Stanzione, D. & Valentino, G.M. 1993. Hydrothermal interaction between basaltic glass, deionized water and seawater. *Chemical Geology*, 104: 125-138.
- Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C., Gatter, I. & Strieder, A.J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita*, 38: 1009-1025.
- 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, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Grigor'ev, D.P. 1965. Ontology of Minerals. *Israel program for scientific transactions Ltd*, S. Marson, Jerusalem, 250 pp.
- Harder, H. 1972. The role of magnesium in the formation of smectite minerals. *Chemical Geology*, 10: 31-39.
- Harris, D.M. & Anderson, A.T. Jr. 1983. Concentrations, sources, and losses of H₂, Co₂, and S in Kilauean basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1139-1150.
- Inoue, A. 1995. Formation of Clay minerals in Hydrothermal Environments. In: *Origin and Mineralogy of Clays*. B. Velde (eds) Springer, Berlin, Heidelberg, p. 268-329.
- Inoue, A. 1983. Potassium fixation of clay minerals during hydrothermal alteration. *Clays and Clay Minerals*, 31: 81-91.
- Inoue, A. 1995. Formation of clay minerals in hidrothermal environments. In: *Origin and Mineralogy of Clays*. B. Velde Ed. p. 268-321.
- Jaeger, J.C. 1961. The cooling of irregularly shaped igneous bodies. *American Journal of Science*, 259: 721–34.
- Jaeger, J. C. 1968. Cooling and solidification of igneous rocks. In: *Basalts - The Poldervaart Treatise on Rocks of Basaltic Composition*. Volume 2. H. H. Hess & A. Poldervaart eds, NewYork, NY, JohnWiley& Sons, Inc. p. 503–36.

- Kaleda, K.G. & Cherkes, I.D. 1991. Alteration of glauconite minerals in contact with heated (100°C) water. *International Geological Review*, 33: 203-208.
- Kloprogge, J. T., Komarneni, S. & Amonette, J.E. 1999. Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. *Clays and Clay Minerals*, 47: 529-554.
- Kontak, D.J., De Wolfe de Young, M. Y., & Dostal, J. 2002. Late-stage crystallization history of the Jurassic North Mountain basalt, Nova Scotia, Canada. I. Textural and chemical evidence for pervasive development of silica liquid immiscibility. *The Canadian Mineralogist*, 40: 1287-1311.
- Li, G., Peacor, D.R., Coomb, D.S. & Kawachi, Y. 1997. Solid solution in the celadonite family; the new minerals ferroceldonite K₂ (Fe₂+2Fe₃+2Si₈O₂₀(OH)₄, and ferroaluminoceldonite K₂ (Fe₂+2Al₂Si₈O₂₀(OH)₄, *American Mineralogist*, 82: 503-511.
- 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. 1985. Trace Element and Strontium Isotope Constraints of the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (southern Brazil). *Journal of Petrology*, 26: 187-2009.
- Mattioli, M., Cenni, M. & Passaglia, E. 2016. Secondary mineral assemblages as indicators of multistage alteration processes in basaltic lava flows: evidence from the Lessini Mountains, Veneto Volcanic Province, Northern Italy. *Periodico di Mineralogia*, 85: 1-24.
- Morteani, G., Kostitsyn, Y., Preinfalk, C. & Gilg, H.A. 2010. The genesis of amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Geological Sciences*, 99: 927-947.

- Meunier, A., Mas, A., Beaufort, D., Patrier, P. & 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 J. G. 1970. Water content of basalt erupted on the ocean-floor. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 28: 272-279.
- Neuhoff, P.S., Fridriksson, T., Anorsson, S. & Bird, D.K. 1999. Porosity evolution and mineral paragenesis during low-grade metamorphism of basaltic lavas at Teigarhorn, easter Iceland. *American Journal of Science*, 299:467-501.
- Odin, G. S., Desprairies, A., Fullagar, P.D., Bellon, H., Decarreau, A., Fröhlich, F. & Zelvelder, M. 1988. Nature and Geological Significance of Celadonite. In: G.S. Odin, ED, Elsevier, Amsterdam, *Developments in Sedimentology*, p.337 – 398.
- Papanagiotou, P. 1994. *Evolution desmiraux argileux en relation avec la dynamique des champs géothermiques des champs géothermiques haute enthalpie: L'exemple du champ de Chililapa (Salvador)*. Thesis, Université Poitiers, France, 189 p.
- Patrier, P., Papanagiotu, P., Beaufort, D., Traineau H., Bril H. & Rojas J. 1996. Role of permeability versus temperature in the distribution of the fine (0.2 µm) clay fraction in the Chipila - pageothermal system (El Salvador). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 72: 101-120.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J., Mantovani M.S. & Shukowsky, E.W. 1990. Mantle plumes and flood basalt stratigraphy in the Parana, South America. *Geology*, 18: 1223-1226.
- Proust, D. & Fontaine, C. 2006. Amethyst-bearing lava flows in the Parana Basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geological Magazine*, 144: 53–65.
- Robinson, D. & Bevins, R.E. 1999. Mafic phyllosilicates in low-grade metabasites. Characterization using deconvolution analysis. *Clay Minerals*, 29: 223-237.
- Rocha-Campos, A. C., Cordani, U. G., Kawashita, K., Sonoki, H. & Sonoki, I. 1988. 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.

- Schenato, F., Formoso, M.L., Dudoignon, P., Meunier, A., Proust, D. & Mas A. 2003. Alteration process of a thick basaltic lava flow of the Paraná basin (Brazil), petrographic and mineralogical studies. *Journal of South American Earth Sciences*, 16: 423-444.
- Schmidt, S.T. & Robinson, D. 1997. Metamorphic grade and porosity and permeability controls on mafic phyllosilicate distributions in a regional zeolite to greenschist facies transition of the North Shore Volcanic Group, Minnesota. *Geological Society of America Bulletin* 6, 683–697.
- Schiffman, P., & Lofgren, G. (1981) Dynamic crystallization studies on the Grande Ronde pillow basalts, Central Washington. *The Journal of Geology*, 90: 49-78
- Scopel, R.M. 1997. *Estudo dos derrames basálticos portadores de ametista da região de Ametista do Sul, RS - Brasil, Alteração pós-magmática*. Porto Alegre. 219 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Sigvaldason, G. E., & Elisson, G. 1968. Collection and analysis of volcanic gases at Surtsey, Iceland. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 32: 797-805.
- Sparks, R. S. J., Barclay, J., Jaupart, C., Mader, H.M. & Phillips, J. C. 1994. Physical aspects of magma degassing I: experimental and theoretical constraints on vesiculation. In: Carroll, M. R. and J. R. Holloway (eds.) *Volatiles in Magmas, Reviews in Mineralogy*, 30: 413-445.
- Sun, S.S. & McDonough, W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in the Ocean Basins* (A.D. Sanders and M.J. Norry, editors). Blackwell Scientific Publishers, Oxford, p. 313-345.
- Tomasson, J. & Kristmannsuottir, H. 1972. High temperature alteration minerals and thermal brines. Reykjanes. Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 36. 123-134.
- Trone, P.M. 1986. *Textural and mineralogical characteristics of altered Grande Ronde Basalt, northeastern Oregon: A natural analog for a nuclear waste repository in basalt*. M.S. Thesis, Portland State University, Portland, Oregon, 152 p.

- Velde B. 1978. Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite. *American Mineralogist*, 63: 343-349.
- Velde, B. 1972. Celadonite mica: solid solution and stability. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 37: 235–247.
- Walker GPL. 1989. Spongy pahoehoe in Hawaii: a study of vesicle-distribution patterns in basalt and their significance. *Bulletin of Volcanology*, 51:199–209.
- Wise, W.S. & Eugster, H.P. 1964. Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence. *American Mineralogist*, 9: 1031-1083.

Capítulo 3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

- A estratigrafia da região de estudo foi redefinida, com a identificação dos dois tipos de derrames, caracterizados por Gomes (1996), 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 está relacionada com o ambiente de cristalização que culminou na formação do tipo estrutural I.
- Os argilominerais e a celadonita ocorrem em diversas associações, nas vesículas e na mesóstase de todos os derrames da sequência.

O estudo de caso permitiu as seguintes conclusões:

- A mesóstase intersticial em amostras menos alteradas é caracterizada por associações microcristalinas a criptocristalinas.
- Os argilominerais e a celadonita 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 e da celadonita. Estes minerais crescem perpendicularmente à superfície desses cristais primários, formando a textura paliçada.
- A formação dos argilominerais e da celadonita 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 onde que esses minerais cristalizam.

- A associação dos argilominerais e da celadonita com o piroxênio, o K-feldspato e a apatita microcristalinos, que se formam no final da cristalização do magma, a ausência de texturas de alteração e as texturas relacionadas a precipitação indicam uma origem pós-magmática para estes minerais estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

Bellieni, G., Brotzu, P., Comin-Chiaramonti, P., Ernesto, M., Melfi, A.J., Pacca, I.G., Piccirilo, E.M. & Stolva, D. 1983. 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.

Chukanov, N. V., I. V. Pekov, A. E. Zadov, V. N. Chukanova, & S. Mökkel. 2003. Ferrosaponite $\text{Ca}_{0.3}(\text{Fe}^{2+}\text{Mg},\text{Fe}^{3+})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$, the new trioctahedral smectite, *Zap. Vseross. Mineral. Obshch*, 132: 68–74.

Decarreau, A. & Bonnin, D. 1986. Synthesis and crystallogenesi 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.

Erlank, A.J., Marsh, J.S., Duncan, A.R., Mc Miller, R., Hawkeworth, C.J., Betton, P.J. & Rex, D.C. 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.

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. Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS.

Hartmann, L. A., 2014. *Introdução à História Natural do Grupo Serra Geral*. Em: Léo Afraneo Hartmann; Sérgio Benjamin Baggio. (Org.). Metalogenia e exoloração mineral no Grupo Serra Geral. 1ed.Porto Alegre.Gráfica da UFRGS – Igeo 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.

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.

Hendricks, S. B., & Ross, C. S., 1941. Chemical composition and genesis of glauconite e celadonite, *American Mineralogyst*, v. 26, p. 683-708.

Köster, H.M. 1993. Smectite. In: *Tonminerale und Tone*, K. Jasmund and G. Lagaly, eds., Steinkopff Verlag, Darmstadt, 46-53.

Mantovani, M.S.M., Marques, L.S., Souza, M.A., Atalla, L., Civeta, L. & Inocenti, F. 1985. Trace Element and Strontium Isotope Constrains of the Origin and Evolution of Paraná Coontinental Flood Basalts of Santa Catarina State (southern Brazil). *Journal of Petrology*, v. 26, p. 187-2009.

Marques, L.S.; Piccirilo, E.M.; Melfi, A.J.; Comin-Chiaramonti, P. & Bellieni, G. 1989. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná. *Geochimica Brasiliensis*, 3: 33-50.

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.

Meunier A., Mas, A., Beaufort, D., Patrier, P., & Dudoignon, P. 2008. Clay minerals in basalt-hawaiiite rocks from Mururoa atoll (French Polynesia). II. Petrography and geochemistry. *Clays and Clay Minerals*, 56: 730-750.

Milani, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-oriental. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 255p.

Odin, G. S., Desprairies, A., Fullagar, P.D., Bellon, H., Decarreau, A., Fröhlich, F. & Zelvelder, M. 1988. In: *Nature and Geological Significance of Celadonite*, chapter D, Paris. 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. & Shukowsky, W. 1990. Mantle plumes and flood basalt stratigraphy in the Parana, South America. *Geology*, 18:1223-1226

Peate, D.W., Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Parani lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution, *Bulletin of Volcanology*, 55: 119-139,

Piccirillo, E.M., Melfi, A.J., Comin-Chiaramonti, P., Bellieni, G., Ernesto, M. & Pacca, I.G. 1988. In: *Continental flood volcanism from the Parana Basin* (Brazil). McDougall, J.D. ed Continental Flood Basalts. Kluwer Academic Publishers. p. 195-238.

Post J.L. 1984. Saponite from near Ballarat, California. *Clays Clay Miner.* 32, 147-153.

Rocha-Campos A. C., Cordani U. G., Kawashita K., Sonoki H. & Sonoki I. 1988. 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..

Ross, C. S. & Hendricks, S. B. 1945. Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays: U.S. *Geological Survey Professional Paper*, 205-B: 23-79.

Schiffman, R & 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.

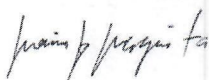
Self, S., Thordarson, T. & Keszthelyi, L. 1997. Emplacement of continental flood basalts flows. In: Mahoney JJ, Coffin M (eds.) *Large Igneous Provinces*, Washington DC, AGU. p. 381-410 (Monograp., 100).

Svanberg, L. F. 1842, Saponite. *Annalen der Physik und Chemie* (Poggendorff), 57: 165-170.

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.

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)

Wise, W.S. & Eugster, H.P. 1964. Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence, *American Mineralogist*, 49: 1031-1083.

ANEXO I	
Título da Dissertação/Tese:	
“Celadonita em basaltos da Província Magmática do Paraná, região do Alto Uruguai-RS”	
Área de Concentração: GEOQUÍMICA	
Autor: Caroline Dornelles Kern Tolotti	
Orientador: Márcia Elisa Boscato Gomes	
Examinador: Maria José Mesquita	
Data: 17/02/2018	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>O volume apresentado é de ótima qualidade, com um texto muito bem escrito e de fácil leitura. O tema é atual e controverso e sugiro que seja apresentado a uma revista científica de maior impacto, pois tem qualidade. Os dados são apresentados de maneira satisfatória e as figuras são o ponto forte. Muito bem trabalhadas e de qualidade excelente. Os resultados são muito bem documentados, facilitando as interpretações e discussões.</p> <p>Os textos de referencial teórico da celadonita e Província Paraná-Etendeka são muito bons. A discussão cita uma quantidade abrangente de autores, pertinente ao tema. Contudo sugiro que a discussão seja melhor trabalhada para o artigo final, dialogando melhor entre as referencias citadas e seus próprios dados, incluindo citar novamente as figuras já apresentadas. O ponto fraco foi a quantidade de referencias citadas na discussão e não apresentadas na bibliografia. Isso prejudicou ao parecerista ler os artigos principais e acompanhar a evolução da discussão. Sugiro uma revisão completa disto.</p>	
<p>Assinatura:  Data: 18/02/2017</p>	
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
"CELADONITA EM BASALTOS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ, REGIÃO DO ALTO URUGUAI"
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: CAROLINE DORNELLES KERN TOLOTTI
Orientador: Profa. Dra. MÁRICIA ELISA BOSCATO GOMES
Examinador: Prof. Dr. MARCUS VINICIUS DORNELES REMUS
Data: 15/02/2018
Conceito: A (Excelente)
PARECER:
<p>A Dissertação de Mestrado está estruturada na forma de artigo científico, submetido a Revista Pesquisas em Geociências, e apresenta todos os requisitos exigidos pelo PPGGeo Geociências. O artigo focaliza a origem das celadonitas e argilo-minerais relacionados que ocorrem em derrame específico nos basaltos da Formação Serra Geral. O tema é importante e possui enorme interesse científico e de extrema relevância para a geologia econômica pois as celadonitas estão frequentemente associadas aos geodos de ametista desta que é uma das maiores províncias minerais de ametista do mundo. O artigo submetido está bem estruturado, possui excelentes ilustrações, com boa documentação fotográfica e dados analíticos de excelente qualidade. Importante inserir na discussão as propostas de origem dos fluidos baseado em dados de geoquímica isotópica apresentadas para os argilo-minerais conforme discutido em alguns artigos recentemente. Considero que os dados analíticos, a discussão e conclusões do artigo apresentado irão contribuir enormemente para o debate científico a respeito da origem das celadonita, esmectitas e em consequência da ametista dos geodos associados. Alguns pequenos erros de ortografia, como repetição de parágrafos e citação dupla de referencias podem ser facilmente corrigidos (vide pags. 28 e 48).</p> <p>A parte introdutória que antecede o artigo apresenta os objetivos gerais, discute a estrutura e composição química dos argilo-minerais, especialmente celadonita e saponita e inclui também o item Contexto Geológico Local. Considero que a revisão sobre os argilo-minerais poderia incluir uma discussão mais ampla sobre as esmectitas contextualizando as celadonitas e saponitas. Importante também a apresentação de tabelas e/ou quadros mostrando exemplos das ocorrências de celadonitas e saponitas em locais clássicos mundiais para situar melhor o leitor. Considero também que uma revisão sobre mecanismos de diferenciação magmática, mineralogia de resíduos de cristalização e a presença de argilo-minerais enriqueceria enormemente a obra. Da mesma forma, a apresentação de critérios de campo, petrográficos, mineralógicos e isotópicos que possam ser utilizados para discutir a origem dos fluidos responsáveis pela deposição dos</p>

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
"CELADONITA EM BASALTOS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ, REGIÃO DO ALTO URUGUAI"
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: CAROLINE DORNELLES KERN TOLOTTI
Orientador: Profa. Dra. MÁRCIA ELISA BOSCATO GOMES
Examinador: Prof. Dr. ANDRÉ SAMPAIO MEXIAS
Data: 10/02/2018
Conceito: A - EXCELENTE
PARECER:
<p>A presente Dissertação aborda a Celadonita em Basaltos da Província Magmática do Paraná, na região do Alto Uruguai. Tanto o tema escolhido quanto as questões científicas abordadas são coerentes com um trabalho em nível de mestrado e quiçá de doutorado.</p> <p>O Resumo apresenta-se adequado abordando de forma correta e, como não podia deixar de ser, resumindo os pontos levantados na dissertação. O Abstract apresenta o texto do resumo traduzido ao inglês de forma correta.</p> <p>No Capítulo 1 a Introdução coloca de forma adequada o leitor inserido nas questões que serão abordadas na Dissertação. Os Objetivos gerais e específicos são claros e foram alcançados.</p> <p>A Revisão Bibliográfica no que se refere à Bacia do Paraná e Província Magmática do Paraná está bastante clara e me parece abrangente o suficiente para os objetivos a serem alcançados. Em relação aos Aspectos gerais da celadonita estes estão sintetizados de forma clara, entretanto, o parágrafo após a Figura 3 introduz a Saponita de uma forma brusca e surpreende o leitor pela falta de um texto explicativo introdutória/migratório da abordagem deste argilomineral em um item que era contemplado para a Celadonita.</p> <p>O Contexto Geológico Local (item 1.4) apresenta uma excelente descrição da estratigrafia e distribuição espacial dos derrames bem como uma Caracterização química. Aqui veja a necessidade de uma correção aos itens 1.5.1 e 1.5.2 que deveriam ser 1.4.1 e 1.4.2 e remeto esta correção também à página "v" Sumário.</p> <p>No Capítulo 2 é apresentado o artigo submetido à revista Pesquisas em Geociências. O artigo é cientificamente bastante importante e detalha a metodologia aplicada para alcançar os objetivos gerais e específicos. São apresentadas as técnicas aplicadas nas amostras do Derrame Z que envolveram DRX, FRX, ICP-MS, MEV, EMPA, FTIR e Mössbauer. Uma gama de 7 técnicas que foram adequadamente utilizadas nas amostras e cujos resultados são de grande importância científica e devem sim ser publicados. Uma pena que os textos não estão em inglês por que penso que são de alto valor internacional.</p>

Aqui chama a atenção de forma positiva os cuidados dos autores com a escolha adequada das amostras, o tratamento dos dados desde a macro até a micro escala e posteriormente a nano escala. Sugiro que na Tabela 1 seja apresentado o desvio padrão das 10 análises para que o leitor possa ver o nível da variação analítica. Também peço atenção na figura 16, principalmente a 16B, para a posição das setas.

Finalmente, o ponto forte do artigo a meu ver são as discussões que levam a origem pós-magmática da celadonita e não hidrotermal. Um debate científico de qualidade com 5 páginas de um texto denso de abordagem clara e argumentos tecnicamente claros.

O Capítulo 3, Considerações Finais, resume as questões principais apontadas na Dissertação.

Parabenizo a autora pela excelente Dissertação de Mestrado.

Atribuo o conceito "A" EXCELENTE.

Este é o meu parecer.



Assinatura:

Data: 10/02/2018

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: