

**ASPECTOS MINERALÓGICOS E GEOQUÍMICOS DA ALTERAÇÃO DO
ANORTOSITO CAPIVARITA, RS**

F. Schenato¹, M.L.L. Formoso²

1. Curso de Pós-Graduação, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS
2. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

ABSTRACT

The Capivarita Anorthosite, located northwest of the Pelotas Batholith (Rio Grande do Sul), constitutes in its middle portion, a metanorthositic massif intruded by granitic rocks of Brasiliano age, which are responsible for the partial tectonic uplift of the area. In the uplifted zones, near granite-metanorthosite contact, intense activity of descending superficial solutions have resulted in the formation of important residual type kaolin deposits, in which the rock is entirely altered to kaolin.

Structural and mineralogical transformations of the metanorthositic rock represent the evolution of a primary mineralogy (plagioclase, amphiboles) to a secondary mineral assemblage constituted essentially by 7-10Å halloysites and kaolinites. The mineralogical and geochemical study of kaolinites, investigated by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and Mossbauer spectrometry, permit to conclude that: (i) kaolinites display medium to low crystallinity index; (ii) Fe^{3+} content in octahedral position is significantly high, up to 0.9 to 1.0% of $Fe_2Si_2O_5(OH)_4$; (iii) textures of kaolin, as large subeuhedral crystal flakes of kaolinite, in packets, expanded books-like and with high porosity, are due to the environment in which they have been formed. These features seem to be related to a supergenic origin.

RESUMO

O Anortosito Capivarita, situado a noroeste do Batólito Pelotas (Rio Grande do Sul), constitui um maciço de rochas metanortosfíticas, intrudido, na porção central, por granitóides de idade Brasiliana da Suíte Granítica Encruzilhada do Sul. As intrusões foram responsáveis pelo soerguimento tectônico parcial da área e, nas zonas elevadas, junto aos contatos granito-metanortosito, a atividade de soluções superficiais descendentes resultaram na formação de importantes depósitos de caulins do tipo residual, onde a rocha encontra-se homogênea-mente alterada a caulim.

As transformações morfoestruturais e mineralógicas da rocha metanortosfítica marcam a evolução da mineralogia primária (basicamente, plagioclásios e anfibólitos) para uma assembléia mineralógica secundária, constituída essencialmente por 7-10Å haloisitas e caolinitas. O estudo mineralógico e geoquímico das caolinitas, investigado por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscópio eletrônico de varredura e espectroscopia Mossbauer, permitiu determinar que: (i) as caolinitas apresentam um moderado a baixo grau de ordenação estrutural; (ii) apresentam um significativo grau de substituição de Al por Fe^{3+} , em posições octaédricas, na ordem de 0,9 a 1,0% de $Fe_2Si_2O_5(OH)_4$; (iii) as texturas do caulim, caracterizadas por grandes cristais subeuédricos de caolinitas, empilhados na forma de "livros" expandidos e com alta porosidade, são resultantes do meio de sua formação. Os diversos aspectos cristalóquímicos e morfológicos apresentados pelas caolinitas de Capivarita são comparáveis aos das caolinitas cristalizadas em condições supergênicas.

INTRODUÇÃO

Grande parte de importantes depósitos econômicos de caulim são discutidos na literatura quanto às suas origens hidrotermal, intempérica, ou ainda como oriundos de ambos os processos, hidrotermal e intempérico. Esses depósitos apresentam, na maior parte dos casos, características distintivas entre si, que tornam possível estabelecer os seus processos de gênese.

Em geral, os depósitos hidrotermais apresentam espessuras menores que os intempéricos; como por exemplo, os depósitos de caulim da China (Zheng et al.,

1982), formados a partir da alteração de lavas andesítico-basálticas, que apresentam uma profundidade não superior a 30 m. É comum também, nesses depósitos, uma assembléia mineralógica característica de temperaturas mais elevadas como alunitas, diásporo, calcedônia, opala, cristobalita, pirita, dickita e nacrita, associada a caolinitas. São exemplos os depósitos do México (Hanson & Keller, 1966 e Hanson et al., 1982), do Japão (Sudo & Shimoda, 1978) e da Itália (Lombardi & Mattias, 1987).

Os depósitos intempéricos apresentam

profundidades bem maiores, que variam em torno de 30 a 80 m, como os da Tchecoslováquia (Kuzvart, 1969), Alemanha (Storr, 1975), Indonésia (Murray et al., 1978) e URSS (Petrov & Chuchrov, 1977) e uma assembléia mineralógica formada, basicamente, por caolinitas, haloisitas e conteúdos menores de quartzo. Exemplos de depósitos importantes, localizados no Brasil, são as jazidas de caolim da Amazônia (jazidas do Rio Capim e Rio Jarf), formados através da lateritização de sedimentitos da Bacia do Maranhão e do Amazonas e, localizadamente, de rochas graníticas e vulcânicas ácidas. Estes depósitos tiveram também contribuições significativas de processos pós-lateríticos em ambientes do tipo pantanoso e lacustre raso (Costa & Moraes, 1992). O caolim original destas jazidas contém caolinitas, quartzo e nenhuma haloisita (Santos, 1992).

Devido ao fato dos minerais de caolim formarem-se a relativamente baixas temperaturas e pressões, torna-se, em muitos casos, difícil a interpretação da gênese de certos depósitos, como por exemplo, o depósito de Cornwall, Inglaterra (Bristow, 1977; Exley, 1976; Murray et al., 1978) e o depósito de Maungaparerua, Nova Zelândia (Murray et al., 1977), que são ainda matéria de controvérsias. Estes autores atribuem a formação destes depósitos em uma fase de alteração hidrotermal que precede aos processos de alteração intempérica posteriores.

As investigações sobre a origem do caolim de Capivarita têm sido, em parte, discutidas por Formoso & Carraro (1962), Formoso (1973), Tedesco (1990), Schenato et al. (1991) e Schenato (1992).

Este trabalho apresenta os resultados das investigações das transformações mineralógicas, em sucessivos graus de alteração da rocha metanortosítica, que conduziram à caolinização e à formação dos depósitos de caolim e, ainda, a um estudo detalhado das características texturais, mineralógicas e geoquímicas das caolinitas a fim de comparar e de estabelecer critérios para a discussão da gênese dos depósitos de Capivarita.

MÉTODOS ANALÍTICOS

O procedimento usado no presente estudo foi a identificação "in situ" da morfologia dos minerais primários e das fases secundárias de alteração, através da microscopia óptica e microscopia eletrônica

de varredura (Scanning Eletron Microscope-Cambridge Stereoscan S-200 da CBMM) e da composição química (análises semi-quantitativa), através de um microanalisador (Link Analytical AN-10.000), acoplado ao MEV. As fases secundárias foram analisadas por difração de raios-X, em amostras de pó e orientadas, para a determinação do índice de cristalinidade com um difratômetro Siemens Kristalloflex-815 (radiação Cu Ka) (UFRGS), e testes de expansão com formamida, para a diferenciação entre 7 Å - haloisitas e caolinitas (Churchman et al., 1984), com um difratômetro Phillips radiação Fe Ka (UFRGS), respectivamente. Amostras de caolinitas e haloisitas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho na região de absorção de 4000-1500 cm^{-1} , com um espectrômetro Perkin Elmer 1430 (UFRGS), e testes para a determinação da cristalinidade, apresentados por Van Der Marel & Khronoz (1969) e Cases et al. (1986) foram aplicados ao estudo das deformações dos cristais de caolinitas. As análises químicas foram realizadas por microsonda eletrônica Cameca SX 50 da Société Camparis da Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, com sistema de dispersão WDS, e o conteúdo de Fe^{3+} , nas caolinitas, foi obtido por um espectrômetro Mossbauer padrão (UFRGS), com fonte de Co^{57} em matriz de ródio, em temperatura ambiente e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K).

SITUAÇÃO GEOLÓGICA

O Anortosito Capivarita, situado a noroeste do Batólito Pelotas do Cinturão Dom Feliciano, Rio Grande do Sul, constitui um maciço de rochas metanortosíticas, com área de exposição aproximada de 70 km^2 , próximo a Monte Castelo, Distrito de Capivarita-Rio Pardo (Fig. 1). O maciço está associado a uma suíte de rochas supracrustais (paragnaisses aluminosos e calcossilicatadas), denominadas de Suíte Metamórfica Várzea de Capivarita e ortognaisses de composição tonalítica e granodiorítica (Complexo Gnáissico Arroio dos Ratos). Estas unidades apresentam estruturas que indicam uma deformação homogênea, na escala de dezenas a centenas de metros, desenvolvidas em condições de alto grau metamórfico. Evidências de mecanismos de plasticidade cristalina em plagioclásios demonstram que a recristalização dinâmica da rocha metanortosítica ocorreu em condi-

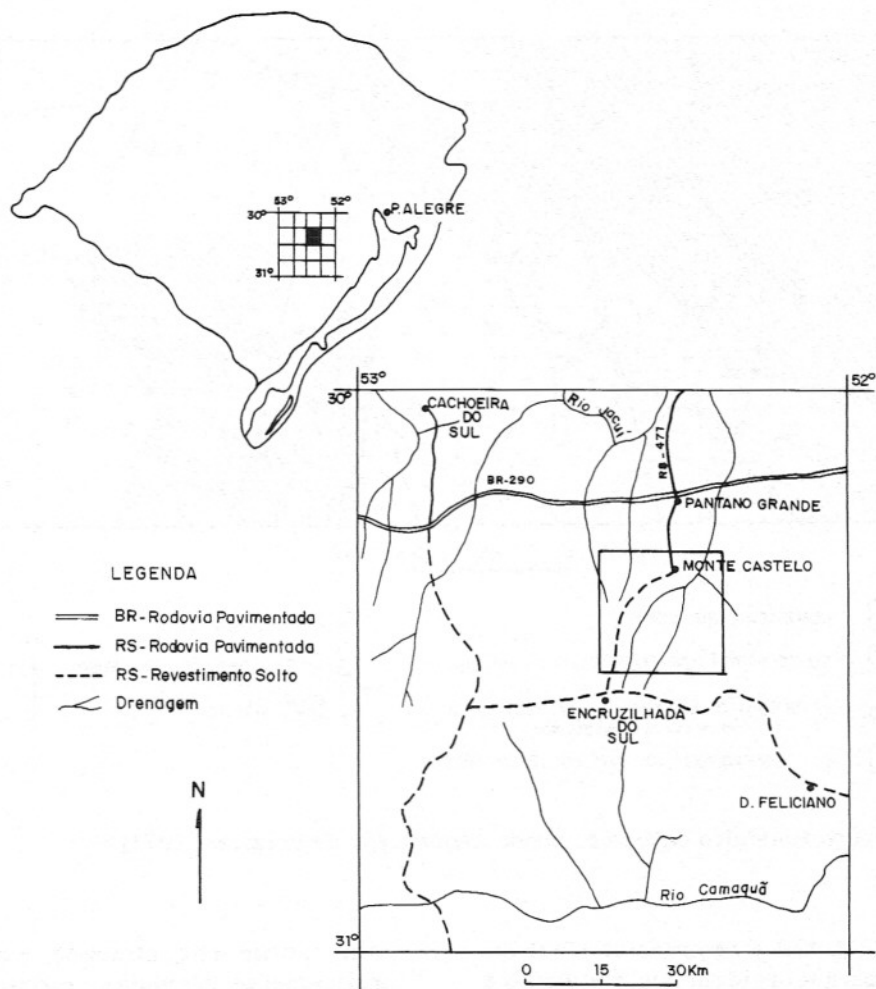


Figura 1 - Mapa de localização e vias de acesso da região de Capivarita - Rio Pardo, RS.

ções de metamorfismo equivalente à fácies anfibolito superior.

Na porção central do maciço, intrusões de granitóides de idades brasilianas, da Suíte Granítica Encruzilhada do Sul (Fig. 2), são responsáveis pelo soerguimento tectônico parcial da área, evidenciado por mudanças topográficas e, próximo aos contatos, pela formação de pegmatitos quartzo-feldspáticos, aplitos e veios de quartzo, de direção preferencial NE.

As zonas de contato entre os granitóides e as rochas metanortosíticas são também sítios de diversas ocorrências de caulim, dispostos em uma faixa alongada de direção NE-SW, que aparece como produto de alteração das rochas metanortosíticas. Os depósitos apresentam-se com extensões de até 200 m, com larguras variando de 50 a 100 m e espessuras não superiores a 50 m, e, em algumas ocorrências, as espessuras diminuem em direção aos bordos, sugere-

rindo formas lenticulares.

MINERALOGIA DA ROCHA ORIGINAL

O Maciço Capivarita é constituído por típicos metanortositos leucocráticos, caracterizados pela abundância de plagioclásios, com textura média a grossa e, localizadamente, pegmatóide. A presença de megacristais de plagioclásios de até 11 cm indica relictos de origem ígnea, embora a textura predominante seja a granoblástica e granoblástica poligonal, dada pela recristalização dinâmica em condições de alto grau metamórfico.

Os plagioclásios constituem mais de 90% do volume da rocha e apresentam composições médias que variam, em geral, de An₅₀ a An₆₅. A composição constante dos plagioclásios do metanortosito permite caracterizá-lo como um labradorita anortosito do tipo maciço ou plutônico-orogênico

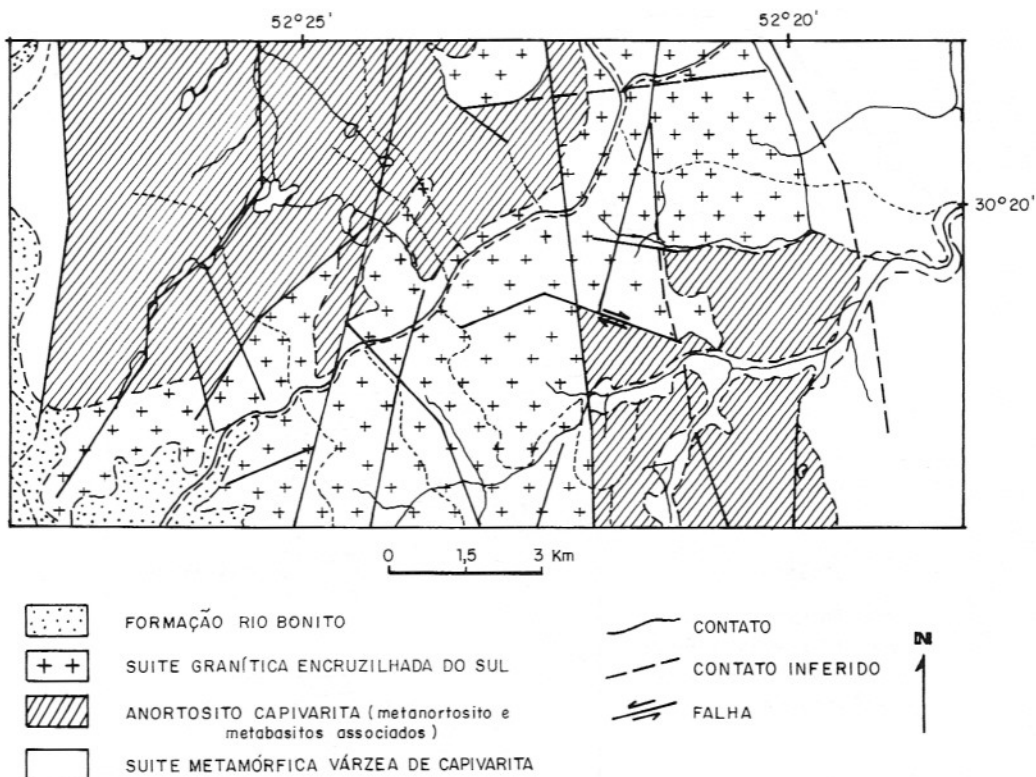


Figura 2 - Esboço geológico da área estudada (modificado de Formoso, 1973).

(Formoso, 1973). Os plagioclásios mostram também feições que evidenciam a atuação e mecanismos deformacionais intracristalinos, como extinção ondulante, maclas mecânicas, subgrãos e novos grãos recristalizados com formas poligonais, que particularizam as transformações da rocha em condições de metamorfismo de fácies anfibolito superior.

Subordinadamente, hornblenda e diopsídio representam os minerais máficos principais (8%) e biotita tem ocorrência mais restrita (1%). A assembléia primária foi afetada por processos pré-meteóricos (retrometamorfismo e hidrotermalismo), que guiaram a substituições parciais dos minerais máficos por cloritas, principalmente e, secundariamente, substituições dos plagioclásios por epidotos, mica branca e carbonatos. Titanita, granada, quartzo e escapolita são os minerais acessórios mais comuns.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização Macro e Microscópica dos Perfis de Alteração

As rochas metanortosíticas alteradas

para caolim encontram-se em áreas topograficamente elevadas, próximas às intrusões de rochas graníticas. Em geral, as características texturais e estruturais da rocha estão modificadas, devido à pronunciada argilização, contudo dois conjuntos (Fig. 3) representam a organização vertical e lateral dos perfis estudados:

Fácies de rocha coerente - Esta fácies é representada por "boulders" de metanortositos preservados nas alteritas, como o resultado da alteração esferoidal, associado ao desenvolvimento de macro e microfissuras. As principais características desta fácies são a coesão interna e a conservação da estrutura da rocha, através da manutenção dos minerais primários. Microscopicamente, observa-se um leve padrão de microfissuras, que correspondem aos planos microestruturais de origem tectônica, onde começam os processos de dissolução dos grãos e o desenvolvimento de um material de característica isotropa. Neste estágio, os processos de alteração iniciam-se nos domínios dos microssistemas de contato e são mais dependentes da composição química dos minerais reagentes, que das soluções globais do perfil de alteração (Proust &

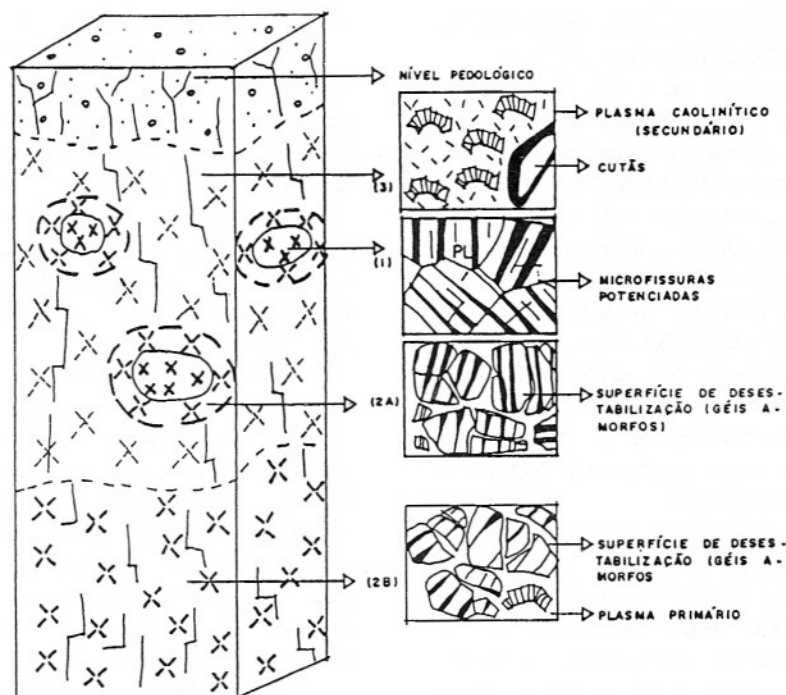


Figura 3 – Perfil esquemático da alteração macro e microscópica da rocha. 1- Fácies rocha coerente; 2- Fácies alterita grossa; 3- Fácies alterita fina.

Meunier, 1989; Ildefonse et al., 1979).

Fácies Alterita – Comporta duas sub-fácies: a alterita grossa, que aparece na base dos perfis e na superfície dos ‘boulders’, e a alterita fina, que caracteriza os níveis superiores dos perfis de alteração. Na sub-fácies alterita grossa, os minerais primários são ainda facilmente reconhecidos, embora um padrão fissural desenvolva-se com as expansões dos planos inter e transminerais, marcando uma macroporosidade secundária. Os minerais primários apresentam-se instáveis e com desenvolvimento de plasmas neoformados no interior dos grãos e microfissuras. Neste estágio, o processo de alteração ocorre nos domínios dos microssistemas plásmicos e é função da interação dos minerais reagentes e das soluções percolantes nas microfissuras (Proust & Meunier, 1989), onde as fases secundárias de alteração (argilominerais do tipo 2:1 e 1:1) refletem uma constituição próxima e dependente dos minerais primários da rocha (anfíbólios e plagioclásios). Em direção ao topo, as sub-fácies alteríticas finas substituem os níveis inferiores e a estrutura original da rocha não é mais observável, devido à intensa argilização. Microscopicamente os minerais primários apresentam-se totalmente alterados e as fases secundárias

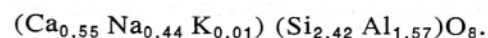
são, predominantemente, argilominerais do tipo 1:1.

As Transformações Mineralógicas

O estudo mineralógico permitiu acompanhar as principais transformações dos minerais primários, desde a base dos perfis, a partir do substrato rochoso e dos núcleos dos ‘boulders’, onde a rocha mostra-se pouco ou nada alterada, em direção aos níveis das alteritas, onde a rocha apresenta-se, sucessivamente, em diferentes graus de transformação morfoestrutural.

As transformações mineralógicas dos piroxênios, nos níveis das alteritas, não foram observáveis, devido ao baixo volume modal (<2%) deste mineral na rocha, e o quartzo mantém-se inalterado nos perfis de alteração.

Alteração dos Plagioclásios – A composição química média dos plagioclásios da rocha, determinada por análises de microsonda eletrônica, corresponde à fórmula estrutural:



Considerando que os plagioclásios são os principais constituintes da rocha, sua

alteração é, em grande parte, responsável pela geração dos depósitos caolíníficos.

Os mecanismos pelos quais os plagioclásios alteram-se para os minerais do grupo das caolinitas são acompanhados, desde o início, nos microssistemas de contato (níveis de rocha coerente), até os microssistemas plásmicos (níveis alterstícos), onde o mineral primário desaparece, cedendo lugar às fases secundárias de alteração. De um modo geral, a alteração dos plagioclásios aparece, nos níveis das alteritas, como um plasma altamente poroso, constituído por agregados de caolinitas e haloisitas, evidenciando o favorecimento de um processo de monossilatização.

As transformações do mineral primário, a partir da rocha coerente, são acompanhadas por observações de duas fases secundárias distintas: uma isotrópica, outra cristalina. No início da alteração, parte do mineral primário degrada-se, sobretudo ao longo dos planos de microfissuras, até desaparecer completamente nos estádios posteriores da alteração. O produto da degradação é representado por uma fase isotrópica intermediária, que não mostra reflexão na difração de raios-X. A superfície dos grãos apresenta abundantes cavidades, indicando que a dissolução congruente é o principal mecanismo de alteração dos plagioclásios. O produto resultante da dissolução é um alteroplasma mal cristalizado, com formas sacaróides (Foto 1) e com composição química representando os plagioclásios parcialmente alterados, com presença ainda de Ca e K. Acredita-se que o aparecimento destas cavidades seja o primeiro passo pelo qual os feldspatos alteram-se, sob condições naturais e de laboratório (Berner & Holdren, 1979).

A evolução da fase mal cristalizada, de composição alumino-silicosa, vai tendendo às razões Al:Si=1, favorecendo a formação de caolinitas e haloisitas. Nos estádios iniciais de alteração, na fácies alterstíca grossa, é comum a presença de agrupamentos irregulares de tubos de haloisitas, sobre a superfície do grão primário (Foto 2). As haloisitas presentes neste estágio são 10Å-haloisitas, embora ocorram pequenas misturas de 7Å-haloisitas, juntamente com caolinitas, confirmado pela taxa de expansão das haloisitas, após intercalação com formamida. Através do tratamento com formamida (Churchman et al., 1984), as reflexões basais das haloisitas, nos difratogramas de raios-X, aparecem desloca-

dos de 7Å para 10,4Å (d=001) (Fig. 4).

As proporções de haloisitas, em mistura com caolinitas, parecem diminuir consideravelmente em direção às fácies alterstícas finas, como demonstrado por análises de infravermelho (Fig. 5), sugerindo que, com o avanço da alteração, as caolinitas substituem os agregados de haloisitas, provavelmente, por representar uma fase mais evoluída e estável geoquimicamente dentro dos perfis.

Nos níveis de alteração mais avançada, a caolinita é o principal componente e o mineral primário não está mais presente. As caolinitas aparecem como agregados de cristais com formas de "acordeões" (Foto 3), com cores de polarização cinza-branco e relevo fraco. A neoformação das caolinitas, a partir das soluções provenientes da dissolução do mineral primário, conduz a um padrão final de substituição dos grãos de plagioclásios, sem que a estrutura do mineral primário controle a orientação cristalográfica das fases secundárias.

Alteração dos Anfibólios – A composição química média dos anfibólios, determinada a partir das análises de microsonda eletrônica é: $(\text{Na}_{0,32} \text{K}_{0,17} \text{Ca}_{0,09})_{0,55} (\text{Ca}_{1,78} \text{Fe}_{0,17} \text{Mn}_{0,06})_2 (\text{Mg}_{2,65} \text{Fe}_{1,88} \text{Ti}_{0,09} \text{Al}_{0,47})_5 (\text{Si}_{6,69} \text{Al}_{1,31} \text{O}_{22}) (\text{OH})_2$, que corresponde à com-

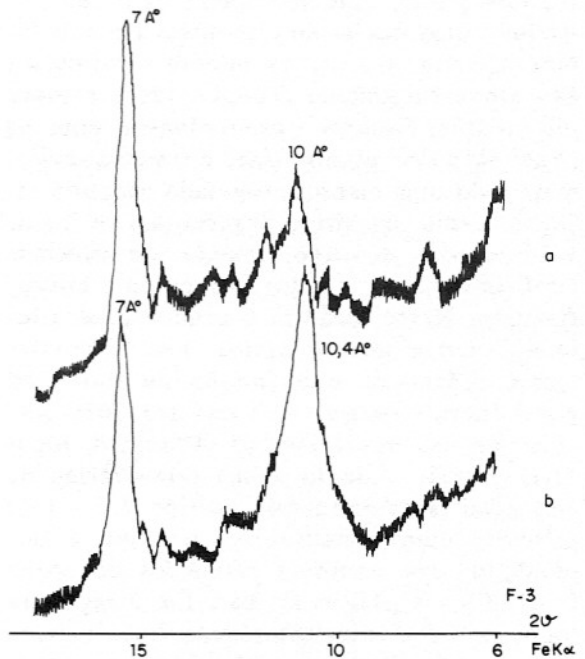


Figura 4 – Difratograma de raios-X em amostras (fração 2 µm) da alterita, antes (a) e após (b) tratamento com formamida.

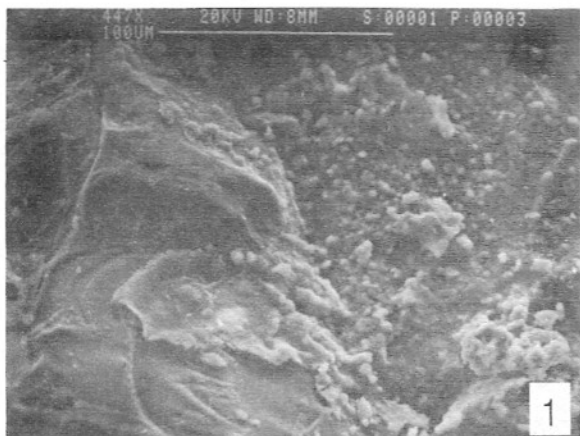


Foto 1 – Detalhe do alteroplasma presente nas cavidades de dissolução dos plagioclásios (MEV).

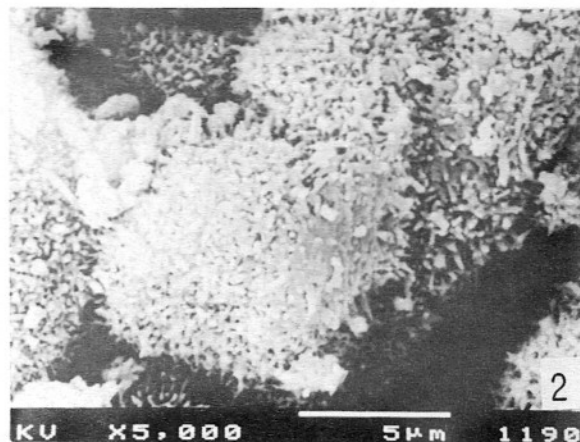


Foto 2 – Haloisitas tubulares sobre as superfícies dos grãos de plagioclásios (MEV).

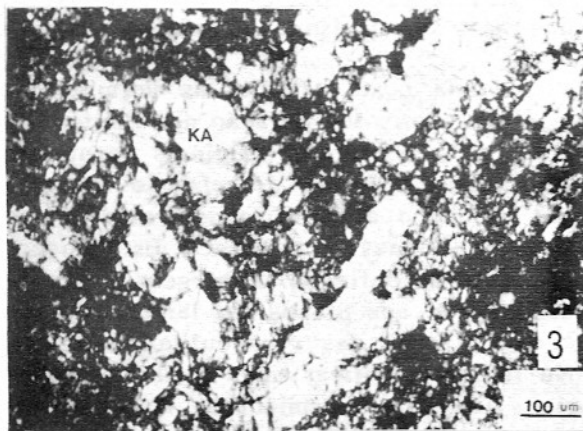


Foto 3 – Fotomicrografia de agregados de cristais de caolinitas na forma de “acordeões”. Luz polarizada. KA = caolinita.

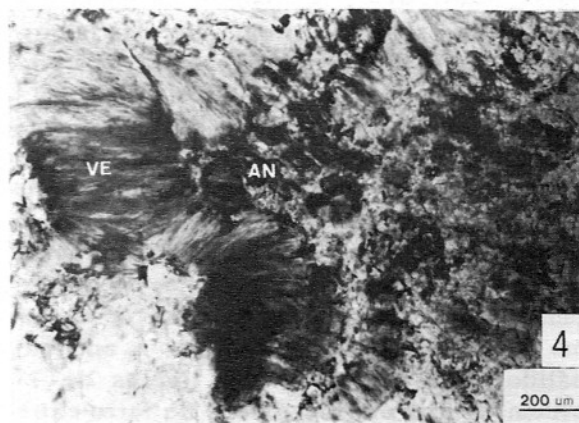


Foto 4 – Fotomicrografia de vermiculitas pseudomórficas sobre anfibólios com cristalização de oxi-hidróxidos de ferro entre as lamelas. Luz natural. AN = anfibólio, VE = vermiculita.

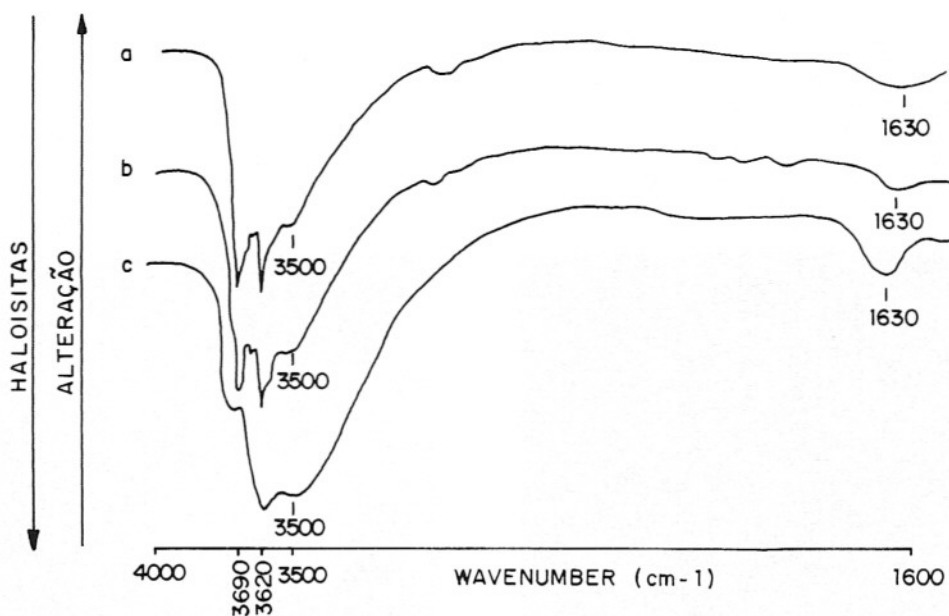


Figura 5 - Espectros de infravermelho de amostras de caolinitas em mistura com 10% - haloisitas. As bandas a 3690 e 3620 cm^{-1} são típicas da caolinita. A banda da haloisita pura é demonstrada a 3500 cm^{-1} , acompanhada por uma banda a 1630 cm^{-1} . A intensidade das bandas a 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} aumentam com o aumento das proporções de haloisitas na amostra.

posição de Mg-hornblendas.

As hornblendas encontram-se parcialmente substituídas por cloritas verdes, levemente pleocróicas e com cores de polarização azul-violeta. O padrão de substituição segue os planos irregulares das microfissuras e, eventualmente, paralelo aos planos de clivagens dos anfibólios.

O exame microscópico da fácies alterita grossa mostra que, ambas, hornblendas e cloritas, alteram-se para argilominerais de composição 2:1. Estas fases secundárias presentes nos estádios iniciais da alteração, são, principalmente, vermiculitas de grande tamanho (0,5 mm) (Foto 4) com pleocroísmo fraco, variando de incolor a amarelo pálido, birrefringência baixa (cores de 1ª ordem) e com óxi-hidróxidos de ferro entre as lamelas. Secundariamente, encontram-se associados filossilicatos finos de birrefringência baixa (cinza-amarela) que, opticamente, parecem tratar-se de esmectitas.

Análises semi-quantitativas realizadas por MEV/EDS (Fig. 6) demonstram que as hornblendas, no início da alteração, apresentam perda total de Ca e parciais de Si, Mg e K. O Al e o Fe aumentam, em relação ao conteúdo original, devido às perdas dos cátions. O aumento de Al, em relação aos outros cátions, pode ainda refletir um enriquecimento localizado do elemento, devido

às contribuições significativas de Al vindo dos plagioclásios adjacentes em vias de alteração. Esta composição química, diretamente relacionada à degradação dos minerais primários, representa a composição das fases vermiculíticas geradas neste estágio.

Ainda neste estágio, as vermiculitas mostram sinais de alteração nos limites dos grãos. Os contornos originais tornam-se crenulados, o índice de refração decresce nas bordas e a birrefringência modifica-se para tonalidades cinza-branco. Esta mudança de cor é confinada às margens e, secundariamente, aos planos das lamelas devido à caolinização das vermiculitas (Foto 5). Na fácies alterítica mais evoluída (alterita fina), as vermiculitas desaparecem completamente cedendo lugar aos macrocristais de caolinitas, vermiformes.

As pseudomorfoses de vermiculitas em caolinitas são distintas das caolinitas que cristalizam diretamente dos plagioclásios, pelo tamanho similar aos das vermiculitas e pela presença de compostos de ferro (e.g. goethita) entre as lamelas. Por outro lado, caolinitas provenientes da alteração dos plagioclásios, embora também com formas vermiformes ou de "acordeões", como foi descrito anteriormente, são de menor tamanho e cristalizam na forma de agregados ao

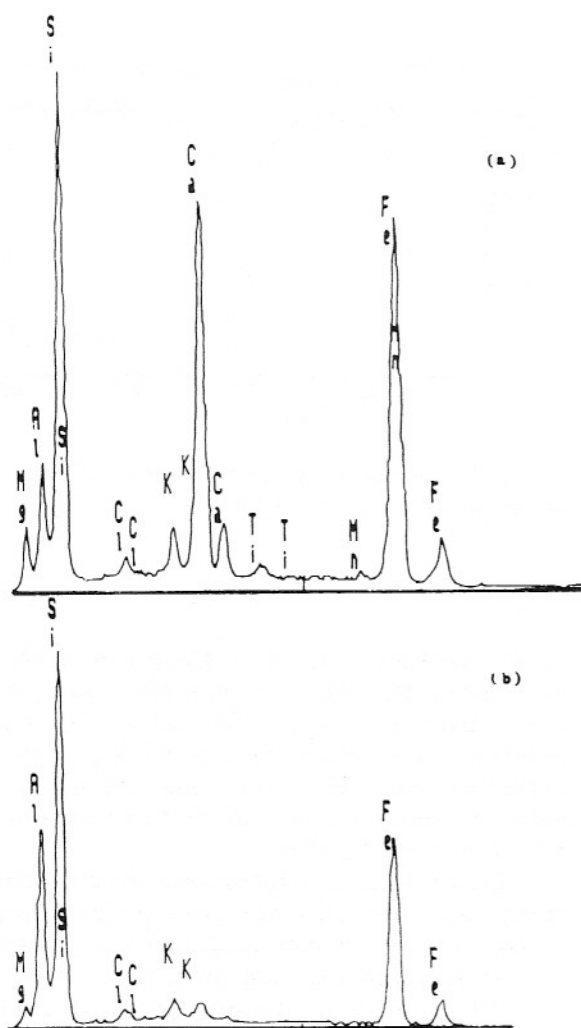


Figura 6 - Análise química semi-quantitativa (MEV com EDS) dos anfibólios (a) e das fases secundárias (b).

invés de um único grande cristal.

Os processos de transformação de vermiculitas para caolinitas ocorre "in situ", modificando as formas externas e as dimensões dos cristais de vermiculitas, caracterizando uma alteração do tipo mesomorfa de Stoops et al. (1979).

Mineralogia Secundária

A assembléia mineralógica gerada pelos processos de alteração dos minerais primários, quando a rocha é homoganeamente alterada a caolim, é constituída, basicamente, por caolinitas e 7-10Å-haloisitas. Estão ausentes os polimorfos de alta temperatura do grupo das caolinitas e de outros minerais de temperatura mais elevada.

Os cristais de caolinitas ocorrem com formas pseudo-hexagonais (Foto 6), acompanhadas de quantidades pequenas de haloisitas tubulares (Foto 7).

O índice de Hinckley, obtido pela resolução dos picos a 4,35Å e 4,12Å, em difratogramas de raios-X, apresentam valores entre 0,55 a 0,75 e são comparáveis às caolinitas que apresentam moderada abundância em defeitos estruturais. A cristalinidade das caolinitas, quando observada pelas intensidades das bandas de absorção a 3672-3655 cm⁻¹ e 938-915 cm⁻¹ (Van Der Marel & Khronetz, 1969 e Cases et al., 1986), em espectros de infravermelho, também são concordantes com as determinações por difração de raios-X. Na Figura 7, observa-se que, na região das vibrações de alta frequência, as bandas de absorção correspondentes ao OH das caolinitas a 3690 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹ são nítidas, enquanto as bandas a 3672 cm⁻¹ e 3655 cm⁻¹ são fracamente resolvidas. À medida que decresce o grau de cristalinidade, a banda 3672 cm⁻¹ tem sua intensidade diminuída, tornando-se inferior à da banda 3655 cm⁻¹ com a inversão das mínimas, até o seu desaparecimento. As inversões, segundo

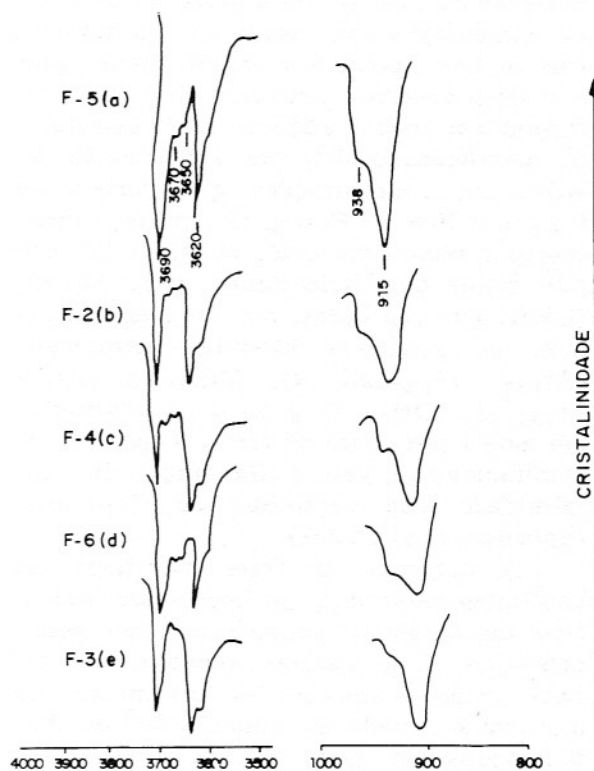


Figura 7 - Espectros de infravermelho de caolinitas das fácies alteritas.

Lietard (1977), são devidas aos efeitos aleatórios nos planos dos eixos a e b. Desta forma, as caolinitas que apresentam um grau de cristalinidade moderada têm um valor de parâmetro ligeiramente negativo (espectros a, b e c) e este valor aumenta à medida que diminui a sua cristalinidade (espectros d e e).

As vibrações de baixa frequência apresentam intensidades relativas das bandas 915 cm^{-1} e 938 cm^{-1} , correspondentes a caolinitas de cristalinidade moderada a baixa. Para um grau de cristalinidade crescente, a banda 915 cm^{-1} apresenta sobre seus flancos, um pico a 938 cm^{-1} , característico de caolinitas bem cristalizadas. O desaparecimento da banda 938 cm^{-1} , que se torna um ligeiro abaulamento, é indicativo de baixa cristalinidade (espectros d e e), refletindo o empilhamento segundo o eixo c (Cases et al., 1986). De um modo geral, as caolinitas apresentam uma cristalinidade média, em mistura com caolinitas pobres em efeitos estruturais, como a amostra F5, que apresenta uma banda a 3672 cm^{-1} nitidamente mais resolvida e um pico a 938 cm^{-1} característico de amostras bem cristalizadas.

As características químicas das caolinitas, determinadas por espectroscopia Mossbauer, evidenciam a presença de ferro na composição das caolinitas. Os parâmetros medidos, como a interação quadrupolar e o deslocamento isomérico (Fig. 8), correspondem ao conteúdo de ferro estrutural de coordenação VI, em substituição ao Al^{3+} , em concentrações que variam de 0,57 a 0,70% de Fe_2O_3 . O grau de substituição é pouco variável, de 0,9 a 1,0 mol por cento de ferricaolinita ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) nas caolinitas, que apresentam, assim, as seguintes fórmulas estruturais: $(\text{Al}_{1,982}\text{Fe}_{0,018})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e $(\text{Al}_{1,98}\text{Fe}_{0,02})\text{Si}_2(\text{OH})_4$. O grau de substituição, em moles por cento de ferro, aumenta concomitantemente com a diminuição da cristalinidade das caolinitas de Capivarita (Schenato et al., 1991).

A presença de ferro estrutural em caolinitas naturais é um importante indicativo do ambiente geoquímico. Em geral, caolinitas com maiores substituições em ferro estão condicionadas aos meios (ou micromeios) onde as acumulações de óxido-hidróxidos de ferro são importantes, a exemplo das ferricaolinitas formadas em meios lateríticos (Cantinolle et al., 1984; Tardy & Nahon, 1985). O ambiente super-

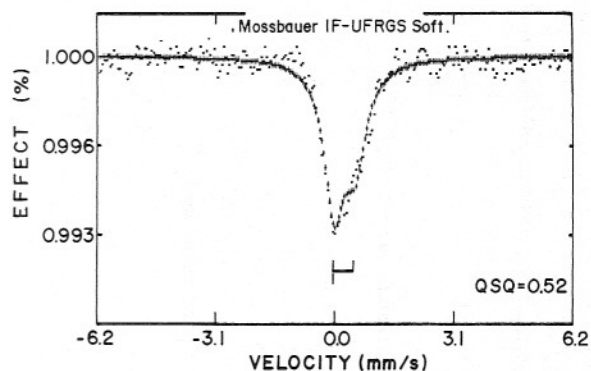


Figura 8 - Espectro Mossbauer de uma amostra de caolinita (fração 1-2 μm).

gênico favorece, assim, a gênese de caolinitas férricas, com concentrações que podem variar de 0,4 a 3,0% de Fe_2O_3 , em contraste com caolinitas formadas em temperaturas mais elevadas, que apresentam baixo ou nenhum conteúdo de ferro estrutural (Nahon et al., 1988).

Desta forma, a incorporação de ferro pelas caolinitas de Capivarita poderia ser, então, uma importante evidência das condições supergênicas de sua formação.

As texturas ou agregados de cristais de caolinitas foram observados sob microscópio eletrônico de varredura. A textura, em geral, é grossa e porosa, constituída por grandes "pacotes" ou "livros" abertos e expandidos (Foto 8). Estes empilhamentos, na forma de "livros" ou "acordeões" de tamanho de até 30 μm , são formados por cristais subeuédricos, com contornos hexagonais relativamente nítidos, associados a uma matriz mais fina, formada por cristais isolados de caolinitas, dispostos aleatoriamente.

A porosidade do caolim é alta e a densidade aparente medida é baixa ($d = 1,4$).

Os tipos de texturas desenvolvidas nos caolins também permitem interpretar a natureza das condições do meio físico no qual as caolinitas desenvolveram-se. "Pacotes" alongados na forma de grandes "acordeões", com baixa densidade e alta porosidade, são resultantes de um ambiente no qual há espaços abundantes para o amplo crescimento e desenvolvimento dos cristais de caolinitas, em condições de baixa pressão (Keller & Hanson, 1975). As texturas do caolim de Capivarita apresentam, assim,

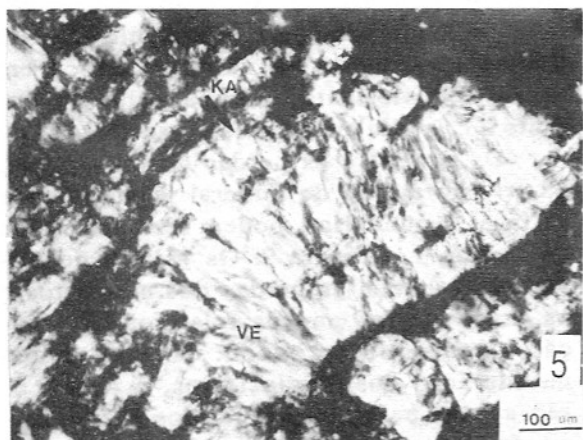


Foto 5 – Fotomicrografia de vermiculitas alterando para caolinitas nas bordas dos grãos. Luz polarizada. VE = vermiculita, KA = caolinita.

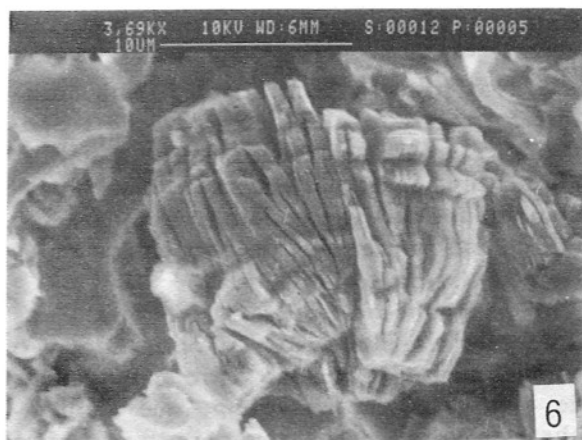


Foto 6 – Detalhe da morfologia pseudo-hexagonal dos cristais de caolinitas (MEV).

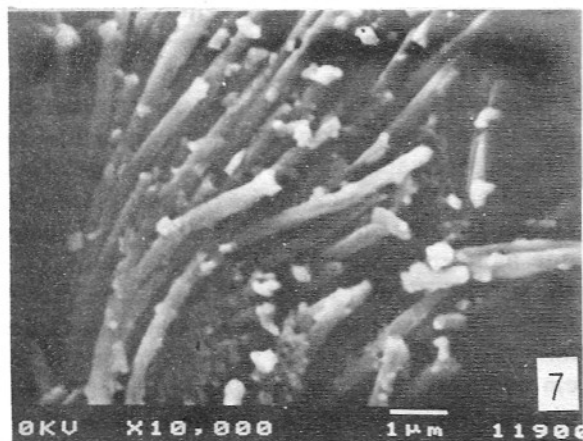


Foto 7 – Detalhe da morfologia de longos tubos das haloisitas (MEV).

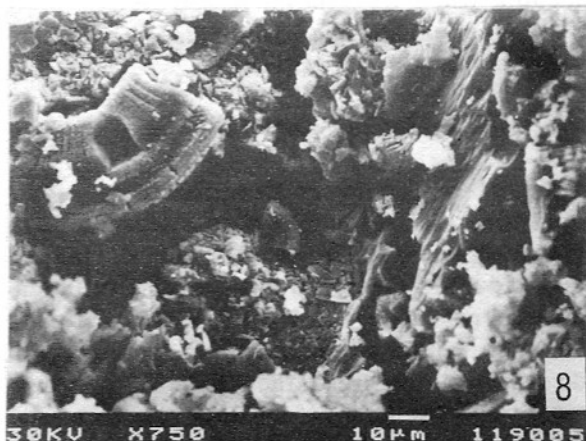


Foto 8 – Feições texturais das caolinitas, observadas ao MEV, sob forma de “livros” ou “acordeões” expandidos.

características de caolins intempéricos e são muito similares às texturas apresentadas por Esteoule-Choux (1981) e Keller (1976) para os depósitos de caulim de Plöemur, Plement, Saint-Yrieix, Bressen e outros, formados por processos de alteração supergênica.

Balanco Geoquímico

Nos processos de alteração, os minerais formados resultam da interação rocha-fluido. Durante as transformações minerais, alguns elementos permanecem no local, recombinaados sob forma de novos minerais, e outros são importados ou exportados pelos fluidos circulantes.

Os ganhos e perdas que ocorrem nos processos de alteração são obtidos com o conhecimento da relação entre as mudanças de composição e de volume que acompanham estes processos, que permitem avaliar a mobilidade relativa dos elementos em função da variação do volume (Gresens, 1967).

No estudo das transferências de elementos nos processos de alteração que envolveram a rocha metanortosítica, foram estabelecidos balanços geoquímicos, em minerais separados, a partir da equação de Gresens, com a qual se tornou possível determinar a variação de composição e de volume do mineral de alteração (B) em relação a 100 g do mineral fresco (A).

A equação que estabelece a relação entre composição e volume é:

$$x_n = [F_v (g^b/g^a) c_n^b - c_n^a] 100,$$

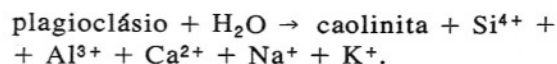
onde g^a e g^b são as densidades relativas dos minerais fresco (A) e de alteração (B), respectivamente. c_n^a e c_n^b são os teores de óxidos do elemento n na análise química do mineral (A) e (B) e x_n representa a perda ou o ganho do elemento n. A variação do volume é representado pelo fator volume F_v . $F_v = 1$ significa uma reação a volume constante; $F_v > 1$, a substituição ocorre com ganho de volume e $F_v < 1$ ocorre com perda de volume.

O balanço de massa foi calculado a partir das composições químicas dos plagioclásios (mineral A) e das caolinitas (mineral B), determinadas por microsonda eletrônica. As densidades consideradas para os cálculos foram de 2,70 para o plagioclásio e de 2,63 para as caolinitas.

A rocha metanortosítica alterada ca-

racteriza-se pela presença de agregados de caolinitas que substituem os grãos de plagioclásios. De acordo com Anand & Gilkes (1984), o volume de caolinitas produzidas por plagioclásios é, aproximadamente, 80% do volume do grão mineral, quando os agregados porosos substituem o grão maciço de plagioclásio. Neste caso, o fator volume considerado para o cálculo foi de 0,80 e a redução de volume implica em perdas de elementos para a solução, durante a cristalização das fases secundárias.

Os ganhos e as perdas dos elementos, na transformação do mineral primário para as fases secundárias, podem ser observados na Tabela 1 e Figura 9. Os valores negativos representam as perdas dos elementos e os positivos, os ganhos relativos em relação à concentração inicial. Observa-se que na alteração dos plagioclásios, o Al e o Si são apenas parcialmente retidos para a formação das caolinitas, enquanto as soluções de alteração geradas são enriquecidas em Si, Al, Ca, Na e K. A reação (simplificada) da transformação do mineral primário pode ser assim descrita:



A quantidade de água consumida no processo de alteração de 100 g de plagioclásio, considerando uma redução de 80% de volume, é de 26,0 g, sendo produzidas 78,0 g de caolinitas.

Parte do Al, que não é retido nos agregados de caolinitas que substituem os plagioclásios, é, provavelmente, consumido na cristalização das fases secundárias (vermiculitas \rightarrow caolinitas), associadas à alteração das hornblendas. Considerando que as hornblendas têm baixo alumínio, sua substituição por vermiculitas e caolinitas requer, não somente todo o Al residual do mineral primário, como também parte do Al em solução, proveniente da alteração dos plagioclásios vizinhos. Segundo Anand & Gilkes (1984), somente 6% de caolinita é produzida pela alteração das hornblendas e, neste caso, então, é possível que as soluções estejam provendo em Al a cristalização dos macrocristais de caolinitas que substituem as hornblendas nos estádios finais da alteração.

CONCLUSÕES

As rochas metanortosíticas, próximas

Tabela 1 – Perdas (-) e ganhos (+) na transformação de 100 g de plagioclásio. As composições químicas do plagioclásio (A) e da caolinita (B) foram determinadas por microsonda eletrônica.

Composições químicas			Fator volume = 0,80	
	Plagioclásio (A)	Caolinita (B)		
SiO ₂	53,65	33,85	SiO ₂	-27,27
Al ₂ O ₃	29,63	26,07	Al ₂ O ₃	-9,31
MgO	0,02	0,16	MgO	+0,10
Fe ₂ O ₃	0,00	1,51	Fe ₂ O ₃	+1,18
FeO	0,17	0,00	FeO	-0,17
TiO ₂	0,04	0,18	TiO ₂	+0,10
CaO	11,46	0,62	CaO	-10,98
Na ₂ O	5,27	0,13	Na ₂ O	-5,17
K ₂ O	0,22	0,14	K ₂ O	-0,11
densidade	2,70	2,63		

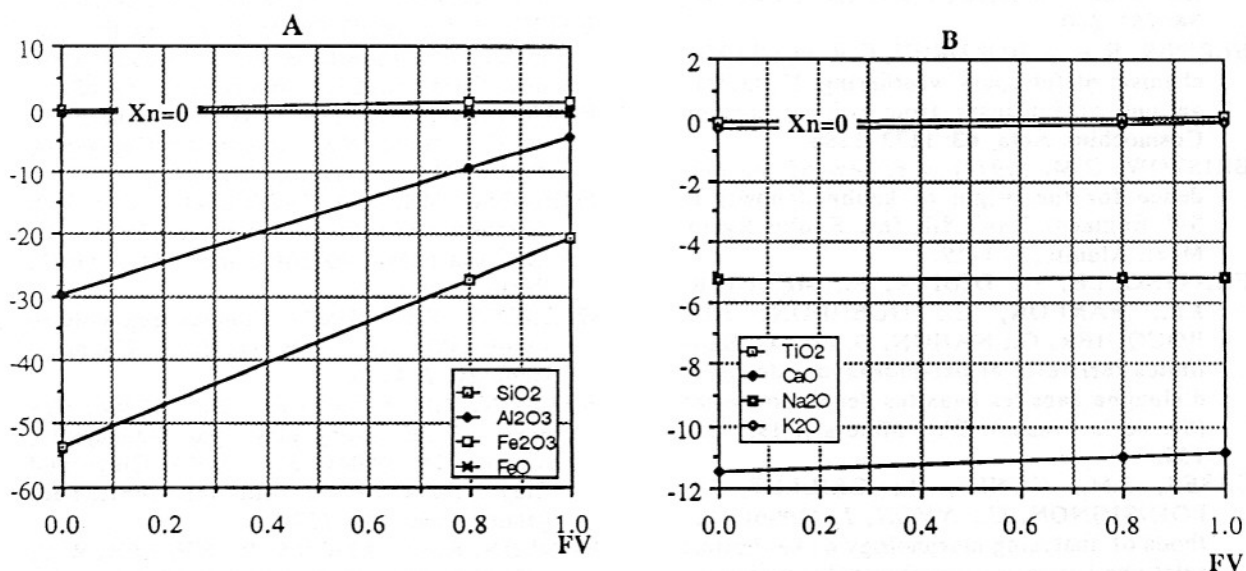


Figura 9 – Diagrama composição-volume. A = correlação Fv x SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e FeO; B = correlação Fv x TiO₂, CaO, Na₂O e K₂O.

aos contatos de rochas granfíticas, foram afetadas por processos de alteração superficial que conduziram à caolinização da rocha e à formação de importantes depósitos de caulim.

A organização morfoestrutural dos perfis de alteração e a seqüência de alteração dos minerais primários da rocha apre-

sentam características semelhantes às dos perfis de origem supergênica. Nos perfis, as transformações minerais são representadas pela formação de 7-10Å haloisitas e vermiculitas, que substituem inicialmente os plagioclásios e anfibólios, respectivamente, e pela presença dominante de caolinitas, em estádios mais avançados de alte-

ração, quando a rocha encontra-se completamente alterada.

O estudo dos cristais de caolinitas apresenta também importantes evidências relacionadas aos processos genéticos envolvidos na formação destes depósitos, tais como:

- Os espectros de infravermelho e o índice de Hinckley, por DRX, das amostras são de caolinitas moderadamente cristalizadas.
- As análises por espectroscopia Mossbauer demonstram a presença de Fe³⁺, substituindo o Al, em posições octaédricas. O conteúdo de Fe₂O₃ é comparável ao das caolinitas formadas em ambientes supergênicos.
- Os agregados de caolinitas, observados ao MEV, são constituídos por empilha-

mentos expandidos de cristais subeuédricos, na forma de "livros" ou "acordeões" e com alta porosidade, semelhantes aos caulins originados por processos supergênicos.

Assim, as investigações geológicas, mineralógicas e geoquímicas, apresentadas neste estudo, mostram-se mais compatíveis a uma hipótese de origem intempérica que hidrotermal, para os depósitos de caulim de Capivarita.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo suporte financeiro, à CBMM e aos Laboratórios de Geoquímica e da Física da UFRGS pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANAND, R.R. & GILKES, R.J. (1984) Weathering of hornblende, plagioclase and chlorite in meta-dolerite, Australia. *Geoderma*, **34**: 261-280.
- BERNER, R.A. & HOLDREN, G.R. (1979) Mechanism of feldspars weathering. II. Observations of feldspars from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**: 1173-1186.
- BRISTOW, C.M. (1977) A review of the evidence for the origin of kaolin deposits in SW England. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. Meet. Alunite, p. 1-19.
- CANTINOLLE, P.; DIDIER, P.; MEUNIER, J.P.; PARRON, C.; GUENDON, J.L.; BOCQUIER, G.; NAHON, D. (1984). Kaolinites ferrifères et oxi-hydroxydes de fer et d'alumine dans les bauxites des Canonnettes (SE de la France). *Clay Minerals*, **19**: 125-135.
- CASES, J.M.; CUNIN, P.; GRILLET, Y.; POINSIGNON, C.; YVON, J. (1986) Methods of analysing morphology of kaolinites, relations between crystallographic and morphological properties. *Clay Minerals*, **21**: 55-68.
- CHURCHMAN, G.J.; WITTON, J.S.; CLARIDGE, G.G.C.; THENG, B.K.G. (1984) Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clay and Clay Minerals*, **32**: 241-248.
- COSTA, M.L. & MORAES, E.L. (1992) As grandes reservas de caulim e a lateritização na Amazônia. *Congr. Bras. Geol.*, **37**, São Paulo, 1992, Resumo, **1**: 588-589.
- ESTEOULE-CHOUX, J. (1981) Étude en microscopie électronique a balayage de quelques kaolins d'origines différentes: apports de cette technique pour la compréhension de leurs genesis. *Clay Minerals*, **16**: 279-288.
- EXLEY, C.S. (1976) Observations on the formation of kaolinite in the St. Austell Granite, Cornwall. *Clay Minerals*, **11**: 49-63.
- FORMOSO, M.L.L. (1973) Geologia da Folha de Capivarita, RS: Anortosito Capivarita. Tese de Doutorado, USP, 226p.
- FORMOSO, M.L.L. & CARRARO, C.C. (1962) A caolinização do Anortosito de Capivarita. In: Nota prévia do 16º Congr. Bras. Geol., Porto Alegre, RS.
- GRESENS, R.L. (1967) Composition-volume relationship of metasomatism. *Chemical Geology*, **2**: 47-65.
- HANSON, R.F. & KELLER, W.D. (1966) Genesis of refractory clay near Guanajuato, Mexico. In: Bailey, S.W. (Ed.), *Clays and Clay Minerals*, Proc. 14th Nat. Conf., Pergamon Press, 259-267.
- HANSON, R.F.; ZAMORA, R.; KELLER, W.D. (1982) Nacrita, dickita and kaolinite in one deposit in Nayarit, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **29**: 451-453.
- ILDEFONSE, P.; PROUST, D.; MENIEUR, A.; VELDE, B. (1979) Rôle de la structure dans l'alteration des roches cristallines au sein de microsystemes mise en évidence de la succession des phénomènes de desestabilisation-ré cristallisation. *Sci. Sol. Bull. A.F.E.S.*, **2**(3): 239-257.
- KELLER, W.D. (1976) Scan Electron Micrographs of Kaolins collected from diverse environments of origin. I. *Clays and Clay Minerals*, **24**: 107-113.

- KELLER, W.D. & HANSON, R.F. (1975) Dissimilar fabrics by Scan Eletron Microscopy of sedimentary versus hydrothermal Kaolins in Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **23**: 201-204.
- KUZVART, M. (1969) Kaolin deposits of Czechoslovakia. Proc. Symp. I, Kaolin Deposits of the World. 23rd Int'l Geol. Congr., 47-73.
- LIETARD, O. (1977) Contribution a l'étude des propriétés physico-chimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. These 3eme Cycle, Inst. Natio. Polytech Lorraine, 320p.
- LOMBARDI, G. & MATTIAS, P., (1987) The kaolin deposits of Italy. *Estratto da l'industria Mineraria*, **6**: 1-34.
- MURRAY, H.H. (1988) Kaolin minerals: their genesis and occurrences. In: S.W. Bailey (Ed.), *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of mica)*, **19**: 67-89.
- MURRAY, H.H.; HARVEY, C.C.; SMITH, J.M. (1977) Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, **25**: 1-5.
- MURRAY, H.H.; PATRIDGE, P.; POST, J.L. (1978) Alteration of a granite to kaolin-mineralogy and geochemistry. *Sch. Geol. Wiss.*, **11**: 197-208.
- NAHON, D.; AMBROSI, J.P.; DECARREAU, A.; NOACK, Y. (1988) Fe³⁺ bearing kaolinites versus non Fe³⁺ bearing kaolinites: a possible distinction between supergene and hypogene origin. VI Congr. ICSOBA, São Paulo, Abstract, 2p.
- PETROV, V.P. & CHUCHROV, F.V. (1977) Kaolin deposits in the USSR. Proc. 8th Int. Kaolin Symp., Madrid, 15p.
- PROUST, D. & MEUNIER, A. (1989) Phase equilibria in weathering process. In: *Weathering its products and deposits*, **1**, 462p.
- SANTOS, P.S. (1992) Caulins da Amazônia. In: *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª edição, **3**: 914-921.
- SCHENATO, F. (1992) Estudo da alteração do Anortosito Capivarita, RS: evolução mineralógica e geoquímica. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 169p.
- SCHENATO, F.; VASQUEZ, A.; FORMOSO, M.L.L. (1991) Estudo por espectroscopia Mossbauer de caolinitas provenientes da alteração do Anortosito Capivarita, RS. 3º Congr. Bras. Geoq., São Paulo, 1991, Resumos, **1**: 32-35.
- STOOPS, G.; ALTEMULLER, H.J.; BISDOM, F.B.A.; DELVIGNE, J.; DOBROVOLSKY, V.V.; FITZPATRICK, E.A.; PANEQUE, G.; SLEEMAN, J. (1979) Guidelines for the description of mineral alterations in soil micromorphology. *Pedologie*, **24**: 121-136.
- STORR, M. (1975) Kaolin deposits of the GRD in the northern region of the Bohemian Massif. *Sektion Geolog. Wiss.*, 243p.
- SUDO, T. & SHIMODA, S. (1978) *Clays and Clay Minerals of Japan*. Dev. in Sedimentology **26**, Elsevier, 326p.
- TARDY, Y. & NAHON, D. (1985) Geochemistry of laterites stability of Al-goethite, Al-hematite and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. *Am. Jour. Sci.*, **285**: 865-903.
- TEDESCO, M.A. (1990) Estudo das alterações do Metanortosito de Capivarita - RS. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 202p.
- VAN DER MAREL, H.W. & KHRONEZ, P. (1969) OH stretching vibrations in kaolinite and related minerals. *Cont. Miner. Petrol.*, **2**: 73-82.
- ZHENG, Z.; LU, D.; FENG, M.; FENG, B.; JIN, T. (1982) Kaolin deposits of China. In: *Int. Clay Conf.*, 1981. (Development in Sedimentology **35**), Amsterdam, Elsevier, p. 719-731.