

## ASPECTOS MINERALÓGICOS DE SILICIFICAÇÕES EM ROCHAS SEDIMENTARES MESOZÓICAS NO RIO GRANDE DO SUL

JOSÉ LUIZ SILVÉRIO DA SILVA<sup>1</sup> & EGYDIO MENEGOTTO<sup>2</sup>

**ABSTRACT** *MINERALOGICAL ASPECTS OF SILICIFICATION OF MESOZOIC SEDIMENTARY ROCKS FROM RIO GRANDE DO SUL STATE, SOUTHERN BRAZIL* A few widely scattered exposures of silicified sedimentary rocks occur in the central Depressão Periférica along the edge of the Paraná Basin in Rio Grande do Sul State, southern Brazil. This paper presents mineralogical aspects of these silicified materials and compare 2 sections: one from Santa Maria and other from Cachoeira do Sul. Silicification occurs as lenses, duricrusts, nodules and pedotubules in the sedimentary rocks of Mesozoic age. Mineralogical and micromorphological features were studied using optic microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS). The powder X-ray diffraction was used for the analysis of clay minerals and also to determinate the Crystallinity Index (C.I.) of the silica minerals. Microquartz predominates in the matrix followed by fibrous chalcedony and megaquartz. The main type of silcrete is Massive that has 2 sub-types: with and without glaebules. The mineralogy and the microfeatures suggests that silicification occurred near the surface under pedogenic conditions.

*Key-words:* silicification, silcrete, silicified crusts, duricrusts.

**RESUMO** No extremo Sul do Brasil, na borda da Bacia do Paraná, ocorrem alguns afloramentos de rochas sedimentares silicificadas. O presente artigo visa apresentar e discutir aspectos mineralógicos de crostas silicificadas e/ou silcretos, comparando dois perfis expostos nos Municípios de Santa Maria e Cachoeira do Sul. As silicificações ocorrem em lentes, crostas duras, nódulos e pedotúbulos em rochas de idade Mesozóica. As fases minerais e as feições micromorfológicas foram estudadas para inferir as condições de evolução do meio, empregando-se, para tanto, os microscópios óptico e eletrônico de varredura (MEV/EDS). As espécies de argilominerais das rochas sedimentares e o Índice de Cristalinidade do quartzo das crostas silicificadas e/ou silcretos foram determinados por difração de Raios-X. Na matriz dessas rochas predomina o microquartzo (<20µm), enquanto que a calcedonita e o quartzo de granulação grossa (megaquartzo) são constituintes secundários e preenchem cavidades. O tipo predominante de silcrete é maciço, com dois subtipos, um com glébulas e outro sem glébulas. A composição mineral e as microfeições identificadas permitem inferir que a silicificação das rochas sedimentares ocorreu em condições pedogênicas, próximo da superfície.

*Palavras-chaves:* silicificação, silcrete, crostas silicificadas.

**INTRODUÇÃO** O estudo da diagênese de rochas clássicas junto à ou próximo da superfície, sob a influência de águas vadasas, freáticas ou abaixo destas, tem importância na caracterização da evolução da paisagem continental e na determinação da composição das águas superficiais e subterrâneas.

Diversos tipos de materiais secundários, genericamente conhecidos como "crostas duras" (Woolnough 1927, *apud* Milnes & Thiry 1992), apresentam composição química variada e formam silcretos, calcretos e ferricretos. O termo silcrete foi definido por diferentes pesquisadores de maneira distinta. Para Summerfield (1983 c) é um produto endurecido por silicificação próximo da superfície, formado pela cimentação e/ou substituição da rocha matriz, de depósitos intempéricos ou de sedimentos não consolidados, por meio de processos físico-químicos de baixa temperatura. Para Milnes & Thiry (1992) silcretos são produzidos pela cimentação de materiais não consolidados (sedimentos, saprólito, solos) por várias formas de sílica secundária, incluindo opala, quartzo criptocristalino ou quartzo cristalizado. O termo silcrete é largamente utilizado para referir a materiais silicifica-

dos de diferentes estruturas e texturas, independente de sua origem. Para isso, usualmente são necessárias condições supergênicas, particularmente situadas acima da zona freática ou em ambiente de formação de solos. A silicificação pode ser considerada como uma forma de diagênese (Gray *et al.* 1973, *apud* Milnes & Thiry 1992). Smale (1983), Wopfner (1978, 1983a) e Summerfield (1983 a, b, c) classificam silcretos a partir de propriedades petrográficas.

Summerfield (1983a, c) considera como silcretos os produtos diagenéticos com SiO<sub>2</sub> superior a 85% e os classifica, segundo a sua textura e estrutura, em quatro tipos principais: a) *suportado por grãos* (SG), composto por esqueleto de grãos de quartzo em contato; b) *flutuante* (F), contendo grãos esqueléticos flutuantes na matriz; c) *matriz* (M), composto por menos de 5% de grãos esqueléticos, podendo ocorrer em dois subtipos (um com e outro sem glébulas), e d) *conglomerático* (C), contendo detritos de silcrete do tamanho seixo. Heaney *et al.* (1994) apresentam uma revisão do comportamento físico, da geoquímica e aplicações dos materiais silicificados.

1 - Departamento de Geociências, UFSM. Campus Universitário de Camobi. Santa Maria, RS, Brasil. E-mail: silverio@base.ufsm.br

2 - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, UFRGS. Campus do Vale, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: egydio@vanet.com.br

Diversos pesquisadores, como Goudie & Pye (1983), Khalaf (1988), Meyer (1983, 1987), procuraram compreender os aspectos petrográficos e químicos das crostas duras.

Estudos sobre silcretes brasileiros foram desenvolvidos por De Ros (1986), Garcia (1991), Silvério da Silva & Garcia (1993), Silvério da Silva & Menegotto (1995, 1997a, 1997b e 1999), Silvério da Silva (1997).

Presente artigo visa detalhar as propriedades petrográficas de materiais silicosos que ocorrem em rochas sedimentares mesozóicas que ocorrem na região central do Rio Grande do Sul (Silvério da Silva & Menegotto 2001), com emprego dos critérios de Summerfield (1983a, c). Os materiais silicosos estudados compreendem lentes de sílica, crostas, nódulos e pedotúbulos.

**LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO** A área estudada situa-se na depressão periférica da borda sul da Bacia do Paraná, na região central do Rio Grande do Sul (Fig. 1). Nesta, selecionou-se dois perfis representativos, indicados pelos números 1 e 2 na figura 1, localizados nas proximidades das cidades de Santa Maria e Cachoeira do Sul, respectivamente.

**MÉTODOS** Em diversos pontos ao longo de ambos perfis coletou-se amostras de rochas sedimentares e de materiais silicosos que ocorrem como lentes, crostas duras, nódulos e pedotúbulos. As amostras foram previamente impregnadas com epoxi, a partir das quais foram confeccionadas lâminas delgadas para estudo em lupa binocular e microscópio petrográfico. Os materiais silicosos e alguns níveis de rochas sedimentares foram analisados por difração de Raios-X em amostras pulverizadas ( $<1 \mu\text{m}$ ), sem orientação, na faixa de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $72^\circ$ . A fração argila ( $<2\mu$ ) das rochas sedimentares foi analisada por difração de Raios-X em lâminas orientadas, com varredura de  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $32^\circ$  na forma natural, saturada com etileno glicol e calcinada a  $490^\circ\text{C}$  (Alves 1987, 1989). A estimativa semi-quantitativa das proporções dos diferentes argilominerais foi realizada segundo os critérios propostos por Ramos & Formoso (1975). A identificação de espécies interestratificadas e a estimativa da percentagem de illita no interestratificado illita/esmectita (I/S) seguiu o método de Moore & Reynolds (1989). As análises foram realizadas em difratômetro Shimadzu, munido de tubo de cobre, com emprego de radiação  $K\alpha$  a 30 kV e 30 mA.

O detalhamento das fases minerais de sílica e argilominerais em amostras de materiais silicosos e de rochas sedimentares foi feito em microscópio eletrônico de varredura (MEV), empregando fragmentos não polidos e lâminas delgadas, previamente metalizados com carbono e/ou ouro.

O Índice de Cristalividade (I.C.) das fases de sílica foi medido nos difratogramas na faixa de  $2\theta$  entre  $67^\circ$  e  $69^\circ$  sob baixa baixa velocidade de varredura ( $0,25^\circ/2\theta\text{min}$ ). Nesta faixa, o quartzo autigênico, moderadamente a bem cristalizado, produz um quintuplete de picos. O I.C. varia entre 0 e 10 e é obtido pela expressão  $IC = 10F a/b$  (Murata & Norma 1976), onde **a** é a altura do pico no lado dos altos ângulos, **b** é a altura total do pico e **F** é um fator de escala que varia de acordo com os ajustes do equipamento e o valor empregado foi de 1,65. O método também permite estimar o tamanho de grão (TG) médio dos cristais.

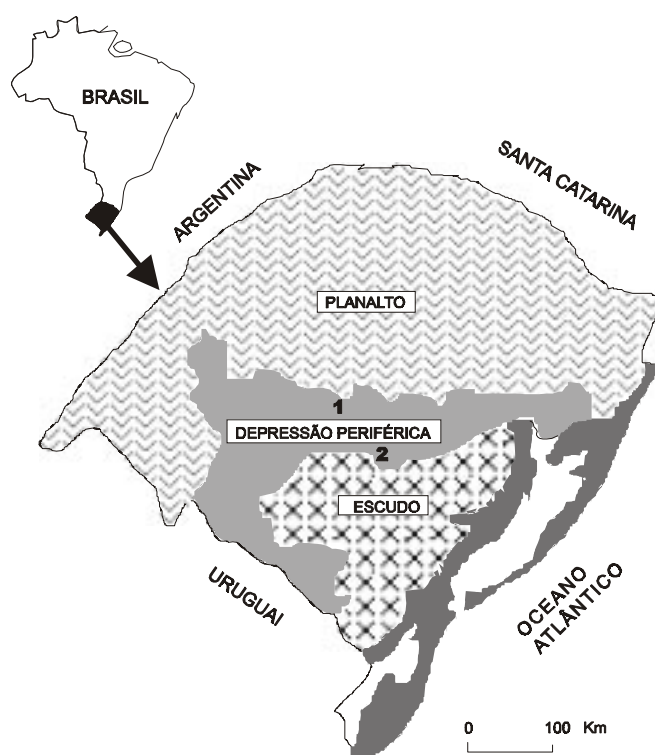


Figura 1 - Mapa geológico esquemático, com localização dos perfis estudados: 1 - Perfil de Santa Maria; 2 - Perfil de Cachoeira do Sul.

**DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DOS PERFIS** **Perfil Santa Maria** O Perfil Santa Maria (Fig. 2), situado nas coordenadas  $29^\circ42'29''\text{S}$  e  $53^\circ5'47''\text{W}$  (Fig. 1, nº 1), consiste de rochas sedimentares fluviais da Formação Santa Maria (Membro Passo das Tropas), do Triássico Superior (Gaspareto *et al.* 1988, Böger & Kowalczyk 1993, Silvério da Silva 1997).

No afloramento ocorrem três fácies sedimentares da Formação Santa Maria (Membro Passo das Tropas). A parte inferior está em contato com a Formação Sanga do Cabral e a superior está discordantemente sobreposta por sedimentos vermelhos, possivelmente cenozóicos. O perfil tem 32m de espessura e foi subdividido em sete seqüências designadas, da base para o topo, pelas letras A, B, C, D, E, F, G (Fig. 3). As rochas sedimentares mesozóicas compreendem arenitos médios a conglomeráticos com intraclastos, alguns parcialmente e outros totalmente silicificados e que se destacam pela forma de bolas (Fig. 3).

Sob microscópio, os materiais silicosos apresentam cavidades (*vughs* e *pedodes*, seg. Brewer 1964) parcial ou completamente preenchidas pelo cimento silicoso, o que indica diferentes estágios de substituição dos minerais originais por sílica.

O grau de endurecimento dos silcretes é geralmente elevado, mas é incipiente em algumas amostras (1057), quando formam cavidades com paredes parcialmente atapetadas por sílica colunar. A cor dos silcretes varia entre diversos tons cinza a quase preto e amarelo-avermelhado, indicativo de variações de composição química e mineral.

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA** **Perfil de Santa Maria** As crostas silicosas, segundo os critérios

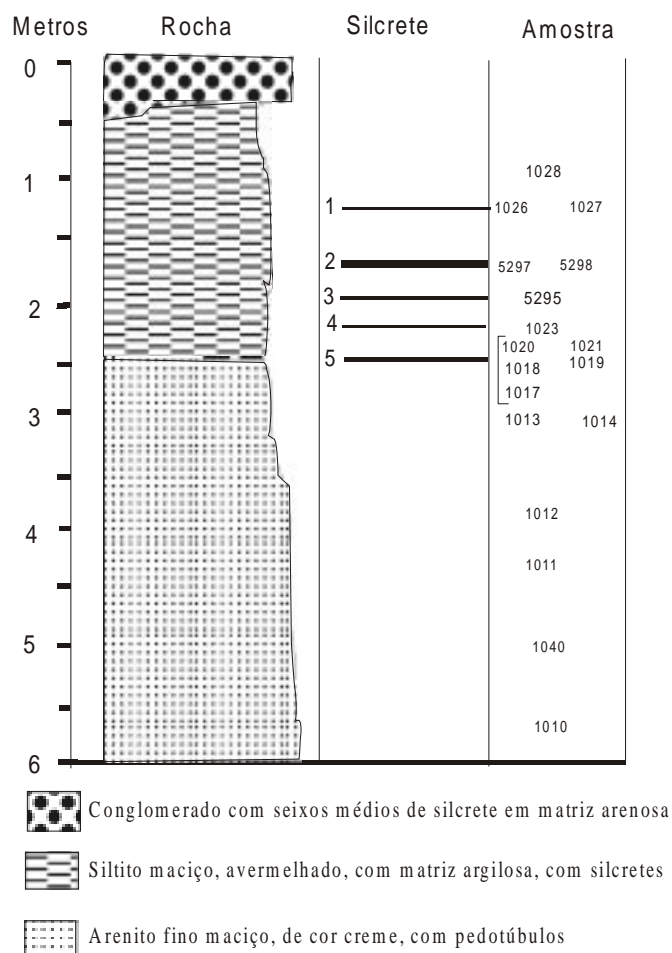


Figura 2 - Perfil de Santa Maria, com localização das amostras.

de Summerfield (1983c) aplicados a lâminas delgadas, compreendem silcretos do tipo *fábrica matriz* (M), com predomínio do subtipo *maciço*, relativamente ao *glebular*. As crostas apresentam diferentes concentrações de fases de sílica secundária que preenchem poros das rochas sedimentares originais. Estas compõem-se de diversos tipos de sílica em complexo arranjo entre as fases e variadas texturas e microestruturas internas. Todas as microfeições influem nos aspectos mesoscópicos destas rochas e que se refletem na variedade de tonalidades externas e graus de endurecimento por cimento silicoso. Em geral, contêm mais de 87% de cimento silicoso, o que, na classificação de Summerfield (1983c), as enquadram na categoria de silcretos típicos.

As crostas apresentam diversos tons de cinza, de claro a escuro, com pontuações pretas localizadas, subordinadamente são azuis ou creme. As variações de cor e tipo de constituintes silicosos também traduzem diferentes graus de consistência. Assim, algumas crostas creme com pontuações pretas e textura terrosa são friáveis. Já as de cor cinza são muito resistentes. O grau de preenchimento dos poros por cimento silicoso determina a diferença de consistência.

Ao longo do perfil ocorrem várias formas de materiais sili-

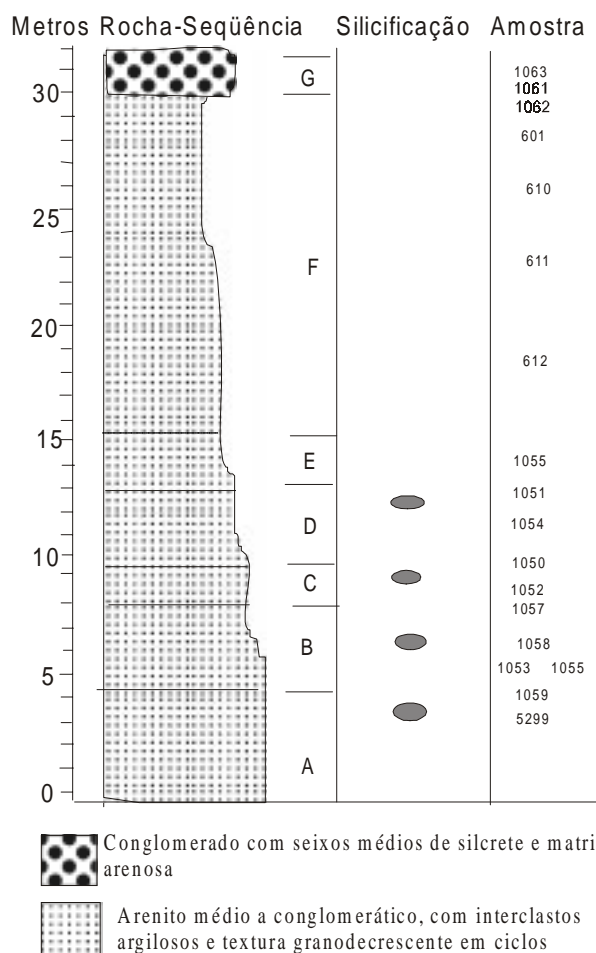


Figura 3 - Perfil de Cachoeira do Sul, com localização das amostras.

cosos, com predomínio de crostas lenticulares, subordinadamente nódulos (Thiry & Millot 1987) e pedotúbulos (Brewer 1964, 1976).

A matriz das crostas consiste predominantemente de cristais inequidimensionais de quartzo microcristalino, de comprimento médio entre <1 e 20  $\mu\text{m}$  (Fig. 4a). Os cristais preenchem fissuras e cavidades ou coroam (*overlay*) os grãos da matriz. Em menor proporção, ocorre sílica fibrorradiada, de alongamento negativo (*calcedonite*, Arbey 1980), como preenchimento tardio de cavidades (Figs. 4a e b). Raras amostras contêm calcedônia fibrosa de alongamento positivo, do tipo quartzina.

O quartzo de granulação mais grossa (>20  $\mu\text{m}$ ) ocorre em pequena quantidade e forma um mosaico inequidimensional, semelhante ao observado por Arbey (1980). As paredes da borda externa das cavidades estão preenchidas por quartzo microgranular, a mais interna é constituída de esferulitos de calcedonita com núcleo de quartzo de granulação mais grossa (Fig. 5a). Em algumas amostras ocorre coroamento de grãos de quartzo detrítico do arcabouço por quartzo microgranular (Fig. 5b), com desenvolvimento de embainhamentos superficiais que sugerem ataque por soluções agressivas.

Todas as fases silicosas das amostras estudadas são in terpre-



tadas como autigênicas/pedogênicas (Folk 1974, Summerfield 1983c, Thiry & Milnes 1991, Silvério da Silva & Menegotto 1997), devido a dissolução e reprecipitação de sílica do próprio perfil (Thiry & Millot 1987).

O quartzo detrítico é o componente principal do esqueleto de algumas amostras, mas geralmente perfaz menos de 5% e é constituinte pouco importante em silcretos do tipo Matriz (M), subtipo Maciça.

As feições mais comuns em amostras de crostas silicosas do perfil Santa Maria observadas sob microscópio eletrônico de varredura (MEV) estão ilustradas nas figuras 6a, b e c e 7a. As

figuras 6a e b registram que a forma predominante da sílica da matriz é quartzo microgranular. As cavidades estão preenchidas por flocos e bastonetes de sílica de diversos tamanhos. Em apenas uma amostra de silcrete ocorrem até cinco fases de sílica, caracterizadas por diferentes formas e tamanho de grão, o que denota variações nas condições do meio, na taxa de aporte de sílica e no tipo de cavidades. A figura 6c mostra matriz de quartzo microgranulado anédrico a subédrico em arranjo crenulado. Também ocorre quartzo microgranular prismático e bipiramidal (Fig. 7a) e “flores de sílica” do tipo 5 de Le Ribault (1975), ilustradas na figura 7b. Evidencia-se, no conjunto, dife-

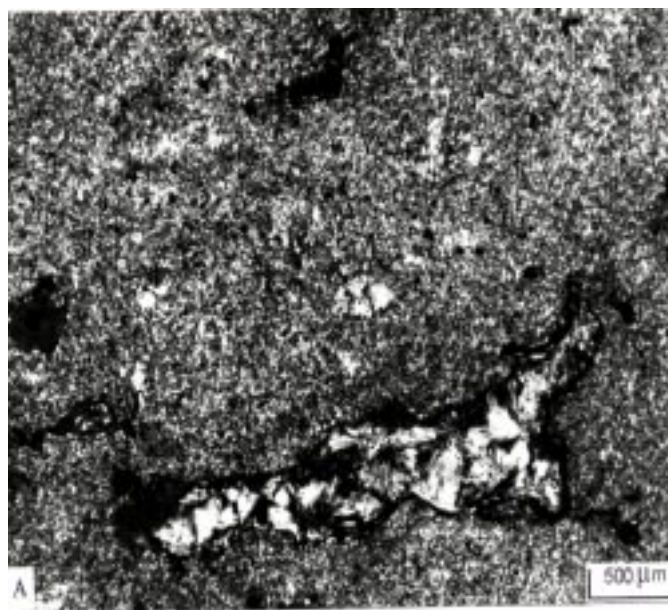


Figura 4 - Fotomicrografias ao microscópio óptico de crostas silicosas do Perfil Santa Maria. (a) - Silcrete do tipo Matriz Maciça, com cavidade preenchida por sílica fibrosa (L.P.); (b) - Detalhe de cavidade preenchida por sílica fibrosa do tipo calcedonita (L.P.).

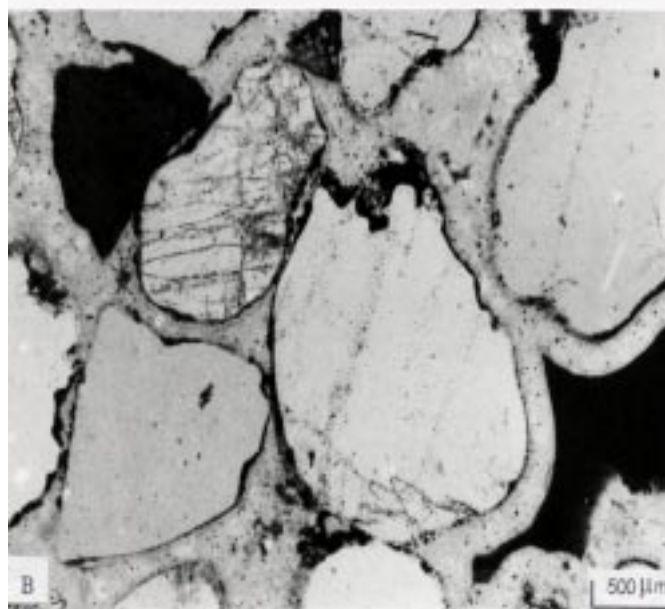


Figura 5 - Fotomicrografias ao microscópio óptico de crostas silicosas do Perfil Santa Maria: (a) - Textura em mosaico, com quartzo microgranular no contorno, calcedonita na parte intermediária e quartzo grosso no núcleo (L.P.). (b) - Sobrecrecimento de sílica em grãos de quartzo detrítico (L.P.).

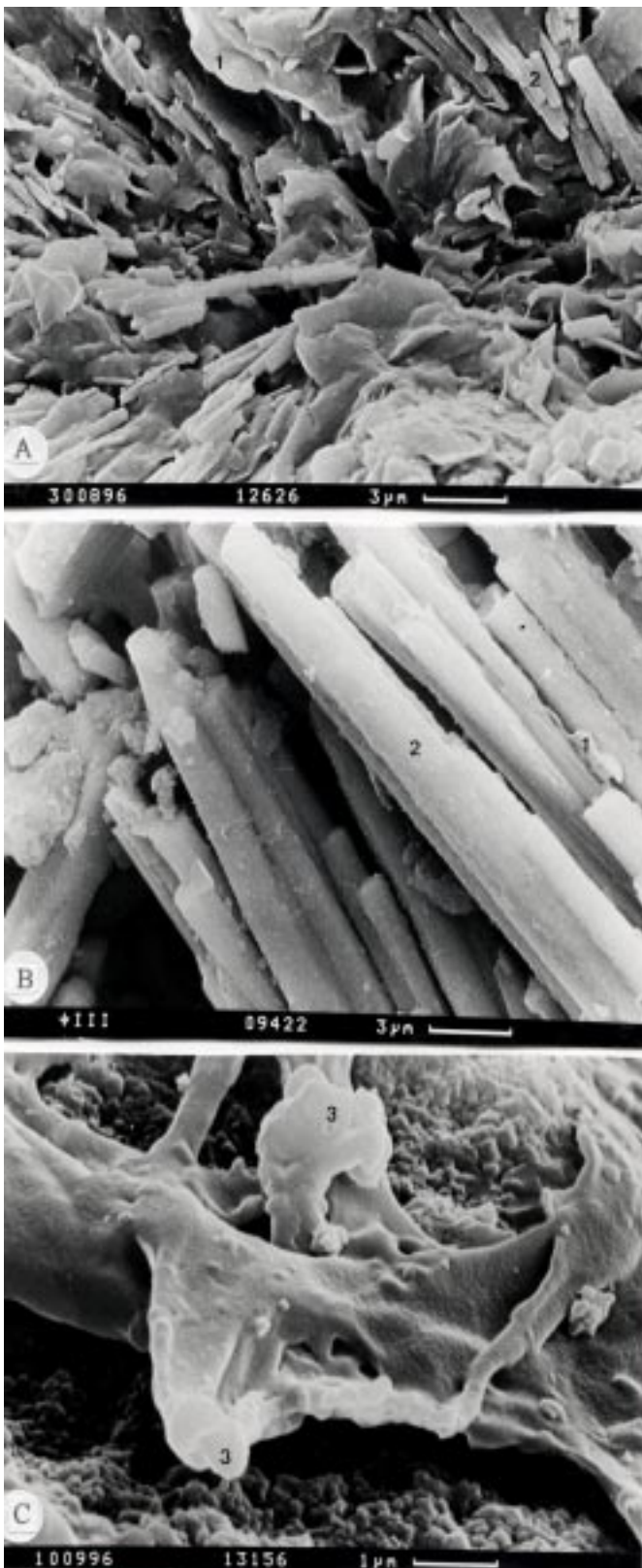


Figura 6 - Fotomicrografias ao MEV de amostras de crosta silicosa do Perfil Santa Maria. (a) - Crosta silicosa com diferentes formas de sílica - bastonetes, sílica crenulada e quartzo microgranular. (b) - Detalhe dos bastonetes de sílica - ponto 2 da fotomicrografia anterior; (c) - Sílica crenulada sobre cristais prismáticos de quartzo microgranular.

rentes graus de perfeição dos cristais individuais.

Em amostras de silcrete típico (amostra 5297) ocorrem feições de *cutans silanes* (Brewer 1964, 1976), caracterizadas por bandas rítmicas de cimento silicoso, típicas de pedogênese.

A figura 8 ilustra esquematicamente a natureza mineral da fração argila deste perfil, identificada por difração de Raios-X. As proporções dos argilominerais foram estimadas segundo os critérios de Ramos & Formoso (1975). Os difratogramas registram que os argilominerais de alteração compreendem illita e interestratificados illita/esmectita (I/S) e caulinita/esmectita (K/S)

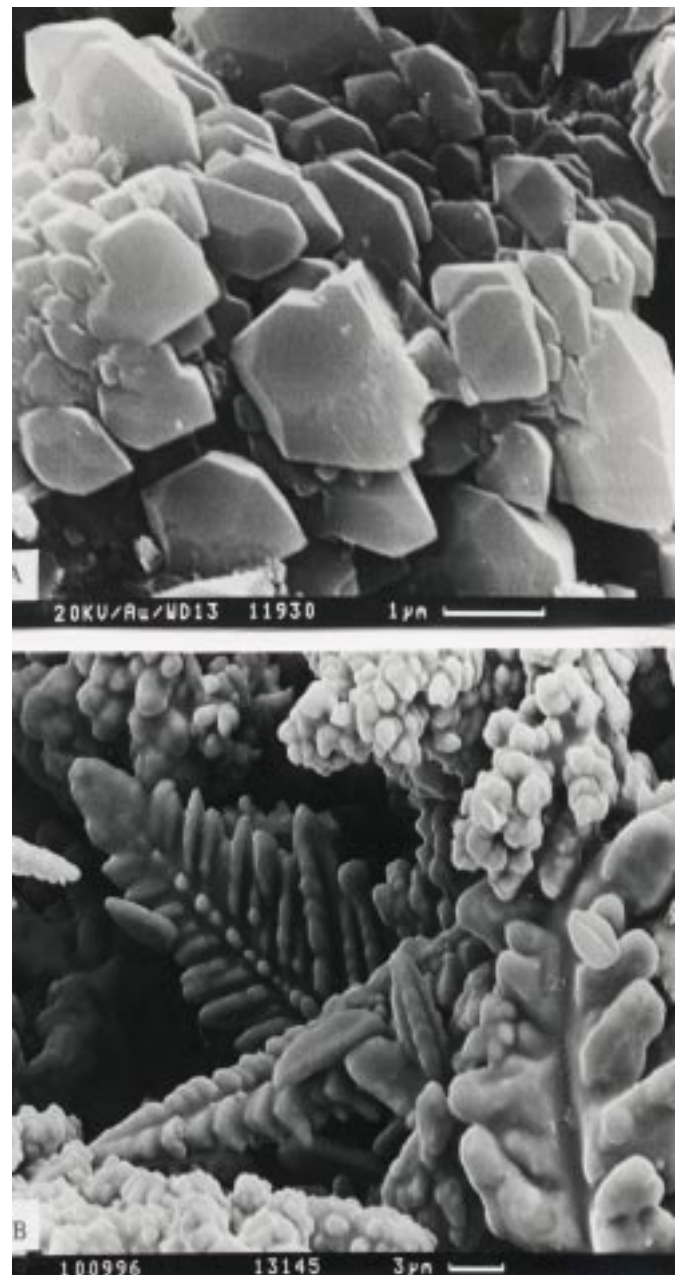


Figura 7 - Fotomicrografias ao MEV de crostas silicosas do Perfil Santa Maria. (a) - quartzo microgranular (< 20 μm) prismático e bipiramidal. (b) - Flores de sílica do Tipo 5 (Le Ribault 1975).



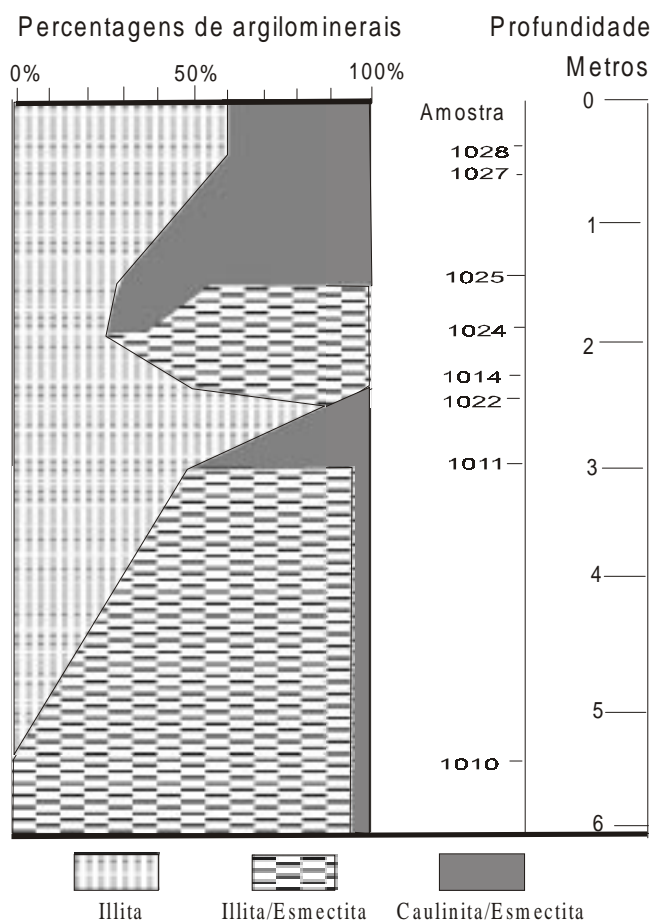


Figura 8 – Constituintes minerais da fração argila do perfil de Santa Maria, expressa em percentagem, obtida por difração de Raios-X e estimada segundo o critério de Ramos & Formoso (1975).

**Perfil Cachoeira do Sul** As amostras coletadas neste perfil e estudadas petrograficamente compreendem arenitos e intraclastos argilosos com e sem silicificação, crostas silicosas e silcretos típicos ( $\text{SiO}_2 > 87\%$ ) distribuídos pelas sete fácies do mesmo (A, B, C, D, E, F e G, Fig. 3). A maioria das crostas silicificadas e silcretos são de tipo Matriz (M), subtipo Maciça, raramente com glébulas preenchidas por misturas de óxidos e/ou hidróxidos de ferro e caulinita.

As amostras apresentam silcretos com diferentes graus de evolução. A fácies F consiste de arenito não silicificado, com 86% de quartzo e 12% de feldspato potássico em estágio avançado de caolinização. Os demais constituintes compreendem argilominerais interestratificados illita/esmectita (I/S) 2:1. Nos arenitos silicificados ocorrem diversos grãos detríticos com embaçamento superficial, o que evidencia corrosão por soluções agressivas. Esses grãos, muitas vezes, apresentam sobrecrecimento de quartzo microgranular em continuidade óptica.

Os intraclastos argilosos ocorrem nas fácies de arenitos grossos, onde se distinguem pela cor branca (100% de caulinita) ou vermelha, dependendo da posição da amostra no perfil. As amostras 1055 e 1059 representam o estágio inicial de alteração devido à ausência de cimento silicoso na matriz argilo-ferruginosa.

A fase intermediária de formação dos silcretos é representada pelas amostras 1051, 1053 e 1054, externamente avermelhadas, localmente acinzentadas, indicativo da substituição por cimento silicoso e preenchimento de cavidades do tipo *vugh e pedode* (Brewer 1964, 1976). Outras feições mesoscópicas compreendem fissuras e estrutura superficial mamelonar. Ao microscópio mostram diferentes graus de preenchimento de cavidades e fissuras por quartzo microgranular, calcedônia fibrosa (calcedonita) e, mais raramente, quartzo grosso e/ou óxidos e hidróxidos de ferro.

A fase de evolução mais avançada (amostras 1057, 1058 e 5299) consiste de bolas ou elipses com *pedodes* resultantes da substituição quase completa ( $\text{SiO}_2 < 96\%$ ) da matriz argilo-ferruginosa. Ocorrem diversas fissuras semelhantes a septárias (Pettijhon 1975), cuja formação pode ser atribuída a repetidas fases de dissolução e reprecipitação do cimento silicoso (Thiry & Millot 1987) devido à alternância de climas úmidos e secos.

A matriz das crostas silicificadas e silcretos típicos é dominada por quartzo microgranular e, em menor proporção, calcedônia (calcedonita) e cristais de quartzo subédrico a euédrico em cavidades ou fissuras. Os cristais de quartzo podem ser zonados ou envoltos por calcedonita que preenche cavidades. As cavidades também podem estar preenchidas por *pedodes*, nos quais ocorrem diversas formas de sílica em esferulitos. Nos esferulitos, a matriz consiste de quartzo microgranular e as cavidades são preenchidas por calcedônia fibrosa e quartzo microgranular não fibroso. A figura 9 ilustra um esferulito com núcleo de quartzo microgranular e envoltório de bastonetes de sílica, e em cuja superfície ocorrem glóbulos de sílica, suportes de cristais melhor desenvolvidos.

O quartzo euédrico é o núcleo de diversas formas de sílica dos esferulitos, as quais, por sua vez, são constituídas por calcedonita em bandas de largura variável. Estima-se que a epigênese de calcedonita ocorreu sobre cristais precursores de lutecita, quartzo euédrico ou, ainda, calcita romboédrica de cavidades, devido à mudança das condições do meio poroso de alcalinas para mais ácidas (Arbey 1980). Isto é corroborado pela presença de caulinita no perfil, a qual indica uma fase de lixiviação no perfil, e concorda com as observações de Wopfner (1983 a, b), segundo as quais os Grupos I e II de silcretos associam-se à caolinização sob pH baixo, quando a solubilidade do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  excede a do  $\text{SiO}_2$ .

A Tabela 1 apresenta a variação percentual dos argilominerais no perfil, estimada segundo o critério de Ramos & Formoso (1975), a qual mostra o predomínio de caulinita, com proporções subordinadas de illita e interestratificados illita/esmectita (2:1), sugerindo que a evolução do perfil é incompleta.

**ÍNDICES DE CRISTALINIDADE** O Índice de Cristalinidade (IC) foi calculado empregando os picos de difratometria de Raios-X situados no intervalo  $2\theta$  entre  $67^\circ$  e  $69^\circ$ .

**Perfil Santa Maria** A Tabela 2 contém os resultados da razão entre as intensidade de picos do quartzo ( $I_{(100)}/I_{(101)}$ ), do Índice de Cristalinidade (IC), tamanho de grão (TG) e minerais da matriz determinados por difratometria de pó de sílica não orientado de amostras de crostas silicosas e silcretos do perfil Santa Maria.

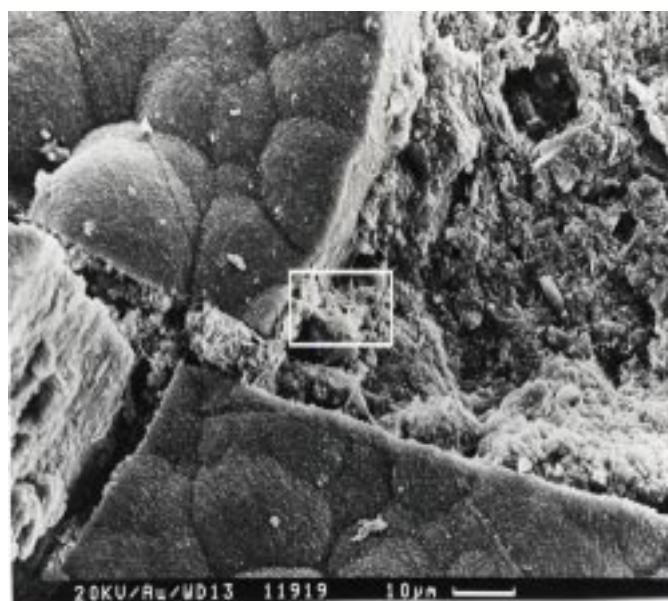


Figura 9 - Fotomicrografia ao MEV mostrando detalhe de esferulito.

Tabela 1 - Distribuição de argilominerais no Perfil Cachoeira do Sul. Resultados expressos em %, obtidos pelos critérios de Ramos & Formoso (1975). Percentagem de illita no interestratificado illita/esmectita (I/S) segundo Moore & Reynolds (1989).

Amostra	Tipo de Amostra	Caulinita	Illita	(I/S) Interestrat. Illita/Esmectita	% de Illita no Interestrat. IS	Acessórios
601	Intradesto argiloso de cor creme		50	50	>85	quartzo
610	Arenito com granulação grossa	95		5	90,95	goethita
611	Intradesto Argiloso estranquiado	85		15	>85	

Tabela 2 – Razão entre picos  $I_{(100)}/I_{(101)}$  do Quartzo, Índice de Cristalinidade (IC), tamanho de grão (TG) e minerais de amostras do perfil Santa Maria. Q = quartzo microgranular; K = caulinita, S = esmectita, K/S = caulinita/esmectita, m = mica, FK = feldspato potássico, tr = traços.

Amostra	Tipo	$I_{(100)}/I_{(101)}$	I.C.	T.G.(Å)	Minerais presentes
1026	crosta silicosa	0,17	< 1,0	1.067	Q+K+ hollandita
5297	crosta silicosa	0,15	2,4	388	Q+K+K/S(tr.)
5298 A	crosta silicosa	0,17	2,2	244	Q
5298 B	crosta silicosa	0,16	2,1	346	Q+K+S(tr.)
1012 A	Pedotúbulo. silic.	0,15	< 1,0	946	Q+K+S(tr.)
1012 B	Pedotúbulo. silic.	0,15	<1,0	332	Q
1023 Topo	crosta silicosa	0,14	<1,0	134	Q + m + K+S (?)
1023 Base	crosta silicosa	0,16	<1,0	114	Q+K+S
1013	crosta silicosa	0,16	3,6	433	Q
1017	crosta silicosa	0,21	1,8	523	Q
1018	crosta silicosa	0,14		769	Q+ S (tr.)
1019 Topo	crosta silicosa	0,16	<1,0	434	Q + K+ (F-K) +S
1019 Meio	crosta silicosa	0,16	3,3	145	Q+S (tr.)
1019 Base	crosta silicosa	0,14	1,0	291	Q
1020 Topo	crosta silicosa	0,15	<1,0		Q+K+S (tr.)
1020 Meio	crosta silicosa	0,17			Q+K (tr.)?
1020 Base	crosta silicosa	0,16	<1,0		Q+K (tr.)?
1021 Topo	crosta silicosa	0,13	1,4	230	Q
1021 Base	crosta silicosa	0,20	3,3	1.102	Q+K+(F-K)
1040	Pedotúbulo. silic.	0,14	<1,0		Q+m(?) +S (tr.)

A razão entre as intensidades dos picos mais intensos do quartzo de baixa temperatura situa-se entre 0,14 e 0,21, cuja média (0,17) é igual a metade do indicado pela ficha de difração (0,35) (Brindley & Brown 1980), mas aproxima-se do obtido por Eslinger *et al.* (1973) para o quartzo secundário (0,23). Também aproxima-se do valor calculado por Borg & Smith (1969, *apud* Brindley & Brown 1980) e do apresentado por Graetsch *et al.* (1987) para a sílica microcristalina de baixa temperatura, ambos de 0,19.

O Índice de Cristalinidade do quartzo autigênico de crostas silicosas situa-se entre < 1,0 e 3,6. Como regra, estes são baixos, o que está de acordo com os resultados obtidos por Murata & Norman (1976) em porcelanitos. Os valores do Í.C. do quartzo parecem confirmar o que Hesse (1990) interpreta como provavelmente decorrente do tamanho cristalino. Segundo o autor, a cristalinidade de quartzo autigênico da Formação Monterey e de cherts (*sensu stricto*) é caracteristicamente baixa (2,0 a 3,2), mas Murata & Norman (1976) obtiveram valores mais elevados (≈ 8,0) em metachert.

Amostras com ausência de picos de difração em  $67,74^\circ$  atribuiu-se a  $IC < 1,0$ . Como propõe Murata & Norman (1976), a ausência de picos em  $2\theta$  entre  $66^\circ$  e  $68^\circ$  não significa  $IC=0$ , pois as amostras estudadas geraram fortes picos entre  $18^\circ$  e  $36^\circ$ .

**Perfil de Cachoeira do Sul** A Tabela 3 mostra as razões entre as intensidades dos picos de quartzo ( $I_{(100)}/I_{(101)}$ ), de ÍC, tamanho de grão (T.G.) e minerais do perfil obtidos por difração de Raios-X de sílica em pó não orientada de amostras do perfil de Cachoeira do Sul.

No conjunto das amostras, os valores da razão entre as intensidade dos picos de difração mais intensos do quartzo  $I_{(100)}/I_{(101)}$  situam-se entre 0,15 e 0,29, com média de 0,21. Nas crostas silicosas (4 determinações) estes oscilam entre 0,12 e 0,18, com média de 0,16. O IC de silcretos do tipo Matriz Maciça varia entre < 1,0 e 1,7, considerados muito baixos. O tamanho de

Tabela 3 - Razão entre picos  $I_{(100)}/I_{(101)}$  do quartzo, Índice de Cristalinidade (IC), tamanho de grão (TG) e minerais de amostras do perfil Cachoeira do Sul. Q = quartzo, K = caulinita, I/S = interstratificado illita/esmectita, F-K = feldspato potássico, m = mica, g = goethita, O = opala-CT. tr = traços,

Amostra	Tipo	$I_{(100)}/I_{(101)}$	I.C.	T. G. (Å)	Minerais presentes
1061	Pedotúbulo	0,18			Q+ K
1062 A	Pelito violeta	0,29		1.118	Q+K+m+F-K+ m
1062 B	Pelito claro	0,23		527	Q+K+ I/S(tr.)+ m
601	Intraclasto	0,26			50%I+50%I/S
610	Arenito parcialm. Silicif.	0,22	6,9	579	95% K+5%I/S+I (tr.)+g
611	Intraclasto arg. não silicif.				85%K+15% I/S+ I (tr.)
612	Intraclasto arg. não silicif.				100% K
1055	Intraclasto argil. lilás	0,18	3,3	291	Q+ K+ I +O, 57%I+43%K
1058	Crosta silicosa	0,14	<1,0	106	Q+K+ F-K
1059	Intracl. argil. Avermelh.	0,15		439	
1054	Crosta silicosa	0,18	1,7	17	Q+K+I/S+g
1051	crosta silicif. Violeta	0,17		157	Qz
1052	Arenito.parc. silif.	0,15	4,7	240	
1053	Intraclasto argil.Violeta	0,16		186	Q+K+I/S (tr.)
5299	Silcrete bola.vermelh.	0,17	<1,0	281	Q

grão (TG), situado entre 106Å e 217Å, com média de 167Å, confirma o baixo grau de perfeição cristalina do quartzo microgranular. Por outro lado, nas amostras de rochas sedimentares, o tamanho médio de grão situa-se entre 240 Å e 1.118 Å, com média de 483Å.

Os resultados médios do  $\bar{I}C$  (Tabelas 2 e 3) das crostas silicificadas mostram que, nos silcretos típicos (Tipo Matriz), este situa-se entre < 1,0 e 3,6 e, nas rochas sedimentares, incluindo arenitos, entre 3,3 e 6,9, com média de 5,7.

**DISCUSSÃO DOS RESULTADOS** A Tabela 4 compara a morfologia das diversas formas de sílica observadas ao MEV com valores de  $\bar{I}C < 1,0$  ( $1\mu\text{m} = 10.000\text{Å}$ ) das amostras de crostas silicosas. Observe-se que a variedade de morfologia cristalina de sílica varia entre as amostras, e os cristais microgranulares de quartzo de faces prismáticas e romboédricas apresentam diferentes graus de perfeição cristalina. Estas variações também ocorrem no interior das crostas silicosas em diferentes partes da mesma amostra. Portanto, a presença de distintas morfologias de sílica em uma mesma amostra associa-se ao tamanho dos cristais de quartzo microgranular, em média inferior a  $3\mu\text{m}$ . Murata & Norman (1976) salientam que os valores de  $\bar{I}C < 1,0$  não significam valor zero, pois geralmente geram picos de difração característicos da estrutura cristalina do quartzo. Assim, resultados obtidos mediante técnicas distintas evidenciam que mesmo as amostras com  $\bar{I}C < 1,0$  apresentam sílica secundária com certo grau de cristalinidade, como registram as imagens de MEV.

Em todas as crostas silicosas o tamanho de grão (TG) avaliado por DRX apresenta valor médio de 423Å e intervalo de variação entre 106Å e 1.067Å. O TG médio nas rochas sedimentares é de 483Å e intervalo de 291Å a 1.118Å. O tamanho de grão determinado por difração mostra valores consideravelmente menores que os estimados por MEV (Tab. 4). Por exemplo, na amostra 1026, o TG obtido por difração é 1067Å e o estimado por MEV indica predomínio de cristais com comprimento inferior a  $3\mu\text{m}$  (30.000Å). Nesta amostra, as morfologias da sílica que contribuem para o valor obtido por difração com-

Tabela 4 - Comparação das crostas silicosas e silcretos com Índice de Cristalinidade menor que 1,0 ( $\bar{I}C > 1,0$ ). X = ocorrência da feição na amostra observada em MEV.

AMOSTRA	1012	1020	1026	5299
Formas sílica	4	3	5	3
Glóbulos		X	X	
Cristálitos	X		X	
Sílica lamelar ou flocosa	X		X	X
Sílica crenulada		X		
Microquartzo anédrico				
Microquartzo subédrico.	X	X	X	X
Microquartzo euédrico				
Esferulitos				
Megaquartzo	X		X	X
T. G. (Å) DRX	639		1.067	281
T. G. ( $\mu\text{m}$ ) MEV	Micqz. < 1 e cristálit. < 6	Micqz. < 1	micqz. < 3 e cristálit. < 100	

preendem cinco variedades, isto é, (1) flocos de sílica, (2) bastonetes de sílica fibrorradiada que preenche cavidades, (3) flores de sílica, (4) esferulitos de quartzo microgranular, (5) sobrecrecimento secundário de sílica em quartzo detrítico.

Os valores da razão  $I_{(100)}/I_{(101)}$  de todos os tipos de sílica secundária, na forma de quartzo microgranular, variam entre 0,17 e 0,21. Estes valores indicam que o quartzo microgranular não está orientado nas amostras estudadas, como evidenciado também em imagens MEV. Os valores médios encontrados para as diversas morfologias do quartzo, tais como o detrítico com sobrecrecimento secundário e silcretos típicos do tipo Matriz, concordam com os encontrados por Eslinger *et al.* (1973) nos espécimens de origem secundária. O mesmo ocorre com os apresentados por Graetsch *et al.* (1987) para sílica microcristalina.

Todos os difratogramas mostram alargamento dos picos referentes às faces (100), (101) e (110) do quartzo e a falta de coincidência dos valores observados com os de padrões internacionais tabelados, o que indica a existência de constituintes com diferentes ordens cristalinas nas amostras estudadas. Os picos obtidos variam da seguinte forma: (100) de 4,26Å a 4,33Å



e (101) de 3,346Å a 3,390Å. É marcante o alargamento do pico (110) em  $2\theta = 36,56^\circ$ , com o valor de  $d$  situado entre 2,457Å e 2,481Å, indicativo de baixo Índice de Cristalinidade do quartzo, geralmente inferior a 1,0. Resultados semelhantes foram detalhados por Graetsch *et al.* (1987).

Comparando o valor de IC (< 1,0) com os resultados obtidos por MEV em microcristais de quartzo, de tamanho médio inferior a 3µm, é possível afirmar que:

1. As mostras de crostas silicosas de origem pedogênica apresentam grande variedade de texturas, estruturas e morfologias e os cristais de quartzo microgranulado mostram variados graus de perfeição cristalina. Como o método de avaliação do tamanho médio do grão (TG) por difração de Raios-X pode apresentar limitações, o mais indicado é a sua complementação com MEV.

2. A ocorrência de picos de difração de 2,46Å (110) e Índices de Cristalinidade inferiores a 1,0 pode ser atribuído à desordem cristalina dos tetraedros de sílica.

O emprego do Índice de Cristalinidade e do tamanho médio de grão para testar a sua utilidade no estudo de formas microcristalinas e criptocristalinas de sílica não deve descartar a possibilidade de as variações observadas também resultarem de distorções cristalinas provocadas durante a moagem das amostras. Para Brindley & Brown (1980), o limite finito de um cristal pode ser considerado como um tipo de desordem.

**CONCLUSÕES** Do exposto se conclui que as rochas sedimentares clásticas mesozóicas expostas na depressão periférica da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul foram submetidas a diferentes formas de silicificação e se expressam como lentes e bolas de silcrete, pedodons, pedotúbulos e crostas silicificadas. Quartzo microgranular é o constituinte principal da matriz dos silcretes, seguido de sílica fibrosa do tipo calcedonita e quartzo de granulação mais grossa, todos de origem autigênica. A sua formação ocorreu próximo à superfície do terreno, na zona vadosa ou

freática. O quartzo microgranulado apresenta diversos graus de cristalinidade, os quais podem ocorrer em uma mesma amostra.

A consistência e a variação de cor das diversas formas de silicificação são função do grau de preenchimento de vazios ou substituição de grãos do arcabouço pelas diversas fases de cimento silicoso.

Argilominerais como caulinita observados ao MEV apresentam formas em *accordéon*, típicas de minerais neoformados, autigênicos. Feldspatos e filossilicatos das rochas sedimentares encontram-se em pronunciada degradação, com formação de argilominerais do tipo I/S de aspecto filamentosos.

O Índice de Cristalinidade do quartzo de amostras de silcretes típicos (<1,0 a 3,3) e em amostras de crostas silicificadas (<1,0 a 3,6) indica baixa cristalinidade da sílica autigênica, e contrasta com os valores de espécimens detríticos (4,7 a 6,9) das rochas mesozóicas alteradas.

Estima-se que principal fonte de sílica para a formação dos silcretes durante a pedogênese nos perfis estudados deve ser a liberada durante a alteração dos silicatos das rochas mesozóicas, principalmente grãos de feldspato potássico, e a resultante da transformação de argilominerais 2:1, do tipo illita e/ou illita/esmectita para caulinita. Não se descarta que parte da sílica adveio da dissolução parcial de grãos de quartzo detrítico.

Os resultados obtidos indicam que as condições climáticas reinantes durante a silicificação das rochas mesozóicas foram moderadas, mas o seu resultado foi incompleto, como indica o caráter imaturo dos silcretes. Por outro lado, a paragênese de formas de sílica, somada ao predomínio de caulinita, sugere que os silcretes estudados evoluíram sob condições predominantemente ácidas a transicionais para alcalinas.

**Agradecimentos** Aos revisores da RBG pelas sugestões e críticas ao texto original.

## Referências

- Alves D.B. 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análises difratométricas de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRÁS. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*, 1:157-175.
- Alves D.B. 1989. *Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise dos argilominerais por Difração de Raios-X. Aplicação nos Folhelhos Cretáceos do Flanco Noroeste da Bacia da Foz do Amazonas*. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, 437 p.
- Arbey F. 1980. Les formes de la silice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées. Silica forms and evaporite identification in cherts. *Bull. Cent. Rech. Explor-Prod. Elf-Aquitaine*, 4:309-365.
- Böger H. & Kowalczyk G. 1993. Stratigraphische, Sedimentologische und Paläoökologische Untersuchungen Im Mesozoikum Der Depressão Periférica in Rio Grande do Sul, Brasilien. *Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel., Berichte-Reports*, 63, 72 p.
- Brewer R. 1964. *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. Wiley, New York, 470 p.
- Brewer R. 1976. *Fabric and Mineral Analysis of Soils*. By Robert E. Krieger Publishing Company Huntington, New York, 482 p.
- Brindley G.W & Brown G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. *Min. Soc. Monog.*, 5, 495 p.
- De Ros L.F. 1986. *Petrologia e características de reservatório da Formação Sergi (Jurássico) no Campo de Sesmaria, Bacia do Recôncavo, Brasil*. Universidade Federal de Ouro Preto/UFOP. Tese de Mestrado, 107p
- Eslinger E.V., Mayer L.M., Durst T.L., Hower J., Savin S.M. 1973. An X-ray technique for distinguishing between detrital and secondary quartz in the fine-grained fraction of sedimentary rocks. *Jour. Sed. Pet.*, 43:540-543.
- Folk R. L. 1974. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill P. Company, USA, 182 p.
- Gamermann N. 1979. *Contribution a l'étude de la diagenèse des grès couler rouge, argiles authigènes et induration. Formations D' Estrada Nova, De Rosario do Sul et de Botucatu (Brésil) et Buntsandstein des Vosges (France)*. Institut de Géologie-Université Louis-Pasteur de Strasbourg, Tese de Doutorado, 104 p
- Garcia A.J.V. 1991. *Estratigrafia, sedimentação e diagênese de arenitos da Formação Serraria, Cretáceo Inferior da Bacia Sergipe-Alagoas, Nordeste do Brasil*. Inst. Geoc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Tese de Doutorado, 305 p.

- Gaspareto N.V.L., Medeiros E.R., Veiga P., Maciel Filho C.L., Sartori P.L.P., Menegotto E. 1988. Mapa Geológico da Folha de Santa Maria, 1: 50 000, SH 22-V-C-IV-1. Univ. Fed. De Santa Maria, *Série Mapas*, **1**.
- Goudie A.S. & Pye K. 1983. *Chemical sediments and geomorphology. Precipitates and Residua in the near-surface environment*. Academic Press, London, 439 p.
- Graetsch H., Flörke O.W., Miede G. 1987. Structural Defects in Microcrystalline Silica. *Physics Chemistry of Minerals*. Springer-Verlag, **14**:249-257.
- Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. 1994. SILICA: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications. Mineral. Soc. Amer., *Reviews in Mineralogy*. Virginia/USA; v. 29, p. 606 .
- Hesse R. 1990. Origin of Chert: Diagenesis of Biogenic Siliceous Sediments. In: I.A. McIlreath & D.W. Morrow (Ed.) *Diagenesis*. Reprint Series, **4**:227-251.
- Khalaf F.I. 1988. Petrography and diagenesis of Silcrete from Kuwait, Arabian Gulf. *Jour. Sed. Pet.*, **58**:1014-1022.
- Klug H.P. & Alexander L.E. 1974. *X-Ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons, New York, 2° Ed., 966 p.
- Le Ribault L. 1975. *L'Exoscopie, Méthode et Applications*. Compagnie Française Des Pétroles - Paris. Notes et Mémoires, **12**. 230 p.
- Meyer R. 1983. Fixation de La Silice dans les Environnements Continentaux (Silica Settling in Continental Environments) *Bull. Centres Rech Explor-Prod. Elf-Aquitaine*, **8**:195-207.
- Meyer R. 1987. *Paléooltérites et Paléosols: L'Empreinte du Continent Dans les Séries Sédimentaires*. France, BRGM Editions, **13**, 163 p.
- Milnes A.R. & Thiry M. 1992. *Silcretes*. I.P. Martini & W. Chesworth (Eds.) Elsevier., p.: 349-377.
- Moore, D. M. & Reynolds, R. C. Jr. 1989. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford. 331 p.
- Murata K.J. & Norman M.B. 1976. An index of cristallinity for quartz. *Am. Jour. Sci.*, **276**:1120-1130.
- Pettijohn E.J. 1975. *Sedimentary Rocks*. Harper & Row, Publishers. New York. 628 p..
- Ramos A.N. & Formoso M. L. L. 1975. Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná. Ciência Técnica Petróleo, Seção: Exploração de Petróleo N-?, CENPES PETROBRÁS, Rio de Janeiro. 72 p..
- Silvério da Silva J.L. & Garcia A.J.V. 1993. Avaliação Petrológica preliminar de Arenitos das Formações mata e Santa Maria (Membro Passo da Tropas) na região de Santa Maria, RS. *Acta Geol. Leopold.*, **38(XVI)**:199-223.
- Silvério da Silva J.L. & Menegotto E. 1995. Estabelecimento de um Índice de Cristalinidade para o quartzo- $\alpha$ . In: SBGq, Congr. Bras. Geoq., 5, Niterói. *Anais* - CD-ROM Arquivo-EXO 17.
- Silvério da Silva J.L. & Menegotto E. 1997a. Geoquímica de um Perfil de Silcretes Pedogenéticos da Formação Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. In: SBGq, Congr. Bras. Geoq., 6, Salvador. *Anais* **2**:583-586.
- Silvério da Silva J.L. & Menegotto E. 1997b. Observações em MEV de Silcretes Pedogenéticos da Formação Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. In: SBGq, Congr. Bras. Geoq., 6, Salvador. *Anais* **2**:599-602.
- Silvério da Silva J.L. & Menegotto E. 1999. Estudo dos Elementos Terras Raras em Rochas Sedimentares. Anais do VI Congresso Brasileiro de geoquímica. Porto Seguro, Bahia, *Anais*: 603-606.
- Silvério da Silva J.L. & Menegotto E. 2001. Caracterização das crostas silicosas das rochas sedimentares mesozóicas no Rio Grande do Sul. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, (VIII), Curitiba. *Anais*: CD-ROM, Arquivo 050. 5 páginas
- Silvério da Silva J.L. 1997. *Estudo dos processos de silicificação e calcificação em Rochas Sedimentares Mesozóicas do Rio Grande do Sul, Brasil*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Tese de Doutorado, 156 p.
- Smale D. 1983. Silcretes and associated diagenesis in southern Africa and Australia. *Jour. Sed. Pet.*, **43**:1077-1089.
- Summerfield M.A. 1983a. Silcrete as a Palaeoclimatic Indicator: Evidence From Southern Africa. *Palaeog. Palaeoc. Palaeoeco.*, **41**:65-79.
- Summerfield M.A. 1983b. Geochemistry of weathering profile silcretes, southern Cape Province, South Africa: In: R.C.L. Wilson (ed.) *Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Materials: Oxford*. Blackwll Scientific, 167-178.
- Summerfield M.A. 1983c. Petrography and Diagenesis of Silcrete From The Kalahari basin and Cape Coastal Zone, Southern Africa. *Jour. Sed. Pet.*, **53**:895-909.
- Summerfield M.A. 1983d. Silcrete. In: A. S.Goudie & K. Pye (eds.) *Chemical Sediments and Geomorphology- Precipitates and Residual in the Near-Surface Environment*. Academic Press, London, 59-91.
- Thiry M. & Millot G. 1987. Mineralogical Forms of Silica and Their Sequence of Formation in Silcretes. *Jour. Sed. Pet.*, **57**:343-352.
- Thiry M. & Milnes A.R. 1991. Pedogenic and Groundwater Silcretes At Stuart Creek Opal Field, South Australia. *Jour. Sed. Pet.*, **57**:343-352.
- Thiry M. 1981. Sédimentation continentale et altérations associées; calcitisations, ferruginisations et silicifications. Les Argiles Plastiques du Sparnacien du Bassin de Paris. *Sciences Géologiques, Bulletin et Mémoires*, **64**, 173 p.
- Wilson R.C.L. 1983. *Residual deposits: surface related weathering processes and materials*. Blackwell Scientific Publications Oxford, London. 259 p.
- Wopfner H. 1978. *Silcrete in Australia*. Trevor Langford-Smith, 303 p.
- Wopfner H. 1983a. Kaolinisation and the formation of silicified wood on late Jurassic Gondwana surfaces. In: R.C.L. Wilson (Ed.) *Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Materials*. p. 27-31.
- Wopfner H. 1983b. Environment Silcrete formation: a comparison of examples from Australia and the Cologne Embayment, West Germany. In: Wilson, R. C. L. *Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Materials*, 151-157.

Manuscrito A-1248

Recebido em 04 de agosto de 2001

Revisão dos autores em 25 de agosto de 2002

Revisão aceita em 28 de agosto de 2002