



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 789–798



Géosciences de surface

Dévitrication et altération supergène d'une rhyolite (bassin du Paraná, Brésil) : mécanismes et bilans géochimiques

Marjorie Bernard^a, Patrick Dudoignon^{a,*}, Norberto Dani^b

^a ESIP, UMR 6532 du CNRS, université de Poitiers, 40, av. du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

^b Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre, RS, Brésil

Reçu le 20 octobre 2003 ; accepté après révision le 12 janvier 2004

Disponible sur Internet le 19 mai 2004

Présenté par Georges Pédro

Résumé

L'altération supergène d'une coulée rhyolitique du bassin du Paraná (Brésil) a développé sur quelques centimètres seulement des figures pétrographiques naturellement simplifiées. Les premières circulations de fluide météorique sont fossilisées par la transformation céladonite/nontronite. La deuxième étape est la dissolution complète des plagioclases. La dernière étape est la précipitation massive d'halloysite. Les bilans géochimiques des éléments majeurs et traces en relation avec les figures d'altération démontrent clairement le lessivage progressif des éléments initialement fractionnés par les opaques, le verre ou les plagioclases, ainsi que l'adsorption préférentielle de $\text{Cu} > \text{As} > \text{Sb}$ par la matrice d'halloysite. *Pour citer cet article : M. Bernard et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Devitrification and weathering of a rhyolite (Paraná Basin, Brazil): mechanisms and geochemical mass balances. The weathering of a rhyolitic lava flow of the Paraná Basin (Brazil) developed, on few centimeters only, simplified petrographic features. The initial meteoric fluid pass-way is marked by celadonite-to-nontronite transformation. The second step is the complete dissolution of plagioclases, and the last one is the massive precipitation of halloysite. The geochemical mass balances according to the alteration features demonstrate the progressive leaching of major and trace elements fractionated by plagioclases, glass and opaques, and the sorption of $\text{Cu} > \text{As} > \text{Sb}$ in the halloysite matrix. *To cite this article: M. Bernard et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : rhyolite ; dévitrication ; céladonite ; nontronite ; halloysite ; altération météorique ; éléments traces

Keywords: rhyolite; devitrification; celadonite; nontronite; halloysite; weathering; trace elements

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : patrick.dudoignon@esip.univ-poitiers.fr (P. Dudoignon).

Abridged English version

1. Introduction

The weathering of a volcanic unit transforms primary phases but also secondary phases as clay minerals that have been generated during earliest hydrothermal or low-grade metamorphism events. The successive parageneses are clearly expressed in volcanic rocks through the vesicle, fissure and prism joint infillings [1,15]. They are more ambiguous in the holocrystalline and cryptocrystalline mesostasis of the massive volcanic rocks [8].

In acidic rocks, the massive crystallisation of halloysite or kaolinite, under tropical climate, is due to the dissolution of the primary glass + feldspar material according to the leaching rates of $\text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$ [12,14,18,21]. Regarding the trace element behaviours, many factors are able to influence their sorption in soils, i.e. inheritance from the primary phases, nature and charges of the new formed clay minerals, nature of the complexes clay minerals–iron oxi-hydroxides and amount of organic matter [5, 9,13].

The petrographic study of a glassy acidic lava flow of the Paraná Basin (Rio Grande do Sul State; Brazil) makes evident, in naturally simplified systems, the unequivocal mineralogical changes and geochemical mass balances of major and trace elements from the massive glassy rock to the halloysite-rich soil.

2. Geological setting

The volcanic formations of the Paraná Basin were associated to the Atlantic Ocean opening during the Lower Cretaceous and spread over 1.2 million km^2 in the southeastern part of the Brazil. The volcanic pile is 850–1200 m thick. This is an alkaline magmatism mainly represented by basaltic lava flows [7,19]. In the Tres Fouquilha River Valley (Fig. 1(a)), the deep valleys expose the superimposed volcanic unit: basalts, andesi-basalts, andesite, rhyolite [20]. The precipitations are 1700–2450 mm yr^{-1} and the average temperature is 14–20 °C. This hot and wet sub-tropical to temperate climate favours the lateritisation [18].

3. Petrology

The rhyolitic lava flow is 8 m thick and constitutes the top of the volcanic pile. The inner part of the unit is made of black massive and glassy rock that is crosscut by subhorizontal fissures. This fissure network, generated by the initial cooling of the flow, delimits prisms of 5–10 cm thickness. The weathering causes the massive clay mineral crystallisation and the formation of beige to brownish soil. The transition between the fresh rock and the clayey soil operates through a 10 mm grey alteration.

3.1. Bulk rock chemical composition

The major and trace elements have been analysed by ICP–AES and ICP–MS respectively at the CRPG of Nancy after a preparation of the powders (<2 μm) by LiBO_2 melting and then HNO_3 dissolution. The chemical analyses characterise the fresh and massive rock (1), the grey alteration halo (2) and the beige clayey soil (3) (Table 1). The fresh rock have a chemical composition of dacite–rhyolite [10] (Fig. 1(a)). The REE patterns correspond to the Chapeco rhyolite one [20] (Fig. 1(b)).

3.2. Petrography of the alterations

The fresh rock is characterised by a glassy texture including phenocrystals of pyroxene (3.6 Wo%), phenocrystals and microlites of plagioclase (50–60 An%), microcrystals of titanomagnetite and accessory apatite needles. The pyroxenes are partly replaced by the celadonite (Fig. 2(a)). The devitrification of the primary glass creates alteration haloes developed along the sub-horizontal fissures and around the vesicles. It is replaced by a K feldspar + quartz + celadonite assemblage. The inner part of the vesicles is locally filled by quartz and calcite or siderite. The plagioclases exhibit no trace of alteration.

The weathering progresses into the fresh rock along the devitrification haloes surrounding the fissures. It is marked by the precipitation of brownish K-nontronite as glass and celadonite replacement (Figs. 2(a) and (b)). The grey alteration halo is marked by (1) the congruent dissolution of plagioclase and (2) the local dissolution of glass along the primary crystal faces, whereas pyroxene, K-feldspar and quartz are unaffected (Fig. 2(c)).

The beige clayey soil is composed of a halloysite matrix that includes some micrometric relics of glass, K-feldspar and quartz (evidence of the primary devitrification). The halloysite is locally beige to brown, coloured by Fe oxy-hydroxide deposits.

4. Glass and clay minerals crystallochemistry

The clay minerals have been identified by XRD on oriented preparations of natural, ethylene-glycol saturated, and 400 °C heated <2 µm and <0.2 µm fractions. The kaolinite/halloysite distinction is based on their different properties of swelling after formamide saturation [3]. The microanalyses were performed with a CAMECA SX 50 microprobe at the Microanalysis service CAMPARIS of the Pierre-and-Marie-Curie University, Paris-6.

The microanalyses of the celadonite are homogeneous. Their structural formulae, calculated on the 11-oxygen basis with total Fe as Fe³⁺, show relatively low Si (3.89–3.94) and K interlayer charges (0.80–0.87) characteristic of the celadonite–glaucinite domain. The microanalyses of the nontronite, calculated following the same conditions, show high Si (3.63 and 3.82) and K interlayer charges (0.67 and 0.71) indicative of relics of celadonitic layers (Table 2).

The microanalyses of the halloysite, calculated on the seven-oxygen basis, are coherent with the kaolinite or halloysite structure identified by the 7.30 Å reflection of the XRD patterns. They can be divided in low Fe (Fe₂O₃ < 4.6%) and high Fe (11 < Fe₂O₃ < 12.7%) halloysite (Table 2).

The microanalyses of the glass indicate a calcic composition with 3.03–3.18% of CaO. Their low oxide sums (80.3–84.5%) suggest a first hydration stage (Table 2).

5. The geochemical mass balances

They are calculated for the major and trace elements taking in account the density of the material and a constant volume factor [6] in order to explain the successive transformations (1) from fresh rock to the grey alteration halo, and (2) from grey alteration halo to the halloysite-rich soil.

From the fresh rock to the grey alteration halo, the chemical compositions show a high increase of Fe₂O₃, MgO, TiO₂ and L.O.I., whereas SiO₂, Al₂O₃,

CaO and Na₂O decrease drastically. The persistence of the glassy texture allows a Gresens' calculation at constant volume. In these conditions all the elements, except Fe₂O₃, MgO and TiO₂ are leached (Fig. 3(a)). SiO₂ present the highest leaching rate of –23.3 g/100 g of parent rock. These result from the massive dissolution of the plagioclases. The low gains in Fe₂O₃ and TiO₂ point to the relative concentration of opaques. The calculation shows the leaching of Ba > Sr > Rb > Cu, and the high concentration in Zr, V, Zn, Nb and moderate in Sn and As (Fig. 3(b)). The light R.E.E. from La to Gd are leached whereas the heavy R.E.E. are conserved.

The halloysite soils have a high L.O.I. value of 17.49% and low SiO₂ and Al₂O₃ contents (40.52 and 27.21%, respectively). The mass balance of the grey alteration halo to halloysite-soil transformation indicates the high leaching of SiO₂ (–37.6 g/100 g) and K₂O (–3.52 g/100 g) and the concentration of Al₂O₃ (+6.9 g/100 g) (Fig. 4(a)). This calculation confirms the leaching of all the elements except As, Cu and Sb concentrated in the halloysite-rich soil (Fig. 4(a)). The R.E.E. from La to Sm are more leached than those from Eu to Lu.

6. Discussion and conclusion

The petrography demonstrates two successive alteration stages: (1) the early devitrification with the glass replacement by K-feldspar + quartz + celadonite and the pyroxene alteration by celadonite, and (2) the late weathering.

The complete weathering of the rock operates through few centimetres only following three successive steps:

- the K-nontronite crystallisation in the fresh and massive rock, as glass and celadonite replacement along the first meteoric fluid pass-ways;
- the pervasive and complete dissolution of the plagioclases accompanied by a local and slightly dissolution of glass in the grey alteration halo;
- the massive crystallisation of halloysite as the main constituent of the soil.

The congruent dissolution of the plagioclases is confirmed by the leaching of all the trace elements previously fractionated by the feldspars: Sr, Ba, Eu,

Ce, La, Nd, Pr, and Sm. On the other hand, the elements fractionated by the opaques and by the glass are concentrated in the grey alteration halo: the Co, Ni, V, Ta group and the As, Cr, Hf, Zn, Zr group respectively. In the soil, all the elements are leached except As, Cu and Sb fixed by absorption in the halloysite-rich material following the preference $Cu > As > Sb$.

1. Introduction

La latéritisation actuelle d'une unité volcanique est le dernier épisode de transformation de la roche. Elle affecte les phases primaires mais également des phases secondaires, essentiellement argileuses, issues d'épisodes d'altérations précoces d'origine hydrothermale ou de type *low-grade metamorphism* en milieu continental [1,15]. Si les paragenèses d'altération sont facilement identifiables dans les colmatages de vésicules, fissures ou joints de prismes, leur identification est plus ambiguë dans les roches massives holocristallines, du fait de la présence d'assemblages de phyllosilicates cryptocristallins dans la mésostase [8].

Sous climats chauds et humides, la cristallisation massive de kaolinite et d'halloysite, dans les roches acides, est associée à la dissolution de l'ensemble plagioclase + verre [12,18], ce qui correspond aux solubilités des oxydes : $CaO > SiO_2 > K_2O > Na_2O > Al_2O_3$ [14,20,21]. Les teneurs en terres rares dans les sols dépendent, dans un premier temps, du cortège hérité de la roche mère et de la dissolution sélective des phases primaires, et dans un deuxième temps, des propriétés de sorption des phyllosilicates néoformés et de leurs associations avec les oxy-hydroxydes de fer et la matière organique [4,5,9,11,13].

Le profil d'altération de la rhyolite a été échantillonné dans la partie Est du bassin du Paraná, le long de la Rota do Sul dans la région de Tres Fouquilha River Valley, dans l'état du Rio Grande do Sul (Fig. 1(a)). La transition roche massive/sol s'effectue sur quelques centimètres seulement. La roche mère est caractérisée par une minéralogie et une texture à mésostase vitreuse extrêmement simplifiées en comparaison de celles d'une roche volcanique holocristalline.

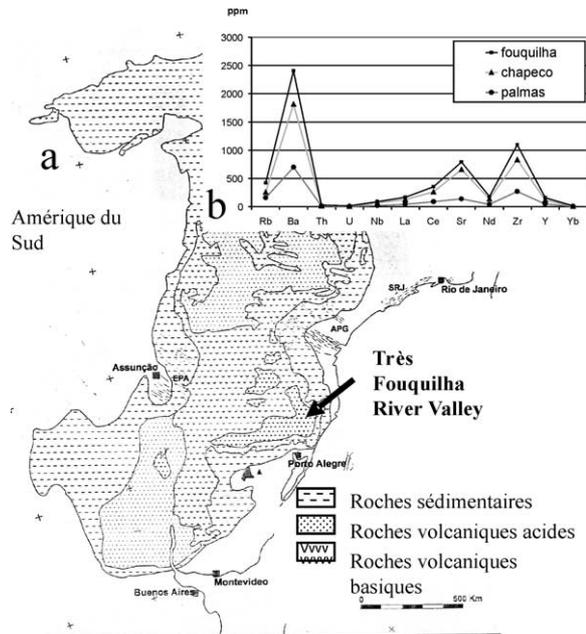


Fig. 1. (a) Localisation du site Tres Fouquilha River Valley dans le bassin du Paraná, (b) compositions en éléments traces de la roche massive et des roches acides de Palmas et Chapeco.

Fig. 1. (a) Tres Fouquilha River valley location in the Paraná Basin, (b) trace element contents in the massive rock and in Palmas and Chapeco rhyolites.

2. Contexte géologique

Les formations volcaniques recouvrent 75 % du bassin du Paraná soit 1,2 millions de km². Ces formations, marquées par un important magmatisme alcalin, peuvent atteindre 850 à 1200 m d'épaisseur. La mise en place de ces coulées est associée à l'ouverture du continent du Gondwana (128–138 Ma). Les roches basaltiques y sont dominantes et classées en *low-Ti* et *high-Ti* basaltes [7,19,20].

Le climat du Sud-Est du Brésil est de type subtropical à tempéré [16]. Les précipitations annuelles sont comprises entre 1700 mm et 2450 mm, tandis que la température moyenne annuelle varie entre 14 et 20 °C.

3. Matériel et méthodes

La coulée échantillonnée a une épaisseur de 8 m et constitue le sommet de la pile volcanique. La roche saine est noire, massive, vitreuse et recoupée

Tableau 1

Composition chimique des « faciès » d'altération de la rhyolite, exprimée en pour-cent d'oxydes pour les éléments majeurs et en ppm pour les éléments traces : (1) roche vitreuse et massive, (2) halo d'altération gris, (3) sol, L.D. : limite de détection, (d) : densité

Table 1

Chemical composition of alteration stages of the rhyolite, in oxide per-cent for major elements and in ppm for trace elements: (1) fresh rock, (2) grey alteration halo, (3) soil, L.D.: detection limit, (d): density

Échantillon	roche saine	halo	sol	Échantillon	roche saine	halo	sol	roche saine	halo	sol	
1	2	3	1	2	3	1	2	3	2	3	
Densité (d)	2,5	1,75	1,5	Co	10,24	18,75	7,24	Pb total	27,82	56,35	41,86
SiO₂	66,46	61,67	40,52	Cr	6,65	14,16	15,47	Pr	10,75	11,07	6,12
Al₂O₃	12,88	9,45	27,21	Cs	8,71	9,38	5,94	Rb	170,10	169,98	38,66
Fe₂O₃	6,09	12,93	12,15	Cu	20,37	17,25	22,72	Sb	0,13	0,19	0,35
MnO	0,08	0,17	< L.D.	Dy	6,68	8,70	3,79	Sm	9,18	8,82	4,22
MgO	0,99	2,04	0,39	Er	3,63	4,93	1,81	Sn	6,23	14,94	10,24
CaO	2,95	1,24	< L.D.	Eu	1,66	0,74	0,79	Sr	136,12	19,11	< L.D.
Na₂O	2,54	1,56	< L.D.	Ga	20,38	33,52	37,27	Ta	1,87	4,16	3,04
K₂O	3,89	3,77	0,41	Gd	7,65	7,54	3,83	Tb	1,11	1,33	0,63
TiO₂	0,84	1,88	1,38	Ge	1,83	2,17	2,33	Th	14,76	25,02	27,11
P₂O₅	0,25	0,17	0,18	Hf	6,78	13,54	13,19	Tm	0,57	0,74	0,29
PF	2,9	4,99	17,49	Ho	1,33	1,75	0,69	U	5,17	7,14	6,35
Total	99,87	99,87	99,73	In	0,11	0,17	0,16	V	46,54	124,04	106,62
As	4,73	8,26	11,15	La	42,14	45,20	27,49	W	1,88	3,66	3,00
Ba	587,48	447,32	73,34	Lu	0,54	0,71	0,26	Y	40,04	48,26	17,95
Be	3,64	2,89	< L.D.	Mo	1,23	2,10	1,77	Yb	3,59	5,27	1,68
Bi	0,42	0,90	0,61	Nb	19,78	42,37	31,27	Zn	96,40	181,10	77,67
Cd	< L.D.	0,36	< L.D.	Nd	41,92	40,90	21,11	Zr	262,12	538,00	462,36
Ce	86,04	96,00	108,64	Ni	5,09	7,73	5,67				

par de fines fissures sub-horizontales qui délimitent des prismes de 5 à 10 cm d'épaisseur. Le profil d'altération type s'observe sur chaque prisme de la partie supérieure de l'unité. Sur 4 à 6 cm d'épaisseur, trois faciès d'altération sont évidents : (1) la partie interne massive noire, (2) un halo gris périphérique (10 mm), puis (3) le sol argileux.

Les analyses de roches ont été réalisées sur poudres <2 µm par le CRPG de Nancy, de manière à caractériser les trois « faciès » (Tableau 1). Les échantillons ont subi une fusion par LiBO₂ suivie d'une mise en solution par HNO₃. L'analyse des éléments majeurs s'est faite par ICP–AES, celle des éléments en traces par ICP–MS.

Les microanalyses chimiques ont été effectuées sur une microsonde électronique CAMECA SX 50 équipée d'un analyseur à sélection de longueur d'onde, au service de microanalyse CAMPARIS à l'université Pierre-et-Marie-Curie, Paris-6. Les conditions d'analyse sont : 15 kV, 4 nA, temps de comptage 10 s par élément, diamètre de spot 4 µm. La microsonde est calibrée avec des oxydes et des silicates naturels ou

artificiels. Les corrections sont réalisées par un programme ZAF.

Les phyllosilicates ont été identifiés par diffraction de RX. Le diffractomètre utilisé est un Philips PW1729 (radiation Cu K α , 40 kV, 40 mA), couplé à un système d'acquisition numérique DACO MP de marque Socabim. L'enregistrement et le traitement numérique des données s'effectuent à l'aide du logiciel DIFFRAC AT. Les diffractogrammes ont été obtenus à partir de poudres désorientées (<5 µm) et sur des préparations orientées des fractions inférieures à 2 µm et à 0,2 µm, à l'état naturel, saturées à l'éthylène-glycol et chauffées à 400 °C. La distinction kaolinite/halloysite a été effectuée après saturation à la formamide [2].

4. Pétrographie

4.1. La roche massive

La composition chimique de la roche saine la place à la limite des domaines dacite et rhyolite dans le

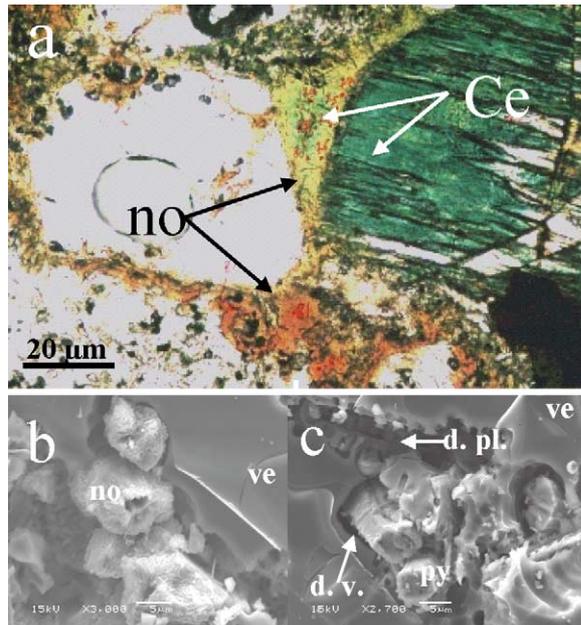


Fig. 2. (a) La nontronite beige à marron (no) remplace progressivement la céladonite (Ce) dans la mésostase et le long du front de dévitrification (en microscopie optique, lumière polarisée non analysée). (b) Détails de cristallisation de la nontronite au contact du verre. (c) Dissolution du plagioclase (d. pl.) et du verre (d. v.) dans le halo d'altération. ve = verre, py = pyroxène (MEB mode électrons secondaires).

Fig. 2. (a) The beige-to-brown nontronite (no) replaces the celadonite (Ce) in the mesostasis and along the devitrification front (optical microscopy, polarised and unanalysed light). (b) SEM microphotograph of the nontronite crystallisation along the primary glass contact. (c) Plagioclase (d. pl.) and glass (d. v.) dissolution in the alteration halo ve = glass, py = pyroxene (SEM secondary electron mode).

diagramme de LeBas et Streckeisen [10]. Les teneurs en éléments traces sont semblables à celles de la rhyolite de Chapeco [20] (Tableau 1, Fig. 1(a) et (b)).

En microscopie optique, la roche massive montre une texture vitreuse. Le verre incolore englobe les phénocristaux et les microcristaux de pyroxènes (3,6 % Wo), les micro-phénocristaux et microlites de plagioclases (50–60 % An), les opaques (titanomagnétite ou magnétite) et quelques aiguilles d'apatite. Les pyroxènes sont partiellement remplacés par la céladonite (Fig. 2(a)). Le verre primaire présente des figures de dévitrification autour des microfissures, des phénocristaux, et des vésicules. La transformation consiste en une recristallisation du verre en quartz +

feldspaths K + céladonite et un colmatage de la partie centrale des vésicules par du quartz, de la calcite ou de la sidérite. Les plagioclases et les opaques ne montrent pas de traces d'altération.

L'altération supergène progresse de l'extérieur des prismes vers leur partie centrale via les microfissures sub-horizontales. Elle est marquée par la précipitation de nontronite orangée à rouille le long des fronts de dévitrification et en remplacement de la céladonite (Fig. 2(a) et (b)).

4.2. Le halo gris d'altération supergène

Le halo d'altération est essentiellement marqué par la dissolution générale des microlites de plagioclases. La structure de la roche est entièrement conservée grâce à la résistance de la mésostase vitreuse. Celle-ci n'est que très discrètement affectée par le phénomène de dissolution le long des faces cristallines des minéraux primaires (Fig. 2(c)). Les microcristaux de pyroxènes, d'opaques, ainsi que les quartz et les feldspaths K, dus à la dévitrification, ne présentent aucune trace d'altération. En microscopie optique, aucune néoformation de phase secondaire argileuse ne semble accompagner ce mécanisme de dissolution.

4.3. Le sol

Chaque bloc est constitué d'une matrice beige d'halloysite 7 Å, localement colorée en rouille par des oxy-hydroxydes de fer diffus. Cette matrice argileuse englobe quelques reliques des zones de dévitrification (feldspath K + quartz) et de verre primaire. Au MEB la matrice argileuse apparaît constituée essentiellement de microparticules d'halloysite (<30 μm) aux formes variées : microlattes, sphériques, semi-sphériques, hélicoïdales.

5. Cristallochimie des phyllosilicates et du verre

Les microanalyses de céladonite sont homogènes. Les formules structurales calculées sur une base de 11 oxygènes avec le fer total compté en Fe³⁺ sont cohérentes avec la structure à 10 Å identifiée par diffraction de RX. Les teneurs en Si et K, relativement faibles (3,89–3,94 et 0,80–0,87), les positionnent dans

Tableau 2

Microanalyses représentatives de céladonite, nontronite, halloysite et verre. Les formules structurales sont calculées sur la base de 11 oxygènes par demi-maille pour la céladonite et la nontronite et 7 oxygènes par demi-maille pour l'halloysite. Le fer total est compté en Fe^{3+} . Σ_{Oct} = somme des cations en sites octaédriques. Charge = charge interfoliaire. *Halloysites riches en fer

Table 2

Representative microanalyses of celadonite, nontronite, halloysite and glass. The structural formulae are calculated on the 11 oxygen basis for celadonite and nontronite and 7 oxygen basis for halloysite. Total iron as Fe^{3+} . Σ_{Oct} = sum of cations in octahedral sites. Charge = interlayer charge. *Fe-rich halloysites

	Céladonite		Nontronite				Halloysite 7 Å				Verre calcique	
SiO_2	55,77	52,48	49,11	53,37	52,13	54,51	40,14	42,05	39,04	37,21	65,21	68,87
Al_2O_3	1,26	1,19	7,39	5,08	7,01	6,12	30,46	31,76	27,46	24,65	8,84	8,78
Fe_2O_3	22,48	24,38	23,11	21,13	20,48	21,13	4,61	4,17	11,16	12,68	0	0
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	1,69
MgO	6,99	4,85	3,87	5,20	5,12	4,99	0,01	0,00	0,31	0,48	0	0,3
TiO_2	0,18	0,23	0,77	1,05	0,65	0,73	0,46	0,50	1,10	2,18	0	0
MnO	0,06	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,09	0,05	0,12
CaO	0,14	0,03	0,27	0,09	0,22	0,16	0,12	0,00	0,07	0,17	3,03	3,18
Na_2O	0,05	0,11	0,16	0,13	0,11	0,06	0,00	0,04	0,05	0,13	0,95	1,06
K_2O	8,89	9,24	6,43	7,43	6,79	7,26	0,00	0,11	0,31	0,60	0,85	0,49
S	95,80	92,68	91,11	93,48	92,51	94,96	75,80	78,86	79,50	78,19	80,27	84,49
Si	3,94	3,89	3,63	3,81	3,75	3,82	2,01	2,02	1,92	1,90		
Al^{IV}	0,06	0,10	0,37	0,19	0,25	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00		
Al^{VI}	0,00	0,00	0,27	0,24	0,34	0,32	1,79	1,80	1,59	1,48		
Fe^{III}	1,19	1,36	1,29	1,14	1,11	1,11	0,17	0,15	0,43*	0,49*		
Fe^{II}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Mg	0,74	0,54	0,43	0,55	0,55	0,52	0,00	0,00	0,02	0,04		
Ti	0,01	0,01	0,04	0,06	0,04	0,04	0,02	0,02	0,04	0,08		
Mn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00		
Ca	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01		
Na	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01		
K	0,80	0,87	0,61	0,68	0,62	0,65	0,00	0,01	0,02	0,04		
Σ_{Oct}	1,94	1,92	2,03	1,99	2,03	2,00	1,98	1,97	2,09	2,10		
Charge	0,83	0,89	0,67	0,71	0,67	0,68	0,02	0,01	0,02	0,07		

le domaine céladonite–glaucinite [17]. Les compositions chimiques des plages argileuses beiges précipitées le long des microfissures se différencient de celles des céladonites par des teneurs en Al_2O_3 supérieures à 5,08 %, des teneurs en CaO comprises entre 0,09 et 0,27 % et des teneurs en K_2O plus faibles (<7,43 %). Calculées sur une base de 11 oxygènes, ces analyses sont compatibles avec des phyllosilicates de type 2/1 dioctaédriques à charges interfoliaires potassiques. Les charges interfoliaires élevées (0,67 à 0,71) pour des nontronites pures suggèrent la présence de microcristaux de céladonite résiduels dans la matrice nontronitique analysée (Tableau 2).

Les microanalyses chimiques des halloysites montrent des teneurs en Fe_2O_3 qui permettent de les classer en deux familles : $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 4,6 \%$ et $11\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 12,7 \%$. Les rapports pondéraux $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

supérieurs à 1,30 peuvent s'expliquer par des taux de substitution Al/Fe^{3+} importants (Tableau 2). Calculées sur une base de sept oxygènes, ces formules structurales correspondent à l'halloysite identifiée par la réflexion (001) à 7,3 Å. Le décalage de 7,2 à 7,3 Å de la réflexion (001) peut être interprété par la présence de feuillets hydratés [2]. Les diffractogrammes des préparations orientées de la fraction < 0,2 µm du sol, après saturation à la formamide montrent un affaissement de la raie (001) à 7,3 Å, l'apparition d'un épaulement à 10,36 Å et le déplacement du pic (002) de 3,62 vers 3,49 Å, caractéristiques propres à l'halloysite 7 Å [3].

Les microanalyses de verre caractérisent un verre calcique avec des teneurs en SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O et CaO comprises respectivement entre 65,2–68,9 %, 8,78–8,84 %, 0,49–0,85 %, et 3,03–3,09 %. Les sommes

d'oxydes comprises entre 80,3 et 84,5 % témoignent d'un premier stade d'hydratation.

6. Composition chimique de roches totales et bilan de masse

Les bilans géochimiques des éléments majeurs et traces ont été calculés à facteur de volume constant cohérent avec la conservation de la structure vitreuse et en tenant compte des densités [6].

6.1. Évolution de la rhyolite saine au halo d'altération supergène

La variation de composition chimique entre la roche saine et le halo d'altération supergène se traduit essentiellement par l'appauvrissement en SiO_2 (66,46 à 61,67 %) et par l'augmentation de la perte au feu de 2,9 à 4,99 % (Tableau 1). Le bilan montre un lessivage très important de SiO_2 ($-23,3$ g/100 g de roche) et plus modéré de Al_2O_3 , CaO , Na_2O et K_2O ($> -6,5$ g/100 g de roche). Ceci est cohérent avec la dissolution des plagioclases. Les faibles gains de Fe_2O_3 ($+2,96$ g/100 g), MgO ($+0,44$ g/100 g) et TiO_2 ($+0,47$ g/100 g) sont dus à la concentration relative des opaques et pyroxènes disséminés dans le verre résiduel (Fig. 3(a)). Ce bilan montre également (1) de forts lessivages de Ba et Sr (> 100 g/T de roche), et plus modérés de Rb et Cu (10–100 g/T de roche) et (2) de fortes concentrations de Zr, V, Zn et Nb, et plus modérées en Sn et As (Fig. 3(b)). De plus, les terres rares légères de La à Gd sont lessivées, tandis que les terres rares plus lourdes sont quasiment conservées.

6.2. Évolution du halo d'altération supergène au sol

L'analyse chimique du sol est caractérisée par une perte au feu élevée (17,49 %) et des teneurs en SiO_2 et Al_2O_3 de 40,52 et 27,21 %, cohérentes avec l'argilisation intense (Tableau 1). Le bilan géochimique montre le lessivage de SiO_2 ($-37,6$ g/100 g) et K_2O ($-3,52$ g/100 g) et la concentration de Al_2O_3 ($+6,9$ g/100 g) (Fig. 4(a)). La majorité des éléments traces est lessivée, en particulier Ba, Rb, Zr, Zn et V. Les quelques éléments concentrés dans le sol à halloysite sont As, Cu et Sb. Les terres rares de La à Sm sont plus fortement lessivées que celles de Eu à Lu (Fig. 4(b)).

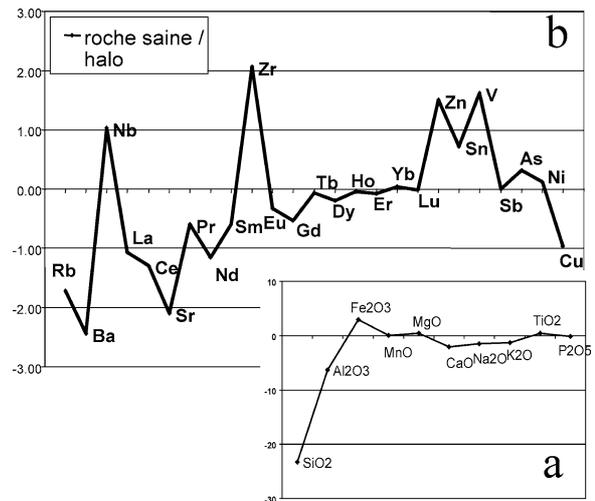


Fig. 3. Bilan roche saine/halo d'altération, calculé à partir du Tableau 1 à facteur de volume constant ($Fv = 1$). (a) Éléments majeurs; $y = \pm \text{g}/100$ g de roche et (b) terres rares et éléments traces; $y = \pm (\log_{10}(\text{abs}(\text{g}/10^3 \text{ kg de roche}) + 1))$.

Fig. 3. Massive rock/alteration halo ($Fv = 1$) mass balance calculated from Table 1. (a) Major elements in g/100 g of rock and (b) rare-earth and trace elements; $y = \pm (\log_{10}(\text{abs}(\text{g}/10^3 \text{ kg of rock}) + 1))$.

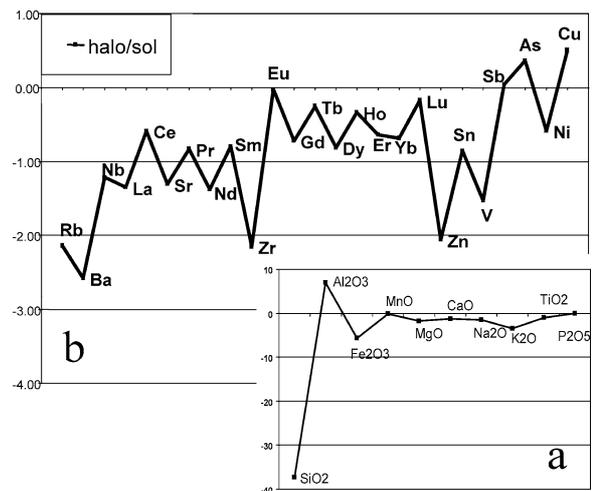


Fig. 4. Bilan halo d'altération/sol calculé à partir du Tableau 1 avec $Fv = 1$. (a) Éléments majeurs; $y = \pm \text{g}/100$ g de roche et (b) terres rares et éléments traces; $y = \pm (\log_{10}(\text{abs}(\text{g}/10^3 \text{ kg de roche}) + 1))$.

Fig. 4. Alteration halo/clayey soil ($Fv = 1$) mass balance calculated from Table 1. (a) Major elements in g/100 g of rock and (b) rare-earth and trace elements; $y = \pm (\log_{10}(\text{abs}(\text{g}/10^3 \text{ kg of rock}) + 1))$.

7. Discussion et conclusion

L'examen pétrographique de la roche massive suggère une dévitrification précoce associée au refroidissement de l'unité, puis une altération supergène qui progresse le long des figures de refroidissement. Par dévitrification, le verre est remplacé par l'assemblage feldspath potassique + quartz et localement céladonite. Cette dernière cristallise également en remplacement partiel des pyroxènes. Dans les roches basaltiques, les assemblages céladonite (ou glauconite)–nontronite qui précipitent en remplacement des olivines et en bordure des vésicules, posent la question de l'origine du potassium. Dans la rhyolite, le verre primaire est la source de potassium.

Dans la roche massive, l'altération est discrète et marquée par la seule précipitation de nontronite, qui cristallise le long des fronts de dévitrification et en remplacement de la céladonite. Ces nontronites sont caractérisées par des cations en site interfoliaire, essentiellement potassiques, qui peuvent être fournis par les phases primaires remplacées : céladonite et verre.

Dans le halo d'altération, le mécanisme est limité à de la dissolution congruente des plagioclases qui implique un accroissement de porosité et autorise des rapports eau/roches importants et le début de dissolution du verre. Les feldspaths K et les quartz issus de la dévitrification sont conservés.

Dans le sol, hormis quelques reliques de phases primaires (essentiellement feldspath K et quartz), l'halloysite constitue l'essentiel du matériau.

Du point de vue géochimique, ces figures pétrographiques simples, permettent d'associer les mécanismes aux bilans des éléments (Fig. 3). Lors du passage de la roche saine au halo d'altération supergène, les plagioclases sont dissous. Effectivement, les terres rares habituellement fractionnées par les plagioclases (La, Eu, Ce, Nd, Pr et Sm, ainsi que les éléments traces Ba et Sr) sont lessivés. En parallèle, les éléments traces fractionnés par les oxydes de fer titane Co, Ni, V et Ta sont concentrés dans le halo. Les autres éléments traces, As, Cr, Hf, Zn et Zr, relativement concentrés dans le halo supergène, sont associés au verre résiduel.

Les éléments As, Cu et Sb sont concentrés dans le sol à halloysite. Ceci suggère la fixation de ces éléments dans ce phyllosilicate ou dans des complexes halloysite–hydroxydes de fer ou halloysite–matière

organique, en respectant l'ordre $Cu > As > Sb$ [5, 9,11]. À l'inverse, les couples Rb–Ba et La–Sr sont continuellement lessivés lors du processus supergène (respectivement >100 g par tonne de roche et 10 à 100 g par tonne de roche).

Références

- [1] J.C. Alt, Very low – grade hydrothermal metamorphism of basic igneous rocks, in: M. Frey, D. Robinson (Eds.), *Very Low Grade Metamorphism*, Blackwell Scientific, 1999, pp. 169–201.
- [2] G.W. Brindley, G. Brown, *Crystals Structures of Clay Minerals and Their Identification*, 1980, 495 p.
- [3] G.J. Churchman, J.S. Whitton, G.G.C. Claridge, B.K.G. Theng, Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite, *Clays and Clay Minerals* 32 (4) (1984) 241–248.
- [4] T. De Putter, L. Andre, A. Bernard, C. Dupuis, J. Jedwab, D. Nicaise, A. Perruchot, Trace element (TH, U, Pb, REE) behaviour in cryptokarstic halloysite and kaolinite deposit from Southern Belgium: importance of 'accessory' mineral formation for radioactive pollutant trapping, *Appl. Geochem.* 17 (2001) 1313–1328.
- [5] A. Garcia Sanchez, E. Alvarez Ayuso, O. Jimenez de Blas, Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates, *Clay Miner.* 34 (1999) 469–477.
- [6] R.L. Gresens, Composition-volume relationships of metamorphism, *Chem. Geol.* 2 (1) (1967) 47–55.
- [7] C.J. Hawkesworth, K. Gallagher, S. Kelley, M. Mantovani, D.W. Peate, M. Regelous, N.W. Rogers, Paraná Magmatism and the Opening of South Atlantic, in: B.C. Storey, R.J. Alabaster, R.J. Pankhurst (Eds.), *Magmatism and the Causes of Continental Breakup*, *Geol. Soc. Spec. Publ.* 68 (1992) 221–240.
- [8] J. Honnorez, The aging of the oceanic crust at low temperature, in: C. Emiliani (Ed.), *The Oceanic Lithosphere, the Sea*, vol. 7, Wiley, New York, 1981, pp. 525–587.
- [9] G. Lagaly, Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents, in: G.L. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton (Eds.), *Clays Controlling the Environment*, CSIRO Publishing, Melbourne, Australia, 1995, pp. 137–144.
- [10] M.J. LeBas, A.L. Streckeisen, The IUGS systematics of igneous rocks, *J. Geol. Soc.* 148 (1991) 825–833.
- [11] Z. Lin, R.W. Puls, Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process, *Environ. Geol.* 39 (7) (1999) 753–759.
- [12] D.J. Lowe, Controls on the rates of weathering and clay minerals genesis in airfall tephra: a review and a New Zealand case study, in: S.M. Coleman, D.P. Dethier (Eds.), *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals*, Academic Press, Orlando, 1987, pp. 265–330.
- [13] M.B. McBride, Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals, in: G.H. Bolt, M.F. De Boolt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride, E.B.A. De Strooper (Eds.), *Interactions*

- at the Soil Colloid–Soil Solution Interface, Kluwer Academic, Dordrecht, 1991, pp. 149–175.
- [14] H. Minato, N. Wada, N. Ogushi, Formation reaction of clay minerals from acidic volcanic materials in Japan compared with that in New Zealand and Panama, Book of Abstracts, in: 15th Conf. on Clay Mineralogy and Petrology, Brno, 1998, p. 48.
- [15] P.S. Neuhoff, T. Fridriksson, S. Anorsson, D.K. Bird, Porosity evolution and minerals paragenesis during low-grade metamorphism of basaltic lavas at Teigarhorn, eastern Iceland, *Amer. J. Sci.* 299 (1999) 467–501.
- [16] E. Nimer, Climat, in: *Geografia do Brasil; Regiao Sul*, IBGE, Rio de Janeiro, vol. 2, 1990, pp. 51–187.
- [17] I.E. Odom, Glauconite and celadonite minerals, in: P.H. Ribbe (Ed.), *Micas, Rev. Mineral.* 13 (1987) 545–572.
- [18] M.T.G. Oliveira, M.L.L. Formoso, J.J. Trescases, A. Meunier, Clay mineral facies and laterization in basalt of the southeastern Paraná Basin, Brazil, *J. South Amer. Earth Sci.* 4 (1998) 365–377.
- [19] D.W. Peate, C.J. Hawkesworth, M.S.M. Mantovani, Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (south America): classification of magma types and their spatial distribution, *Bull. Volcanol.* 55 (1992) 119–139.
- [20] A. Roisenberg, A.P. Viero, *Geologia do Rio Grande do Sul*, in: M. Holz, L.F. De Ros (Eds.), *O Vulcanismo Mesozoico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul*, 2000, pp. 355–374.
- [21] A.F. White, H.C. Claassen, Kinetic model for the dissolution of rhyolitic glass, *Geol. Soc. Am. Abstr. with Programmes* 9 (1977) 1223.