

Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Aspectos Geoquímicos de Silicificações em Rochas Sedimentares no Rio Grande do Sul, Brasil

José Luiz Silvério da Silva, Egydio Menegotto
Pesquisas em Geociências, 32 (2): 29-40, set./dez., 2005.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/19543>

Publicado por

Instituto de Geociências



Portal de Periódicos **UFRGS**

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - set./dez., 2005.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Aspectos Geoquímicos de Silicificações em Rochas Sedimentares no Rio Grande do Sul, Brasil

JOSÉ LUIZ SILVÉRIO DA SILVA¹ & EGYDIO MENEGOTTO²

1. Departamento de Geociências, Universidade Federal de Santa Maria. Cidade Universitária. CEP 97105-900. e-mail: silverio@base.ufsm.br
2. Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, UFRGS.

(Recebido em 05/03. Aceito para publicação em 11/05)

Abstract- Some exposures of silicified sedimentary rocks and duricrusts occur in the central Depressão Periférica along the edge of the Paraná Basin in Rio Grande do Sul State, in southern part of Brazil. These silicified materials were firstly studied in the petrographic aspects by Silvério da Silva & Menegotto (2002). This paper presents geochemical results of the analysis on samples of sedimentary rocks and silica duricrusts collected in two profiles (Santa Maria and Cachoeira do Sul). The relationships between the sedimentary rocks and the duricrusts, as well their probable provenance and genesis, are discussed. Silicification occurs as lenses, concretions, nodules and pedotubules, in the Mesozoic sedimentary rocks of these profiles. Micro quartz predominates and forms the most part of the matrix. Fibrous chalcedony and mega quartz were present in minor amounts filling vughs. Three types of silicification were recognized: silcrettes ($\text{SiO}_2 > 87\%$), silica rich concretions (SiO_2 from 76.10 % to 86.76% SiO_2) and sedimentary rocks with few silica cement. Gresen's mass balance is presented to point out the gain of SiO_2 . The silica source is related to weathering processes of the minerals of the sedimentary rock and added to the groundwater.

Keywords- silcrete, silicification, silicified sandstones.

INTRODUÇÃO

Em artigo anterior (Silvério da Silva & Menegotto, 2002) foram detalhadas as propriedades petrográficas de materiais silicosos que ocorrem em rochas sedimentares mesozóicas aflorantes na região central do Rio Grande Sul, Brasil. Este artigo tem o objetivo de apresentar e comentar dados geoquímicos a respeito desses materiais, que abrangem silcretes (com mais de 87% de SiO_2), crostas silicificadas (SiO_2 entre 76,10 e 86,76%) e rochas sedimentares parcialmente silicificadas, de acordo com a nomenclatura adotada por Smale (1983); Sumerfield (1983 a,b,c,d); Wopfner (1978) e Milnes & Thiry (1992). Os estudos foram concentrados em dois perfis geológicos situados na região central do Rio Grande do Sul (Fig.1), denominados Perfil de Santa Maria ($29^{\circ}42,484'S$ e $53^{\circ}51,781'W$) e Perfil de Cachoeira do Sul ($29^{\circ}56,975'S$ e $52^{\circ}56,832'W$). Em ambos perfis, rochas sedimentares fluviais da Formação Santa Maria (Membro Passo das Tropas), de idade Triássica superior, apresentam intercalações de silcretes típicos e crostas silicificadas. Os silcretes têm forma de lentes no perfil de Santa Maria e mas-

sas globulares (esferas) no de Cachoeira do Sul (Böger & Kowalczyk 1993; Silvério da Silva 1997; Silvério da Silva & Menegotto 2002).

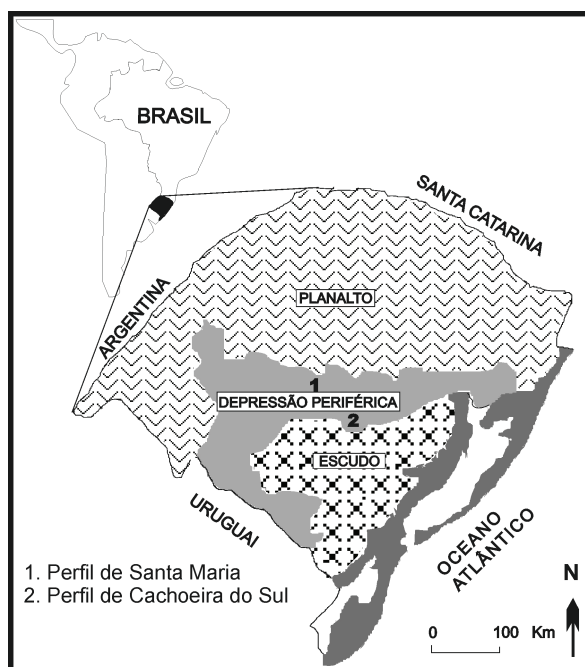


Figura 1- Mapa de localização dos perfis estudados.

METODOLOGIA

A amostragem, realizada nos perfis citados, consistiu na coleta de amostras de rochas sedimentares e de silcretos ou outras massas silicosas nelas incluídos (Fig.2 e 3). Estudos petrográficos e mineralógicas realizados constam em Silvério da Silva & Menegotto (2002). Análises químicas foram realizadas com uso de Espectrometria de Plasma de Indução (ICP/INAA), no ACTLABS (Activation Laboratories Ltd, Canadá). H_2O^- e de H_2O^+ foram determinadas através de processos gravimétricas (perdas de peso ao aquecimento). O teor Carbono total (Ctot) foi obtido pela pulverização e cálculo da perda de peso pela calcinação. Foi determinada a densidade aparente de amostras de rochas e de silcretos, através da aplicação do método de imersão em mercúrio nativo para determinação do volume, seguida de pesagem. O balanço de massa dos materiais silicosos foi realizado em relação às rochas sedimentares em que estão contidos, com a aplicação do método desenvolvido por Gresens (1967).

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MINERALÓGICA

No Perfil de Santa Maria (Fig.2) ocorrem rochas sedimentares fluviais da Formação Santa Maria (Membro Passo das Tropas), de idade Triássica superior (Böger & Kowalczyk, 1993; Silvério da Silva, 1997). Na parte inferior do perfil ocorrem arenitos muito finos (2,5 a 6,0 m), que contêm alguns pedotúbulos, segundo o conceito de Brewer (1964 e 1976), com diâmetro em torno de 0,02m. A parte superior do perfil é constituída por siltitos não silicificados (0,5 a 2,4 m), contendo 5 níveis de crostas silicosas e/ou silcretos típicos, dependendo da concentração em SiO_2 do material.

No topo do perfil ocorre um nível conglomerático de cor vermelha ou marron escura, com espessura de 0,40m, possivelmente cenozóico, que contém fragmentos de silcrete, seixos de quartzo e de calcedônia. Esses fragmentos e seixos indicam retrabalhamento de materiais formados em ciclos anteriores.

As crostas silicosas e/ou silcretos apresentam diferentes graus de endurecimento, desde friáveis (amostra 1026), até muito consistentes (amostras 5297, 5298, 1019, 1021). Os silcretos típicos apresentam cores que variam entre cinza clara, cinza azulada, creme a branca leitosa. A espessura das lentes de silcretos varia entre 2 cm e 15 cm, com extensão lateral que ultrapassa a 15 m.

No Perfil Cachoeira do Sul, são observadas sete seqüências de rochas sedimentares, num perfil composto, com 32m de espessura (Fig.3). Ocorrem arenitos médios a conglomeráticos, nos quais se inserem diversos clastos intraformacionais. No interior dos arenitos são encontradas crostas silicosas em forma globulares, originadas pela substituição dos componentes originais de clastos intraformacionais por sílica (Silvério da Silva & Menegotto, 1997).

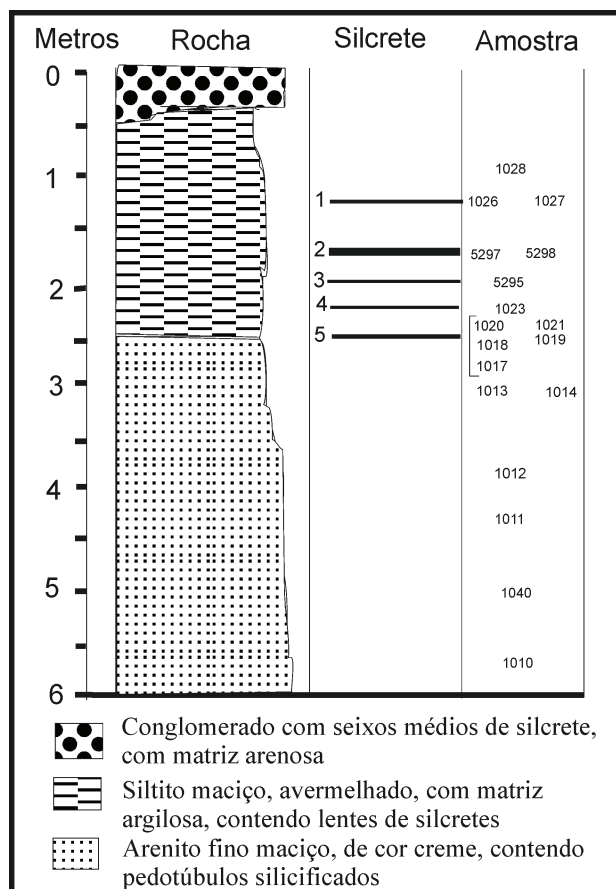


Figura 2 – Perfil de Santa Maria.

As crostas silicosas, em escala macroscópica, apresentam cavidades (*vughs* e *pedodes*, segundo Brewer 1964) parcial ou completamente preenchidas por cimento silicoso. O preenchimento destas cavidades mostra que existem diferentes estágios de substituição dos constituintes mineralógicos originais.

A consistência dos materiais silicosos (silcretos) é geralmente elevada. Algumas amostras podem ter baixa consistência, formando cavidades internas, com o preenchimento de parte das paredes por sílica colunar. A cor dos silcretos é variável, geralmente em tons cinza, mas pode também ser amarela-avermelhada, em função da presença de materiais ferruginosos.

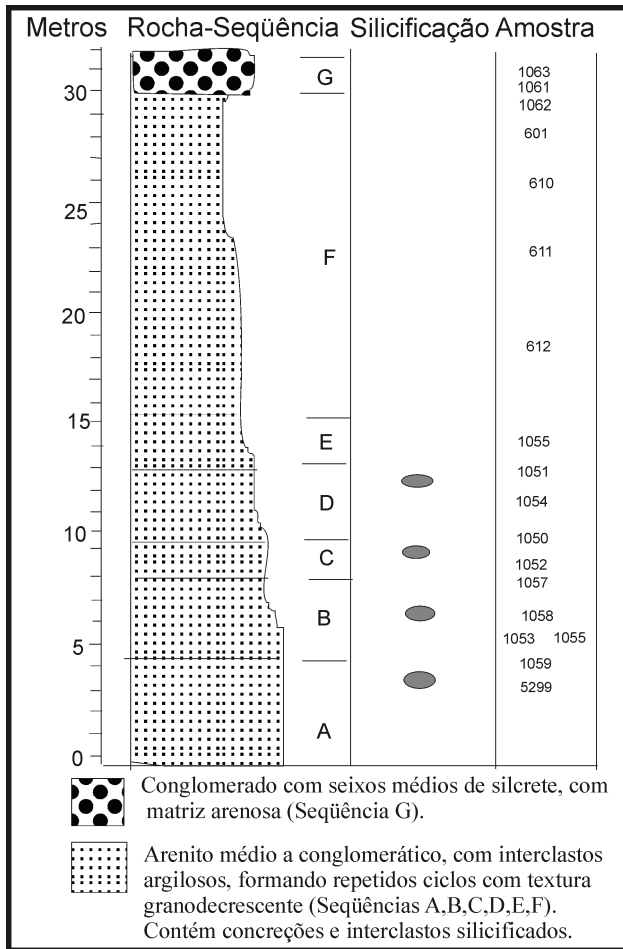


Figura 3 – Perfil de Cachoeira do Sul.

Os estudos mineralógicos e petrográficos (Silvério da Silva, 1997; Silvério da Silva & Menegotto 2002) mostraram que o constituinte principal da matriz é o quartzo microcristalino, com dimensões em torno de 1µm, observado em microscopia eletrônica de varredura (Silvério da Silva, 1997). Em menor proporção, ocorre sílica fibrosa (calcedonita) e megaquartzo (quartzo cristalino), todos de origem secundária. Através de observações realizadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram evidenciados diversos graus de perfeição dos cristais de quartzo microcristalino, podendo ocorrer até cinco fases evolutivas diferentes em uma mesma amostra (Silvério da Silva & Menegotto 1997). Este aspecto, aliado aos diferentes graus de consistência e cores, indica que ocorreram diversas fases de preenchimento de cavidades e/ou substituição cristais de quartzo do arcabouço por cimentos silicosos, de maneira semelhante ao que foi descrito por Thiry (1981), Thiry & Millot (1987), Meyer (1987), Thiry *et al.* (1988) e Milnes & Thiry (1992).

O argilomineral presente na matriz dos are-

nitos é caulinita, que se apresenta ao MEV com forma de *acordéon*, o que a caracteriza como autigênica (Gamermann, 1979). A biotita, quando presente, encontra-se em degradação acentuada, transformada para argilominerais do tipo interestratificado I/S, com aspecto filamentosos.

RESULTADOS GEOQUÍMICOS

Perfil de Santa Maria

A composição química das amostras coletadas no perfil de Santa Maria (Tab.1, 2 e 3) mostra que, além do Si, apenas W e Co apresentam concentração maior nos silcretos em relação às rochas sedimentares nas quais encontram-se incluídos. Todos os outros elementos deste perfil mostram perdas relativas.

O teor Carbono total (%Ctot), tanto nos silcretos quanto nas rochas sedimentares deste perfil, não apresenta valores significativos, com exceção de uma amostra (1026), a qual encontra-se mais próxima à superfície atual e que deve ter sofrido uma maior ação de raízes na zona insaturada. A concentração elevada de MnO (8,49%) e de BaO (1,94%), nessa mesma amostra (1026), e mais baixa de K₂O (0,19%), é explicada pela presença de hollandita, detectada por Difração de raios-X.

Todos os elementos terras raras (ETR), tanto os leves (ETRL) quanto os pesados (ETRP), apresentam empobrecimento nos silcretos em relação às rochas sedimentares nos quais estão inseridos (Tab. 3). Formoso *et al.* (1989) consideram ser importante estudar os produtos de alteração formados durante os processos de intemperismo comparando-os em relação às rochas frescas que lhes deram origem. No caso das crostas silicosas encontradas nas formações sedimentares, cuja origem vincula-se a processos secundários superficiais, essa comparação também tem relevância. A distribuição dos ETR nas rochas sedimentares do perfil de Santa Maria é muito semelhante à do NASC (Fig.4), com discretas anomalias para Ce e Sm. Constitui exceção a amostra 1026, com valores anômalos, especialmente para o Ce. Esta amostra apresenta-se silicificada, com grande concentração de MnO (Tab.1) e presença do mineral hollandita. Segundo Bonnot-Courtois (1981 *apud* Formoso *et al.*, 1989), anomalias positivas de Ce são normais, porém não universais, no processo supergênico. Essas anomalias podem ser explicadas pela oxidação do cério (Ce³⁺ → Ce⁴⁺), que ocorre em meios alcalinos e oxidantes. A concentração anômala de Ce, associada

à concentração de Mn, nesta amostra pode estar relacionada, portanto, a processos intempéricos ocorridos, especialmente a reações de oxidação em níveis superficiais (Formoso *et al.*, 1989), em vista de estar posicionada próxima à superfície atual do terreno.

Em relação à média do NASC, os silcretos mostram-se empobrecidos em ETR, na ordem de 10 vezes ou mais (Fig.5). Em duas amostras, esse empobrecimento ocorre de maneira uniforme, para quase todos os ETR, especialmente para os ETRL, com manutenção da pequena anomalia negativa a-

presentada por Ce e Sm. Somente Yb e Lu apresentam empobrecimento mais acentuado, sem entretanto alcançar a casa de 100 vezes. Uma amostra (5297) apresenta maior empobrecimento também para os ETRL, introduzindo anomalias negativas de La e Sm. Quando comparados às rochas sedimentares em que estão contidos, os silcretos também apresentam nítido empobrecimento em ETR. Este fato indica que o processo de silicificação gera empobrecimento em ETR, que pode ter apenas caráter relativo, em vista do enorme ganho em sílica.

Tabela 1- Concentração dos Elementos Maiores no Perfil de Santa Maria (% peso).

	ROCHAS SEDIMENTARES						SILCRETES			MÉDIAS	
	1026	1025	1024	1022	1014	1011	5297	1021	1019	R.SED*	SILCR**
SiO ₂	76,10	78,33	81,98	82,94	80,13	77,11	98,06	95,21	93,69	79,54	95,65
Al ₂ O ₃	5,99	10,67	8,97	7,33	9,19	10,00	0,45	1,10	1,94	8,69	1,16
Fe ₂ O ₃	1,16	1,97	1,38	1,12	1,70	1,67	0,13	0,30	0,37	1,50	0,27
MnO	8,49	0,05	0,02	0,02	0,03	0,06	-0,01	0,02	0,02	1,45	0,01
MgO	0,44	0,60	0,56	0,49	0,73	0,77	0,02	0,07	0,09	0,60	0,06
CaO	0,06	0,05	0,17	0,18	0,28	0,32	0,03	0,06	0,06	0,18	0,05
Na ₂ O	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	0,36	0,02	0,04	0,04	0,13	0,03
K ₂ O	0,19	1,41	2,16	2,23	2,20	2,86	0,03	0,05	0,06	1,84	0,05
TiO ₂	0,10	0,34	0,35	0,28	0,34	0,35	-0,01	-0,01	0,01	0,29	0,003
P ₂ O ₅	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
H ₂ O ⁻	2,53	2,84	2,00	1,71	2,43	2,40	1,01	1,07	0,94	2,32	1,01
H ₂ O ⁺	2,18	3,16	2,15	1,53	1,93	1,44	0,61	0,57	0,81	2,07	0,66
P. F.	4,06	7,01	4,80	3,97	5,23	5,30	1,95	2,74	1,94	5,06	2,27
%Ctot	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	99,67	100,5	100,5	98,68	100,0	98,82	100,7	99,62	98,25	99,30	99,58

* Média sed = valores médios de 06 rochas sedimentares, amostras 1026,1025,1024,1022,1014,1011.

** Média silcr = valores médios de 03 silcretos, números 5297,1021,1019.

Em %Ctot o símbolo (-) indica ausência de matéria orgânica na amostra, sem sinal ausência de análise.

Tabela 2- Concentração dos elementos menores do Perfil Santa Maria obtidos por ICP/INAA (ppm)

	ROCHAS SEDIMENTARES						SILCRETES			MÉDIA	
	1026	1025	1024	1022	1014	1011	5297	1021	1019	R.SED*	SILCR.**
As	16	5	2	2	3	3	<1	2	2	5,2	1,3
Ba	19.438	218	391	447	479	546	57	81	92	3.587	77
Co	62,2	5,0	4,1	3,2	5,7	5,3	30,0	17,7	17,7	14,3	21,8
Cr	12,6	15,5	19,7	12,9	21,2	15,4	4,3	6,8	11,3	18,7	7,5
Cs	<0,2	2,2	2,4	1,6	2,8	2,5	0,2	<0,2	<0,2	1,9	0,07
Cu	16,0	6,0	60	4,0	7,0	7,0	3,0	4,0	5,0	8,0	4,0
Hf	2,5	8,2	10,1	8,0	9,0	8,3	0,3	<0,2	0,3	7,7	0,2
Ni	11,0	6,0	3,0	4,0	5,0	5,0	7,0	6,0	4,0	6,0	6,0
Pb	668,0	7,0	11,0	9,0	15,0	16,0	<5,0	6,0	<5,0	121	2
Rb	<10	49	69	52	89	86	<10	<10	<10	58	<10
Sb	1,6	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,2	0,3	0,4	0,6	0,3
Sc	4,1	4,6	3,4	2,4	4,0	3,7	0,6	0,3	0,4	3,7	0,4
Sr	261	28	52	55	72	82	4	11	12	92	9,0
Ta	0,4	0,5	0,7	<0,3	0,7	0,5	1,4	0,7	0,5	0,5	2,0
Th	31,0	7,9	6,8	5,0	8,1	6,9	0,2	0,4	0,7	11,0	0,2
U	8,7	2,7	2,6	1,7	2,4	2,3	3,7	7,2	1,8	3,4	4,2
V	314	26	22	17	22	25	4	5	6	71	5
W	113	3	3	<1	<1	<1	322	170	143	20	212
Y	15	21	20	19	23	21	<1	2	2	20	1,0
Zn	14,0	20,0	18,0	14,0	21,0	21,0	2,0	4,0	5,0	18,0	4,0
Zr	164	292	358	267	271	266	87	92	104	270	94

* Média sed=valores médios de 6 rochas sedimentares, amostras 1026,1025,1024, 1022,1014,1011.

** Média silcr = valores médios de 03 silcretos, números 5297,1021,1019.

Tabela 3- Concentração em Elementos Terras Raras (ETR) nas amostras do perfil de Santa Maria (ppm).

	ROCHAS		SEDIMENTARES				SILCRETES			MÉDIA	
	1026	1025	1024	1022	1014	1011	5297	1021	1019	R.SED*	SILCR.**
La	27,7	31,8	30,3	22,7	37,9	36,5	0,7	2,6	3,6	31,15	2,30
Ce	2490	50	50	35	60	54	2	5	6	456,5	4
Nd	22	28	29	22	35	32	2	2	4	28	3
Sm	5,26	3,98	3,95	3,03	4,83	4,53	0,11	0,39	0,54	4,26	0,35
Eu	1,40	0,91	1,01	0,82	1,26	1,16	0,07	0,13	0,15	1,09	0,12
Tb	1,0	0,6	0,6	0,5	0,8	0,7	<0,1	0,1	<0,1	0,7	0,03
Yb	1,62	2,43	2,42	1,89	2,68	2,41	0,08	0,16	0,23	2,24	0,16
Lu	0,24	0,37	0,36	0,26	0,39	0,36	<0,1	<0,01	0,01	0,33	0,003

* Média sed=valores médios de 6 rochas sedimentares, amostras 1026,1025,1024, 1022,1014,1011.

** Média silcr = valores médios de 03 silcretes, números 5297,1021,1019.

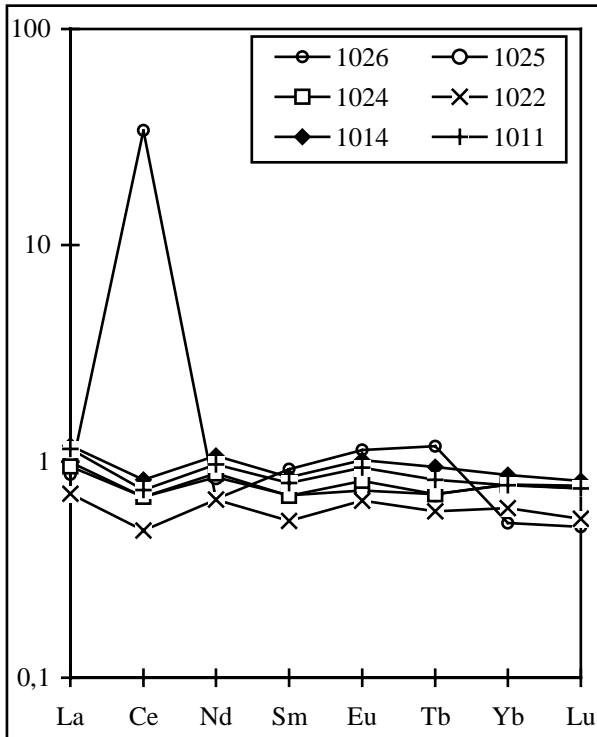


Figura 4 – Distribuição dos teores em ETR, em 06 amostras de rochas sedimentares, normalizados em relação ao NASC (escala logarítmica).

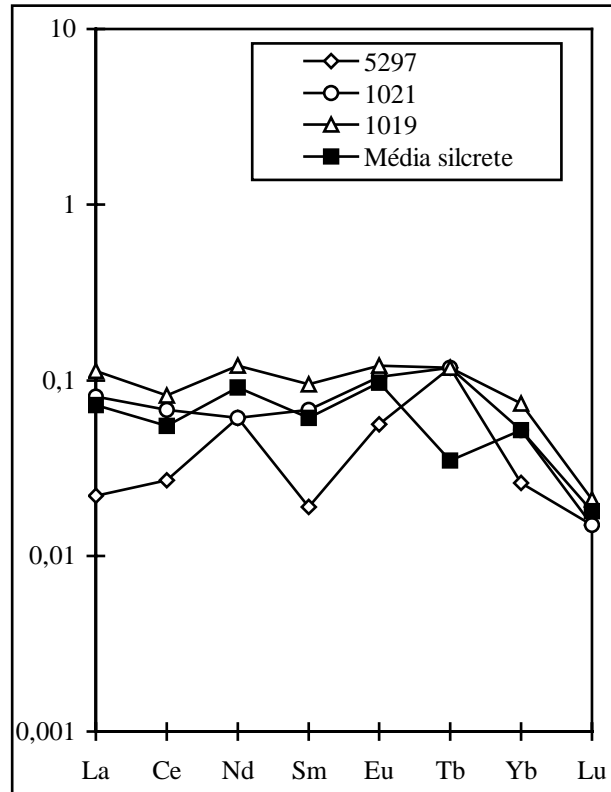


Figura 5 – Distribuição dos teores em ETR de 03 silcretes do perfil de Santa Maria, normalizados em relação ao NASC (escala logarítmica).

Perfil Cachoeira Do Sul

A tabela 4 apresenta os resultados das análises químicas de elementos maiores para as amostras coletadas no perfil Cachoeira do Sul. Verifica-se que os silcretes, quando comparados às rochas sedimentares, apresentam enriquecimento relativo de SiO_2 , acompanhado de decréscimo relativo de todos demais elementos maiores. Os teores de TiO_2 são muito baixos em todos os silcretes analisados. Isto indica que estes silcretes são semelhantes aos descritos na Bacia do Kalahari (Summerfield, 1983c). Tais silcretes estão associados a calcetes silicificados, sedimentos do tipo *playa*, tendo teor de $\text{TiO}_2 < 0,2\%$. Os calcetes silicificados e par-

cialmente silicificados ocorrem no Membro Alemoa da Formação Santa Maria (Silvério da Silva, *et al.*, 1990; Silvério da Silva, 1997). Os teores médios de TiO_2 nas rochas sedimentares é de 0,45%, enquanto nos silcretes baixa para 0,05%, indicando que este elemento não concentra nos silcretes.

A tabela 5 apresenta os resultados de porcentagem em peso dos elementos maiores, para as três fases de substituição dos cimentos silicosos identificadas petrograficamente e quimicamente em rochas sedimentares.

A fase inicial é representada por intraclastos argilosos sem cimento silicoso (amostras 1055 e 1059). Na fase intermediária, o cimento silicoso per-

Tabela 4 - Teores dos elementos maiores no perfil Cachoeira do Sul (% peso).

	ROCHAS SEDIMENTARES				SILCRETES				MÉDIA	
	1055	1054	1053	1059	1051	1057	1058	5299	R.SED*	SILCR**
SiO ₂	74,02	79,16	79,87	67,44	86,76	96,33	97,00	98,06	75,12	94,54
Al ₂ O ₃	13,01	6,80	5,64	13,66	3,88	0,47	0,18	1,58	9,78	1,53
Fe ₂ O ₃	4,25	7,21	7,70	7,76	4,67	0,20	0,15	5,40	6,73	2,61
MnO	0,02	0,08	0,09	0,04	0,03	0,02	0,21	<0,01	0,06	0,07
MgO	0,57	0,50	0,51	1,00	0,28	0,01	<0,01	0,04	0,86	0,08
CaO	0,07	0,04	0,05	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,08	0,03
Na ₂ O	0,10	0,11	0,11	0,09	0,09	0,06	0,02	0,05	0,10	0,06
K ₂ O	0,87	1,31	1,10	2,03	0,66	0,07	0,01	0,13	1,33	0,22
TiO ₂	0,45	0,30	0,27	0,79	0,16	0,01	<0,01	0,04	0,45	0,05
P ₂ O ₅	0,05	0,12	0,07	0,04	0,06	0,02	0,06	0,04	0,07	0,05
H ₂ O ⁻	?	1,18	1,39	2,13	1,10	0,36	0,39	0,41	1,18	0,57
H ₂ O ⁺	?	1,70	1,32	3,12	1,33	0,54	0,56	1,33	1,54	0,94
P. F.	?	3,65	3,61	6,68	4,38	1,19	1,22	2,28	3,49	2,27
%Ctot	-	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-
Total	93,40	99,29	99,01	99,56	101,0	98,40	98,88	98,73	97,82	99,25

* Média sed= valores médios de 04 rochas sedimentares, números 1053,1054,1055 e 1059.

** Média silcr. = valores médios de 04 silcretes, números 1051, 1057,1058 e 5299.

Em %Ctot o símbolo (-) indica ausência de matéria orgânica na amostra, sem sinal ausência de análise.

Tabela 5- Fases de substituição da rocha sedimentar pelo cimento silicoso, intervalo dos valores em porcentagem de peso (%).

FASE	INICIAL	INTERMEDIÁRIA	FINAL
GRAU DE SILICIFICAÇÃO	NÃO SILICIFICADO	SILICIFICAÇÃO PARCIAL	SILICIFICAÇÃO EXTREMA
Amostras	1055 e 1059	1051,1053 e 1054	1057;1058;5299
SiO ₂	67,44 - 74,02	79,16 - 86,76	96,36 - 98,06
Al ₂ O ₃	13,01 - 13,66	3,88 - 6,80	0,18 - 1,58
Fe ₂ O ₃	4,25 - 7,76	4,67 - 7,70	0,20 - 5,40

meia cavidades preenchendo parcialmente as paredes dos *pedodes* (Brewer, 1964; 1976), com diminuição considerável dos teores de Al₂O₃, fato possivelmente associado à ocorrência de uma fase de maior acidez do meio (amostras 1051, 1053, 1054). Na fase final, observa-se elevada substituição do material argiloso pelo cimento silicoso, o que origina cores em tons cinza (amostras 1057 e 1058) até amarelo-avermelhados (amostra 5299) e elevado endurecimento da amostra.

Alguns elementos traços apresentam concentração relativa nos silcretes, em relação às rochas sedimentares onde estão inseridos, especialmente W, U, Co e Ta (Tab.6). O As não apresentou variação nos teores relativos médios entre as rochas sedimentares e os silcretes do mesmo perfil. Todos os outros elementos analisados apresentaram diminuição de teor relativo em relação às rochas sedimentares.

Da mesma forma que no perfil de Santa

Maria, no perfil de Cachoeira do Sul também ocorre decréscimo relativo de todos os ETR (Tab.7) considerando-se os teores médios das rochas sedimentares onde estes materiais silicosos encontram-se inseridos. Através das curvas de distribuição dos ETR (Fig.6), observa-se que os ETR encontram-se empobrecidos em relação ao NASC, com exceção de uma amostra (1051). A amostra 1051 tem seus teores em ETR muito aproximados aos do NASC, apresentando apenas anomalia negativa para o Ce. Na verdade, como se pode observar pelo teor em SiO₂ (Tab.4) a amostra 1051 não é um silcrete "verdadeiro", mas um arenito silicificado (arenito com cimento silicoso neoformado), como uma fase de silicificação parcial (Tab.5). A amostra 1058 apresenta empobrecimento de cerca de 5 vezes, para a maior parte dos ETR, sendo mais intensa para Yb e Lu. As amostras 1057 e 5299 mostram empobrecimento de 10 vezes em relação ao NASC, sem introduzir anomalias.

Tabela 6 - Concentração dos elementos menores nas amostras do Perfil Cachoeira do Sul (ppm)

	ROCHAS SEDIMENTARES				SILCRETES				MÉDIA	
	1055	1054	1053	1059	1051	1057	1058	5299	R.SED*	SILCR**
As	5	11	6	5	12	<1	2	15	7	7
Ba	200	485	283	292	251	82	602	198	315	283
Co	8,0	5,3	6,7	10,5	5,0	30,0	34,1	18,2	7,6	21,8
Cr	55,1	37,0	40,3	88,5	34,5	4,3	3,5	34,0	55,2	19,1
Cs	6,2	5,7	9,4	11,7	3,7	0,2	0,2	0,7	8,3	1,2
Cu	11,0	12,0	15,0	18,0	13,0	3,0	3,0	6,0	14,0	6,0
Hf	5,3	1,6	1,8	5,3	1,3	0,3	<0,2	0,7	3,5	0,6
Ni	10,0	7,0	8,0	12,0	6,0	8,0	7,0	5,0	9,0	7,0
Pb	26,0	75,0	47,0	10,0	52,0	9,0	37,0	9,0	40,0	27,0
Rb	77	78	71	126	49	<10	<10	<10	88	12
Sb	1,0	1,8	1,8	1,0	2,0	0,1	0,3	0,6	1,4	0,8
Sc	7,1	11,2	6,5	13,7	9,4	0,6	0,6	4,5	9,6	3,8
Sr	37	194	55	23	55	10	57	8	77	33
Ta	<0,3	0,9	0,7	1,5	0,4	1,3	1,5	0,8	0,8	1,0
Th	8,7	11,5	10,7	7,2	9,7	0,9	0,5	2,6	9,5	3,4
U	1,6	2,3	1,9	2,2	3,1	1,9	7,4	4,9	2,0	4,3
V	234	80	121	177	51	2	8	71	153	33
W	<1	<1	<1	4	<1	316	382	147	1	211
Y	70	42	22	96	33	1	4	2	66	10
Zn	32,0	31,0	45,0	56,0	24,0	2,0	2,0	11,0	41,0	10,0
Zr	163	81	146	184	141	101	89	22	144	88

* Média sed = valores médios de 04 rochas sedimentares, números 1053,1054,1055 e 1059.

** Média silcr = valores médios de 04 silcretos, números 1051, 1057, 1058 e 5299.

Tabela 7 - Concentração dos Elementos Terras Raras (ETR) no perfil de Cachoeira do Sul (ppm).

	ROCHAS SEDIMENTARES				SILCRETES				MÉDIA	
	1055	1054	1053	1059	1051	1057	1058	5299	R.SED*	SILCR**
La	126	136	36,9	86,2	63,7	2,8	9,6	2,0	3,0	0,6
Ce	78	104	35	70	42	6	14	6	1	0,3
Nd	122	109	31	107	76	3	8	2	3	1
Sm	16,9	12,7	4,85	15,9	10,3	0,39	1,28	0,39	2,2	0,6
Eu	5,17	3,23	1,66	4,86	2,81	0,14	0,39	0,13	3,01	0,70
Tb	2,5	1,6	0,8	2,9	1,3	<0,1	0,3	<0,1	2,17	0,4
Yb	6,68	3,38	2,72	8,83	3,61	0,17	0,35	0,38	1,80	0,40
Lu	0,92	0,45	0,39	1,27	0,52	0,01	0,04	0,05	1,58	0,32

* Média sed = valores médios de 04 rochas sedimentares, números 1053,1054,1055 e 1059.

** Média silcr = valores médios de 04 silcretos, números 1051, 1057, 1058 e 5299.

DISCUSSÃO

O aspecto mais significativo a ser discutido refere-se ao mecanismo que levou à concentração de altos teores de sílica em espaços tão delimitados, como as crostas silicosas e silcretos de pequenas dimensões. Essa discussão pode alicerçar-se na análise das perdas e ganhos relativos que ocorrem na interfícies entre silcretos e rochas sedimentares nas quais estão contidos.

Para esta discussão, foi aplicado o balanço de massa (Gresens, 1967), sendo calculadas as quantidades em massa ganha ou perdida pelos diversos elementos, em relação à massa inicial de cada elemento na rocha sedimentar em que os silcretos se originaram.

Todas as observações realizadas, tanto macroscópicas quanto microscópicas, mostram que a silicificação, que ocorre no interior dos estratos de siltitos ou arenitos, é displasiva, sem deformação

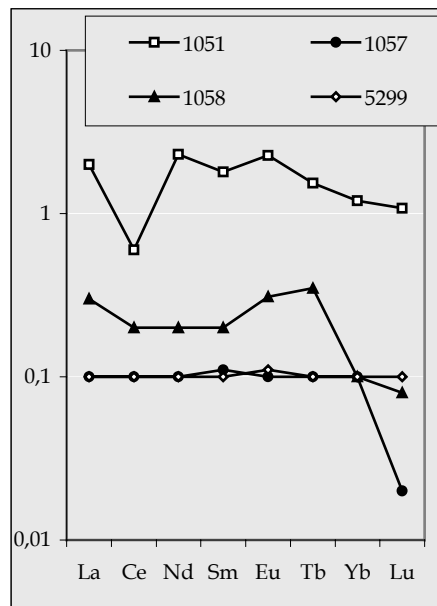


Figura 6 – Distribuição dos ETR em amostras de silcretos do perfil de Cachoeira do Sul, normalizados em relação ao NASC (escala logarítmica).

estrutural ou textural. Nos casos de silicificação parcial, as relações entre os grãos da rocha sedimentar estão perfeitamente mantidas, sem nenhuma deformação. As estruturas primárias dos estratos, como gradação granulométrica, também são mantidas intactas. Em alguns interclastos argilosos parcialmente silicificados, eventualmente, pode-se observar a silicificação sem nenhum comprometimento da forma ou da estrutura interna. Essas observações levam a identificar que se trata de uma silicificação isomórfica, sem alteração volumétrica. Alteração isovolumétrica com formação de silcrete foi também referida por Summerfield (1984). Nessas circunstâncias, o cálculo do balanço de massa pode ser aplicado considerando-se o fator volume unitário (FV=1).

Esse aspecto da silicificação não provocar alteração de volume, entretanto, é característico somente do interior dos estratos das rochas sedimentares. Deve-se levar em conta que, nas crostas silicosas formadas entre os planos de estratificação em locais de descarga de águas subterrâneas, pode ocorrer acumulação absoluta de sílica em grande escala em um espaço vazio. O desenvolvimento dessas crostas silicosas, nessas condições, pode silicificar parcialmente os estratos que se encontram acima e abaixo. Pode, também, afastar um pouco os estratos, mas sem gerar importantes deformações neles. Neste caso, os cálculos pelo processo de Gresens (1967) podem ser aplicados considerando-se um elemento referência. O elemento referência deve ser um elemento relativamente abundante e de baixa mobilidade. No presente caso, o Al preenche esses requisitos. Aplicando-se os cálculos, com uso do método de Gresens (1967) para $X_{Al} = 0$, encontra-se ganhos de volume de cerca de 6 vezes (FV=6,26), no perfil de Santa Maria, e de cerca de 5 vezes (FV=5,34) no perfil de Cachoeira do Sul.

Ao se aplicar balanço de massa, deve-se ter cautela para não se considerar os valores numéricos obtidos como valores absolutos, já que se está lidando com processos naturais. A aplicação deve ser conduzida com atenção, dando ênfase aos indicadores geológicos/petrográficos. Por esta razão, as tabelas 8, 9 e 10 apresentam o cálculo do balanço de massa para as duas situações:

- a) com FV=1,00, que corresponde à silicificação no interior dos estratos das rochas;
- b) com $X_{Al} = 0$ (FV=6,26 no perfil de Santa Maria e FV=5,34 no perfil de Cachoeira do Sul), correspondendo às acumulações de crostas silicosas nos espaços entre os estratos.

Os cálculos mostram que nos silcretos, quando comparados às rochas nas quais estão contidos, junto com a forte concentração em SiO_2 , ocorrem perdas de quase todos os demais elementos maiores (Tab.8). A maior parte dos elementos traços também apresentam significativas perdas (Tab.9), assim como os ETR (Tab.10) nos dois perfis avaliados. O processo que deu origem às silicificações, procedeu-se através de preenchimento de poros e planos de estratificação e também por substituição, sem deformação, dos minerais das rochas sedimentares. As soluções que circularam no interior das rochas e que promoveram a silicificação eram soluções aquosas concentradas em sílica.

Alguns aspectos da geoquímica dos elementos químicos durante os processos intempéricos podem ser invocados para a análise dos resultados obtidos. O comportamento dos elementos químicos, em parte, resulta da abundância relativa dos minerais primários e secundários. Destacam-se como minerais primários, nos arenitos estudados, quartzo, K-feldspato, biotita e muscovita. Os minerais secundários mais importantes identificados são microquartzo, calcedonita, megaquartzo, caulinita, óxidos/hidróxidos de Fe e hollandita. Também ocorrem argilominerais interestratificados I/S e K/S, illitas e outros complexos contendo elementos traços e ETR adsorvidos ou coprecipitados. A adsorção dos elementos menores e ETR, assim como alguns elementos maiores (Ca, Mg, Na), aos argilominerais e aos óxidos/hidróxidos de Fe é, em grande parte, responsável pela sua permanência nas rochas sedimentares, junto com Al_2O_3 e Fe_2O_3 , não acompanhando o Si na formação dos silcretos. Nos argilominerais, podem também ocupar posições interfoliares, substituindo Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+ , em função da semelhança de raios iônicos, das regras de diadoquia (Goldschmidt, 1937 e 1945, *apud* Mota Marques, 1983) e da Capacidade e Troca de Cátions (Apello & Postma, 1999).

O empobrecimento dos ETR nos silcretos, em relação às rochas hospedeiras, pode estar relacionado a questões de ordem estrutural, em função dos raios iônicos. De acordo com Formoso *et al.* (1989) os raios iônicos dos ETR são comparáveis aos dos elementos Ca^{2+} (0,99Å) e Na^+ (0,97Å), mas são bastante superiores aos de Si^{4+} (0,42Å), Al^{3+} (0,51Å), Fe^{3+} (0,64Å) e Fe^{2+} (0,74Å). Isso não permite aos ETR substituir os íons em posições octaédricas ou tetraédricas, o que impede que acompanhem o transporte da sílica para as porções mais silicificadas.

Tabela 8- Balanço de massa dos elementos maiores – Método de Gresens. Dados em gramas (g).

	Perfil de Santa Maria				Perfil de Cachoeira do Sul			
	Média	Média	Variação de massa (g)		Média	Média	Variação de massa (g)	
	R.Sed.*	Silcr.**	FV=1,00	FV=6,26	R.Sed.*	Silcr.**	FV=1,00	FV=5,34
SiO ₂	79,54	95,65	34,9	636,7	75,12	94,54	38,0	528,8
Al ₂ O ₃	8,69	1,16	-7,3	0,0	9,78	1,53	-7,9	0,0
Fe ₂ O ₃	1,5	0,27	-1,2	0,5	6,73	2,61	-3,6	9,9
MnO	1,45	0,01	-1,4	-1,4	0,06	0,07	0,0	0,4
MgO	0,6	0,06	-0,5	-0,2	0,86	0,08	-0,8	-0,3
CaO	0,18	0,05	-0,1	0,2	0,08	0,03	0,0	0,1
Na ₂ O	0,13	0,03	-0,1	0,1	0,1	0,06	0,0	0,3
K ₂ O	1,84	0,05	-1,8	-1,5	1,33	0,22	-1,1	0,1
TiO ₂	0,29	0,003	-0,3	-0,3	0,45	0,05	-0,4	-0,1
P ₂ O ₅	0,02	0,03	0,0	0,2	0,07	0,05	0,0	0,2
H ₂ O ⁻	2,32	1,01	-1,1	5,2	1,18	0,57	-0,5	2,5
H ₂ O ⁺	2,07	0,66	-1,3	2,9	1,54	0,94	-0,4	4,5
P. F.	5,06	2,27	-2,3	11,9	3,49	2,27	-0,8	11,0

* - Densidade aparente média das rochas sedimentares = 2,14 g/cm³** - Densidade aparente média dos silcretes = 2,56 g/cm³

Tabela 9- Balanço de massa dos elementos traços – Método de Gresens. Dados em microgramas (µg).

	Perfil de Santa Maria				Perfil de Cachoeira do Sul			
	Média	Média	Variação de massa (µg)		Média	Média	Variação de massa (µg)	
	R.Sed.*	Silcr.**	FV=1,00	FV=6,26	R.Sed.*	Silcr.**	FV=1,00	FV=5,34
As	5,2	1,3	-3,6	4,5	7	7	1,4	45,4
Ba	3.587	77	-3494,9	-3010,4	315	283	23,5	1804,3
Co	14,3	21,8	11,8	149,0	7,6	21,8	18,5	155,7
Cr	18,7	7,5	-9,7	37,5	55,2	19,1	-32,4	87,8
Cs	1,9	0,07	-1,8	-1,4	8,3	1,2	-6,9	0,7
Cu	8	4	-3,2	22,0	14	6	-6,8	30,9
Hf	7,7	0,2	-7,5	-6,2	3,5	0,6	-2,8	1,0
Ni	6	6	1,2	38,9	9	7	-0,6	43,4
Pb	121	2	-118,6	-106,0	40	27	-7,7	162,2
Rb	58	10	-46,0	16,9	88	12	-73,6	1,9
Sb	0,6	0,3	-0,2	1,6	1,4	0,8	-0,4	4,6
Sc	3,7	0,4	-3,2	-0,7	9,6	3,8	-5,1	18,9
Sr	92	9	-81,2	-24,6	77	33	-37,5	170,1
Ta	0,5	2	1,9	14,5	0,8	1	0,4	6,7
Th	11	0,2	-10,8	-9,5	9,5	3,4	-5,4	16,0
U	3,4	4,2	1,6	28,1	2	4,3	3,1	30,2
V	71	5	-65,0	-33,6	153	33	-113,5	94,1
W	20	212	233,6	1567,6	1	211	251,4	1579,1
Y	20	1	-18,8	-12,5	66	10	-54,0	8,9
Zn	18	4	-13,2	12,0	41	10	-29,0	33,9
Zr	270	94	-157,6	433,9	144	88	-38,7	515,0

* - Densidade aparente média das rochas sedimentares = 2,14 g/cm³** - Densidade aparente média dos silcretes maciços = 2,56 g/cm³

Tabela 10- Balanço de massa dos elementos terras raras – Método de Gresens. Dados em microgramas (μg).

	Perfil de Santa Maria				Perfil de Cachoeira do Sul			
	Média R.Sed.*	Média Silcr.**	Variação de massa (μg)		Média R.Sed.*	Média Silcr.**	Variação de massa (μg)	
			FV=1,00	FV=6,26			FV=1,00	FV=5,34
La	31,15	2,3	-28,4	-13,9	3	0,6	-2,3	0,8
Ce	456,5	4	-451,7	-426,5	1	0,3	-0,6	0,9
Nd	28	3	-24,4	-5,5	3	1	-1,8	3,4
Sm	4,26	0,35	-3,8	-1,6	2,2	0,6	-1,5	1,6
Eu	1,09	0,12	-0,9	-0,2	3,01	0,7	-2,2	1,5
Tb	0,7	0,03	-0,7	-0,5	2,17	0,4	-1,7	0,4
Yb	2,24	0,16	-2,0	-1,0	1,8	0,4	-1,3	0,8
Lu	0,33	0,003	-0,3	-0,3	1,58	0,32	-1,2	0,5

* - Densidade aparente média das rochas sedimentares = $2,14 \text{ g/cm}^3$ ** - Densidade aparente média dos silcretes maciços = $2,56 \text{ g/cm}^3$

As características descritas desses materiais silicosos, sejam lentes ou silcretes em bolas, indica que os processos que os geraram vinculam-se aos eventos pós-deposicionais das rochas hospedeiras. Algumas destas feições são observadas nos estudos petrográficos, como a zonação de megaquartzo e/ou epigenização de calcita por cimento silicoso, que podem ter sido desenvolvidas pelas mudanças de concentração em SiO_2 e pH das águas subterrâneas (Meyer, 1987; Thiry *et al.*, 1988; Silvério da Silva, 1997).

Processos de alteração dos minerais constituintes das rochas hospedeira, e conseqüente modificação da composição das águas subterrâneas, podem ter desempenhado papel fundamental. O mecanismo de silicificação apresenta semelhanças com o sugerido para a formação de silcretes de perfis arenosos alterados (Parron *et al.*, 1976; Molenaar, 1986, *apud* Thiry *et al.*, 1988). A alteração dos minerais poderia estar relacionada principalmente à ação das águas vadasas, que circulam no meio aerado acima do lençol freático. Nessas condições, a lixiviação da sílica ocorre de forma continuada ou alternadamente, em função do regime hídrico do clima no local. Assim, o suprimento de sílica, para originar os cimentos silicosos, seria provido dentro da própria formação sedimentar, por migração vertical e/ou lateral. Esse mecanismo de lixiviação e redeposição da sílica, todavia, tende a formar silcretes na base dos perfis de alteração, sendo incorporados no perfil à medida que o nível freático se torna mais baixo (Thiry & Millot, 1987; Thiry *et al.*, 1988).

A ausência de níveis contínuos e espessos de silcrete leva a considerar, como alternativa, que a silicificação poderia ocorrer em locais de descarga de águas subterrâneas. Nesse caso, a silicificação desenvolve-se em frentes de surgência das águas,

como linhas de fontes ou fundos de vales (Thiry *et al.*, 1988; Thiry & Milnes, 1991), localizadas no contato entre estratos. Este tipo de situação geológica foi mapeado na região de Santa Maria por Maciel Filho (1990), onde ocorrem camadas permeáveis intercalada a camadas impermeáveis.

No caso das silicificações em estudo, deve ser levado em conta o aspecto de tempo de desenvolvimento da silicificação, a qual pode ter sido interrompida repetidas vezes, já que se tem silcretes de pequenas dimensões, que podem ser considerados como imaturos. Atualmente, alguns poços tubulares profundos que extraem águas subterrâneas dos aquíferos do tipo Formação Santa Maria (Membro Passo das Tropas), apresentam teor em SiO_2 em torno de 20 mg/L, em média. Por outro lado, existem poços tubulares com teores de SiO_2 superiores a 700 mg/L (CPRM, 1996). Para precipitar o quartzo, em temperaturas em torno de 25°C , são necessárias apenas 6 mg/L de SiO_2 , enquanto que para que haja a precipitação de opalas são necessários em torno de 120 mg/L (Krauskopf, 1972 e Blatt, *et al.* 1980).

De acordo com os resultados obtidos por Silvério da Silva & Menegotto. (1997), não foram identificadas opalas nos dois perfis estudados, mas microquartzo, calcedonita e megaquartzo. Isto permite inferir que, na formação dos silcretes, as águas subterrâneas deviam apresentar concentrações de SiO_2 superiores a 6 mg/L, mas não tão elevadas quanto 120 mg/L. Esses minerais formam-se em meios de baixa concentração de SiO_2 , podendo resultar de alternância de condições ácidas e básicas (Meyer, 1987).

A fonte de sílica para a geração dos resíduos silicosos (crostas silicosas e/ou silcretes típicos), neste caso, deve ser buscada na alteração dos feldspatos e das próprias micas, abundantes nos are-

nitos dos perfis estudados, para a formação de caulinitas e outros argilominerais. A sílica, liberada dessas reações de hidrólise, concentra as soluções percolantes e precipita ao encontrar microambientes propícios, como contatos entre estratos permeáveis com estratos impermeáveis ou intraclastos argilosos no interior de arenitos.

CONCLUSÕES

Os resultados indicam que as crostas silicificadas e os silcretes típicos são produtos de agentes meteóricos e evoluíram em meio de condições flutuantes, com alternância do pH das águas subterrâneas.

As águas subterrâneas são soluções enriquecidas em sílica. Em vista da natureza mineralógica das fases de sílica secundária identificadas, a concentração de sílica nessas soluções era suficientemente elevada para formar quartzo mas não tão elevada para formar opala, entre 6 mg/L e 120 mg/L.

A fonte de sílica está na mineralogia da própria formação sedimentar em que as silicificações estão incluídas, sendo liberada por processos de alteração intempérica, através de águas vadasas na zona de aeração, e reprecipitada por deslocamentos vertical/lateral, na parte saturada, em locais de descarga do lençol freático.

A atuação do clima na formação das crostas silicosas e silcretes foi moderada e descontínua, uma vez que os silcretes são imaturos.

Os silcretes não formam barreiras geoquímicas efetivas para os ETR, nem para o TiO_2 , contrariando o que foi constatado em outras localidades como na Bacia de Paris, Austrália e África do Sul.

REFERÊNCIAS

- Apello, C.A.J. & Postma, D. 1999. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. Rotterdam, A.A. Balkema, 536p.
- Blatt, H.; Middleton, G. & Murray, R. 1980. **Origin of Sedimentary Rocks**. 2.ed. New Jersey, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 782p.
- Böger, H. & Kowalczyk, G. 1993. Stratigraphische, Sedimentologische und Paläoökologische Untersuchungen Im Mesozoikum Der Depressão Periférica in Rio Grande do Sul, Brasilien. **Berichte-Reports, Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel**, 63:72p.
- Brewer, R. 1964. **Fabric and Mineral Analysis of Soils**. New York, John Wiley, p. 470.
- Brewer, R. 1976. **Fabric and Mineral Analysis of Soils**. New York, Robert E. Krieger, p. 482.
- Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais-CPRM, 1996. **Relatório do poço PB-20 UFSM**. Relatório Interno, 16 p.
- Formoso, M. L. L.; Melfi, A. J.; Kronberg, B. I. & Bay, T. 1989. Comportamento dos Elementos Terras Raras no Intemperismo Tropical. In: CPRM/DNPM. **Geoquímica dos Elementos Terras Raras Raras no Brasil**. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geoquímica (SBGq), p. 109-120.
- Gamermann, N. 1979. **Contribution a l'étude de la diagenèse des grés: couleur rouge, argiles authigènes et induration: Formations d'Estrada Nova, de Rosario do Sul et de Botucatu (Brésil) et Buntsandstein**. Université Louis Pasteur, Strasbourg, Institut de Géologie, 121 p. (Mémoire, 59)
- Gresens, R. L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. **Chemical Geology**, 2:47-65.
- Krauskopf, K. B. 1972. **Introdução a Geoquímica**. São Paulo, Editora da USP, 294p.
- Maciel Filho, C.L. 1990. **Carta geotécnica de Santa Maria**. Santa Maria, Imprensa Universitária, 21 p.
- Meyer, R. 1987. Paléoaletérites et Paléosols: L'Empreinte du Continent Dans les Séries Sédimentaires. France, **BRGM Editions**, 13:1-163.
- Milnes, A. R. & Thiry, M. 1992. **Silcretes**. Amsterdam, Elsevier. 377p.
- Motta Marques, J.M., 1983. **Prospecção geoquímica**. Porto Alegre, Edição DAAEG, UFSM, 110 p.
- Silvério Da Silva, J. L. 1997. **Estudo dos processos de silicificação e calcificação em Rochas Sedimentares Mesozóicas do Rio Grande do Sul, Brasil**. Porto Alegre, 156 p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silvério Da Silva, J. L. & Menegotto, E. 1997. Geoquímica de um Perfil de Silcretes Pedogenéticos da Formação Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6, 1997, Salvador. **Anais...**, Salvador, SBG, v. 2, p.583-586.
- Silvério Da Silva, J. L. & Menegotto, E. 2002. Aspectos mineralógicos de silicificações em rochas sedimentares mesozóicas no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Geociências**, 32(3):317-326.
- Silvério Da Silva, J. L., Menegotto, E. & Medeiros, E.R. 1990. Avaliação preliminar dos argilominerais das folhas de camobi e Santa Maria, RS. **Ciência e Natura**, 12:127-132.
- Smale, D. 1983. Silcretes and associated diagenesis in southern Africa and Australia. **Journal of Sedimentary Petrology**, 43:1077-1089.
- Summerfield, M. A. 1983 a. Silcrete as a Palaeoclimatic Indicator: Evidence From Southern Africa. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 41:65-79.
- Summerfield, M. A. 1983 b. Geochemistry of weathering profile silcretes, southern Cape Province, South Africa: In: Wilson, R. C. L. (ed). **Residual Deposits: Surface Related Weathering Processes and Materials**. Oxford, Blackwell. p. 167-178.
- Summerfield, M. A. 1983 c. Petrography and Diagenesis of Silcrete From The Kalahari basin and Cape Coastal Zone, Southern Africa. **Journal of Sedimentary Petrology**, 53(3):895-909.
- Summerfield, M. A. 1983 d. **Silcrete**. Edited by GOUDIE, A. S. & PYE, K. Chemical Sediments and Geomorphology-Precipitates and Residual in the Near-Surface Environment. Academic Press, London, p. 439 (59-91).
- Summerfield, M. A. 1984. Isovolumetric Weathering and Silcrete Formation, Southern Cape Province, South Africa, **Earth Surface Processes and Landforms**, 9:135-141.

- 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.
- Thiry, M. & Millot, G. 1987. Mineralogical forms of silica and their sequence of formation in silcretes. **Journal of Sedimentary Petrology**, **57**:343-352.
- Thiry, M. & Milnes, A. R. 1991. Pedogenic and Groundwater Silcretes At Stuart Creek Opal Field, South Australia. **Journal of Sedimentary Petrology**, **61(1)**:111-127.
- Thiry, M., Ayrault, M. B. & Grisoni, J-C. 1988. Ground-water silicification and leaching in sands: Example of the Fontainebleau Sand (Oligocene) in the Paris Basin. **Geological Society of America Bulletin**, **100**:1283-1290.
- Wopfner, H. 1978. **Silcrete in Australia**. Sidney , Trevor Langford-Smith, 303 p.