

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**DIAGÊNESE E ALTERAÇÃO HIDROTERMAL EM ROCHAS
SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ,
PERMIANO SUPERIOR, MINA GRANUSSO,
CORDEIRÓPOLIS/SP.**

MARCOS NATAL DE SOUZA COSTA

Orientador: Prof. Dr. Antônio Zanardo

Tese de Doutorado elaborada junto ao
Programa de Pós-graduação em Geologia,
Área de Concentração em Geologia
Regional para obtenção do Título de Doutor
em Geologia.

Rio Claro(SP)
2006

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Antenor Zanardo

Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt

Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

Prof. Dr. Sebastião Gomes de Carvalho

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Aluno: Marcos Natal de Souza Costa

Rio Claro, 27 de novembro de 2006

Resultado: APROVADO

552.5 Costa, Marcos Natal de Souza
C837r Diagênese e alteração hidrotermal em rochas sedimentares
da formação Corumbataí, Permiano Superior, Mina
Granusso, Cordeirópolis/SP. – Rio Claro : [s.n.], 2006
140 f. : il., tabs., quadros, fotos.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo

1. Rochas sedimentares. 2. Alteração hidrotermal. 3.
Isótopos estáveis. 5. Argilominerais. 4. Diagênese. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

Dedico este trabalho a minha mãe Sara, a minha esposa Elaine e a meu filho Marcos Vinícius.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Antenor Zanardo pela gentileza com que aceitou dar continuidade a orientação deste trabalho e pela importante contribuição para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt pela atenção, pela amizade e pela valiosa orientação nos momentos de dificuldades.

A Prof. Dra. Maria Margarita Torres Moreno pela colaboração na realização dos ensaios físico-cerâmicos e pelo auxílio nas amostras de DRX.

A Marcelo Zacharia Moreira e Maria Antônia Peres do Laboratório de Ecologia Isotópica-SENA-USP/Piracicaba, pela valiosa dedicação durante a realização das análises isotópicas.

A Sergio Luis de Jesus do NUPEGEL//USP-Piracicaba pela paciência na obtenção das imagens de microscopia eletrônica.

A Marcos de Souza Mansueto, do Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGUSP, pela disposição e ajuda na realização das análises de química mineral.

Aos professores doutores Sebastião Gomes de Carvalho, Luis Sergio Amarante Simões, Erasto Boretti de Almeida, Marcos Aurélio de Oliveira, Nelson Angeli, Hanz Dirk Ebert, Washington Barbosa Leite, Eberhard Wernik e Marcos Daniel Bonotto pela amizade e pelas informações transmitidas durante a obtenção dos créditos.

A Eduardo Bernardes e Ana Cândida pela orientação na preparação dos ensaios cerâmicos.

Aos colegas Liliane, Carol, Larissa e Amarildo pelo companheirismo e pelo convívio durante o curso.

Aos funcionários do IGCE que contribuíram para a realização deste estudo, em particular a Laura Narciso (Secretaria de Pós-graduação) Neuzinha (Manutenção), Junior (Laminação) e Vladimir (Análises químicas).

SUMÁRIO

Índice	i
Índice de Quadros	iii
Índice de Tabelas	iv
Índice de Figuras	v
Índice de Pranchas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1. Introdução	1
2. Geologia Regional	8
3. Diagênese e Alteração Hidrotermal	25
4. Geologia da Mina Granusso	39
5. Evolução Diagenético-Hidrotermal	64
6. Caracterização Cerâmica	115
7. Conclusões	121
8. Referências Bibliográficas	125
ANEXOS	

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	
1.1. Localização e vias de acesso	3
1.2. Objetivos	4
1.3. Métodos de Trabalho	4
2. GEOLOGIA REGIONAL	
2.1. A Bacia do Paraná	8
2.2. Unidades Litoestratigráficas de Interesse na Área de Estudo	15
2.2.2. A Formação Serra Geral	22
3. DIAGÊNESE E ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL	25
3.1. O Papel da Geoquímica Isotópica	31
3.1.1. Variações do $\delta^{18}\text{O}$ nas rochas sedimentares	35
3.1.2. Notações e Definições	37
4. GEOLOGIA DA MINA GRANUSSO	
4.1. Mineralogia e Petrografia	39
4.1.1. Siltito Argiloso	41
4.1.2. Siltito Variegado	47
4.1.3. Siltito Bandado	51
4.1.4. Siltito Carbonático	54
4.1.5. Siltito Laminado	58
4.1.6. Rocha Intrusiva	60
5. EVOLUÇÃO DIAGENÉTICO-HIDROTHERMAL	
5.1. Fase Diagenética	64
5.2. Fase Hidrotermal	76
5.3. Isótopos de Carbono e Oxigênio	103
5.4. Eventos Diagenético-Hidrotermais	112
6. CARACTERIZAÇÃO CERÂMICA	
6.1. Aspectos Gerais	115
6.2. Resultados Obtidos e Discussão	116
7. CONCLUSÕES	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

ANEXOS

Anexo 1: Análises Químicas de Rocha por Fluorescência de Raios X

Anexo 2: Análises por Microsonda Eletrônica

Anexo 3: Ensaio Cerâmicos

Anexo 4: Difração de Raios X.

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 4.1: Espessura da Formação Serra Geral na região de Rio Claro a partir de poços artesianos catalogados pela CPRM.	60
Quadro 5.1: Evolução esquemática proposta para os processos diagenético-hidrotermais na área da Mina Granusso.	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Zonas diagenéticas em sedimentos marinhos argilosos. $\Delta T^{\circ}\text{C}$ corresponde ao aumento de temperatura com a profundidade abaixo da interface sedimento/água considerando um gradiente geotérmico de $27,5^{\circ}\text{C Km}^{-1}$.	26
Tabela 3.2: Lista dos valores e dos padrões rotineiramente usados nas análises isotópicas.	38
Tabela 4.1: Composição mineralógica média das unidades litológicas descritas na Mina Granusso.	44
Tabela 5.1: Mineralogia, espessura e rocha encaixante de veios quartzo-carbonáticos analisados por microsonda eletrônica.	98
Tabela 5.2: Valores de temperatura para cloritas da Mina Granusso em função de Al^{IV} e $(\text{Ca}+\text{Na}+\text{K})$.	101
Tabela 5.3: Composição isotópica de carbono e oxigênio em amostras de rocha e de veios da Mina Granusso. Todas as análises foram obtidas de rocha total à exceção de Gr13A e Gr4, obtidas de cimento carbonático.	103
Tabela 5.4: Composição isotópica de carbono e oxigênio de pedra localizada na ferrovia Rio Claro Piracicaba. A posição da amostra se refere a elevação acima da qual a amostra foi obtida.	107
Tabela 5.5: Composição isotópica de carbono e oxigênio de pedreiras localizadas nas ferrovias Rio Claro-Piracicaba e Piracicaba-Tietê. A posição da amostra se refere a elevação acima da qual a amostra foi obtida.	108
Tabela 6.1: Valores ideais de análises físicas da matéria-prima utilizada no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.	117
Tabela 6.2: Classificação dos Grupos Cerâmicos de Revestimento conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para peças com dimensão de 2 X 7 cm.	117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Mapa de localização da área de estudo com a indicação das principais vias de acesso. A esquerda minas importantes que abastecem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.	3
Figura 2.1: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná.	9
Figura 2.2: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná.	10
Figura 2.3: Inundação eodevoniana no Brasil com destaque para invasão da Bacia do Paraná por um mar vindo da borda sudoeste.	11
Figura 2.4: Inundação mesodevoniana no Brasil.	12
Figura 2.5: Unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste.	15
Figura 3.1: Morfologia de zonas de alteração hidrotermal controladas por sistemas de fraturas.	30
Figura 3.2: Composição isotópica de importantes reservatórios terrestres.	33
Figura 3.3: Composição isotópica e campos da água meteórica, água oceânica, água de formação, água magmática, água metamórfica, rochas sedimentares comuns e de importantes bacias sedimentares. A direita, a linha da caolinita é indicada como referência.	34
Figura 4.1: Vista parcial da Mina Granusso com destaque para a sucessão Litológica.	39
Figura 4.2: Mapa geológico da região de Rio Claro com indicação da Mina Granusso.	40
Figura 4.3: Seção colunar da Mina Granusso com indicação das amostras representativas de cada unidade.	42
Figura 4.4. Mapa geológico simplificado da área da Mina Granusso com indicação dos veios estudados e das seções colunares utilizadas nos ensaios cerâmicos.	43
Figura 4.5. Localização de poços artesianos na região de Rio Claro com a indicação da espessura da Formação Serra Geral.	63
Figura 5.1: Diagrama logarítmico da atividade de SiO_2 em função da atividade de K^+ nas temperaturas de 50°C , 100°C e 150°C .	68
Figura 5.2: Diagrama de $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ por $a_{\text{Na}^+/\text{H}^+}$ a 0°C e 1atm. SSW = água	

do mar de superfície, BSW = água do fundo oceânico, IW = água intersticial.	72
Figura 5.3: Modelo para a formação de feldspato autígeno em sedimentos marinhos carbonáticos ou argilosos nas fases iniciais da diagênese.	74
Figura 5.4: Variação do conteúdo de Fe_2O_3 , MgO , K_2O e SiO_2 das rochas hidrotermalmente alteradas em relação as rochas não alteradas da Mina Granusso.	86
Figura 5.5: Variação no conteúdo de perda ao fogo (LOI) de rochas hidrotermalmente alteradas em relação a rochas não alteradas.	87
Figura 5.6: (A) Feldspato neoforado envolvendo quartzo detrítico; (B) feldspato neoforado envolvendo feldspato detrítico. Composição mineral obtida por microsonda eletrônica.	93
Figura 5.7: (A) Calcita envolvendo albita neoforada; (B) albita neoforada envolvendo quartzo detrítico. Composição mineral obtida por microsonda eletrônica.	94
Figura 5.8: Relações texturais entre veio de quartzo da primeira geração cortado por veio quartzo-carbonático da segunda geração.	95
Figura 5.9: Diagrama Eh vs. pH mostrando os campos de estabilidade de hematita e magnetita em H_2O . Os campos dos íons são designados para uma atividade total das espécies dissolvidas $> 10^{-6}$.	96
Figura 5.10: Diagrama Fe-Mg-Al de cloritas de veios quartzo-carbonáticos da Mina Granusso.	99
Figura 5.11: Classificação de cloritas de veios quartzo-carbonáticos da Mina Granusso de acordo com o diagrama de Hey, 1964.	99
Figura 5.12: Composição de cloritas da Mina Granusso representadas no diagrama de Wiewiora & Weiss (1990) com Si e R^{2+} como eixos ortogonais e Al^{3+} total e ocupação das posições octaédricas mostradas como isolinhas.	100
Figura 5.13: Valores de alumínio octaédrico (Al^{VI}) vs. alumínio tetraédrico (Al^{IV}) de cloritas da Mina Granusso indicando $(\text{Al}^{\text{VI}})/(\text{Al}^{\text{IV}}) > 1$.	100
Figura 5.14: Diagrama pressão-temperatura mostrando as condições prováveis de formação dos sistemas geotermiais e depósitos epitermais associados.	102
Figura 5.15: Composição isotópica de carbono e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) em	

- amostras da Mina Granusso. A linha tracejada sugere uma covariância positiva entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. 104
- Figura 5.16:** Diagrama pH- f_{O_2} comparando contornos de $\delta^{13}\text{C}$ com o limite de estabilidade de calcita e grafita numa $\Sigma\text{C} = 1 \text{ mol/kg}$ H_2O , $T = 250^\circ \text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}} = -5\%$. 106
- Figura 5.17:** Composição isotópica de carbono e oxigênio de amostras da Mina Granusso comparadas com amostras da Formação Irati da região de Rio Claro, Limeira, Piracicaba e Tietê, conforme dados de De Giovanni et al. (1974). 109
- Figura 5.18:** Etapas da evolução diagenético-hidrotermal após a abertura de um sistema de fraturas e a injeção de duas fases fluidas. 113

ÍNDICE DE PRANCHAS

PRANCHA 4.1: SILTITO ARGILOSO	45
PRANCHA 4.2: SILTITO VARIEGADO	48
PRANCHA 4.3: INTERCALAÇÕES NO SILTITO VARIEGADO	50
PRANCHA 4.4: SILTITO BANDADO	52
PRANCHA 4.5: SILTITO CARBONÁTICO	55
PRANCHA 4.6: MINERAIS NEOFORMADOS	57
PRANCHA 4.7: SILTITO LAMINADO	59
PRANCHA 5.1: ESTILOS DA ALTERAÇÃO HIDROTERMAL	78
PRANCHA 5.2: VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS	80
PRANCHA 5.3: ASPECTO TEXTURAL DOS VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS	81
PRANCHA 5.4: ASPECTO TEXTURAL DOS VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS	83
PRANCHA 5.5: PIRITA EM VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS	84
PRANCHA 5.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de albitas do Albitito carbonático intercalado no Siltito variegado.	92

RESUMO

A Mina Granusso está situada nas proximidades de Cordeirópolis/SP e constitui uma fonte importante de matéria-prima para o Pólo Cerâmico de Santa Getrudes. No local aflora uma sucessão de rochas da Formação Corumbataí (Permiano Superior) constituída na base por lamitos maciços que gradam para ritmitos siltosos, passando para um horizonte psamo-pelítico e culminando em uma seqüência de ritmitos silto-arenosos. Uma feição particular é a presença de zonas de alteração hidrotermal, associadas a veios quartzo-carbonáticos e fraturas, que impuseram às rochas alterações químicas, mineralógicas e texturais. Estudos petrográficos, químicos e de DRX indicam que após a compactação mecânica houve injeção de fluidos diagenéticos em um sistema de fraturas originando veios de quartzo de baixa cristalinidade e enriquecimento de sílica de horizontes silto-arenosos. Uma nova injeção fluidal impulsionada pela ação do magmatismo basáltico acelerou a formação de albitas e deu origem a veios com calcita, quartzo, clorita e pirita. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ mostram que os carbonatos se precipitaram de um fluido isotopicamente homogêneo sem variações drásticas de temperatura. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -8,1 a -4,5‰ (PDB) indicam uma fonte profunda para o CO_2 que deu origem a calcita enquanto que valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre +18,9 e +24,1‰ (SMOW) sugere interações sucessivas do fluido com a rocha hospedeira e abaixamento de temperatura.

ABSTRACT

The Granusso mine is located near the Corderópolis city and constitutes an important source of raw material to the Santa Gertrudes Ceramic Cluster. Late Permian sedimentary rocks of the Corumbataí Formation outcrops in the area. The litological succession comprises a sequence of massive, banded to laminated siltstone topped by carbonate to sandy siltstone. Hydrothermal alteration is an important feature generally associated with host rock whitening. A large basaltic sill intruded the sequence and affected the evolution of the diagenetic and hydrothermal process. Petrographic, chemical and XRD data suggest that after the mechanical compaction a fluid injection caused the precipitation of low-crystallinity quartz and silica enrichment of sandy-siltstone horizons. A new fluid injection driven by the Serra Geral magmatism triggered albite formation and gave rise to the pyrite-chlorite-quartz-calcite veins. Carbon and oxygen isotope studies of the host rocks and veins show that carbonate precipitated from a homogeneous fluid without strong changes in temperatures along hydrothermal conduits. $\delta^{13}\text{C}$ values of -4,5 to -8,1‰ (PDB) indicate a CO_2 deep-source while $\delta^{18}\text{O}$ of +18,4 to +24,1‰ (SMOW) and the positive correlation between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values suggest a temperature-dependent trend accompanied by a progressively increasing of fluid/rock interaction.

Keywords: clays, hydrothermal alteration, stable isotopes.

1. INTRODUÇÃO

A Formação Corumbataí tem sido objeto de estudo desde a primeira década do século passado quando White (1908) designou o termo Estrada Nova para descrever os “folhelhos cinzentos e variegados entre o topo do folhelho preto de Irati e a base de folhelhos e arenitos vermelhos do Grupo São Bento”.

Nas décadas seguintes, uma série de trabalhos procurou estabelecer uma classificação estratigráfica válida para a Formação Corumbataí que permitisse correlações seguras com as unidades sotopostas e sobrepostas no restante da Bacia do Paraná. Um dos temas mais debatidos entre os pesquisadores foi a tentativa de correlação entre a Formação Estrada Nova, presente nos estados do Paraná e Santa Catarina, perfeitamente subdividida em membros, com a seqüência aflorante no Estado de São Paulo, com caracteres faciológicos diferentes.

A estes trabalhos somaram-se outros, da mesma importância, abordando temas diversos como ambientes de sedimentação, sistemas deposicionais, cronoestratigrafia, paleontologia e recursos minerais. Os trabalhos sobre a caracterização dos ambientes sedimentares polarizaram a opinião de muitos pesquisadores entre os que defendiam um ambiente marinho (planície de maré, laguna e praia) e aqueles que defendiam um ambiente continental (fluvial, lacustre e planície de inundação).

No final dos anos 90 surge uma nova perspectiva no estudo das rochas sedimentares da Formação Corumbataí. A criação do projeto Qualidade em Cerâmicas, idealizado no Departamento de Petrologia e Metalogenia da UNESP, favoreceu a publicação de inúmeros trabalhos sobre a caracterização da principal fonte de matéria-prima para a indústria cerâmica na região, as argilas.

Não obstante o avanço do conhecimento em todas estas áreas, pouca atenção tem sido dada a descrição dos processos químicos e físicos que atuaram após a deposição dos sedimentos. Uma vez depositados, os grãos sedimentares são sujeitos a alterações durante o soterramento à medida que a água dos poros é

retirada do ambiente deposicional. Minerais são dissolvidos e seus elementos químicos são incorporados a soluções a partir das quais novos minerais poderão se precipitar como cimento. A matéria orgânica, quando presente, também está sujeita a transformações químicas, podendo originar acumulações importantes de hidrocarbonetos ou mesmo alterar o curso de formação dos minerais diagenéticos.

Recentemente, Bernardes (2005) estudou a diagênese da Formação Corumbataí em duas frentes de lavra da Mina Partezani e descreveu modificações mineralógicas e texturais as quais interpretou como resultantes da interação de componentes detríticos com soluções conatas alcalinas.

Na área da Mina Granusso os estudos efetuados nesta pesquisa sugerem que a operação de processos hidrotermais atuou no sentido de modificar a história diagenética dos sedimentos da Formação Corumbataí, acelerando ou desencadeando reações outrora inertes entre os minerais. O magmatismo basáltico Serra Geral, manifestado no local através de possante *sill* de diabásio, forneceu a energia térmica necessária para a canalização de fluidos ao longo de fraturas, possibilitando sua interação com a rocha encaixante.

O entendimento de tais mecanismos e os fatores químicos e físicos que os condicionaram permitem uma reconstituição harmônica e em continuidade com os aspectos sedimentológicos que condicionaram a deposição dos sedimentos, permitindo uma compreensão final do ciclo sedimentar desde o momento da deposição até a transformação dos sedimentos em rocha.

A utilização da petrografia sedimentar e da geoquímica isotópica tem sido algumas das ferramentas úteis na elucidação e na reconstituição das etapas importantes da história diagenética. É com base nestas técnicas que o presente trabalho pretende contribuir com o avanço dos conhecimentos sobre a história geológica da Formação Corumbataí.

1.1. Localização e vias de acesso

A Mina Granusso localiza-se a nordeste do município de Santa Gertrudes, região noroeste do Estado de São Paulo, distando cerca de 160 km da capital paulista (Figura 1.1). O acesso a partir de São Paulo é feito através da Rodovia dos Bandeirantes, seguida pela Rodovia Anhanguera, Rodovia Washington Luis, até Cordeirópolis. Tomando-se a estrada que liga Cordeirópolis a Santa Gertrudes, segue-se por mais quatro quilômetros, continuando em via não pavimentada até o local da mina.

Trata-se de uma região bastante desenvolvida com amplo sistema viário destacando-se as rodovias Anhanguera e as estradas vicinais Cordeirópolis - Limeira, Piracicaba - Limeira (SP-147) e a estrada de ferro da Fepasa-SA.

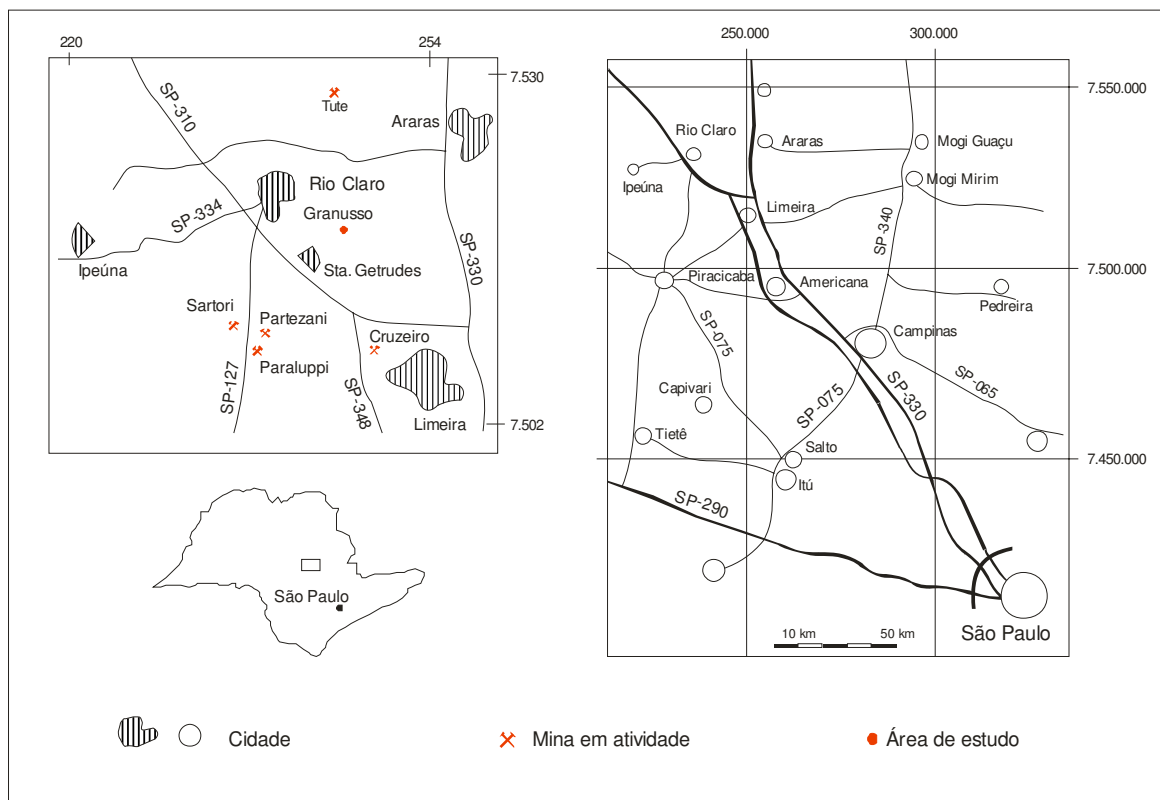


Figura 1.1: Mapa de localização da área de estudo com a indicação das principais vias de acesso. A esquerda minas importantes que abastecem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

1.2. Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa é o estudo da evolução diagenética das rochas sedimentares da Formação Corumbataí na Mina Granusso e dos processos envolvidos na formação de veios hidrotermais quartzo-carbonáticos. Para tanto foram utilizadas as técnicas clássicas da petrografia microscópica, com suporte de análises químicas convencionais e da geoquímica isotópica.

Considerando que estas rochas são uma fonte importante de matéria-prima para a indústria de revestimentos do Pólo de Santa Gertrudes, o estudo também se propôs à caracterização de suas propriedades cerâmicas relacionando-as com os aspectos texturais, químicos e mineralógicas dos litotipos aflorantes.

1.3. Métodos de Trabalho

Este estudo está baseado em dados coletados em trabalhos de campo desenvolvidos ao longo de 8 meses. Estes dados foram avaliados do ponto de vista da mineralogia, petrografia, propriedades cerâmicas, além da aplicação de técnicas analíticas como Difração de Raios X (DRX), Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microsonda Eletrônica (MSE) e análises isotópicas, cujas quantidades estão expressas na Tabela 1.1. Os resultados obtidos estão apresentados nos anexos 1, 2, 3 e 4.

Durante o estudo, três etapas de campo foram realizadas. Na primeira foram definidos os principais objetivos e as estratégias de trabalho. Na segunda e terceira etapas foram realizados o mapeamento das unidades litológicas e a coleta e descrição de amostras.

O mapeamento litológico foi efetuado na escala 1:1000 com auxílio de prancheta e alidade da marca Wild. Após o reconhecimento inicial para identificação macroscópica dos principais litotipos, foi efetuado o levantamento topográfico do topo e base da cava e dos respectivos contatos. Amostras pontuais foram obtidas em locais representativos de cada unidade. Para os estudos cerâmicos, as amostras

foram obtidas através de três seções colunares, perpendiculares ao acamamento. Após a limpeza da superfície, os canais foram abertos com 20 cm de espessura e 10 cm de profundidade.

Estudos mineralógicos e petrográficos de detalhe foram efetuados em amostras representativas das unidades identificadas na mina utilizando-se da microscopia ótica para a determinação dos minerais, das estruturas e texturas associadas.

Análises químicas dos elementos maiores foram efetuadas em 24 amostras de rocha e de veios. As amostras foram britadas, moídas em almofariz abaixo de 200 *mesh*, homogeneizadas e quarteadas, separando-se uma alíquota para arquivo e outra para análise. Foram analisados por Fluorescência de Raios X, no Laboratório de Geoquímica – LABOGEO do DPM/UNESP, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ e LOI. Os dados foram utilizados na avaliação das propriedades cerâmicas e como subsídio na caracterização petrográfica e isotópica.

As análises por Difração de Raios X (DRX) foram efetuadas no Laboratório de Ensaio Cerâmicos – LABCER/DPM/UNESP em 6 amostras de rocha representativas dos litotipos identificados na área da mina. Dois tipos de amostra foram preparadas: amostra da fração total e da fração menor que 4 µm. Na primeira, o material foi desagregado abaixo de 200 *mesh* e seco em estufa a 60° C por 24 horas. No segundo, a separação da fração menor que 4 µm foi feita mediante o processo de decantação em proveta do material desagregado manualmente em almofariz e misturado em água deionizada. As leituras foram feitas na fração total e nas frações argila (<4 µm) natural, glicolada e queimada a 500° C, totalizando 21 análises. O equipamento utilizado foi um difratômetro da Siemens D5000, operando com radiação de Co K α , a 35 V e 25 mA, com filtro de Fe e velocidade de goniômetro de 3° (2 θ).min.⁻¹. A identificação dos minerais foi feita com auxílio do software EVA (Diffrac-plus).

A geoquímica dos isótopos de carbono e oxigênio teve como objetivo a caracterização de parâmetros associados ao fluido hidrotermal e sua evolução, além de fornecer subsídios para a interpretação da história diagenética. Para este estudo

foram selecionadas 15 amostras de rocha e de veio. Estas foram preparadas através da escariação pontual de calcita, utilizando-se brocas rotatórias ou, no caso de rocha total ou veios, através da moagem abaixo de 200 *mesh*. As determinações das razões isotópicas foram efetuadas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP, em Piracicaba/SP através de alíquotas de 20 mg. A extração do CO₂ foi feita seguindo o procedimento de McCrea (1950) através do ataque com ácido fosfórico 100% a 25° C por 24 a 72 horas. As razões isotópicas foram medidas em um espectômetro de massa Thermo Electron, Modelo Delta Plus. O equipamento efetua 12 medidas das razões isotópicas resultando em 6 médias. As análises são reportadas na notação usual δ permil (‰) relativa ao SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) e ao PDB (*Pee Dee Belemnite*). A conversão entre razões relativas aos padrões SMOW e PDB pode ser descrita, segundo Coplen et al. (1993) pelas equações:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03091\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,91$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0,97002\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 29,98$$

Vinte e quatro análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas objetivando o refinamento dos dados de microscopia ótica. Os estudos foram feitos em seções delgadas recobertas com película de carbono, condutora. As análises foram efetuadas no laboratório NUPEGEL/USP em Piracicaba/SP com a utilização de microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5600LV acoplado a sistema de microanálises com espectrometria por fluorescência de Raios X, utilizando detector de dispersão de energia (EDS).

Noventa análises por microsonda eletrônica (MSE) foram efetuadas visando a determinação da química mineral e o estudo de paleotemperaturas. A preparação de amostras seguiu a mesma rotina empregada na microscopia eletrônica. Foram efetuadas 54 análises em cloritas, 24 em carbonatos e 22 em albitas com o uso da microsonda eletrônica JEOL, Modelo Superprobe JXA-8600 do laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da USP.

As amostras selecionadas para caracterização cerâmica foram britadas, moídas, peneiradas, umidificadas a 8,5% e prensadas em molde de dimensão 2X7 cm. Em seguida foram submetidas a queima em forno com gradiente térmico nas temperaturas de 1090°C e 1140°C. As propriedades cerâmicas foram determinadas através dos ensaios de TRF (tensão de ruptura à flexão), AA (absorção de água), PA (porosidade aparente), RQ (retração de queima) e RT (retração total). Os experimentos foram efetuados no Laboratório de Ensaios Cerâmicos - LABCER do Departamento de Petrologia e Metalogenia - DPM/UNESP.

2. GEOLOGIA REGIONAL

2.1. A Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná constitui uma espessa seqüência de rochas sedimentares e magmáticas estabelecida sobre a Plataforma Sul-Americana a partir do Eopaleozóico. Cobre uma área de aproximadamente 1.000.000 km² abrangendo os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e partes dos estados de Goiás e Minas Gerais, alongando-se pelo Paraguai, Uruguai e Argentina. (Figura 2.1).

A história de subsidência da bacia permitiu a acumulação de grande espessura de sedimentos, lavas basálticas, diques e *sills* de diabásio atingindo na região mais profunda cerca de 4500 a 5000 metros. De maneira geral, a sedimentação teria ocorrido num ambiente pouco perturbado por fenômenos tectônicos tendo como consequência a formação de unidades sedimentares de grande continuidade lateral e pequenas variações faciológicas, normalmente subparalelas às linhas de tempo (Schobbenhaus Filho et al. 1975a *in* Schobbenhaus et al. 1984).

Milani et al. (1993) e Milani et al. (1994) dividem o pacote sedimentar-magmático da Bacia do Paraná em seis grandes seqüências limitadas por importantes discordâncias regionais: **ordovício-siluriana**, **devoniana**, **carbonífera-eotriássica**, **neotriássica**, **juro-eocretácea** e **neocretácea** (Figura 2.2). De maneira geral, estas seqüências se caracterizam por depósitos continentais na base, seguidos por um ciclo transgressivo/regressivo, finalizando com uma fase erosiva posterior.

A sedimentação **ordovício-siluriana** foi depositada sobre o substrato gondwânico recém consolidado correspondendo litoestratigraficamente ao Grupo Ivaí. Este é formado por um pacote arenoso inferior com contribuição arcoseana na base e quartizítica no topo, passando a diamictitos e culminando com pelitos fossilíferos. Trata-se do primeiro ciclo transgressivo-regressivo do registro sedimentar da Bacia do Paraná marcando a primeira invasão do oceano Panthalassa na região meridional do continente Gondwana.



Figura 2.1: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (cf. Marques & Ernesto, 2004). 1 – Embasamento cristalino; 2 – Sedimentos pré-vulcânicos (principalmente paleozóicos); 3 – Rochas vulcânicas básicas e intermediárias da Província Magmática Paraná; 4 – Rochas ácidas do tipo Palmas da Província Magmática Paraná; 5 – Rochas ácidas do tipo Chapecó da Província Magmática Paraná; 6 – Enxames de diques da Província Magmática Paraná; 7 – Sedimentos pós-vulcânicos (principalmente do Cretáceo Superior); 8 – Alinhamentos tectônicos e/ou magnéticos; 9 – Localização das seqüências de derrames investigadas nos estudos paleomagnéticos.

Ao final do ciclo ordovício-siluriano, um importante episódio regressivo originou a discordância que marca o topo do Grupo Ivaí. É sobre esta superfície arrasada que se depositaram os sedimentos que compõem a base da Bacia do Paraná dando início a

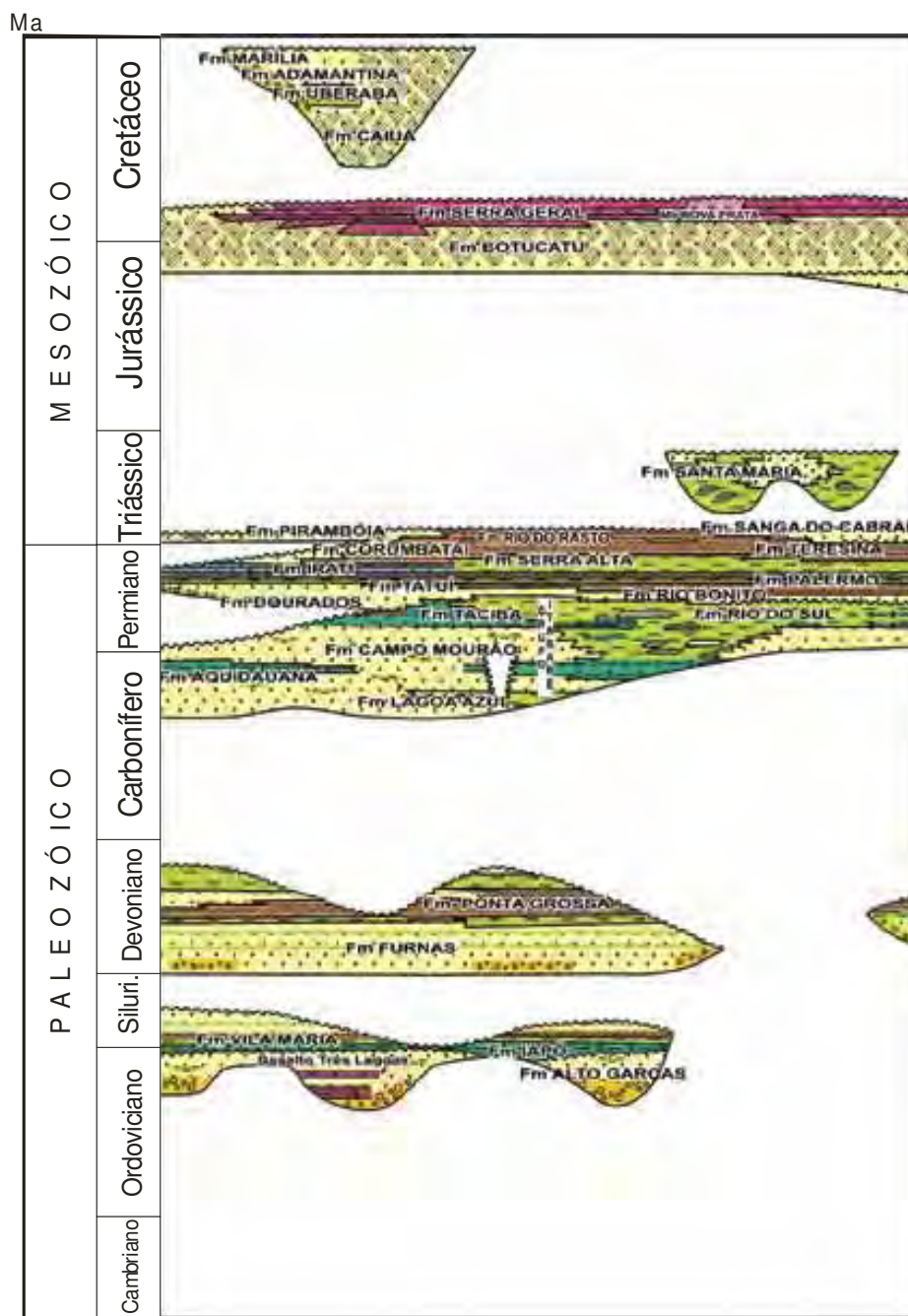


Figura 2.2: Carta estratigráfica da Bacia do Paraná. A extremidade NW corresponde à estratigrafia constatada no poço de Alto Garças-MT e a SE aos dados do poço Belém, no Uruguai. O arcabouço estratigráfico inclui seis grandes sequências, cada uma representando a seção acumulada durante um dos ciclos evolutivos da bacia (Mod. Milani et al. 2004).

um novo ciclo tectono-sedimentar, a seqüência **devoniana**. Este estágio caracterizou-se pelo aparecimento de grandes sinéclises e bacias sedimentares intracratônicas com centena de milhares a mais de um milhão de quilômetros quadrados de sedimentos, separados por áreas mais elevadas do embasamento pré-cambriano. Na porção sul, o mar proveniente da borda sudoeste do continente inundou a Bacia do Paraná e a bacia vizinha dos Parecis a partir o Eodevoniano (Figuras 2.3 e 2.4). Com o prosseguimento da inundação, no mesodevoniano estabeleceu-se pela primeira vez a comunicação entre ambas (Carneiro, 2004).

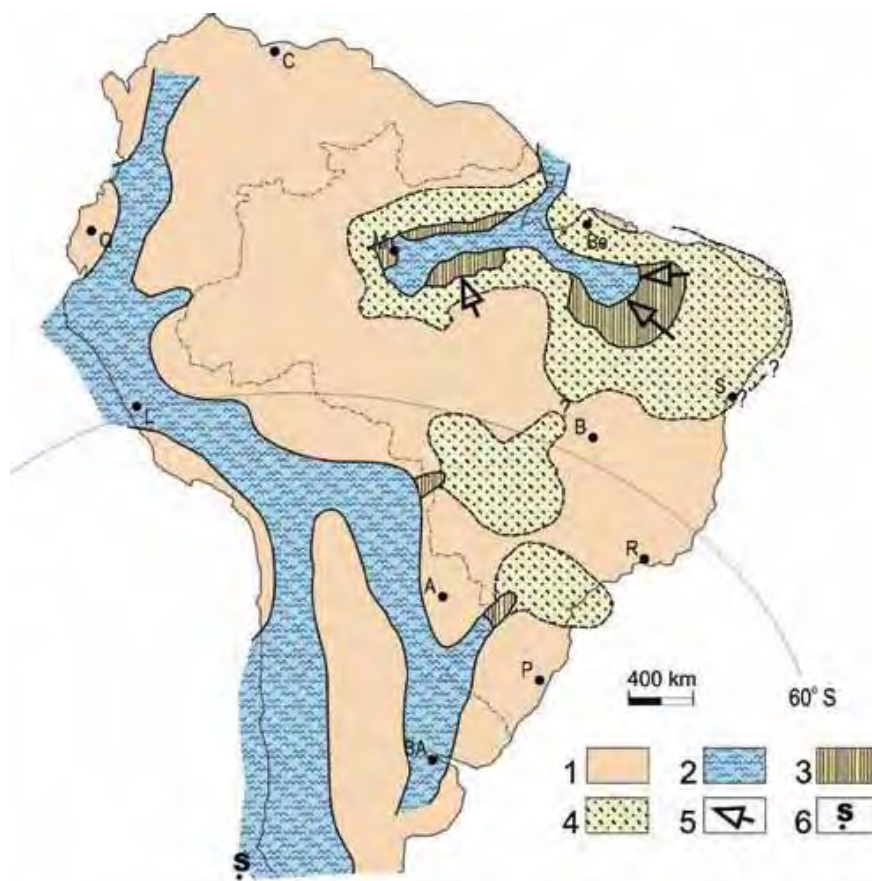


Figura 2.3: Inundação eodevoniana no Brasil com destaque para invasão da Bacia do Paraná por um mar vindo da borda sudoeste. 1 - Áreas emersas; 2 - Ambientes sedimentares marinhos; 3 - Ambientes transitórios; 4 - Ambientes sedimentares não-marinhos; 5 - Setas indicativas das principais direções de suprimento sedimentar; 6 - Posições estimadas do Pólo Sul (cf. Carneiro, 2004).

Segundo Almeida et al. (1981) a sedimentação devoniana na bacia representa um ciclo completo com transgressão marinha realizada a partir do Devoniano Inferior

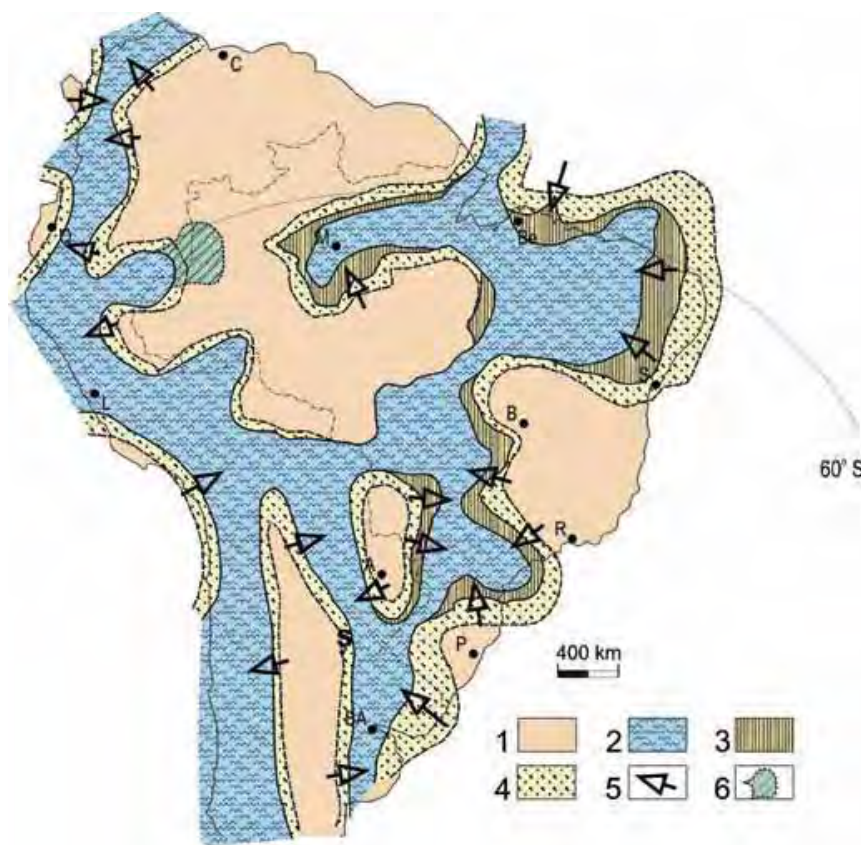


Figura 2.4: Inundação mesodevoniana no Brasil. Convenções idênticas às da Fig. 2.3 exceto para 6 – provável extensão máxima oriental dos ambientes não-marinhos e transicionais na Bacia do Solimões. (Cf. Carneiro, 2004).

(Ensiano) e regressão no Devoniano Superior (Frasniano). As rochas que compõem este novo ciclo constituem o denominado Grupo Paraná formado por uma sucessão de arenitos esbranquiçados de granulação média a grossa na base (Formação Furnas) e folhelhos, folhelhos sílticos, siltitos escuros no topo (Formação Ponta Grossa).

A sequência **carbonífera-eotriássica** marca um novo e importante ciclo transgressivo-regressivo na história da Bacia do Paraná, deixando feições

inconfundíveis no registro sedimentar. A partir do Eocarbonífero, mudanças significativas alteraram o panorama tectono-sedimentar nesta porção do continente tendo em vista a passagem de Gondwana por latitudes próximas à região polar. Este quadro foi acompanhado por fortes alterações climáticas, formação de imensas calotas de gelo e epirogênese positiva, inibindo a sedimentação nesta área por um longo período e dando origem à discordância regional de maior hiato no registro litológico, estimado em cerca de 45 Ma (Daemon et al. 1991, in Milani et al. 1994).

A retomada da sedimentação constitui um importante período na evolução da bacia em função da passagem de rochas depositadas sob a ação de regimes glaciais para sedimentos depositados em ambientes marinhos costeiros e plataformais. A porção inferior desta sequência (Grupo Itararé e Formação Aquidauana) teria sido depositada sob forte influência dos efeitos da deglaciação Gondwânica.

Após a fusão completa da calota de gelo com a conseqüente elevação do nível do mar, tem início uma ampla deposição de sedimentos transgressivos (Grupo Guatá) até a instalação de condições francamente marinhas, cujo intervalo de máxima inundação está materializado no horizonte pelítico da Formação Palermo. A partir daí condições de águas paulatinamente mais rasas associadas a variações climáticas são observadas no registro sedimentar, culminando na instalação de bacias hipersalinas com circulação restrita e grande acúmulo de matéria orgânica. No estado de São Paulo estes sedimentos estão representados pelo Grupo Passa Dois, através das formações Irati e Corumbataí.

O encerramento da sequência carbonífera-eotriássica é marcado por um importante evento tectônico no Mesotriássico que teria afetado a evolução das bacias da margem sul de Gondwana. No caso da Bacia do Paraná, a transmissão de esforços compressivos continente adentro propiciou movimentação positiva e o início de uma nova fase erosiva (Milani et al. 1994).

No **eotriássico**, o final do ciclo erosivo é retomado por um sistema continental fluvio-deltáico formado por arenitos avermelhados e esbranquiçados, de granulação fina a média, localmente conglomerático, denominado Formação Pirambóia. Para oeste, esta unidade tende a adelgaçar em forma de cunha, enquanto que no Estado do

Paraná desaparece em subsuperfície ou torna-se delgada camada de arenitos brancos sotoposta à Formação Botucatú. O contato discordante com os estratos sotopostos (Fulfaro et al. 1980; Almeida & Melo, 1981 in Milani, 1997) é descrito como uma superfície aplainada que teria truncado camadas cada vez mais antigas do centro para a borda da paleobacia o que implicaria que o hiato associado a esta discordância seria decrescente no sentido oposto.

A continentalização já iniciada no neocarbonífero-eotriássico torna-se efetiva no juró-cretáceo em função de intumescência e arqueamento da crosta devido a expansão térmica por acúmulo de calor na base da placa gondwânica. A sedimentação é caracterizada por um extenso campo de dunas que teria coberto grande parte desta porção do continente (Formação Botucatu). Esta fase é seguida por um dos mais espetaculares derrames de lavas do planeta (Formação Serra Geral), um evento precursor da ruptura do supercontinente Gondwana e do início da formação do Atlântico Sul.

Este espesso derrame é formado por lavas basálticas com intercalações de lentes e camadas arenosas que capeiam as unidades inferiores. Predominantemente são basaltos toleíticos, de textura afanítica, amigdaloidal no topo e com grande desenvolvimento de juntas poliedrais verticais e horizontais. Na base ocorrem intercalações de arenitos finos a médios da Formação Botucatú (Marques & Ernesto, 2004).

O **eocretáceo** está representado por uma sequência predominantemente arenosa assentada em discordância erosiva sobre os basaltos Serra Geral e associada a um contexto deposicional com importante contribuição de processos alúvio-fluviais (Grupo Bauru) e eólicos (Grupo Caiuá).

2.2. Unidades litoestratigráficas de interesse na área de estudo

O intervalo que se estende do Carbonífero Superior ao topo do Permiano representa talvez o mais importante ciclo deposicional na história da Bacia do Paraná, deixando feições inconfundíveis no registro sedimentar (Fig. 2.5). As rochas formadas neste

período foram reunidas sob a denominação de Grupo Passa Dois que, no Estado de São Paulo, está subdividido nas formações Irati e Corumbataí.

2.2.1. O Grupo Passa Dois

O termo Passa Dois foi utilizado pela primeira vez por White (1908) para denominar o pacote sedimentar correspondente às rochas das formações Serra Alta e Teresina

Cronoestratigrafia		Litoestratigrafia
Período	Época	
Cretáceo	Inferior	Fm. Serra Geral
	Superior	Fm. Botucatu
Jurássico	Superior	
	Intermediário	
	Inferior	
Triássico	Superior	
	Intermediário	
	Inferior	
Permiano	Superior	Fm. Teresina Fm. Serra Alta Fm. Corumbataí
	Inferior	Superfície erosiva Fm. Irati
Carbonífero		Fm. Tatui
		Fm. Aquidauana Gr. Itararé

Figura 2.5: Unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste (Mod. de Christofolletti, 1999).

(Schneider et al. 1974). A unidade representa os sedimentos depositados após a máxima inundação que caracterizou o final da sedimentação Palermo.

Em estudo faciológico do Grupo Passa Dois no Estado de São Paulo, Souza (1985), agrupa as denominações Serra Alta e Terezina como membros inferior e superior da Formação Estrada Nova, ficando a Formação Corumbataí como unidade correlata e indivisa. As feições gerais destas unidades serão brevemente revistas, com ênfase particular à Formação Corumbataí.

Formação Irati

A Formação Irati ocorre de forma generalizada na bacia com espessura de cerca de 40 metros em superfície, sendo dividida nos membros Taquaral, inferior e Assistência, superior. O Membro Taquaral consiste em argilitos, folhelhos e siltitos com laminação paralela, localmente ocorrendo na base níveis conglomeráticos com seixos de quartzo e sílex. No norte da bacia, a partir da região setentrional do Estado do Paraná, esta seção inclui parasequências arenosas interpondo-se à sedimentação fina enquanto que no Estado de São Paulo ocorrem conglomerados e arenitos conglomeráticos nesta posição estratigráfica (cf. Mezzalana, 1971, apud Santos Neto, 1993 in Milani, 1997).

Considerando-se as características litológicas e sedimentares Schneider et al. (1974) sugere uma deposição em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de base das ondas. O conteúdo fóssilífero é indicado por restos de peixes do gênero *Clarkecaris* e da Flora *Dadoxylon*. Através de estudos palinológicos Daemon & Quadros (1970) sugerem idade Permiano Superior (Kazaniense) para a deposição do Membro Taquaral.

O Membro Assistência consiste em uma alternância rítmica de folhelhos pretos pirobetuminosos e calcários por vezes dolomitizados. A estrutura sedimentar mais comum encontrada nos leitos pirobetuminosos é a laminação paralela enquanto que nos leitos calcários observam-se marcas ondulares, laminação convoluta, oólitos, brechas intraformacionais e laminação algálica (Schneider et al. 1974).

Alguns aspectos são particulares quando comparados com o restante da bacia. O seu caráter litológico com presença marcante de carbonatos, sobretudo na porção norte difere muito do empilhamento predominantemente terrígeno encontrado no restante da sinéclise. A ritmicidade em que se alternam termos carbonáticos e terrígenos pelíticos constitui uma feição única dentro do registro sedimentar da Bacia do Paraná (Milani, 1997). Outro aspecto importante é a presença abundante de répteis mesossaurídeos, uma particularidade que permitiu a correlação com ocorrências semelhantes na África do Sul, confirmando assim a união do continente sul americano com o africano e sua separação a partir do Mesozóico.

Formação Estrada Nova

A Formação Estrada Nova aflora na porção sudoeste do Estado de São Paulo, desde a divisa com o Estado do Paraná até o Rio Tietê, nas proximidades de Piracicaba/SP (Souza, 1985). Daí, em direção à borda nordeste da bacia, torna-se indivisa, sendo então aplicado a sequência o termo Corumbataí. O estudo faciológico efetuado pela autora permitiu a reconstrução paleoambiental e a identificação de depósitos de alto mar (*offshore*), de zona de transição entre alto-mar (*offshore*) e face de praia (*shoreface*) e de planície de maré (*tidal flat*).

O Membro Serra Alta (inferior) é representado por depósitos de alto mar sendo constituído por siltitos argilosos, folhelhos sílticos, raros arenitos e calcários micríticos a microesparíticos, em geral maciços e laminados. O Membro Teresina (superior) representaria depósitos de planície de maré sendo formado por siltitos, folhelhos e arenitos muito finos. Na porção superior ocorre calcários, por vezes oolíticos e leitões de coquina, com camadas de arenito fino a muito fino localmente associados.

Formação Corumbataí

O termo Corumbataí apareceu, provavelmente pela primeira vez, no Relatório da Comissão Geográfica e Geológica de São Paulo, referente ao ano de 1916, para designar os “xistos argilosos e xistos betuminosos com fósseis” (Mezzalana, 1964). O termo aparece muitas vezes associado ao termo Estrada Nova para se referirem aos

sedimentos depositados sobre a Formação Irati. A designação Corumbataí para esta formação deve-se a Pacheco (1927) que identificou exposições ocorrentes no vale do Rio Corumbataí, em São Paulo, como área tipo (Schneider et al. 1974).

Beurlen (1954, 1955), foi quem primeiro correlacionou a porção superior do “Grupo” Estrada Nova no Paraná, subdividido nas “camadas” Serra Alta e Teresina à Formação Corumbataí em São Paulo. No entanto, Barbosa & Gomes (1958), preferem não empregar o termo Corumbataí por considerar não existir critérios que justificasse o seu emprego no estado de São Paulo (Souza, 1985).

Mendes (1967), reafirma o termo Corumbataí ao reconhecer no vale do Corumbataí, em São Paulo, fácies semelhantes ao Serra Alta e ao Teresina nos depósitos sobrepostos à Formação Irati.

Posteriormente, Schneider et al. 1974, em sua revisão estratigráfica da Bacia do Paraná, empregam o termo Corumbataí como equivalente às formações Serra Alta, Teresina e parte do Rio do Rasto (Membro Serrinha) nos estados de São Paulo, Goiás e Mato Grosso do Sul.

Souza (1985), agrupa as denominações Serra Alta e Teresina como membros inferior e superior da Formação Estrada Nova, ficando a Formação Corumbataí como unidade correlata indivisa.

A Formação Corumbataí está restrita ao estado de São Paulo apresentando espessura geralmente inferior a 150 metros, que se reduz para norte até se anular próximo ao limite com Minas Gerais. Na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí, onde esta unidade tem sido mais estudada, são observados na parte inferior siltitos, argilitos e folhelhos cinzentos a roxo-acinzentados, podendo ocorrer cimentação carbonática. Segue-se uma sucessão de camadas siltosas, ritmicamente alternadas com lâminas delgadas, cuja litologia varia entre argilosa e arenosa fina, tanto vertical quanto horizontalmente (Almeida et al. 1981).

As cores vermelha e arroxeadas tendem a predominar nas partes médias e superiores da formação, onde também se apresentam lentes e bancos calcários com

até cerca de 0,5m de espessura (Mendes, 1952b; Almeida & Barbosa, 1953; Barbosa & Gomes, 1958; Landim, 1970).

Mineralogicamente, os siltitos e argilitos, muito utilizados como matéri-prima na indústria cerâmica, são constituídos de quartzo, illita, montmorilonita, hematita e albita. Esta última ocorre em níveis e em pequena quantidade sendo formada possivelmente por processos diagenéticos (Masson, 1997).

As feições sedimentares mais comuns são a estratificação plano-paralela e cruzada de baixo ângulo, marcas onduladas e acamamento do tipo *flaser* (Ramos & Formoso, 1993). Fendas de ressecamento, laminação cruzada, marcas ondulares e estruturas estromatolíticas associadas com calcários oolíticos ocorrem de forma subordinada (Schneider et al. 1974).

As relações de contato da Formação Corumbataí com a unidade subjacente (Formação Irati) são do tipo concordante, enquanto que com a unidade sobrejacente (Formação Pirambóia) faz-se por discordância erosiva.

As interpretações sobre o ambiente de deposição são controvertidas: alguns autores consideram que a parte inferior da formação foi depositada em ambiente marinho de águas rasas, em condições climáticas redutoras e que a porção superior depositou-se em condições oxidantes sob influência de marés (Schneider, 1974).

Gama Jr. (1979), sugeriu um modelo de sedimentação no qual a Formação Corumbataí constituiria uma planície de maré, relacionada a um sistema deltáico.

Souza (1985) reconhece a presença de um mar epicontinental que teria penetrado a Bacia do Paraná no Permiano Superior, de SW para NE, recobrando extensas áreas do estado de São Paulo. Neste ambiente teria se desenvolvido depósitos de alto-mar (*offshore*), de zona de transição entre alto-mar e face de praia (*shore face*) e de planície de maré (*tidal flat*).

Os depósitos de alto-mar seriam formados por siltitos argilosos e folhelhos sílticos cinzas, maciços, por vezes intercalados por delgadas lentes de arenito maciço e

laminado. Os depósitos da zona de transição seriam definidos pela presença de arenitos maciços a laminados, localmente com laminações cruzadas, bioturbações, pelotas de argila e estrutura manticular; arenitos e siltitos ou argilitos interlaminados, por vezes muito bioturbados e arenitos e siltitos ou argilitos interlaminados, com acamamento ondulado, lenticular e *flaser*, diques clásticos e siltitos ou siltitos arenosos maciços e laminados.

Finalmente, os depósitos de planície de maré, divididos em inframaré, intermaré e supramaré, seriam formados respectivamente, por calcários oolíticos com estratificação cruzada, arenitos maciços e laminados, com laminação cruzada e marcas de onda assimétricas locais contendo ainda sedimentos interlaminados com acamamento lenticular e *flaser* e por arenitos e siltitos ou argilitos interlaminados com gretas de contração e calcários micríticos.

Os depósitos de alto-mar estariam distribuídos caracteristicamente na porção sul do Estado. Os depósitos da zona de transição ocorreriam com maior freqüência nas regiões de Piracicaba-Chaqueada e Charqueada-Rio Claro, enquanto os depósitos de planície de maré estariam bem representados nas regiões sudoeste e centro-sul do Estado.

Com referência à Formação Corumbataí, a sedimentação teria se iniciado em águas relativamente profundas (depósitos de alto-mar) e se desenvolvido preferencialmente na zona de transição entre alto-mar e a face de praia, em condições mais oxidantes que as da Formação Estrada Nova. Contudo, a regressão do mar epicontinental seria pontuada por flutuações mais freqüentes do nível do mar, resultando em ciclos transgressivos-regressivos mais curtos, ocasionando recorrência dos depósitos de alto-mar, da zona de transição e de planície de maré em toda a seqüência, embora, de maneira geral, o paleoambiente permanecesse primordialmente subaquoso.

Toledo et al. (1997), com base em estruturas sedimentares (gretas de contração e estratificação cruzada do tipo *hummocky*), sugerem um ambiente deposicional marinho plataformal para os sedimentos da Formação Corumbataí.

Recentemente, Masson et al. (2000), em estudo de caracterização geológica e tecnológica em três jazimentos de argila da Formação Corumbataí, descrevem uma porção inferior formada predominantemente por sedimentos pelíticos que grada em direção ao topo para leitos pelíticos com delgadas intercalações argilosas e arenosas, culminando na porção superior com um significativo aumento da fração arenosa. Segundo os autores, a seção representaria a passagem gradual de ambiente de plataforma marinha rasa dominada por ondas e processos de decantação, para um ambiente mais proximal, sujeito a eventos de tempestade, próximos da linha de costa.

A Formação Corumbataí é relativamente rica em fósseis. Ocorrem pelecípodes, ostracódios, conchostráceos, peixes e restos vegetais, incluindo fragmentos de troncos de *Cordaitales* de tamanho considerado (IPT, 1981).

Toledo (2001), descreve, principalmente na parte superior, vários níveis de *bonebeds* que, segundo o autor, teriam se formado por eventos de tempestades. Escamas e dentes isolados também seriam comuns e abundantes em certos intervalos da unidade.

Rohn (1994), referindo-se a assembléias de bivalves no Grupo Passa Dois, destaca diversas ocorrências de uma coquina com *Pinzonella neotropica* na Formação Corumbataí, sugerindo uma possível fase transgressiva nesta porção da Bacia do Paraná.

Os estudos acerca da idade da Formação Corumbataí ainda são controvertidos. Dados palinológicos sugerem data-la do Kazaniano (Daemon & Quadros, 1970). Valencio (1972) in Rohn (1994), com base em dados paleomagnéticos, posiciona a unidade no limite permo-triássico. Ragonha (1984), através do estudo de elasmobrânquios, considera a formação como de idade triássica.

Por outro lado, a identificação de tetrápodes e répteis no membro superior (Morro Pelado) da Formação Rio do Rasto seria mais uma confirmação de que a deposição do Grupo Passa Dois encerrou-se ainda no Paleozóico (IPT, 1981).

Rohn (1988), com base em dados paleobotânicos e informações a respeito da cronoestratigrafia da parte ocidental do continente Gondwana, sugere para as formações Serra Alta e Teresina, cronocorrelatas da Formação Corumbataí, idades neo-ufimiana a eokazariana e neokazariana, respectivamente.

2.2.2. A Formação Serra Geral

As eruptivas da Serra Geral (White, 1908) compreendem um conjunto de derrames de basaltos toleíticos intercalados em arenitos eólicos da Formação Botucatu. Marques & Ernesto (2004) denominam os basaltos Serra Geral de Província Magmática do Paraná (PMP) e dividem-na em dois grandes conjuntos: um formado pelo magmatismo extrusivo e outro pelo magmatismo intrusivo.

O magmatismo extrusivo cobre cerca de 75% da bacia e ocorre como uma sucessão de derrames com espessura média de 650 metros, com derrames individuais da ordem de 10 a 80 metros. Assenta-se sobre arenitos eólicos da Formação Botucatu sendo essencialmente sub-horizontais, com inclinações médias de 5° em direção ao centro da bacia.

Tratam-se de basaltos toleíticos e andesi-basaltos toleíticos com dois piroxênios (augita e pigeonita), constituindo cerca de 90% do volume total do material extrusivo. Subordimadamente ocorrem andesitos toleíticos e rochas ácidas formadas por riódacitos e riólitos.

Mineralogicamente as rochas são formadas por fenocristais ou microfenocristais de augita, plagioclásio, pigeonita alguma titanomagnetita e raramente olivina, em matriz formada pelos mesmos minerais. As rochas intermediárias contém fenocristais e/ou microfenocristais de augita, plagioclásio, pigeonita e titanomagnetita em matriz constituída por plagioclásio, augita, pigeonita, titanomagnetita, ilmenita e quartzo.

Piccirillo et al. (1988) propõe uma compartimentação litogeoquímica da Província Magmática do Paraná de acordo com a distribuição e natureza dos diferentes tipos de rocha vulcânica: na subprovíncia sul as vulcânicas são formadas por basaltos com baixo teor de titânio (< 2% em peso) e pela existência de derrames ácidos do tipo Palmas (riódacitos e riólitos) na parte superior da seqüência; na subprovíncia

norte predomina toleítos com alto teor de titânio (> 2% em peso) algumas vezes sobrepostos por derrames de riodacitos porfiríticos (tipo Chapecó) em direção sudeste; na porção central as suítes vulcânicas são similares aquelas da porção norte e sul e podem incluir derrames do tipo Palmas e do tipo Chapecó.

O magmatismo intrusivo é encontrado em toda a Província Magmática do Paraná na forma de soleiras e diques. As intrusões na forma de diques estão concentradas nos enxames de Ponta Grossa, Serra do Mar e Florianópolis. As soleiras de diabásio, de maior interesse neste estudo, estão intrometidas em unidades paleozóicas, como as formações Irati e Itararé. Zalán et al. (1986) in Marques & Ernesto (2004) mostraram que a maioria das intrusões ocorreu a profundidades de 1.700 a 1.900 metros.

Dados de Bellieni et al. (1984) em uma ampla área da bacia indicam que estas rochas são formadas por toleítos de composição semelhante aos basaltos Serra Geral. Os *sills* da subprovíncia sul apresentam baixos conteúdos de titânio, enquanto os da subprovíncia norte apresentam concentrações de titânio relativamente elevadas.

Estudos geocronológicos têm indicado idades sempre mais recentes dos derrames em direção ao topo da sequência. Assim é que dados Ar/Ar de Turner et al. (1994), em diferentes níveis estratigráficos dentro do pacote de lavas variam de $137,8 \pm 0,7$ Ma para níveis da base do derrame até $126,8 \pm 2,0$ Ma em amostra de superfície, sugerindo que o evento Serra Geral teria se posicionado entre 137 e 127 Ma.

A fase magmática principal iniciou-se na parte sul da província, em torno de 133 Ma, migrando para a região norte, onde as datações apontam para 132 Ma (Renne et al. 1992; 1996a; Renne et al. 1997; Ernesto et al. 1999; Mincato, et al. 2003 in Marques & Ernesto, 2004).

Geoquimicamente, as rochas da Formação Serra Geral apresentam assinaturas distintas em relação ao conteúdo de TiO_2 e de elementos-traço (Bellieni et al. 1984; Peate, 1989, in Marques & Ernesto, 2004). Em relação ao TiO_2 verificou-se que as rochas da porção norte da bacia são mais enriquecidas que as da porção sul o que foi atribuído a uma composição diferenciada da fonte primária do magma, ou seja, o

manto, sob esta área, não seria homogêneo em termos composicionais quando analisado regionalmente (Mantovani et al. 1985).

3. DIAGÊNESE E ALTERAÇÃO HIDROTERMAL

O termo diagênese se refere ao conjunto de transformações químicas e físicas que um depósito sedimentar está sujeito após sua deposição, tendo em vista a adaptação e o equilíbrio em relação a estas novas condições (Giannini, 2000). O termo foi utilizado pela primeira vez por Von Gümbel (1868) e aceito somente mais tarde através do trabalho de Walther (1894) que definiu diagênese como o conjunto de todos os processos responsáveis pela litificação do sedimento.

Vários critérios tem sido utilizados para a descrição dos diversos estágios da evolução diagenética. Fairbridge (1967), usa os termos **sindiagênese**, **anadiagênese** e **epidiagênese**. A **sindiagênese** é marcada pela interação dos sedimentos com abundante água intersticial trapeada nos poros. A oxidação de matéria orgânica pela ação de microorganismos autótrofos fotossintetizantes nos horizontes superiores resulta no aumento brusco da p_{CO_2} e na queda do pH que, passaria de 8 na superfície para 7 ou 6,5. Abaixo deste horizonte oxidante, bactérias redutoras de sulfato tornam-se dominantes fazendo com que o pH aumente regularmente para valores acima de 9 e o Eh varie de -0,4 a -0,6. Nestas condições, calcita precipita-se livremente e a pirita torna-se uma fase estável. A fase seguinte, **anadiagênese**, caracteriza-se pela compactação e maturação dos sedimentos durante a qual os constituintes terrígenos juntamente com os complexos iônicos são litificados. Característica desta fase é a lenta compactação e concomitante expulsão da água dos poros, embora parte desta água se torne permanentemente retida no sedimento devido aos efeitos da cimentação e impermeabilização. A **epidiagênese** constitui a fase final da evolução diagenética onde os movimentos eustáticos expõem os sedimentos às condições superficiais e ao controle subaéreo. A invasão de água de subsuperfície saturada em oxigênio e CO_2 inicia um novo ciclo geoquímico onde a oxidação torna-se um processo comum e o pH tende a diminuir.

Leeder (1982) divide a diagênese de sedimentos argilosos oceânicos em seis zonas assim discriminadas (Tabela 3.1):

Tabela 3.1: Zonas diagenéticas em sedimentos marinhos argilosos. $\Delta T^{\circ}\text{C}$ corresponde ao aumento de temperatura com a profundidade abaixo da interface sedimento/água considerando um gradiente geotérmico de $27,5^{\circ}\text{C Km}^{-1}$ (Cf. Leeder, 1982).

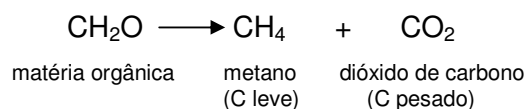
Profundidade (Km)	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	Porosidade (%)	Zonas diagenéticas (minerais formados)
0,0005			1 oxidação
			redução de sulfatos
			2 pirita, calcita, dolomita enriquecimento em ^{12}C caolinita? fostatos?
0,001	0,2	80	3 fermentação carbonatos ricos em ferro dolomita, ankerita, siderita enriquecimento em ^{13}C
1,00	28	31	4 descarboxilação siderita
2,50	69	21	5 formação de hidrocarbonetos esmectita / illita
7,00	192	9	6 metamorfismo 200 $^{\circ}\text{C}$ – clorita 300 $^{\circ}\text{C}$ – mica, feldspato epidoto?

Zona 1: zona onde a água dos poros é mantida oxigenada pela difusão de oxigênio dissolvido da lâmina d'água sobrejacente. Uma feição marcante é a oxidação de matéria orgânica pela atividade de microorganismos produzindo CO_2 isotopicamente leve. Pode ocorrer ainda equilíbrio dos argilominerais recém depositados com a água do mar de modo que illita degradada incorpora em sua estrutura íons K^+ dissolvidos, restaurando assim a composição estequiométrica;

Zona 2: zona marcada pela redução bacteriana de anions sulfato presentes na água dos poros produzindo bicarbonatos isotopicamente leves e H_2S . A liberação de H_2S juntamente com outros produtos da atividade bacteriana (CO_2 , NH_3 , PO_4) é

quimicamente reativa produzindo sulfetos metálicos (pirita), precipitação de carbonatos, além de alterações no pH e produção de gás metano;

Zona 3: nesta zona ocorre a expulsão da maior parte da água dos poros correspondendo a um aumento de densidade de 1.320 para 1.960 kg/m³ e uma redução da porosidade de 70 a 80% para cerca de 10 a 20%. A exaustão do sulfato favorece reações de fermentação da matéria orgânica através da reação:



A fermentação é caracterizada por forte fracionamento do carbono produzindo metano isotopicamente muito leve (<-75‰ PDB) e CO₂ na faixa de +15‰ PDB;

Zona 4: predominam nesta zona processos inorgânicos de decomposição da matéria orgânica remanescente, dando origem novamente a CO₂ isotopicamente leve. A reação característica é:



Zona 5: esta zona estende-se de 2,5 km a 5 km de profundidade correspondendo a uma variação de temperatura de 70 a 190° C. Nela tem início as principais alterações mineralógicas dos argilominerais e a geração de hidrocarbonetos. Estas mudanças incluem conversão de estratificados esmectita/illita (>80% de esmectita) para estratificados illita/esmectita e finalmente illita tendo como subprodutos H₂O, SiO₂, Mg²⁺ e Fe²⁺. Estes componentes são carregados para as zonas superiores por compactação ou podem ser transferidos para intercalações arenosas ou carbonáticas como potencial fonte de cimento.

Zona 6: zona representada pelas reações que caracterizam o início do metamorfismo como a recristalização de illita para sericita e de caolinita para dickita ou nacrita ou mesmo a combinação de Fe²⁺ e Mg²⁺ para formar clorita acima de 200° C.

Com base na natureza da fase aquosa que preenche os poros do sedimento, o autor reconhece quatro amplos domínios diagenéticos:

(i) domínio meteórico vadoso com poros em contato com gases atmosféricos e parcialmente preenchidos por água com Eh positivo;

(ii) domínio meteórico freático com poros permanentemente preenchidos por água com Eh negativo. Neste domínio as condições de temperatura e pressão não diferem muito das de superfície e a água dos poros se movimenta em resposta a gradientes de potencial, estabelecendo um ciclo que envolve, precipitação, infiltração, fluxo subterrâneo, escoamento superficial e evaporação;

(iii) domínio marinho, onde os poros são completamente preenchidos por água de origem oceânica à exceção de uma estreita faixa intermaré onde ocorre mistura com o domínio meteórico. Na zona superior deste domínio, em contato com a água do mar, o Eh é positivo enquanto que na água dos poros propriamente dita é normalmente negativo. De maneira geral, o quimismo é fortemente controlado por reações de oxidação e redução de origem bacteriana;

(iv) domínio de soterramento onde água dos poros apresenta composição substancialmente diferente dos domínios anteriores uma vez que a compactação mecânica age no sentido da expulsão e filtragem da água fóssil original resultando num fluido de composição diferenciada. Estes fluidos não tomam parte no ciclo meteórico e estão sujeitos a temperaturas e pressões que excedem substancialmente as condições de superfície. À medida que o soterramento avança para maiores profundidades a ação destes fluidos aquecidos concorre para a recristalização dos minerais sedimentares, de forma que os processos metamórficos substituem os processos diagenéticos.

A circulação de fluidos quentes e a formação de novas fases minerais é também uma característica importante dos processos hidrotermais. Entretanto, diagênese e alteração hidrotermal são processos que, dentre outros fatores, se diferenciam com respeito á origem do fluido circulante.

Utada (1980) define alteração hidrotermal como o tipo de alteração em que um fluido com temperatura maior que a esperada pelo gradiente geotérmico regional, interage localmente com a rocha hospedeira provocando alteração de suas fases minerais. De acordo com esta definição, a água armazenada nos poros da rocha por longos períodos e aquecida *in situ* em função da profundidade de soterramento não é considerada solução hidrotermal. Segundo o autor, a alteração provocada por um fluido desta natureza, em equilíbrio com a fase sólida envolvente, seria caracterizado como alteração diagenética ou metamorfismo. Entretanto, caso ocorra perturbação do sistema por atividade tectônica e escape de fluido através de descontinuidades (falhas ou fraturas) em direção à superfície o processo passa a se caracterizar como alteração hidrotermal uma vez que a temperatura do sistema fluido é discordante do gradiente geotérmico regional.

Sistemas hidrotermais ocorrem em uma variedade de situações geológicas e tipos de rocha. A presença de uma fonte de calor funciona como um motor térmico que impulsiona fluidos de origens diferentes (meteóricos, conatos metamórficos, magmáticos) e estabelece um sistema de fluxo através de descontinuidades ou zonas de maior permeabilidade. Interações químicas com a rocha encaixante ao longo destas descontinuidades produzem minerais secundários entre os quais os filossilicatos são a espécie predominante (Velde, 1995).

A distribuição do sistema de descontinuidades e dos padrões de porosidade são fatores que influenciam a distribuição e morfologia das zonas de alteração hidrotermal, uma vez que as variáveis físicas que controlam a circulação do fluido no sistema são aquelas características da estrutura da rocha (Inoue & Kitagawa, 1994).

Segundo Utada (1980) e Izawa (1986) as zonas de alteração hidrotermal podem ser classificadas morfologicamente em dois tipos principais: um sistema dominado pela rocha e estabelecido por condução térmica a partir de uma fonte de calor e um sistema dominado pelo fluido e controlado por fraturas. No primeiro, a fonte de calor pode ser um corpo intrusivo. As zonas de alteração são penetrativas e formam halos concêntricos de distribuição regional. Um exemplo conhecido é o estilo de alteração do tipo cobre nos pórfiros com as clássicas zonas propilítica, argílica, fílica e potássica.

O segundo estilo, de maior interesse para este estudo, se desenvolve a partir de fraturas que se estendem em profundidade (Fig. 3.1). As zonas de alteração formam halos que se distribuem simetricamente do centro da fratura rumo à periferia seguindo o gradiente de temperatura ou o potencial químico do fluido em contato com a rocha, de modo a se estabelecer o equilíbrio químico. O tamanho de cada zona é função da razão fluido/rocha (W/R), da taxa de fluxo e da reatividade da rocha, que por sua vez é condicionada pela composição mineral, cristalinidade ou porosidade/permeabilidade.

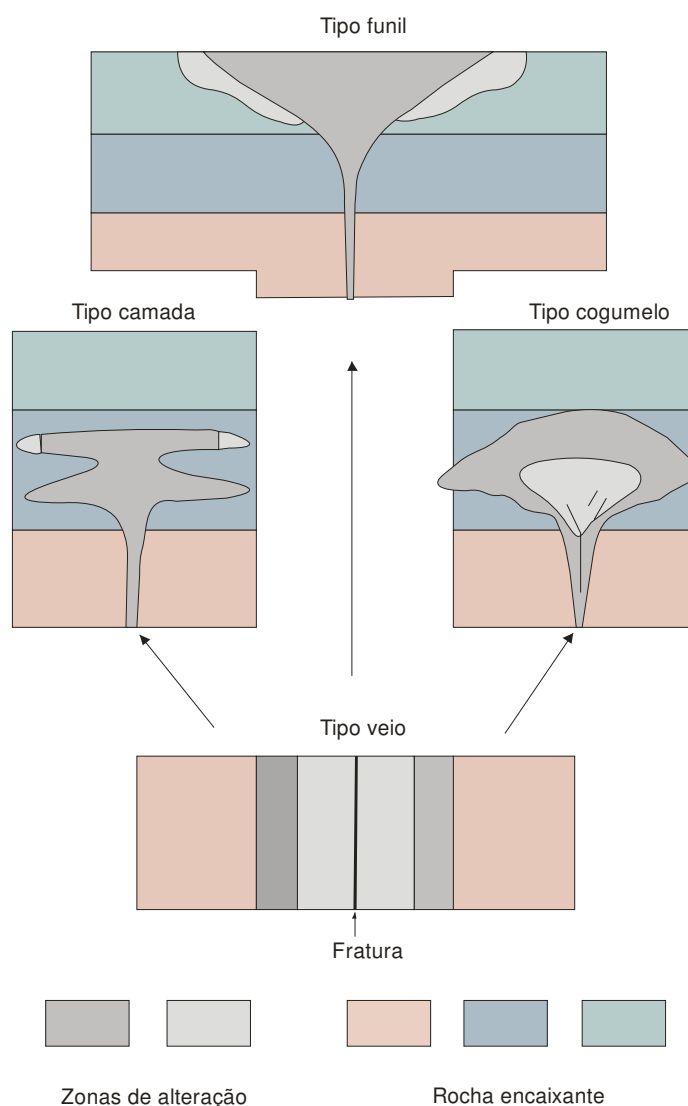


Figura 3.1: Morfologia de zonas de alteração hidrotermal controladas por sistemas de fraturas (Mod. Velde, 1995).

Neste estilo, caso o fluido ascendente encontre uma barreira, como uma rocha impermeável, por exemplo, o movimento nesta direção é inibido em detrimento de um fluxo lateral podendo resultar na formação de uma estrutura do tipo “cogumelo” ou prosseguir reagindo com a encaixante formando uma estrutura em “camadas”.

3.1. O Papel da Geoquímica Isotópica

A geoquímica dos isótopos estáveis tem sido um instrumento muito útil no estudo de inúmeros processos que atuaram durante os fenômenos geológicos. Esta técnica está fundamentada na variação da composição isotópica de elementos químicos leves com propriedades específicas como: diferença expressiva de massa atômica entre os isótopos, ocorrência em mais de um estado de oxidação (C, N e S), formam ligações químicas com alto caráter covalente além de uma grande variedade de compostos e são constituintes importantes das rochas e dos fluidos naturais. Os elementos mais comumente estudados são H, Li, B, C, N, O, Si, S e Cl.

Dentre as aplicações dos isótopos estáveis nos processos geológicos cabe mencionar os estudos sobre intemperismo e alteração em baixas temperaturas, hidrogeologia, processos diagenéticos, origem e evolução dos fluidos crustais e geotermometria. No caso dos processos diagenéticos e hidrotermais, a geoquímica isotópica tem se utilizado principalmente da sistemática dos isótopos de oxigênio, hidrogênio, carbono e enxofre (Taylor, 1974, Taylor, 1979, Faure, 1986, Ohmoto, 1986).

A utilização da geoquímica isotópica no estudo dos fluidos crustais tem sido aplicada com sucesso em vários ambientes (Faure, 1986; Ohmoto, 1996; Taylor 1986). Em particular, os isótopos de carbono e enxofre são importantes na avaliação dos parâmetros químicos e físicos das soluções hidrotermais e no estudo de proveniência dos solutos (Ohmoto, 1972; Ohmoto e Rye, 1979; Ohmoto, 1986). Já os isótopos de hidrogênio e oxigênio fornecem informações valiosas sobre os aspectos hidrológicos tais como o envolvimento de águas meteóricas, metamórficas, magmáticas e hidrotermais, além de processos de mistura e imiscibilidade de fluidos (Taylor, 1974; Ohmoto, 1986; Longstaffe, 1987).

A avaliação da composição isotópica de fases minerais diagenéticas formadas em equilíbrio com a água dos poros, em condições de elevada razão fluido/rocha e desde que não afetados significativamente por processos geológicos subseqüentes é de fundamental importância no entendimento e na caracterização dos reservatórios envolvidos nos processos diagenéticos (Longstaffe, 1983; O'Neil, 1987).

Água do mar, água meteórica e água dos poros possuem valores característicos de $\delta^{18}\text{O}$ e δD que, por sua vez, podem ser modificados pela interação fluido/rocha ou pela mistura de fluidos. Daí a importância da avaliação das assinaturas isotópicas das paragêneses minerais. A Figura 3.2 ilustra a composição isotópica de C, O e H de importantes reservatórios terrestres.

Dentre estes reservatórios, os de origem meteórica, magmática e hidrotermal, além da água do mar, são de particular interesse neste estudo e serão brevemente revistos com base em Sheppard (1986).

É considerada água meteórica, independente da idade, toda água envolvida na circulação atmosférica, incluindo chuva, neve, gelo, rios e lagos. De maneira geral, seu comportamento isotópico pode ser descrito de acordo com a seguinte relação, primeiramente estabelecida por Craig (1961b):

$$\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 \text{ (por mil)}$$

Esta regularidade se deve ao ciclo de evaporação e condensação a que é submetido a água meteórica. Assim, em condições de equilíbrio, tanto $\delta^{18}\text{O}$ como δD são normalmente enriquecidos na fase condensada a partir de uma fase de vapor. Por outro lado, a água evaporada dos oceanos se torna progressivamente empobrecida em $\delta^{18}\text{O}$ e δD a medida que é reciclada na atmosfera, mantendo os valores de oxigênio e hidrogênio mais ou menos constantes.

Segundo Longstaffe (1987), os valores isotópicos da água meteórica variam num intervalo amplo, embora sistemático com $\delta^{18}\text{O}$ entre -50 a 0‰ e δD entre -400 a 0‰ (Longstaffe, 1987) (Figura 3.3).

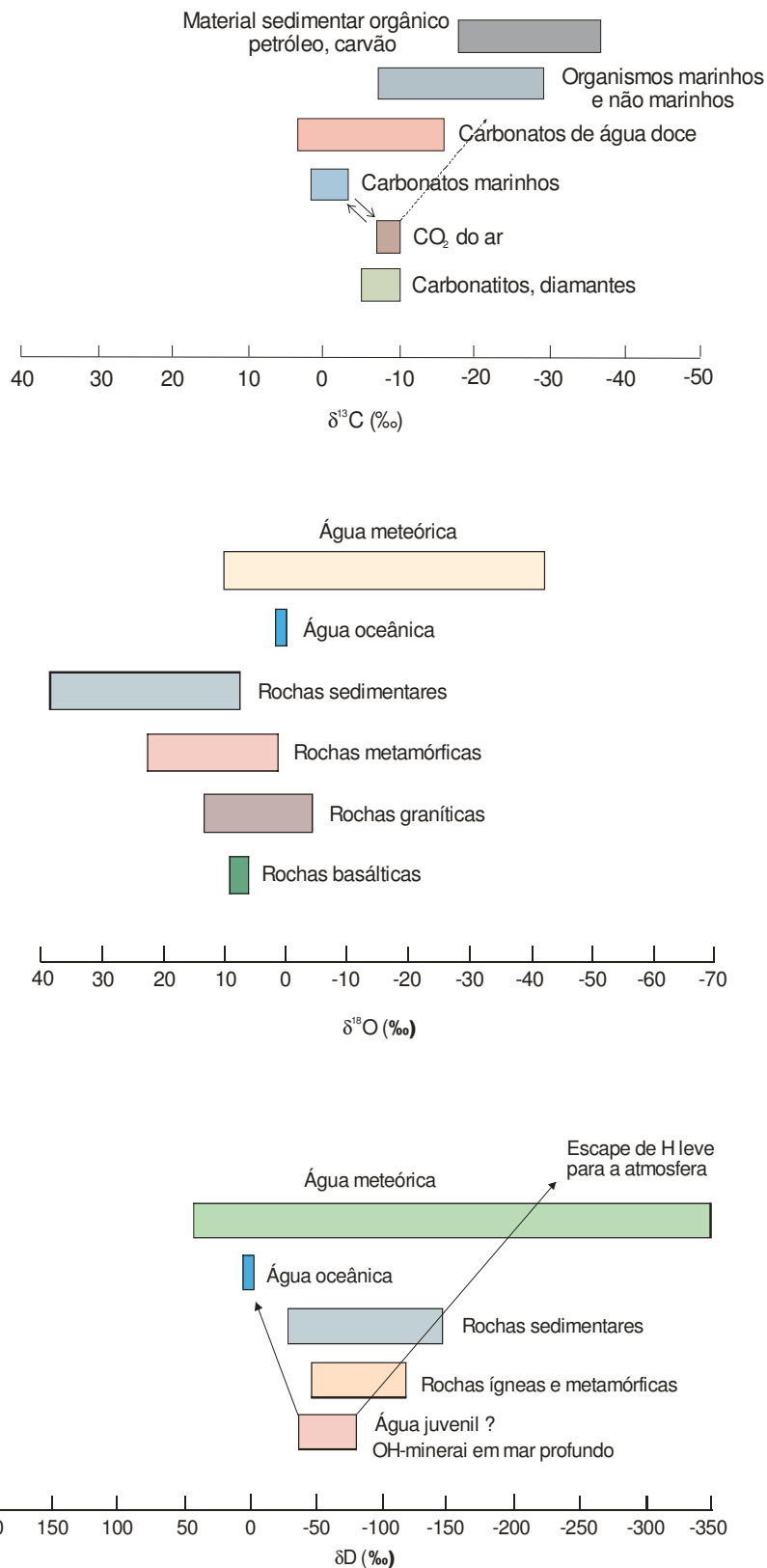


Figura 3.2: Composição isotópica de importantes reservatórios terrestres (Mod. Hoefs, 1997).

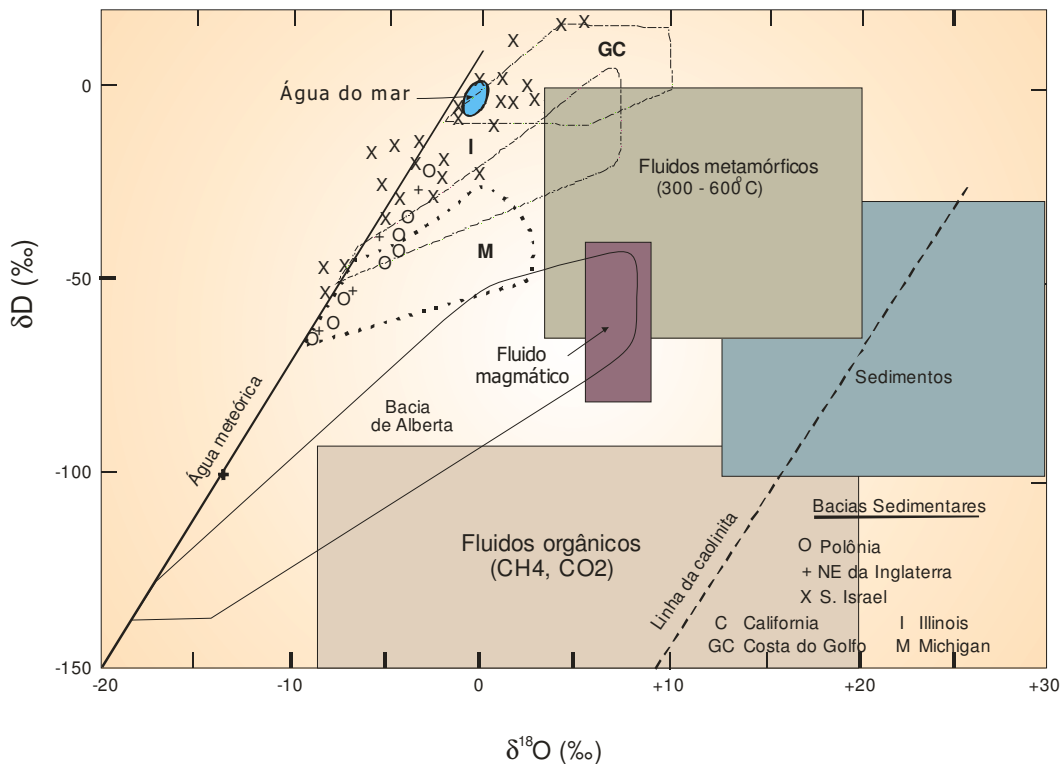


Figura 3.3: Composição isotópica e campos da água meteórica, água oceânica, água formacional, água magmática, água metamórfica, rochas sedimentares comuns e de importantes bacias sedimentares. À direita, a linha da caolinita é indicada como referência (Mod. Sheppard, 1986).

Água magmática é definida como toda fase aquosa fisicamente dissolvida no magma e em equilíbrio com este, independente de sua origem. O $\delta^{18}\text{O}$ e o δD é calculado através do fator de fracionamento isotópico mineral- H_2O em rochas (ou minerais) ígneas a temperaturas de 700°C a 1200°C e varia de $+5,5$ a $+9,5\text{‰}$ e de -40 a -80‰ , respectivamente.

A composição isotópica das águas hidrotermais é controlada pela composição isotópica dos reservatórios dos quais evoluíram e, portanto podem variar num amplo intervalo. Sheppard (1986) menciona uma variedade de sistemas hidrotermais em que o δD é essencialmente idêntico ao da água meteórica e Craig,(1963) *in* Sheppard (1986) refere a sistemas hidrotermais ácidos também com características dominantes de água meteórica. Charef & Sheppard (1986b) com base em valores muito negativos de δD interpretaram mineralizações hidrotermais de chumbo na Tunísia como originado a partir de fluidos orgânicos.

A composição isotópica de oxigênio e hidrogênio dos oceanos modernos é relativamente uniforme com $\delta^{18}\text{O} = +0,5$ a $-1,0\text{‰}$ e $\delta\text{D} = +5$ a -7‰ . O valor médio é próximo do valor definido para o padrão SMOW, ou seja, $\delta^{18}\text{O} = 0$ e $\delta\text{D} = 0$. Em regiões de alta latitude, a água originada pela fusão do gelo diminui o $\delta^{18}\text{O}$ e o δD das águas litorâneas. Regiões áridas com acesso restrito ao oceano aberto como o Mar Mediterrâneo ou o Mar Vermelho são enriquecidas em ^{18}O e D devido aos processos de evaporação.

A composição isotópica de oxigênio e hidrogênio dos oceanos antigos e sua variação ao longo do tempo geológico ainda é motivo de alguma controvérsia. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD tem sido obtidos através de métodos indiretos como o cálculo do efeito da fusão de mantos de gelo ou a análise de minerais formados em equilíbrio com a água do mar a uma temperatura conhecida. Um aspecto importante a se considerar é que, devido ao imenso volume dos oceanos, qualquer processo que tenha modificado sua composição isotópica deveria ocorrer em escala global.

De maneira geral, após a aplicação de vários métodos, tem sido proposto tentativamente que a composição isotópica dos oceanos antigos, pelo menos desde cerca de 2.500 Ma, tem variado de 0 a -3‰ para $\delta^{18}\text{O}$ e de 0 a -25‰ para δD (Sheppard, 1986).

3.1.1. Variações do $\delta^{18}\text{O}$ nas rochas sedimentares

A aplicação dos isótopos estáveis nas rochas sedimentares, principalmente nas rochas detríticas, tem sido feito com certa cautela tendo em vista o caráter não homogêneo de seus componentes. A obtenção de dados a partir da análise de rocha total, por exemplo, pode ser discutível, pois as frações detrítica e diagenética normalmente apresentam origem muito distinta. Por outro lado, a separação de fases puras, como a obtenção de argilominerais em rochas pelíticas, além de muito trabalhosa, pode não produzir amostras representativas da fase mineral estudada. Além destes problemas somam-se outros como o alto custo das análises, o tempo maior para a obtenção dos resultados e o conhecimento ainda não definitivo das curvas de fracionamento isotópico entre fases minerais silicatadas (Longstaffe, 1987).

Apesar destas restrições, uma quantidade significativa de dados úteis tem se acumulado nas últimas décadas principalmente sobre a história de soterramento de bacias sedimentares, a evolução dos processos diagenéticos e a caracterização de reservatórios.

As rochas sedimentares clásticas normalmente apresentam valores elevados de oxigênio. Os sedimentos clásticos possuem $\delta^{18}\text{O}$ variando de -8 a $+25\%$ enquanto que os sedimentos químicos e as demais rochas sedimentares podem apresentar valores ainda mais elevados ($> +40\%$) (Sheppard, 1986).

Estas rochas contêm material detrítico que retêm a composição isotópica característica da rocha fonte das quais se formaram. Argilominerais provenientes do intemperismo também estão presentes e apresentam $\delta^{18}\text{O}$ muito elevados. Em conseqüência, o $\delta^{18}\text{O}$ de grande parte das rochas sedimentares varia entre o das rochas ígneas ($+5$ a $+10\%$) (Taylor, 1986) e o dos argilominerais ($+10$ a $+30\%$) (Savin & Epstein, 1970a). As rochas de granulação muito fina como siltitos e folhelhos também são mais enriquecidas em $\delta^{18}\text{O}$ em relação aos arenitos e conglomerados formados por grãos mais grossos (Longstaffe, 1987).

Além dos minerais detríticos, as rochas sedimentares apresentam minerais formados durante a diagênese, que incluem os minerais do cimento como carbonatos, sílica e argilominerais. Estas fases minerais são muito importantes, pois nos permitem reconstruir a evolução dos fluidos intersticiais das bacias sedimentares através do tempo geológico.

Em muitas situações, a água intersticial responsável pela formação dos minerais diagenéticos já foi retirada do sistema pela ação da compactação mecânica e do soterramento. Entretanto, como já mencionado, em condições de equilíbrio e em elevadas razões fluido/rocha, a água intersticial compartilha sua assinatura isotópica com as fases minerais em formação.

Rochas sedimentares também são constituídas por minerais precipitados quimicamente como calcários e *cherts*. Estes minerais são enriquecidos em $\delta^{18}\text{O}$, pois se precipitaram em equilíbrio com a água intersticial em baixas temperaturas (Fridman

& O'Neil, 1977). Segundo os autores, o fracionamento isotópico do oxigênio nos sistemas carbonato-água, sílica-água e argilominerais-água é elevado em baixas temperaturas. Minerais formados diageneticamente em rochas clásticas também são afetados da mesma maneira. Assim, caulinita formada a 25° C de uma solução a 0‰ possui $\delta^{18}\text{O}$ de cerca de 25‰.

Carbonatos como calcita e dolomita, mais susceptíveis à recristalização, podem ser mais afetados por trocas isotópicas pós-deposicionais em baixas temperaturas do que os silicatos (Clayton, 1959). Entretanto, na maioria dos depósitos sedimentares, os carbonatos diagenéticos ainda retêm um valioso registro isotópico sobre a origem dos fluidos formacionais, a fonte de carbono e a temperatura da fase diagenética da qual se depositaram, todos estes dados sendo muito úteis na reconstituição da história geológica e hidrogeológica da bacia (Avner & Lonsgtaffe, 1995).

3.1.2. Notação e definições

As variações nas razões isotópicas ocorrem em partes por mil (‰) e são expressas pela letra grega (δ) a partir de um padrão conhecido através da seguinte relação:

$$\delta_{\text{amostra}} = 1000[(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1]$$

Onde:

δ_{amostra} = composição isotópica da amostra. Pode assumir valores positivos ou negativos, significando enriquecimento ou empobrecimento em relação ao padrão;

R = razão isotópica entre o isótopo pesado e o isótopo leve de um elemento qualquer que apresente diferentes isótopos, como : D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$;

R_{amostra} = razão isotópica da amostra analisada;

$R_{\text{padrão}}$ = razão isotópica do padrão.

Para o carbono ($\delta^{13}\text{C}$), as razões isotópicas são expressas em relação ao PDB (*Cretaceous Peedee Formation Belemite*). Para oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrogênio (δD) as razões são expressas em relação ao SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), embora, em alguns casos, o padrão PDB também seja usado para o oxigênio. A Tabela 3.2 apresenta os valores e os padrões rotineiramente utilizados nas análises isotópicas.

As variações nas razões isotópicas ocorrem em função do fracionamento isotópico que é o particionamento dos isótopos entre duas substâncias ou entre duas fases da mesma substância com razões isotópicas distintas (Hoefs, 1997).

Tabela 3.2: Lista dos valores e dos padrões rotineiramente usados nas análises isotópicas.

Elemento	Notação	Razão	Padrão	Razão absoluta
Hidrogênio	δD	D/H ($^2H/^1H$)	SMOW	$1,55 \times 10^{-4}$
Lítio	δ^6Li	$^6Li/^7Li$	NBS L-SVEC	0,08306
Boro	$\delta^{11}B$	$^{11}B/^{10}B$	NBS 951	4,044
Carbono	$\delta^{13}C$	$^{13}C/^{12}C$	PDB	$1,122 \times 10^{-2}$
Nitrogênio	$\delta^{15}N$	$^{15}N/^{14}N$	Atmosfera	$3,613 \times 10^{-3}$
Oxigênio	$\delta^{18}O$	$^{18}O/^{16}O$	SMOW, PDB	$2,0052 \times 10^{-3}$
	$\delta^{17}O$	$^{17}O/^{16}O$	SMOW	$3,76 \times 10^{-4}$
Cloro	$\delta^{37}Cl$	$^{37}Cl/^{35}Cl$	Água do mar	$\sim 0,31978$
Enxofre	$\delta^{34}S$	$^{34}S/^{32}S$	CDT	$4,43 \times 10^{-2}$

Um parâmetro importante da geoquímica dos isótopos estáveis é o Fator de Fracionamento Isotópico (α). Este parâmetro mede a magnitude do fracionamento e é definido como a razão entre o número de dois isótopos em um composto químico A dividida pela razão correspondente em outro composto químico B:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

onde R_A e R_B são as razões isotópicas das fases A e B. O fracionamento isotópico entre duas fases pode ser expresso também como $\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$. A relação entre Δ e α sendo:

$$\Delta \approx (\alpha - 1) 10^3 \quad \text{ou} \quad \Delta \approx 10^3 \ln \alpha$$

Portanto, para duas substâncias sujeitas a fracionamento isotópico, a composição isotópica (δ) e o fator de fracionamento (α) podem ser escritos como:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B}$$

4. GEOLOGIA DA MINA GRANUSSO

Este capítulo trata da descrição dos litotipos aflorantes na área da Mina Granusso. Os caracteres mineralógicos e petrográficos serão abordados com ênfase nos aspectos da estrutura, da textura e da relação entre os grãos minerais.

4.1. MINERALOGIA E PETROGRAFIA

A Mina Granusso constitui-se numa lavra a céu aberto, com talude verticalizado de 30 metros de altura e cava de aproximadamente 60.000 m². Está contida em rochas da Formação Corumbataí cuja sucessão petrográfica, observada na frente de lavra é formada por uma seqüência inferior de lamitos maciços e arroxeados que grada para ritmitos siltosos de cor marrom avermelhado, passando para um horizonte silto-arenoso de cor bege e culminando em uma seqüência de ritmitos silto-arenosos intemperizados de cor marrom amarelado (Figura 4.1). Veios quartzo-carbonáticos cortam a seqüência em várias direções, estando associados a fraturas e falhas de pequeno rejeito. Um extenso *sill* de diabásio ocorre adjacente à jazida e constitui uma feição importante da geologia local (Figura 4.2).

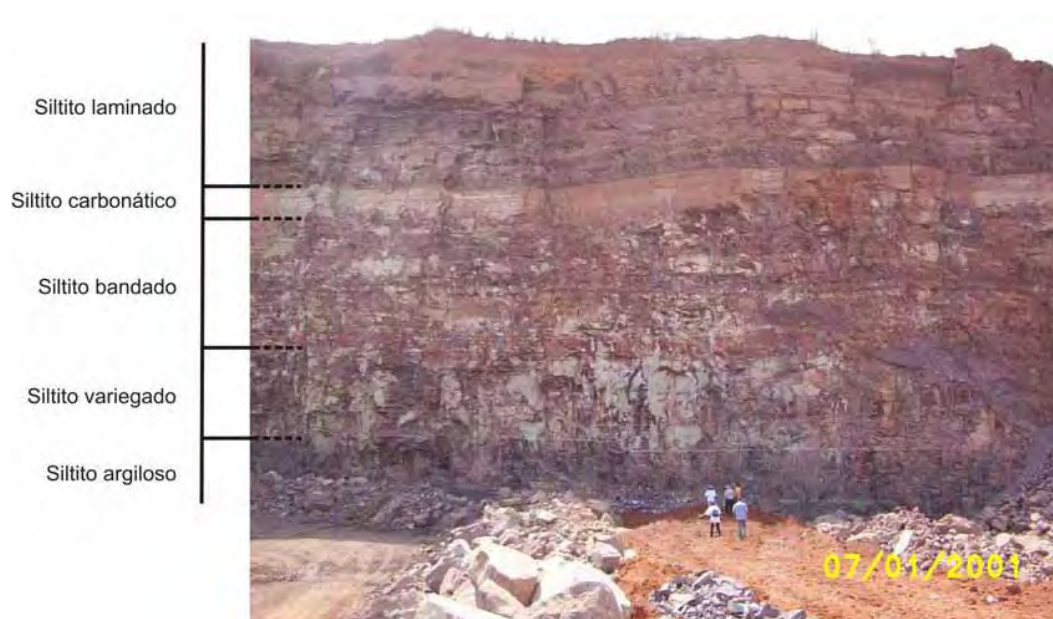


Figura 4.1: Vista parcial da Mina Granusso com destaque para a sucessão litológica.

258

7522



7506,9

226.4 LEGENDA - UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS

<p>CENOZOÍCO</p> <ul style="list-style-type: none"> Depósitos Aluvionares Formação Rio Claro Coberturas areno-argilosas indiferenciadas <p>MESOZOÍCO</p> <ul style="list-style-type: none"> Grupo São Bento Formação Serra Geral e intrusivas básicas associadas Formação Pirambóia 	<p>PALEOZOÍCO</p> <ul style="list-style-type: none"> Grupo Passa Dois Formação Conumbataí (Permiano) Formação Iralá (Permiano) Supergrupo Tubarão Formação Tatui (Permiano) Formação Itararé (Permo-Carbonífero) 	<p>CONVENÇÕES GEOLÓGICAS</p> <ul style="list-style-type: none"> CONTATO FALHA FALHA INFERIDA EXTRAÇÃO MINERAL Ar - areia, Br - brita Ag - argila Cc - calcário 	<p>CONVENÇÕES TOPOGRÁFICAS</p> <ul style="list-style-type: none"> DRENAGEM ESTRADAS ÁREA URBANA 	<p>Localização da área de estudo N</p> <p> Rio Claro</p> <p> Piracicaba</p> <p> Limeira</p>
--	---	---	---	---

ESCALA GRÁFICA
0 3 6 9 Km

Figura 4.2: Mapa geológico simplificado da região de Rio Claro com indicação da Mina Granusso (Mod. Massoni, 2001).

A caracterização petrográfica como instrumento de estudo das rochas sedimentares não visa apenas a descrição e identificação dos minerais individuais. A interpretação criteriosa dos aspectos texturais e das relações entre os grãos pode fornecer informações importantes sobre os processos envolvidos na formação destes depósitos.

Segundo Gianini (2000), um fator complicador na classificação das rochas sedimentares é a identificação da matriz uma vez que parte da massa fina pode ter se infiltrado das camadas subjacentes durante a diagênese, por exemplo. Ainda segundo o autor é possível que nem toda matriz continue fina após a deposição, isto porque os filossilicatos podem transformar-se em cristais maiores durante a diagênese (matriz transformada). Diante destas dificuldades o autor recomenda uma classificação não com base na presença ou ausência de matriz, mas na sua quantidade relativa. Dott (1964), utilizando-se deste critério divide as rochas sedimentares em arenitos (0 a 10% de matriz), *wakes* (10% a 70% de matriz) e lamitos (acima de 70% de matriz). Neste trabalho, os estudos de microscopia ótica e eletrônica não permitiram a determinação do caráter da fração fina e, portanto o termo adotado será “matriz”, independente da conotação genética, ou seja, se detrítica ou diagenética.

Através do levantamento de campo, foram definidos cinco tipos petrográficos assim descritos da base para o topo: siltito argiloso, siltito variegado, siltito bandado, siltito carbonático e siltito laminado. A Figura 4.3 representa uma seção colunar esquemática com indicação de amostras representativas de cada unidade e a Figura 4.4 o mapa litológico simplificado com as seções estudadas na caracterização cerâmica. A Tabela 4.1 expressa a composição mineralógica média estimada através da análise microscópica.

4.1.1. Siltito Argiloso

Compreende um pacote de 8 m de espessura formado por rocha de estrutura maciça, compacta, granulação muito fina e cor cinza-arroxeadada predominante (Prancha 3.1). O contato basal não é observado. O contato superior ocorre de forma gradacional através do surgimento de laminação incipiente e formação de minúsculos pontos, localmente lenticulares, de cor cinza-esverdeado.

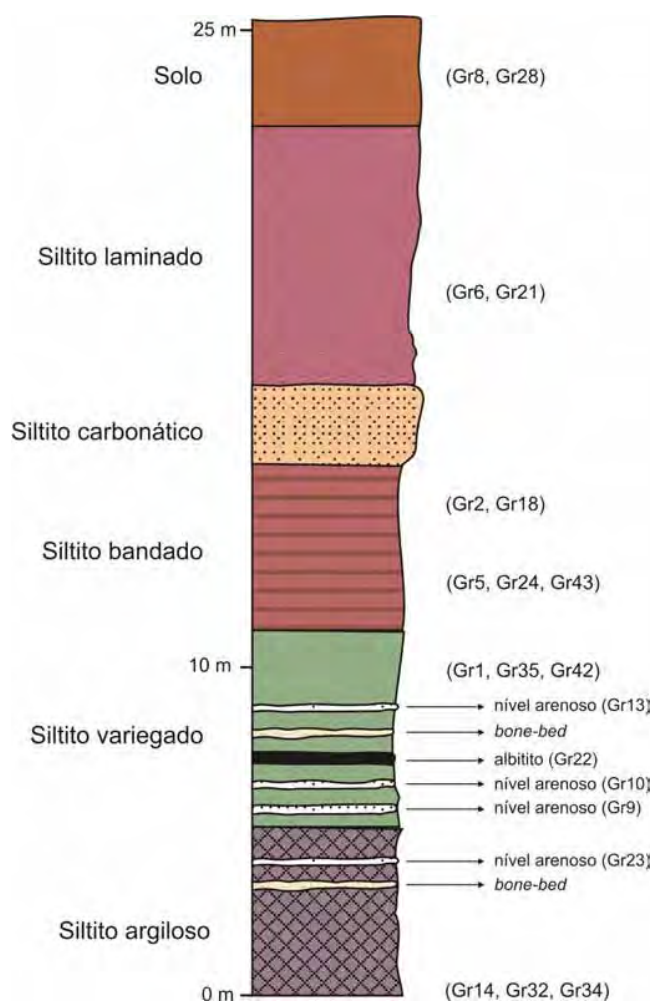


Figura 4.3: Seção colunar da Mina Granusso com indicação das amostras representativas de cada unidade.

Almeida *et al*, 2002 também descrevem rocha semelhante (Siltito roxo maciço) na porção basal da Mina Cruzeiro, localizada na periferia da cidade de Limeira e Bernardes (2005) menciona a presença de siltito roxo, maciço e compacto na porção média da Mina Partezani, nas proximidades do Distrito de Assistência.

Nas seções estudadas na Mina Granusso a textura é fina com boa orientação dos filossilicatos. A matriz é formada predominantemente por illita de boa cristalinidade, constituindo cerca de 60% em volume. Biotita e muscovita ocorrem abaixo de 4% em volume.

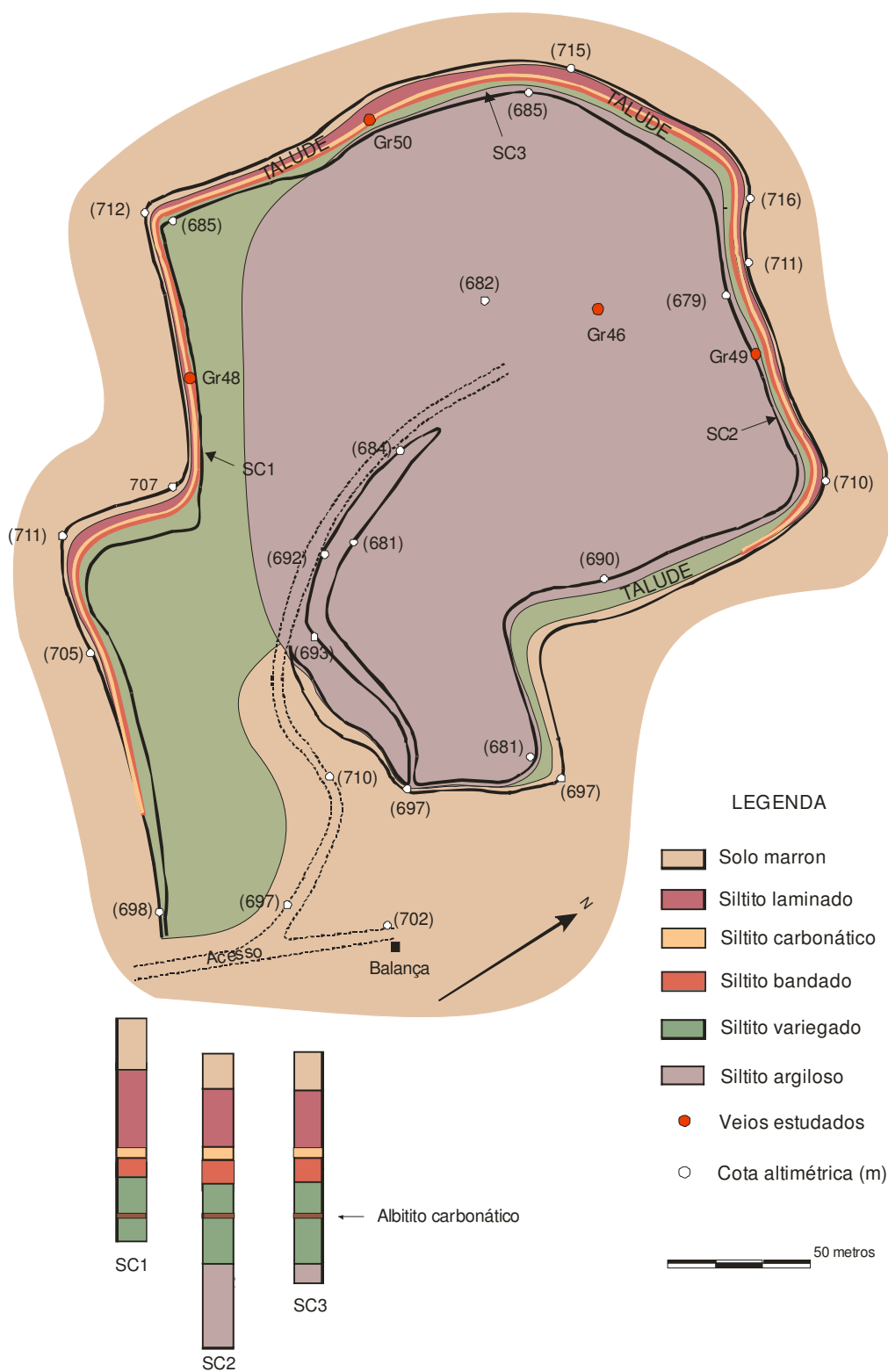
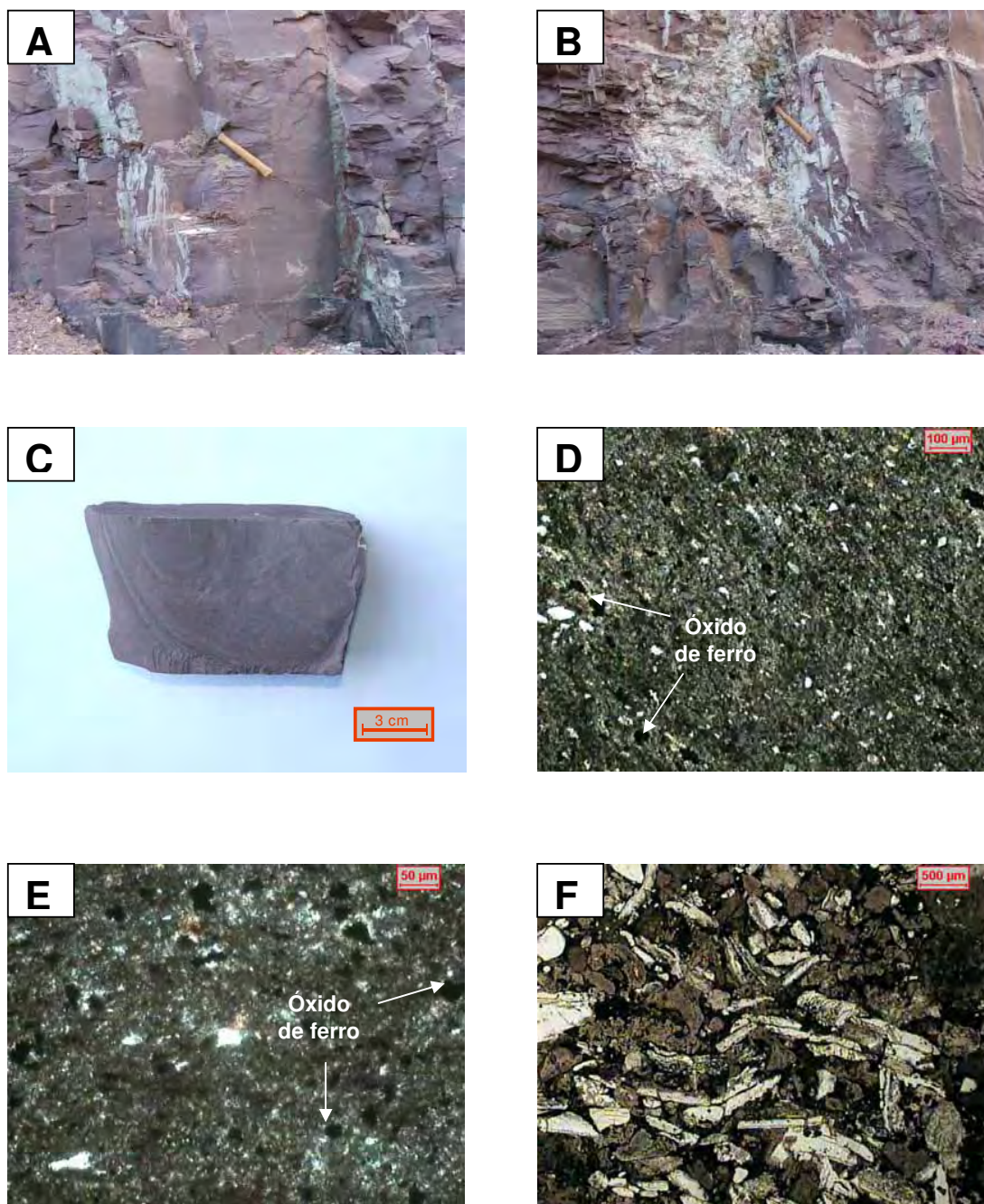


Figura 4.4. Mapa geológico simplificado da área da Mina Granusso com indicação dos veios estudados e das seções colunares utilizadas nos ensaios cerâmicos.

Tabela 4.1: Composição mineralógica média das unidades litológicas descritas na Mina Granusso.

LITOTIPOS	Minerais detríticos (%)							Minerais autígenos (%)						
	Qtz	Fds	Mus	Bio	Cl (?)	Ill	Ox.	Alb	Cc	Cl	Emc.	Qtz	Pir.	
Siltito laminado	10	8	2	2	2	45	8	10	5	3	3	2	-	
Siltito carbonático	12	10	2	3	2	20	6	20	12	6	3	3	Tr	
Siltito bandado	9	6	1	2	1	45	10	12	8	3	2	Tr	-	
Siltito variegado	9	6	1	1	2	55	8	10	2	2	1	2	-	
Siltito argiloso	9	6	1	2	1	60	8	8	1	2	1	Tr	-	

Abreviaturas: Qtz: quartzo, Fds: feldspato, Mus: muscovita, Bio: biotita, Cl: clorita, Ill: illita, Ox: óxido de ferro, Alb: albita, Cc: calcita, Emc: esmectita, Pir: pirita.



PRANCHA 4.1: SILTITO ARGILOSO. (A) Afloramento de siltito argiloso maciço e fraturado; (B) Zona de alteração hidrotermal associada a veios quartzo-carbonáticos. No topo, nível de siltito carbonático; (C) Estrutura maciça do siltito argiloso indicado pelo fraturamento conchoidal; (D) e (E) Aspectos texturais mostrando empacotamento aberto do arcabouço. Os pontos negros são agregados de óxido de ferro; (F) Concentração de fragmentos de restos fósseis sustentados por matriz silto-arenosa (*Bone bed*).

O arcabouço é moderadamente classificado, sendo constituído por quartzo e feldspato detríticos em proporção equivalente. Os grãos são angulosos a subangulosos. Apresentam granulação variando de 20 a 50 μ m (média de 30 μ m) e se distribuem na matriz formando empacotamento aberto (Prancha 4.1D). A identificação do feldspato é dificultada pela granulometria muito pequena.

O cimento é formado predominantemente por feldspato autógeno e óxidos de ferro na forma de mineral opaco (hematita) ou pigmentos vermelhos. De acordo com análises difratométricas o feldspato predominante é de composição albítica, cuja identificação ao microscópico ótico é dificultada pela baixa cristalinidade e pelo tamanho reduzido dos grãos. Em luz polarizada, estes aparecem como uma massa cinzenta preenchendo os poros entre o arcabouço e a matriz, não apresentando estruturas do tipo *overgrowth*. Apenas localmente é possível observar grãos maiores, subédricos, onde são comuns vacúolos submicroscópicos formando trilhas subparalelas, dando aspecto “sujo” aos cristais.

Os opacos apresentam granulação de 10 a 50 μ m (média de 30 μ m), contornos retilíneos ou serrilhados e estão dispersos regularmente sobre a rocha. Os pigmentos vermelhos são menores que 5 μ m e estão densamente distribuídos sobre o arcabouço e a matriz. Apresentam contornos difusos e coloração variando de vermelho escuro a vermelho claro. Não é rara a presença de minúsculos pontos opacos no interior dos pigmentos. Os pigmentos juntamente com os minerais opacos constituem até 7% em volume.

No topo da unidade ocorre um discreto nível arenoso de aproximadamente 3 cm de espessura, formado por quartzo e feldspato detríticos moderadamente empacotados e cimentados por material carbonático. Illita ocorre de forma subordinada não ultrapassando 15% em volume. Clorita ocorre como traços, não raro associada aos grãos detríticos. Logo abaixo, um horizonte fossilífero de cerca de 3 cm formado por fragmentos de conchas, escamas e dentes ocorre associado a material fosfático, argilominerais, grãos de quartzo e feldspato retrabalhados e cimento carbonático (*Bone beds*) (Prancha 3.1F). Segundo Toledo (1997), estes restos são constituídos de 60-70% de bivalves e ictinofósseis representados por restos de Elasmobranchii (dentes e espinhos de xenacantiformes), Holocephali (placas dentárias de petalodontes) e

Ostheichyes (escamas de crossopterygios, placas dentárias de dipnoi e dentes e escamas de paleonisiformes). Os fragmentos possuem granulometria variando de micrométrica a centimétrica e formas angulosas a bem arredondadas, gerando texturas conglomeráticas a brechóides.

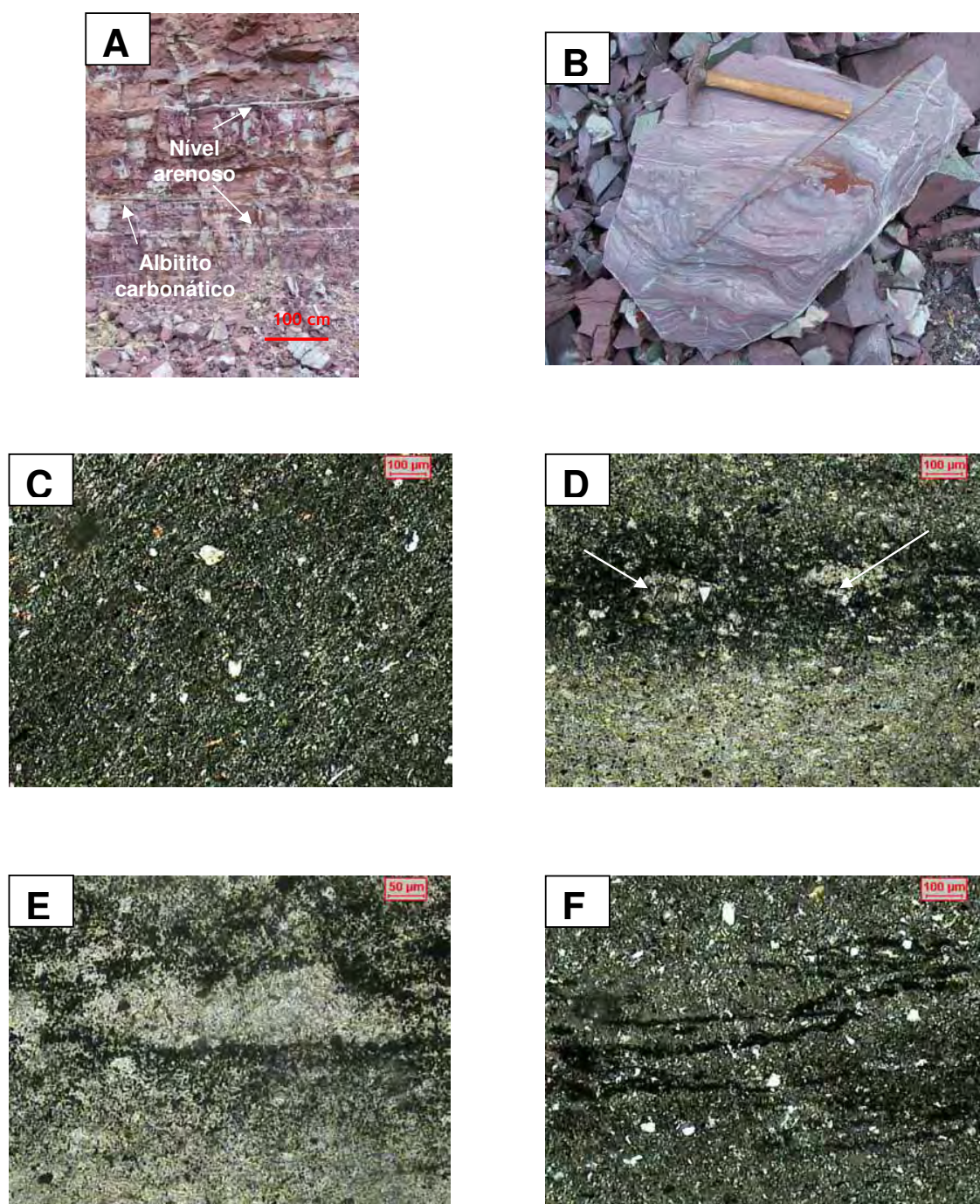
4.1.2. Siltito Variegado

Estrato com cerca de dois metros de espessura formado por rocha de laminação incipiente, granulação fina e cor arroxeadada a esverdeada (Prancha 4.2). O contato com a unidade superior é do tipo gradacional através da intercalação rítmica de finas bandas ou laminais de composição ferruginosa.

Caracteriza-se pela presença de minúsculos pontos de cor bege esverdeada ocorrendo em proporções variadas, desde arranjos dispersos até concentrações muito densas (Prancha 4.2E). Onde a laminação é mais proeminente as pontuações evoluem para enxames de lentes descontínuas, desenvolvendo lâminas de tonalidade verde claro (Prancha 4.2B). Outra feição comum são manchas esbranquiçadas, alongadas, disformes e discordantes do acamamento. Embora seja uma característica desta unidade, aparece também, embora de forma subordinada, no Siltito argiloso e no Siltito laminado.

A textura é fina com boa orientação dos filossilicatos. A matriz é formada predominantemente por illita, com traços de biotita, muscovita e clorita. A illita exibe boa cristalinidade, forte orientação dimensional e cristalográfica. Apresenta dimensões médias não superiores a $5\mu\text{m}$ e pode atingir até 55% em volume. As micas detríticas formam palhetas normalmente bem orientadas e dispersas entre os minerais. A clorita aparece na DRX com picos discretos a 14 \AA , 7 \AA e $3,5 \text{ \AA}$ (Anexo 4).

O arcabouço apresenta boa classificação, sendo constituído por quartzo e feldspato detrítico (Prancha 4.2D). Os grãos são angulosos a subangulosos com dimensões variando de 20 a $40\mu\text{m}$ (média de $30\mu\text{m}$) e formam empacotamento aberto. Da mesma forma que na unidade anterior, a identificação dos feldspatos é dificultada pela granulometria, entretanto através do tipo e geminação foi possível identificar a presença de feldspato potássico e plagioclásio.



PRANCHA 4.2: SILTITO VARIEGADO. (A) Afloramento de siltito variegado com destaque para níveis arenosos brancos e um nível de albitito carbonático marrom; (B) Siltito variegado cinza-esverdeado parcialmente alterado; (C) Aspecto do arcabouço mostrando empacotamento aberto; (D) Pontuações claras (máculas) frequentemente desenvolvidas no Siltito variegado; (E) Detalhe de mácula esverdeada característica do Siltito variegado. Notar concentração de óxido de ferro adjacente a mácula; (F) Óxido de ferro formando trilhas serpenteantes subparalelas ao acamamento.

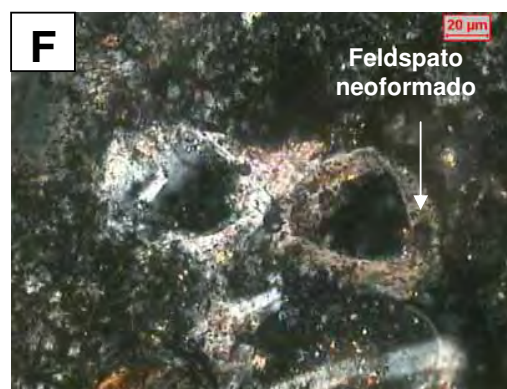
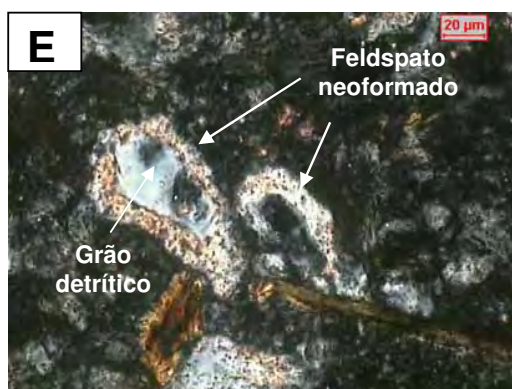
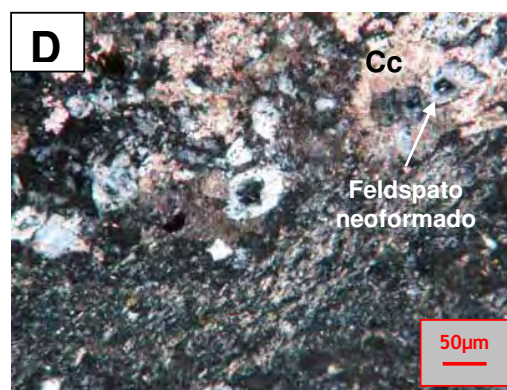
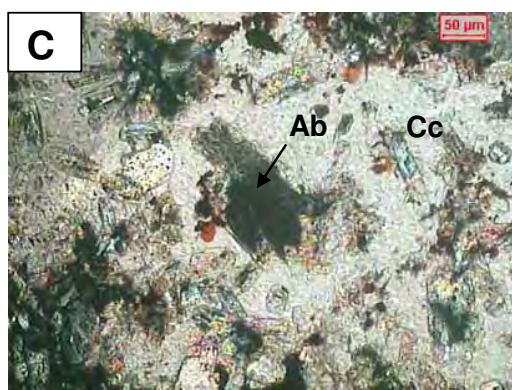
O cimento é formado por feldspato autígeno, opacos (hematita) e pigmentos vermelhos. Os feldspatos autígenos ocorrem predominantemente como cristais minúsculos intersticiais à massa ilítica, formando manchas cinzentas difusas ou raramente sobrecrecendo grãos detríticos. De forma particular, formam agregados de cristais densamente empacotados, dispostos como lentes descontínuas, normalmente associadas a trilhas de material ferruginoso, o que imprime à rocha uma textura finamente laminada.

Óxidos de ferro ocorrem como cristais isolados ou como agregados granulares de 10 a 50µm dispersos regularmente sobre a rocha. Localmente, onde aparecem manchas esbranquiçadas na rocha, formam trilhas de grânulos de aspecto serpenteante ou ocorrem como finas lâminas paralelas ao acamamento ou envolvendo as referidas manchas. Os pigmentos vermelhos ocorrem de forma pulverulenta como minúsculas pontuações densamente distribuídas (< 5µm) entre os grãos minerais do arcabouço e da matriz. Nas porções de cor mais clara ou junto as manchas, os pigmentos estão ausentes e os agregados de cristais são dispersos ou raros (Prancha 4.2D e E). Núcleos carbonáticos raramente foram observados nas seções estudadas. Traços de magnesita foram identificados em DRX com picos em 2,72 Å (Anexo 4).

Próximo ao contato superior ocorre um horizonte marrom avermelhado a cinza-claro de 10 a 30 cm de espessura que persiste ao longo de toda a jazida. Apresenta estrutura maciça ou terrosa, com impregnações e manchas de dissolução com aspecto de “pó de café”. A composição mineralógica aproximada é formada por albita (45%), quartzo/feldspato detrítico (10%), calcita (35%), óxido de ferro (hematita) (5%) e traços de montmorillonita (Anexo 4).

A textura é granular fina com grãos variando de 80 a 100 µm, embora os maiores alcancem até 160 µm. A albita ocorre de forma tabular a ripiforme de baixa cristalinidade, sendo comum trilhas de inclusões e cavidades (Prancha 4.3C e D). Localmente apresentam geminação do tipo carlbud/albita mal definida e birrefringência baixa, podendo variar em alguns cristais.

O quartzo ocorre de forma intersticial, predominando nos domínios distensivos ou em cavidades. Formam agregados microgranulares de cor marrom e baixo relevo, ou como



PRANCHA 4.3: INTERCALAÇÕES NO SILTITO VARIEGADO. (A) Vista parcial do Albitito carbonático. Notar a porção inferior, de cor branca, delgada, predominantemente albítica e a superior, marrom, mais espessa, de composição carbonática; (B) Nível arenoso mostrando textura granular e venulações de carbonato no interior da lente; (C) Cristais de calcita envolvendo albite no Albitito carbonático; (D) Grão detrítico envolvido por feldspato neoformado que por sua vez é envolvido por cristais de calcita; (E) e (F) Crescimento de feldspato neoformado em torno de grão detrítico. Cc – carbonato, Qtz – quartzo.

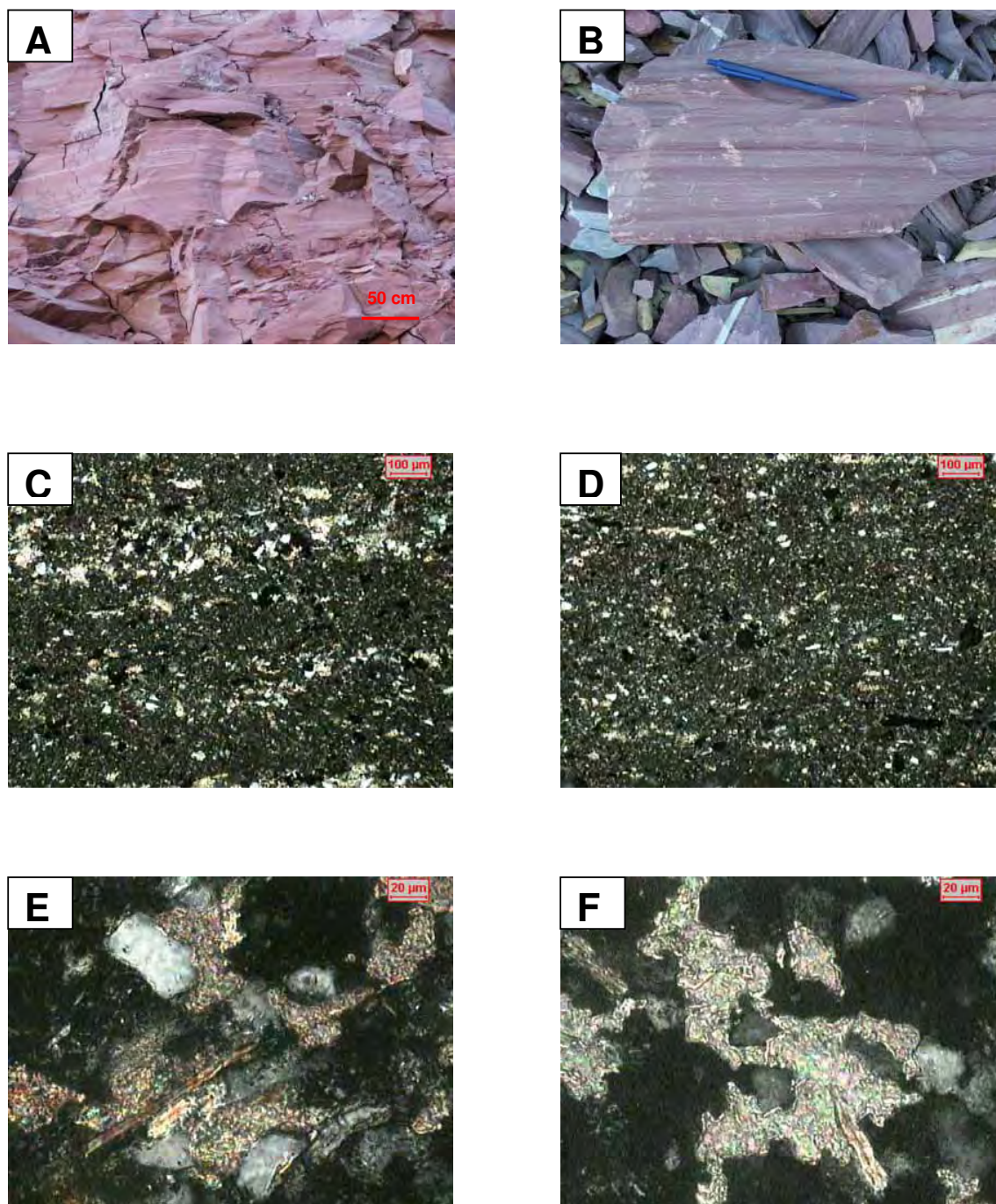
cristais anedrais minúsculos ocorrendo em cavidades em associação com carbonatos. A calcita ocorre como massas de cristais xenoblásticos envolvendo, parcial ou totalmente, grãos detríticos e neoformados. Localmente estão alteradas para hematita ou formam estruturas esqueléticas associadas a cavidades de dissolução. Tendo em vista a composição mineralógica este horizonte foi denominado Albitito carbonático.

Dois níveis de aproximadamente 5cm de material arenoso, granular, mais grosso e esbranquiçado ocorrem intercalados no Siltito variegado (Prancha 4.3B). São constituídos principalmente por quartzo e feldspato detríticos (20%), illita (20%), carbonatos (25%), feldspato autógeno (30%), biotita (3%) e muscovita (2%).

Os grãos detríticos são bem classificados, subangulosos, com granulação variando de 60 a 80 μ m e empacotamento frouxo. A illita está bem orientada, com boa cristalinidade e se dispõe em faixas separadas por lentes arenosas. A biotita ocorre como palhetas com tonalidade verde a marrom, bem orientadas, localmente pouco recurvadas, com dimensões de até 100 μ m. Os feldspatos autógenos formam cristais subédricos de baixa cristalinidade, limites mal definidos e são ricos em trilhas de inclusões. Uma feição característica é o sobrecrecimento (*overgrowth*) em grãos detríticos (Prancha 4.3E e F). Nestas zonas apresentam descontinuidade ótica, aspecto sujo, contato brusco e nítido com o grão e limites externos irregulares. O carbonato ocorre na forma de agregados dispostos em faixas, preenchendo os espaços entre os grãos detríticos e neoformados ou formando venulações no interior das lentes.

4.1.3. Siltito Bandado

Estrato com cerca de três metros de espessura formado pela sucessão rítmica de bandas de cor marrom escuro com bandas de cor marrom claro (Prancha 4.4). As bandas escuras são caracterizadas pela impregnação de óxido de ferro pulverulento de cor avermelhada. Esta feição diferencia as bandas escuras das bandas mais claras onde o material pulverulento é menor. A textura é fina e apresenta boa orientação dos minerais filossilicáticos. O contato com a unidade superior é gradacional através do aumento paulatino da fração areia.



PRANCHA 4.4: SILTITO BANDADO. (A) Vista parcial do Siltito bandado; (B) Amostra de mão com destaque para as bandas mais claras e mais escuras; (C) Aspecto textural das bandas mais claras com a formação de pequenas lentes granulares siltosas; (D) Aspecto textural das bandas mais escuras com presença maior de óxidos de ferro e empacotamento mais aberto; (E) e (F) Massas calcíticas cimentando grãos de quartzo detrítico em horizonte alterado do Siltito bandado.

A illita é o principal componente da matriz, ocorrendo traços de biotita, muscovita e clorita. Forma cristais com dimensão média de $5\mu\text{m}$, bem orientados e alongados segundo o acamamento, constituindo cerca de 45% em volume. A biotita ocorre nas cores esverdeada e marrom e juntamente com a muscovita formam palhetas retilíneas ou recurvadas. Análises de DRX sugerem a presença de montmorillonita (Anexo 4). A clorita ocorre nos difratogramas com picos discretos a 15 \AA com reflexões a $7,0$ e $3,5 \text{ \AA}$.

O arcabouço é formado por grãos angulosos a sub-angulosos de quartzo e feldspato detrítico, de granulação variando de 10 a $30\mu\text{m}$ (média de $25\mu\text{m}$), frouxamente empacotados e orientados preferencialmente segundo o acamamento.

O cimento é formado por feldspato autógeno (albita), carbonato e óxidos de ferro na forma de hematita (opacos) e pigmentos vermelhos. Albita ocorre predominantemente como cristais subédricos de baixa cristalinidade associados aos grãos detríticos ou localmente sobrecrecendo a estes ou ainda como manchas difusas intersticiais a massa illítica. Nas bandas claras formam lentes descontínuas de agregados de cristais densamente empacotados, predominando sobre os grãos detríticos e carbonatos.

O carbonato ocorre nas bandas escuras como agregados isolados e nas bandas claras e mais arenosas formam trilhas lenticulares envolvendo os grãos detríticos e imprimindo à rocha certa laminação. Dados de DRX mostram picos discretos de ankerita e dolomita.

Óxidos de ferro, muito abundantes nesta unidade (até 10%), ocorrem como agregados avermelhados a pretos de aproximadamente $20\mu\text{m}$. À semelhança dos carbonatos, nas bandas claras podem formar lentes descontínuas constituídas por trilhas de cristais densamente empacotados, o que também imprime à rocha fina laminação. Os pigmentos apresentam cor vermelha mais intensa, desenvolvendo bandas densamente pigmentadas alternando com bandas fracamente pigmentadas.

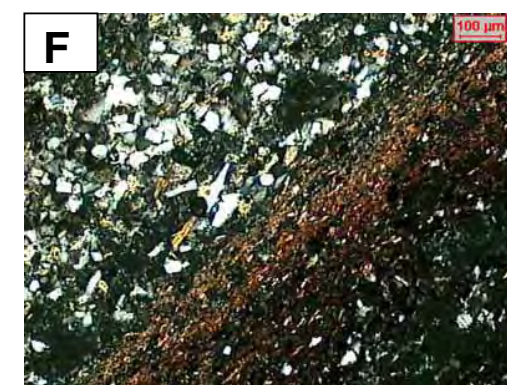
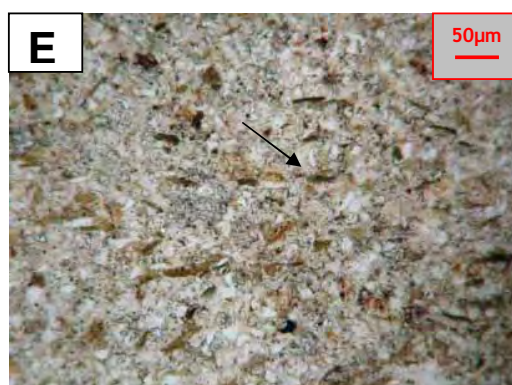
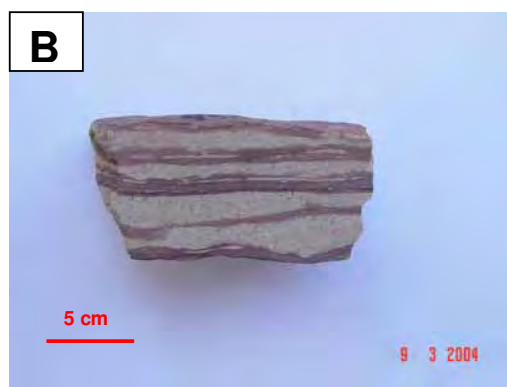
4.1.4. Siltito Carbonático

Compreende um pacote de dois metros de espessura formado por rocha de estrutura bandada, estratificação plano-paralela, acamamento lenticular a *flaser* e cor bege claro a esverdeado predominante (Prancha 4.5). O bandamento é irregular e descontínuo, aparecendo lentes curtas ou longas com espessura submilimétrica a milimétrica. O limite entre as bandas é brusco, difuso ou gradacional. Localmente ocorrem variações laterais onde se observa alternância entre bandas centimétricas, brancas e arenosas com bandas avermelhadas e siltosas dando a rocha um aspecto listrado (Prancha 4.5B). A textura é granular e psamítica formada por domínios pelíticos com predomínio de argilominerais bem orientados e domínios psamíticos formados por quartzo e feldspato detrítico e minerais autógenos como carbonato, feldspato e clorita. O contato com a unidade superior é brusco e bem definido por mudanças dos caracteres estruturais e texturais.

Bernardes (2005) descreve rocha semelhante (Siltito amarelo) na porção superior da Mina Partezani. Segundo o autor a rocha apresenta cor clara, com laminações siltosas e arenosas e elevado percentual de minerais detríticos. A biotita destaca-se em relação aos outros litotipos descritos no local. O carbonato também é uma fase importante na constituição do cimento.

Na parte superior da Mina Cruzeiro, Almeida et al. (2002) também descrevem rocha semelhante formada por intercalações de siltito com arenito fino, denominada Siltito arroxeadado/Arenito fino, indicando que este litotipo apresenta expressão regional na área de influência do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Na Mina Granusso a illita é o principal componente da matriz, constituindo cerca de 20% em volume. Apresenta boa cristalinidade, forte orientação dimensional e tamanho médio de 5µm. A esmectita forma manchas irregulares, microcristalinas a micrométricas, de cor alaranjada, dispersas na matriz, constituindo cerca de 2% em volume. Biotita e muscovita ocorrem em quantidades mais elevadas que nas demais unidades, com cerca de 5% em volume. A biotita aparece como palhetas de cor marrom ou em forma tabular por toda a seção. Nos horizontes brancos onde a rocha foi mais alterada desenvolve palhetas verdes cuja tonalidade se destaca da matriz branco-esverdeada



PRANCHA 4.5: SILTITO CARBONÁTICO. (A) Vista parcial com destaque para o siltito carbonático na porção superior; (B) Alteração hidrotermal seletiva das lentes granulares siltosas (brancas), mais porosas. Os pontos escuros são óxidos de ferro residuais; (C) Detalhe da foto anterior mostrando lente silto-arenosa com cimentação carbonática; (D) Siltito carbonático hidrotermalmente alterado. Neste estágio todo óxido de ferro residual foi removido; (E) Biotita esverdeada característica do Siltito carbonático hidrotermalmente alterado; (F) Limite entre lente granular siltosa alterada (superior) e fração illítica siltosa pouco alterada (inferior).

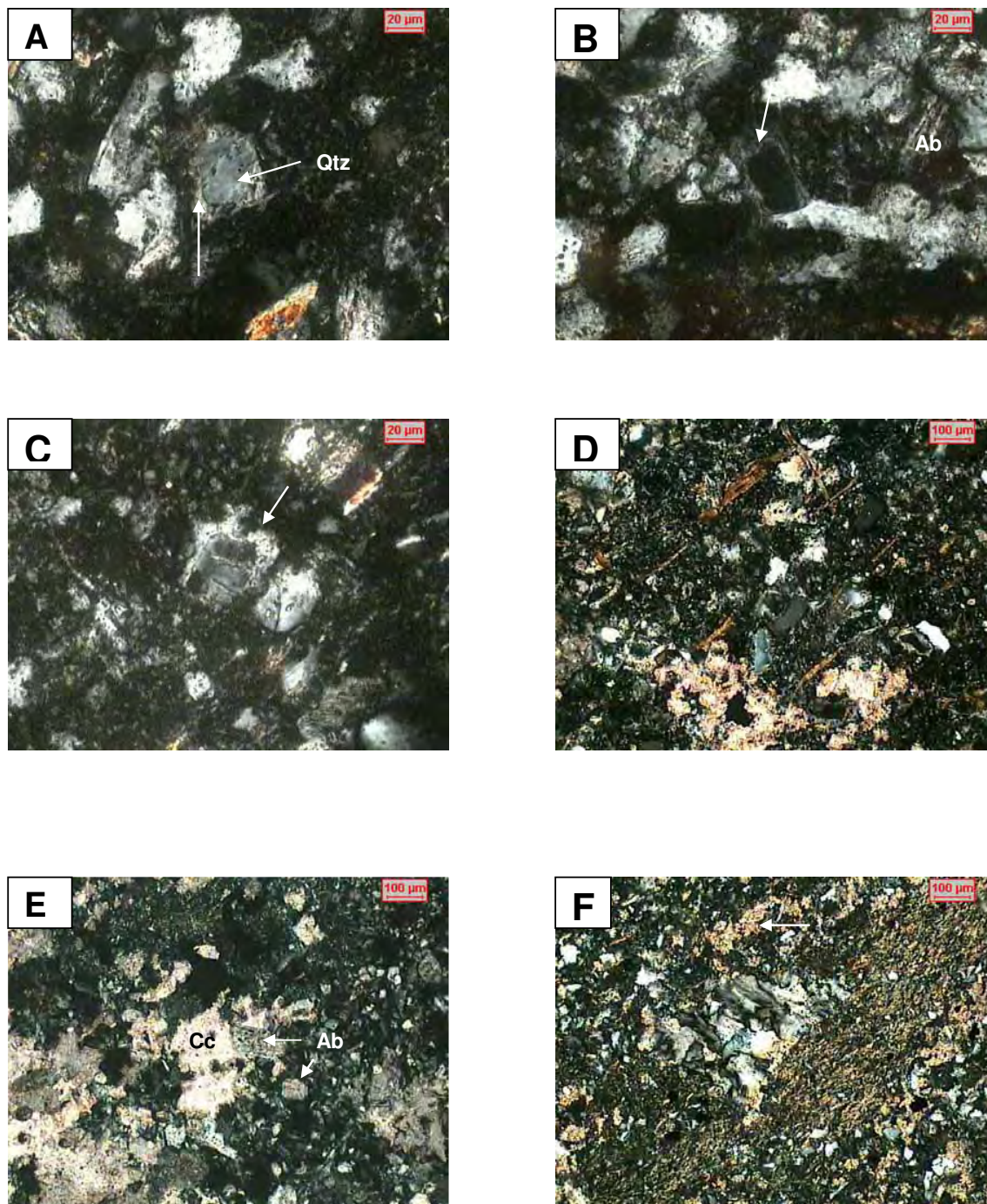
(Prancha 4.5E). Clorita aparece misturada a illita com cerca de 6% em volume sendo identificada nos difratogramas com picos de 7 Å e 15 Å bem definidos . Forma palhetas discretas em tons de verde menos intenso e pode estar associada a alteração de biotitas.

Considerados em conjunto, os argilominerais e as micas formam uma massa que envolve os grãos minerais, suportando ou sendo suportados por estes, dependendo da quantidade relativa de filossilicatos. Localmente formam faixas ou lâminas com cerca de 90% em volume.

O arcabouço na fração siltosa é formado predominantemente por quartzo e feldspato detrítico, constituindo de 10% a 30% em volume (Prancha 4.5F). Estes ocorrem como grãos angulosos a sub-angulosos, bem classificados com dimensões variando de 20 a 40µm (média de 30µm). Nos domínios pelíticos estão distribuídos de forma homogênea pela matriz. Nos domínios lenticulares formam, juntamente com os minerais diagenéticos, agregados com empacotamento fechado e contato intergranular retilíneo a côncavo-convexo (Prancha 4.5C e F). Feições de dissolução sob pressão são raramente observadas nestes domínios.

O cimento é formado por carbonatos, feldspato autógeno, e óxidos de ferro. Os carbonatos formam agregados microcristalinos preenchendo os espaços intergranulares, normalmente estando associado à fração mais grossa (arenosa) (Prancha 4.5C). Na fração siltosa ocorrem como cristais romboédricos zonados e dispersos na matriz, alcançando vários milímetros de diâmetro. Traços de dolomita foram observados em DRX (Anexo 4).

Os feldspatos neoformados predominam na fração granular siltosa onde formam cristais tabulares subédricos intercrescidos no arcabouço ou como “coroas” de crescimento a partir de grãos preexistentes (Prancha 4.6A, B e C). Nestas coroas a face externa do cristal pode ser retilínea ou irregular enquanto que o limite interno com o grão detrítico é brusco. De maneira geral, os feldspatos autógenos diferem dos seus equivalentes detríticos por apresentarem aspecto sujo, baixa cristalinidade e freqüentes trilhas de microvacúolos (inclusões) que conferem certa orientação ao mineral.



PRANCHA 4.6: MINERAIS NEOFORMADOS. (A), (B) e (C) Estruturas do tipo *overgrowth* em grãos detríticos de quartzo e feldspato; (D) Calcita cimentando grãos detríticos em lente silto-arenosa; (E) Calcita envolvendo albita neoformada; (F) Agregados xenoblásticos de quartzo diagenético desenvolvidos em matriz illítica. Observar concentrações de calcita nos horizontes mais grossos. Ab – albita, Cc – calcita, Qtz - quartzo.

Na fração siltosa predominam agregados de cristais minúsculos intercrescidos na massa ilítica.

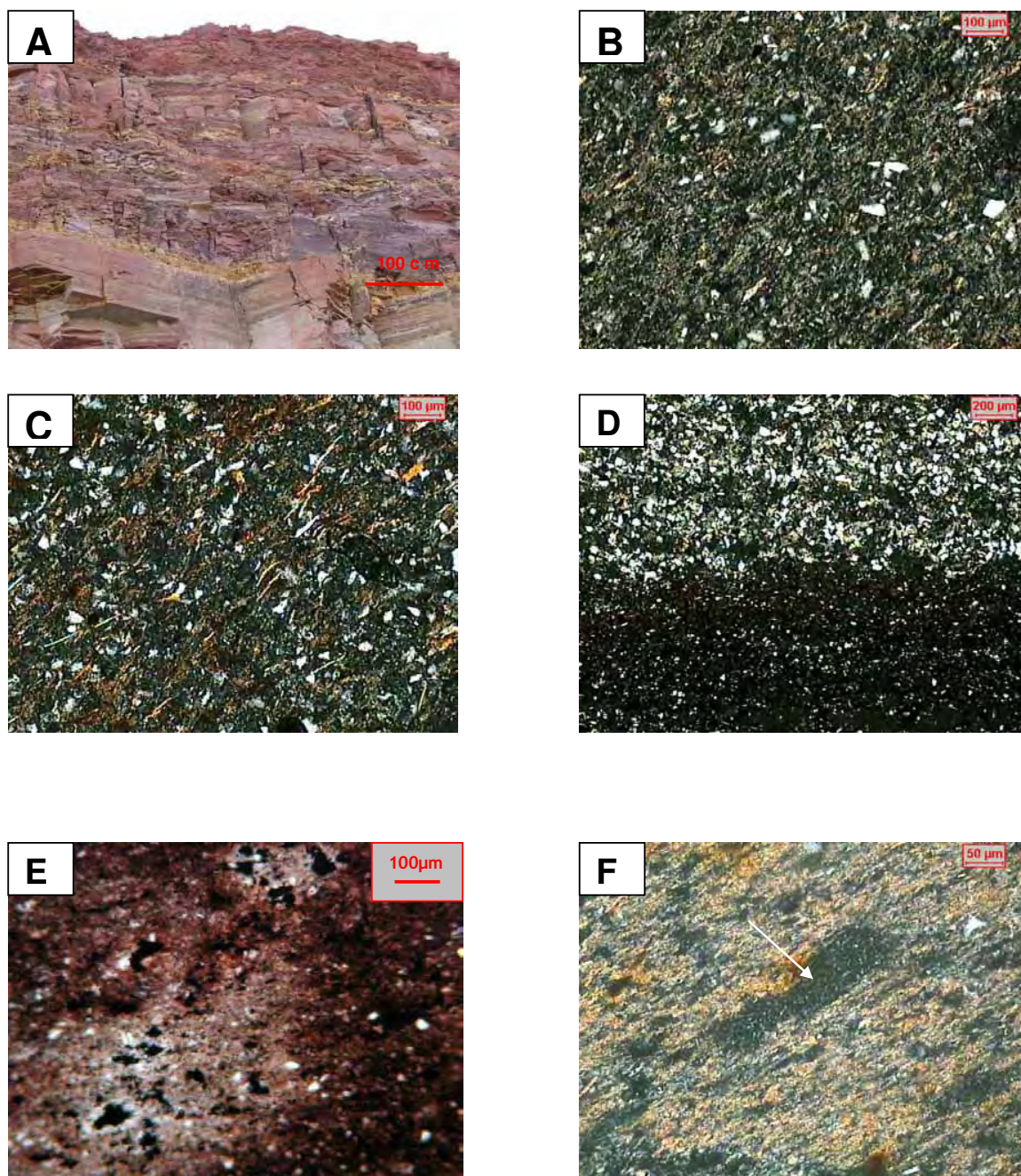
Óxido de ferro ocorre constituindo cerca de 3% em volume nas bandas claras. Os pigmentos vermelhos estão restritos às bandas siltosas avermelhadas, ocorrendo de forma semelhante à observada nas unidades subjacentes. Agregados de cristais xenoblásticos de quartzo ocorrem isoladamente nas frações fina e grossa (Prancha 4.6F). Na fração grossa estes cristais são mais desenvolvidos, podendo estar associados a massas carbonáticas.

Grãos de pirita euédrica fina, menores que 0,5 mm, são localmente observados no Siltito carbonático, principalmente próximo a veios e venulações quartzo-carbonáticas. Nestes locais a rocha apresenta textura untuosa e macia, onde os limites entre as frações siltosa e arenosa estão difusos e esmaecidos, dando aparência de estrutura maciça e homogênea.

4.1.5. Siltito Laminado

Compreende um pacote texturalmente semelhante ao Siltito bandado, porém pouco mais arenoso e menos ferruginoso. Apresenta estrutura laminada, com acamamento lenticular a *flaser* e cores variando de arroxeadado a alaranjado em função da alteração meteórica (Prancha 4.7). A espessura mínima é de 3 metros, tornando-se muito intemperizado e dando origem ao perfil de solo.

A textura é fina e ritmicamente intercalada com níveis granulares siltosos a arenosos. A illita é o principal componente da matriz podendo chegar a 45% em volume. Ao microscópio as palhetas dispõem-se numa trama cruzada, com duas direções preferenciais formando ângulo de aproximadamente 90 graus. Biotita e muscovita ocorrem como traços dispostos aleatoriamente, sendo biotita o mineral predominante. Esmeclita ocorre de forma discreta alcançando até 2% em volume. Nos horizontes granulares a concentração das micas detríticas é maior que nos horizontes pelíticos.



PRANCHA 4.7: SILTITO LAMINADO. (A) Vista parcial do siltito laminado. Na porção inferior, Siltito carbonático; (B) Aspecto característico do arcabouço mostrando empacotamento aberto dos grãos detríticos; (C) Arcabouço com enriquecimento em biotita e muscovita; (D) Detalhe de horizonte silto-arenoso com destaque para o empacotamento fechado dos grãos detríticos; (E) Branqueamento em torno de agregados de óxido de ferro (pontos pretos) indicando migração a partir dos pigmentos vermelhos adjacentes; (F) Lente microscópica constituída por minúsculos cristais de feldspato autógeno em matriz illítica.

Na fração mais fina, o arcabouço é formado por quartzo e feldspato detrítico, mal selecionados, subangulosos e frouxamente empacotados. Na fração grossa os grãos estão moderadamente selecionados, densamente empacotados e apresentam contato retilíneo intergrão. Em conjunto, o arcabouço constitui cerca 20% em volume e a granulometria varia de 20 a 50 μ m.

A composição do cimento é semelhante à do Siltito bandado. Carbonato poiquilotópico tende a ocorrer na fração mais grossa ou formar pequenos romboedros na fração mais fina. Dados de DRX indicam picos de calcita magnesiana e um pico discreto de ankerita. O feldspato autógeno pode ser encontrado como agregados de minúsculos cristais preenchendo pequenas lentes ou como cordões (venulações) descontínuos dentro da massa illítica (Prancha 4.7F). Como nas demais unidades os óxidos de ferro e os pigmentos vermelhos tendem a desaparecer na fração mais grossa.

4.1.6. Rocha intrusiva

Um extenso *sill* de diabásio aflora a cerca de 3,0 km da mina cobrindo extensa área. Dados de 35 poços artesianos catalogados pela CPRM na região de Rio Claro revelam a presença desta rocha em subsuperfície a uma profundidade de até 265m com espessura média de 75 metros (Quadro 4.1 e Fig. 4.5).

Quadro 4.1: Espessura da Formação Serra Geral na região de Rio Claro a partir de poços artesianos catalogados pela Companhia de Pesquisa dos Recursos Minerais (CPRM, 2007).

Cidade	Coordenadas (UTM)		Intervalo em metros/litologia
	N/S	E/O	
Rio Claro	7517080	255850	- 0 – 57m: intercalação arenito fino/siltito - 57 – 127m: diabásio (70m) - 127 – 275m: intercalação arenito fino/siltito;argilito
	7518450	237700	- 0 – 5m: solo - 5 – 73m: diabásio (68m) - 73 –85: calcário - 85 – 203: cristalino
	7521850	235700	- 0 – 38m: rocha interemperizada - 38 – 160m: diabásio (122m) - 160 – 210m: siltito
	7520230	236750	- 0,0 - 30: arenito médio - 30 - 60: diabásio (30m) - ??

Rio claro	7521850	235700	- 0 – 38m: Cobertura sedimentar - 38 – 160: Form. Serra Geral (122m) - 160 – 212m: Gr. Passa Dois
	7519100	234950	- 0 – 12m: solo - 12 – 55m: calcário - 55 – 135m: diabásio (80m) - 135 – 178m: calcário - 178 – 205m: arenito médio
	7518450	237700	- 0 – 73: Form. Serra Geral (73m) - 73 – 148: Gr. Passa Dois - 148 – 203: Gr. Tubarão
	7514450	235200	- 0 – 10m: solo - 10 – 25m: siltito - 25 – 42m: calcário - 42 – 145: diabásio (103m) - 145 – 160m: arenito - 160 – 172m: calcário - 172 – 190m: arenito - 190 – 225 calcário
	75061150	234200	- 0 – 102m: Form. Serra Geral (102m) - 102 – 220m: Gr. Passa Dois - 220 – 225m: Form. Serra Geral (5m)
	7518870	231450	- 0 – 70m: siltito - 70 – 75m: arenito grosso - 75 – 98m: diabásio (23m) - ?
	7514150	235600	- 0 – 62m: For. Serra Geral (62m) - 62 – 112m: Gr. Passa Dois - 112 – 198m: Gr. Tubarão
	7521600	231500	- 0 – 21m: Solo argiloso - 21 – 112m: Form. Serra Geral (91m) - 112 – 180m: Gr. Passa Dois
	7523250	228600	- 0 – 82m: Gr. Passa Dois - 82 – 162m: Form. Serra Geral (80m) - 162 – 239: Gr. Tubarão
	7511450	233300	- 0 – 128m: For. Serra Geral (128m) ??
Cordeirópolis	7520370	234930	- 0 – 82m: siltito - 82 – 201m: diabásio (119m) - 201 – 226m: siltito/arenito médio
	7511750	247700	- 0 – 38m: Form. Serra Geral (38m) - ?
	7512300	247800	- 0 – 97m: diabásio (97m) - 97 – 170m: Gr. Passa Dois - 170 – 265m: diabásio (95m) - 265 – 300: Gr. Tubarão

Cordeirópolis	7510050	252100	- 0 – 77m: diabásio (77m) - 77 – 132m: Gr. Passa Dois - 132 – 250: Gr. Tubarão
Santa Gertrudes	7515200	239200	- 0 – 100m: Gr. Passa Dois - 100 – 281m: Gr. Tubarão
	7514050	238950	- 0 – 27m: siltito - 27 – 92m: diabásio (65m) - 92 – 137m: intercalação argilito/arenito fino - 137 – 200: Gr. Tubarão
Limeira	7512190	222847	- 0 – 188m: Gr. Tubarão
Piracicaba	7505700	229150	- 0 – 186m: Gr. Passa Dois - 186 – 1322m: Gr. Tubarão
	7503900	228150	- 0 – 180m: Gr. Passa Dois - 180 – 215m: For. Serra Geral (35m) - 215 – 357m: Gr. Tubarão - 357 – 395m: For. Serra Geral (38m) - 395 – 490m: Gr. Tubarão
	7486350	228300	- 0 - 54m: For. Serra Geral (54m) - 54 – 210m: Gr. Tubarão
Ipeúna	7516250	219900	- 0 – 51m: For. Piramboia
Charqueada	7505500	221250	- 0 – 25m: Gr. Passa Dois - 25 – 74m: For. Serra Geral (49m) - ??
	7501100	222800	- 0 – 170m: Gr. Passa Dois - 170 – 220m: For. Irati - 220 – Gr. Tubarão
Iracemápolis	7500200	239700	- 0 – 28m: For. Serra Geral (28m) - 28 – 90m: Gr. Passa Doisa - 90 – 302: Gr. Tubarão
	7500500	241250	- 0 – 42m: Form.Serra Geral (42m) - 42 – 250m: Gr. Passa Dois
Araras	7528150	252100	- 0 – 192m: Form. Serra Geral (192m) - ?
	7519100	260400	- 0 – 110m: Gr. Tubarão
	7518200	222533	- 0 – 150m: Gr. Tubarão
	7524200	253600	- 0 – 401m: Gr.Tubarão
	7523800	255000	-0 - 231m: Gr. Passa Dois
	7517500	257400	- 0 – 13m: Gr. Passa Dois - 13 – 188m: For. Serra Geral (175m) - 188 – 291m: Gr. Tubarão

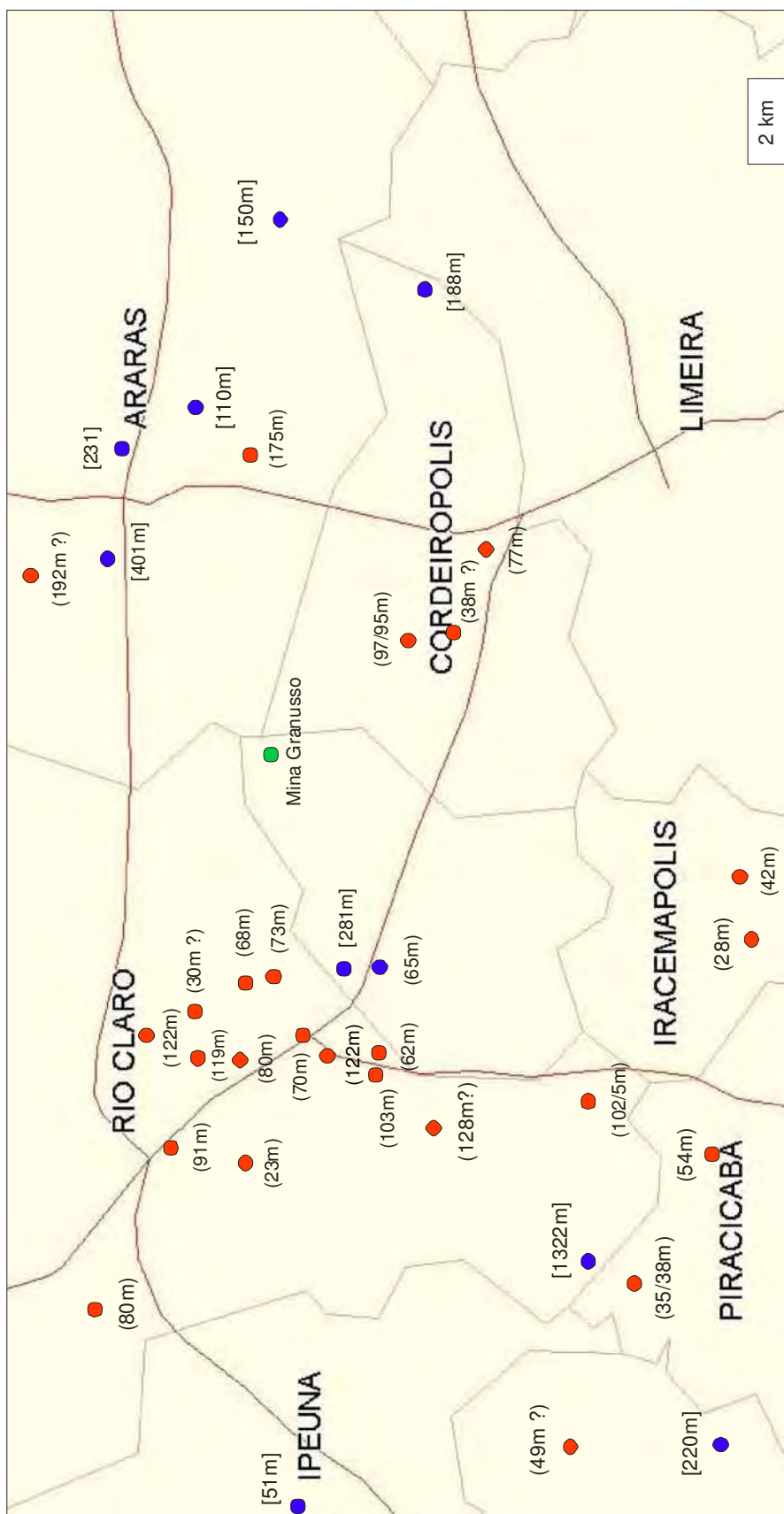


Figura 4.5: Localização de poços artesianos na região e Rio Claro com a indicação da espessura da Formação Serra Geral. Pontos em vermelho = espessura do diabásio; pontos em azul = ausência do diabásio até a profundidade indicada. Detalhes na Tabela 4.1. (Mod. CPRM, 2006).

5. EVOLUÇÃO DIAGENÉTICO-HIDROTHERMAL

A análise dos dados de campo e de laboratório permitiu a reconstituição da extensão da fase diagenética e os efeitos subseqüentes da ação hidrotermal sobre as rochas estudadas na Mina Granusso. Neste capítulo serão discutidos inicialmente os principais processos diagenéticos observados através das relações texturais e as modificações mineralógicas surgidas em função da alteração hidrotermal. Em seguida as razões isotópicas de carbono e oxigênio serão analisadas com referência a provável origem do fluido hidrotermal e as modificações decorrentes de sua interação com a rocha hospedeira. Finalmente, uma proposta para a evolução temporal dos principais eventos diagenético-hidrotermais será oferecida com base na integração e avaliação conjunta de todos os dados.

5.1. Fase Diagenética

Após a deposição e início do soterramento, os sedimentos estão sujeitos a ação de dois mecanismos principais: aumento de temperatura e eliminação da água dos poros (Velde, 1995). O aumento da temperatura é devido ao gradiente geotérmico regional que, em bacias sedimentares é da ordem de 20° – 50° C/Km. A expulsão da água é função dos componentes deposicionais. Sedimentos arenosos contêm cerca de 30% de água contida enquanto que os silto-argilosos contêm em média 80% de água (Leeder, 1982).

Na Mina Granusso os componentes deposicionais (arcabouço e matriz) são relativamente homogêneos variando pouco ao longo das seções estudadas. De maneira geral, observa-se uma redução gradativa, embora oscilante, da fração argila em direção ao topo, culminando no Siltito carbonático, cuja matriz constitui cerca de 20% em volume. O Siltito laminado sobrejacente, que aparentemente inicia um novo ciclo granocrescente, está mais enriquecido na fração areia que a unidade basal, Siltito argiloso. Este incremento para cima da fração areia está associado à evolução de ambientes marinhos para ambientes tipicamente continentais, característicos de um ciclo regressivo nesta porção da Bacia do Paraná no Permiano Superior (Souza, 1985).

Os efeitos da diagênese podem ser observados através das relações texturais e da evolução da assembléia mineral após a deposição. A compactação mecânica limitou-se à orientação dos argilominerais e de grãos detríticos alongados, além do encurvamento suave das micas. Critérios como fraturamento de grãos, contato intergranular côncavo-convexo, suturamento e dissolução por pressão são ausentes ou raros. Mesmo nas lentes granulares silto-arenosas onde o empacotamento dos grãos é fechado, os contatos intergrão são predominantemente retilíneos, indicando, portanto, soterramento relativamente raso nesta porção da bacia ao tempo do início dos processos diagenéticos.

Arcabouço

A mineralogia do arcabouço é composicionalmente homogênea ao longo do pacote sedimentar sendo formada por quantidades equivalentes de quartzo e feldspato ou com predomínio de quartzo detrítico. Com base no tipo de geminação foi possível constatar predomínio de feldspato potássico (ortoclásio e microclíneo) sobre o plagioclásio (albita, oligoclásio e raramente andesina).

Segundo Füchtbauer (1964) in Kaster & Siever (1979), a razão quartzo/feldspato detrítico nas rochas sedimentares não é dependente apenas das características petrográficas da área-fonte, mas também do tamanho dos grãos. Assim, arenitos de granulação mais fina seriam mais feldspáticos que arenitos de granulação mais grossa, efeito este devido a maior cominuição dos grãos de feldspato durante a erosão e transporte abrasivo comparados aos grãos de quartzo, de maior dureza e, portanto mais dificilmente divididos.

Os componentes texturais também apresentam variações inexpressivas. Os grãos são íntegros, límpidos, subangulosos e muito finos, com granulação média oscilando regularmente entre 30 e 50 μ m, com os maiores grãos normalmente não ultrapassando 120 μ m. Raramente são observadas feições de dissolução ou substituição. Segundo Kaster & Siever (1979), a integridade dos grãos também pode estar associada a granulometria, uma vez que grãos muito finos são menos susceptíveis a ação dos processos mecânicos de fragmentação e abrasão que grãos mais grossos.

Os fragmentos fósseis são angulosos a arredondados e possuem grande variação granulométrica, de micrométricos a centimétricos, alguns chegando a atingir mais de cinco centímetros de diâmetro, demonstrando que a energia do sistema, pelo menos esporadicamente, tinha condições de transportar grânulos e seixos.

Matriz

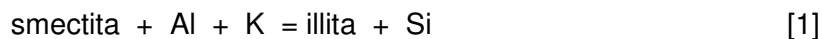
A illita é o principal componente da matriz constituindo em média 50% em volume, à exceção do Siltito carbonático onde a quantidade se reduz para cerca de 20%. A granulometria varia de 5 a 10 μ m situando as illitas no campo da fração silte, portanto, acima dos 2 μ m característicos das argilas, indicando crescimento e reorganização da illita a partir do início da diagênese. Microscopicamente as formas e os tamanhos dos cristais variam em função do estado da alteração hidrotermal de forma que illita relativamente maior e mais cristalina é observada em rochas alteradas em relação às rochas não alteradas.

Nas porções mais alteradas os dados químicos e de DRX também sugerem ajustes químicos e estrutural das illitas. Amostras dos halos de alteração em veios são sempre mais pobres em potássio e alumínio em relação às amostras marginais não alteradas (Comparar Gr46A e Gr48A com Gr46B e Gr48B no Anexo 1).

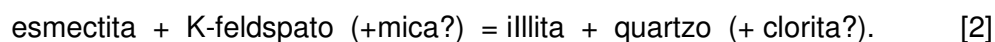
Um aspecto discutível é o caráter detrítico ou diagenético das illitas. Uma característica comum e diagnóstica do soterramento de bacias sedimentares é a passagem de esmectita para illita em profundidade, tendo clorita como subproduto (Hower et al. 1976; Chamley, 1989; Velde, 1985; Pye et al. 1986; Yau & Peacor, 1987; UBJørkum et al. 1988; Sucha et al. 1993; Essene, et al. 1995; De Ros, 1998; Sur et al. 2002).

De acordo com este modelo, bem descrito na Bacia da Costa do Golfo, a transição esmectita/illita ocorre num intervalo de 2 a 4 km de profundidade, em temperaturas da ordem de 60 a 180° C. A transição se caracteriza por assembléias de argilominerais mais simples e mais ricas em minerais illíticos e cloríticos. A esmectita tende a desaparecer em profundidade enquanto os interestratificados irregulares se tornam menos expansivos dando origem a estratificados regulares de illita-esmectita até à

formação de illita propriamente dita. A reação característica destas trocas seria (Chamley, 1989):



que poderia ser reescrita como:



Illita autógena também pode-se formar em condições mais rasas e temperaturas mais baixas, a partir da decomposição de caolinita e K-feldspato, dependendo do grau de saturação de sílica na água dos poros (Figura 5.1) (Bjørkum et al. 1988; Bjørlykke, 1984). Em (A) quando a $\log_{a\text{SiO}_2(\text{aq})}$ for maior que o ponto triplo (muscovita-K-feldspato-kaolinita) feldspato potássico e caolinita autógenos podem se formar simultaneamente em sistemas fechados pela degradação de muscovita. Em graus de saturação de sílica mais baixos (< ponto triplo) illita autógena (muscovita) e quartzo podem se formar pela degradação de k-feldspato e caolinita. Em (B), para $T > 100^\circ \text{C}$ e 300 bares, K-feldspato e caolinita são associações minerais instáveis independente da atividade de SiO_2 . K-feldspato e caolinita reagem para formar illita (muscovita) e quartzo como cimento. Em (C), a 150°C e 450 bares, caolinita e K-feldspato não formam paragênese estável de forma que illita (muscovita) e quartzo podem se formar como cimento pela degradação de K-feldspatos e caolinita.

Na Mina Granusso o quartzo, como mineral diagenético, aparece na faixa de 2% ocorrendo no Siltito carbonático como fase tardia associada à calcita de origem hidrotermal e de forma subordinada nas demais unidades. Os cristais de feldspato ocorrem em pequenas quantidades, são íntegros e raramente apresentam sinais de dissolução. A clorita, outro subproduto importante da transformação esmectita/illita (Hower et al., 1976; Boles & Frank, 1979), ocorre como fase tardia somente na rocha alterada devido a remoção do ferro granular durante a fase de lavagem (passagem de fluidos). Portanto, seria necessária uma fonte adicional para suprir a água intersticial com os componentes necessários para que as reações diagenéticas pudessem ocorrer.

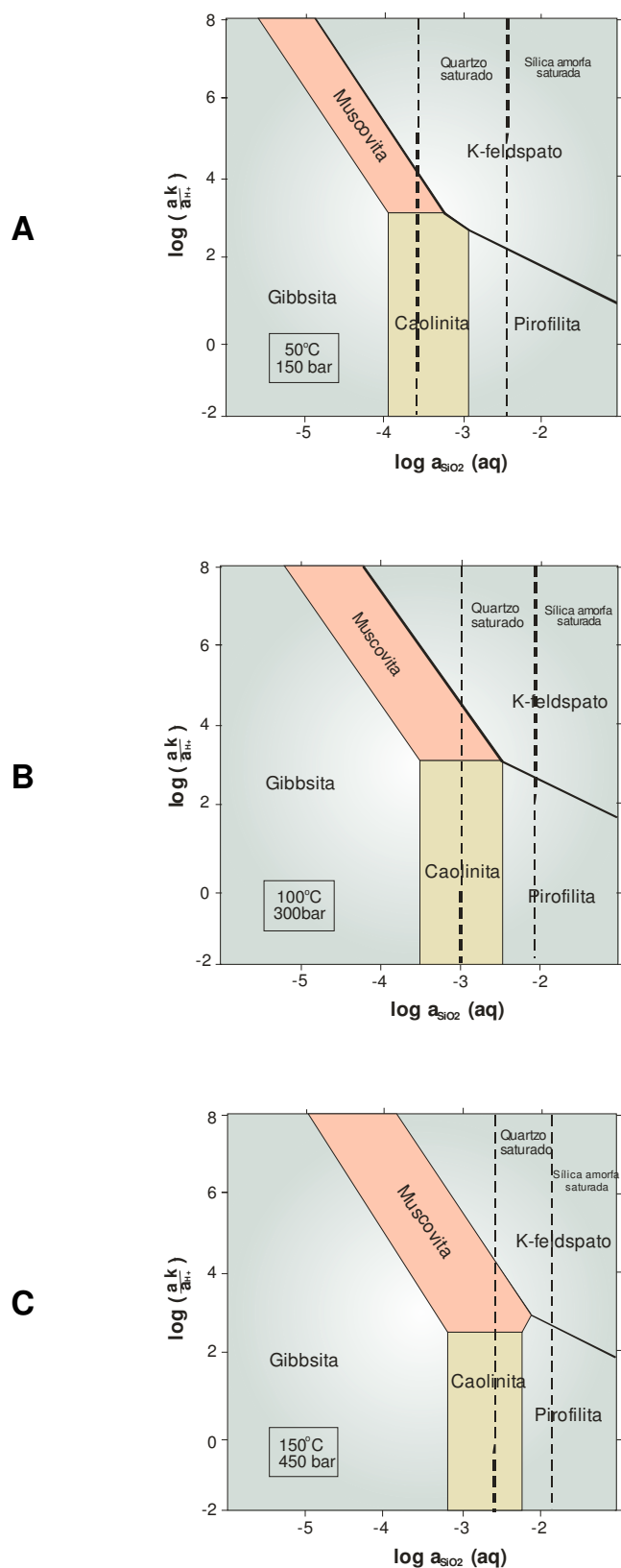


Figura 5.1: Campo de estabilidade da muscovita (illita) em função da atividade de SiO_2 e de K^+ nas temperaturas de 50° C, 100° C e 150° C (Cf. Bjørkum et al. 1988).

Ramos & Formoso (1975), menciona um conteúdo elevado de illita na Bacia do Paraná e considera este fator como decorrente de uma área fonte formada principalmente por rochas do escudo cristalino. Entretanto, com respeito à Formação Corumbataí, o autor cita esmectita como o mineral predominante seguido de illita e clorita.

Na Mina Granusso a esmectita ocorre em até 2% em volume, sendo mais abundante nas unidades superiores onde está associada a alteração meteórica das illitas, embora também seja encontrada esmectita nas demais unidades. Caso toda a illita seja resultante da transformação de esmectitas seria necessário admitir, durante a diagênese, valores de temperatura correspondentes a uma profundidade de soterramento abaixo de dois quilômetros. A profundidade de soterramento das formações Serra Alta/Terezina/Rio do Rasto no centro da Bacia do Paraná foi da ordem de 2,5 km (Milani et al. 1998) o que torna razoável admitir profundidades ainda menores para a Formação Corumbataí situada na porção periférica da bacia, dificultando, portanto uma transformação maciça de toda esmectita em illita.

Diante destas restrições a illita é interpretada como o argilomineral predominantemente transportado junto com os minerais do arcabouço (cf. Ramos & Formoso, 1975). Após a deposição e início da diagênese houve crescimento de illita e reorganização de illitas mal estruturadas até a granulometria observada nas seções estudadas. A presença de esmectita e clorita em DFX indica que este mineral também compôs parte da fração fina do sedimento e que sua transformação posterior em illita ocorreu durante a diagênese e mesmo na fase hidrotermal subsequente.

Evidências petrográficas mostram que os argilominerais do grupo da esmectita são de origem supérgena ou hidrotermal de baixa temperatura. Ocorrem ao longo dos planos de estratificação substituindo outros minerais (massas criptocristalinas de cor arroxeadas, alaranjadas a esverdeadas) e ao longo de fraturas e veios.

Por outro lado, a não alteração dos feldspatos, excluindo-se grãos de plagioclásio mais cálcicos e a ausência de sinais de dissolução, em associação com a albitização, indicam a presença de fluido alcalino durante a diagênese, fato que pode ter contribuído efetivamente para o desenvolvimento da illita. Neste caso a maior parte poderia não ser de origem detrítica e sim neoformada a custa de outros argilominerais

(esmectita, caulinita e/ou palygorskita ?) e cátions K^+ e Al^{3+} presentes no fluido intersticial ou percolante.

Cimento

O ferro ocorre na Mina Granusso na forma de minerais opacos ou como pigmentos vermelhos (hematita finamente granulada). Estes são encontrados em quantidades semelhantes em todo o pacote sedimentar com média de 5% em volume, exceto no Siltito carbonático, com média de 3%.

As relações texturais dos óxidos de ferro com outras fases minerais fornecem dados significativos sobre a evolução do cimento no início da fase diagenética. A ausência de películas de óxido de ferro ou pigmentos vermelhos envolvendo a superfície de grãos do arcabouço ou das lentes arenosas ou mesmo no contato entre estes sugere que a pigmentação ocorreu após o contato dos grãos e que, portanto seria pós-deposicional.

A constatação, através da microscopia ótica, de que os opacos normalmente são formados por agregados de pequenos cristais indica que, nestes casos, estes agregados se formaram a partir da coalescência de minúsculos grânulos contidos no interior dos pigmentos, numa fase posterior de remobilização diagenética. Este fato é evidenciado em torno dos agregados e nas adjacências das lentes e trilhas de hematita onde a pigmentação é praticamente ausente, resultando em nítido contraste entre as trilhas (escuras) e as adjacências (claras a incolores) (Pranchas 4.2E e 4.7D)

A remobilização dos pigmentos, por sua vez, foi um processo concomitante com a compactação mecânica. Embora os óxidos de ferro estejam sempre controlados pela estratificação, a presença de trilhas tortuosas e serpenteantes de hematita, como no Siltito variegado (Prancha 4.2F), sugere que estas estruturas sofreram os efeitos da compactação mecânica e que, portanto estão condicionadas a este evento. Em alguns locais, lâminas ricas em hematita se amoldam nas lentes arenosas indicando que também foram afetadas pela compactação.

Por outro lado, os dados químicos indicam que os óxidos de ferro foram largamente afetados pela ação dos fluidos hidrotermais e que, portanto, precedem este evento. O

teor médio de ferro nas rochas não alteradas é 5,3% em volume enquanto que nas rochas alteradas, descontando-se o valor anormalmente alto do Albitito carbonático, é de 2,7% (Anexo 1).

Considerando que a pigmentação foi um evento pós-deposicional é possível inferir que a cor original do sedimento não teria sido vermelha. A pigmentação, portanto teve origem no início da diagênese e prosseguiu durante a compactação mecânica a medida que a água dos poros foi sendo retirada do sedimento.

O amplo ciclo regressivo que se seguiu à deposição da Formação Serra Alta e culminou na superfície erosiva do Eotriássico (Milani et al. 1994) teria exposto a Formação Corumbataí, durante a eodiagênese, a condições oxidantes resultando na precipitação do ferro na forma de óxidos e de pigmentos vermelhos.

A formação de feldspatos autígenos é também uma feição diagenética evidente na área de estudo. A feldspatização apresenta estilos diferentes conforme o estado de alteração da rocha. Assim, nas rochas silto-argilosas (Siltito argiloso, Siltito variegado, Siltito bandado e Siltito laminado) a feldspatização ocorre como uma massa discreta e difusa de pequenos cristais intercrescidos na matriz ílítica, enquanto que nas rochas alteradas como o Siltito carbonático ou nas lentes arenosas, forma cristais maiores ou “coroas” de crescimento (*overgrowth*) sobre núcleos detríticos. Esta feição é bem evidente no Albitito carbonático e em dois níveis silto-arenosos, ambos intercalados no Siltito variegado, onde a feldspatização excede 60% em volume e as “coroas” chegam a constituir mais de 50% em volume da totalidade do grão (Prancha 4.3D, E e F).

Estilos de feldspatização distintos caracterizando rochas alteradas e não alteradas sugerem que a feldspatização pode ter iniciado já na fase diagenética, em baixas temperaturas e prosseguido de forma mais ativa na fase hidrotermal subsequente em função da circulação de fluidos e mobilização de solutos nas regiões de maior porosidade/permeabilidade. Esta tendência transparece nas análises químicas de rocha (Anexo 1) onde o conteúdo de sódio nas zonas alteradas (Gr2, Gr10, Gr22, Gr23) é mais elevado que nas rochas não alteradas. O mesmo comportamento é confirmado nos halos de alteração dos veios quartzo-carbonáticos.

A neoformação de feldspatos tem sido um processo muito estudado em grande número de bacias sedimentares (Kastner & Siever, 1968, 1979; Dickinson et al. 1969; Middleton, 1972; Garbarini & Carpenter, 1978; Boles, 1982; Walker, 1984; Gold, 1987; Saigal et al. 1988).

Em artigo de revisão sobre a formação de feldspatos em baixa temperatura Kastner & Siever (1979) descrevem dois fatores importantes: (i) precipitação homogênea a partir da água intersticial ou (ii) interação da água intersticial com aluminossilicatos detríticos e/ou diagenéticos. Sílica livre, argilominerais e feldspatos detríticos forneceriam a sílica e o alumínio para a reação enquanto que a água do mar ou a água de formação seria a fonte de metais alcalinos necessária para a formação dos feldspatos. Mesmo considerando a baixa solubilidade do alumínio no intervalo de pH de 4 a 9 e sua presença insignificante nas águas naturais nesta faixa de pH, a adição de alumínio dissolvido, possivelmente na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, seria uma condição necessária para a reação. Neste caso, a precipitação de albita estaria associada a valores elevados de $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ e de $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ (Fig. 5.2)

De acordo com o modelo isoquímico proposto pelos autores albita diagenética pode formar precocemente em ambiente marinho pelítico ou carbonático (Fig. 5.3). Neste modelo a água do mar aprisionada nos sedimentos contém, entre outras substâncias

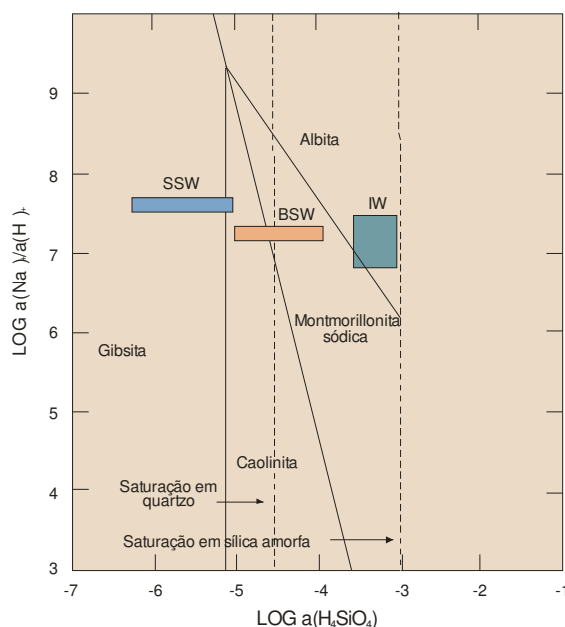


Figura 5.2: Diagrama de $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ por $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ a 0°C e 1atm. SSW = água do mar de superfície, BSW = água do fundo oceânico, IW = água intersticial (Mod. Kastner & Siever, 1979).

uma mistura de silicatos e argilominerais detríticos, carbonatos biogênicos, sílica e matéria orgânica. A decomposição da matéria orgânica induziria o aumento temporário ou mesmo definitivo da P_{CO_2} e o abaixamento discreto do pH, resultando na dissolução de sílica e aumento da concentração de H_4SiO_4 . De outro lado, feldspatos e plagioclásios detríticos são dissolvidos liberando sílica e alumínio para o sistema.

A concentração de H_4SiO_4 , por sua vez é controlada pela presença dos argilominerais que tendem a adsorvê-lo em quantidade significativa dependendo do pH da solução, de modo que a concentração final é resultante do balanço entre o H_4SiO_4 produzido e o H_4SiO_4 adsorvido neste processo.

Assim, a quantidade relativa de argilominerais e sua capacidade de adsorção de H_4SiO_4 de um lado e a capacidade de produção de H_4SiO_4 por dissolução de sílica, de outro, são fatores que afetariam fortemente o curso das reações diagenéticas. Caso a presença de argilominerais seja discreta para manter a sílica dissolvida em níveis abaixo da supersaturação com respeito à formação de feldspatos, a condição para a autigênese seria satisfeita. Caso haja presença expressiva de argilominerais para adsorver sílica e impedir o aumento da concentração de H_4SiO_4 , a neoformação de feldspatos seria inibida.

Nas seções estudadas na Mina Granusso, como já observado, os feldspatos são íntegros e raramente apresentam feições de dissolução, não sendo, portanto a fonte provável de sílica e alumínio para a solução. Os argilominerais, por sua vez, são a fração mais importante, chegando a representar 60% em volume da composição modal o que, de acordo com o modelo isoquímico, manteria a concentração de H_4SiO_4 aquém do necessário para a formação dos feldspatos.

Por outro lado, a presença de quartzo diagenético formando agregados de cristais, como no Siltito variegado e no Siltito carbonático (Prancha 4.6F) sugere um sistema saturado em sílica, cujo efeito pode ser atribuído ao caráter alcalino da solução intersticial que manteve o pH em valores elevados impedindo uma ação mais eficiente dos argilominerais na retenção do H_4SiO_4 . Neste contexto, a sílica e o alumínio presentes na água dos poros seriam originados da degradação de illitas mal

estruturadas durante a compactação mecânica, ou pela transformação de esmectita em illita conforme a reação [1].

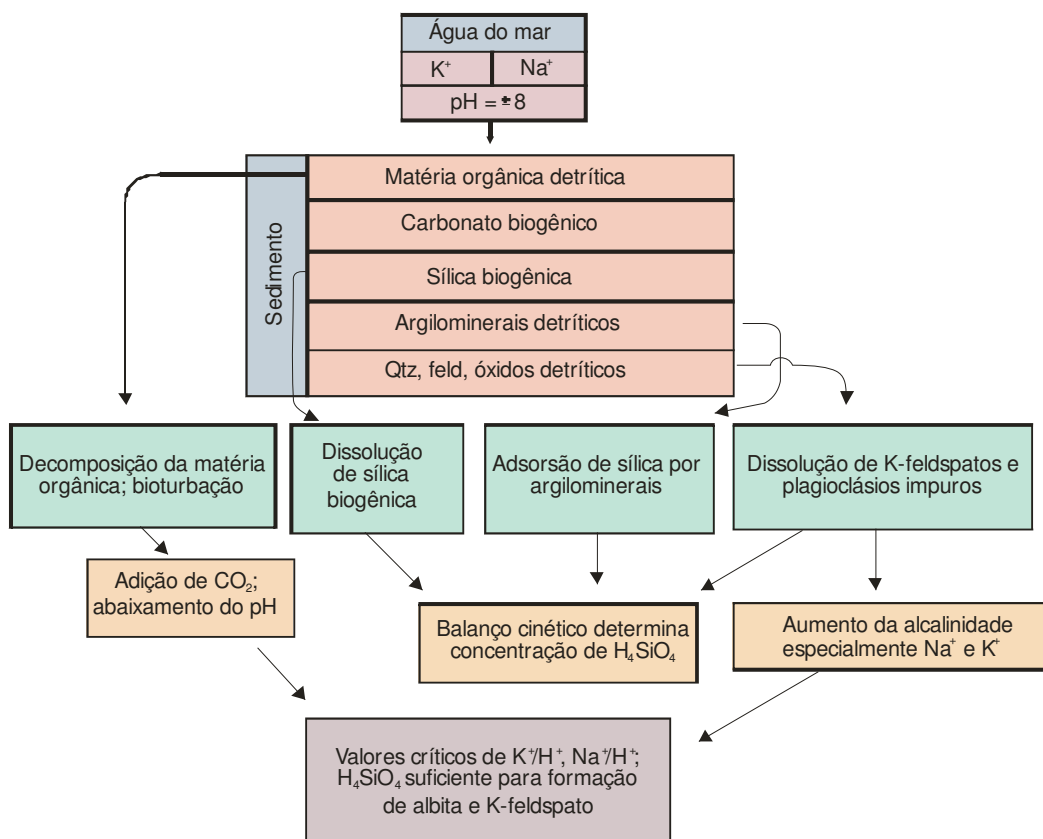


Figura 5.3: Modelo para a formação de feldspato autógeno em sedimentos marinhos carbonáticos ou argilosos nas fases iniciais da diagênese (cf. Kastner & Siever, 1979).

Uma questão muito discutida com respeito à formação de feldspatos autógenos é a fonte de sódio e os parâmetros químicos e físicos que controlam sua precipitação. Em arenitos contendo K-feldspato, Saigal et al (1988) propõe uma reação de substituição um-por-um expressa como:



A transferência de Na^+ e K^+ estaria conjugada à transformação esmectita/illita que absorveria potássio e liberaria sódio para a formação de albita. Entretanto, em alguns casos, a magnitude da albitização é tal, que um transporte de massa significativo seria exigido no processo.

Aagaard et al. (1990), estudando o comportamento da razão sódio/cloro na água de formação de reservatórios clásticos e calcários acredita que, à exceção de regiões muito salinas, a remoção de sódio da água intersticial parece ser limitada. Portanto, embora a concentração de sódio seja consistente com alguma albitização, a água dos poros não poderia responder pela massa total de albita neoformada encontrada em muitos depósitos sedimentares, necessitando, portanto, uma fonte adicional de sódio. De qualquer forma parece haver consenso de que a atividade do sódio e a temperatura são fatores relevantes na formação de albita neoformada (Helgeson et al. 1978; Dickinson et al. 1969; Saigal et al. 1988; Land & Milliken, 1981; Aagaard et al. 1990).

Na área de estudo é comum observar, principalmente no Siltito variegado e no Siltito carbonático, pequenas lentes preenchidas por minúsculos cristais de feldspato autógeno (Prancha 4.7F). Admitindo-se que estas lentes foram preservadas após a compactação mecânica e que a feldspatização foi um processo subsequente, é possível associar a fonte de sódio à dissolução de minerais instáveis (evaporíticos) contidos no interior destas lentes durante a eodiagênese e sua substituição por minerais autógenos, no caso a albita.

Esta hipótese é reforçada considerando-se importante papel dos argilominerais na mudança da composição dos fluidos formacionais à medida que estes são expulsos através da compactação mecânica (Leeder, 1982). Os argilominerais não são igualmente permeáveis a todos os constituintes, alguns tendo maior mobilidade que outros, dependendo da carga e do raio iônico ou “molecular” dos íons hidratados. O efeito filtrante conduziria inevitavelmente (a) à expulsão de um fluido filtrado de baixa salinidade e (b) à retenção de um fluido concentrado de alta salinidade.

A progressiva continentalização da Bacia do Paraná a partir do neocarbonífero (Milani et al. 1984) e a instalação de condições semi-áridas também são fatores susceptíveis à saturação da água dos poros em metais alcalinos e à formação de depósitos evaporíticos propiciando, portanto a fonte de sódio necessária para o início das reações diagenéticas.

5.2 Fase Hidrotermal

A presença de uma fonte de calor associado a uma região de fraturas são fatores essenciais para que um sistema hidrotermal se estabeleça em uma determinada área (Velde, 1995). Estas condições são satisfatoriamente observadas na área da Mina Granusso e certamente contribuíram para a evolução diagenética das rochas sedimentares da Formação Corumbataí na região.

O evento ígneo Serra Geral em 130 – 135 Ma (Rocha Campos et al. 1988) resultou na extrusão de grande volume de basaltos e na intrusão de diques e *sills* nos sedimentos da Bacia do Paraná. A intrusão de *sills* ocorreu em toda a bacia com uma espessura individual média de 10 – 20 metros, embora em alguns casos tenha excedido uma centena de metros (Melfi et al. 1988).

O gradiente térmico gerado pelo posicionamento e pelo resfriamento destes corpos provocou a injeção de fluidos aquosos quentes através de fraturas resultando em modificações mineralógicas químicas e texturais da rocha hospedeira na área de influência do fluido. Na Mina Granusso estas modificações ocorreram, como indicado através das relações texturais, em uma fase tardi-diagenética após a compactação e endurecimento dos sedimentos e afetaram principalmente os minerais da matriz e os minerais diagenéticos.

Três estilos de alteração são reconhecidos: (i) halos de alteração associados a veios quartzo-carbonáticos, (ii) bandas de alteração associadas a mudanças composicionais e texturais da rocha matriz e (iii) alteração associada a microfraturamento (Prancha 5.1).

Alteração associada a veio quartzo-carbonáticos

Este estilo de alteração é caracterizado por um veio central margeado por halos de alteração simétricos que se estendem lateralmente por vários centímetros dependendo da magnitude do veio ou da textura da hospedeira. Assim, veios estreitos, tabulares e retilíneos, com halos de alteração também estreitos estão associados a rochas de composição pelítica como o Siltito argiloso basal. À medida que estes veios encontram

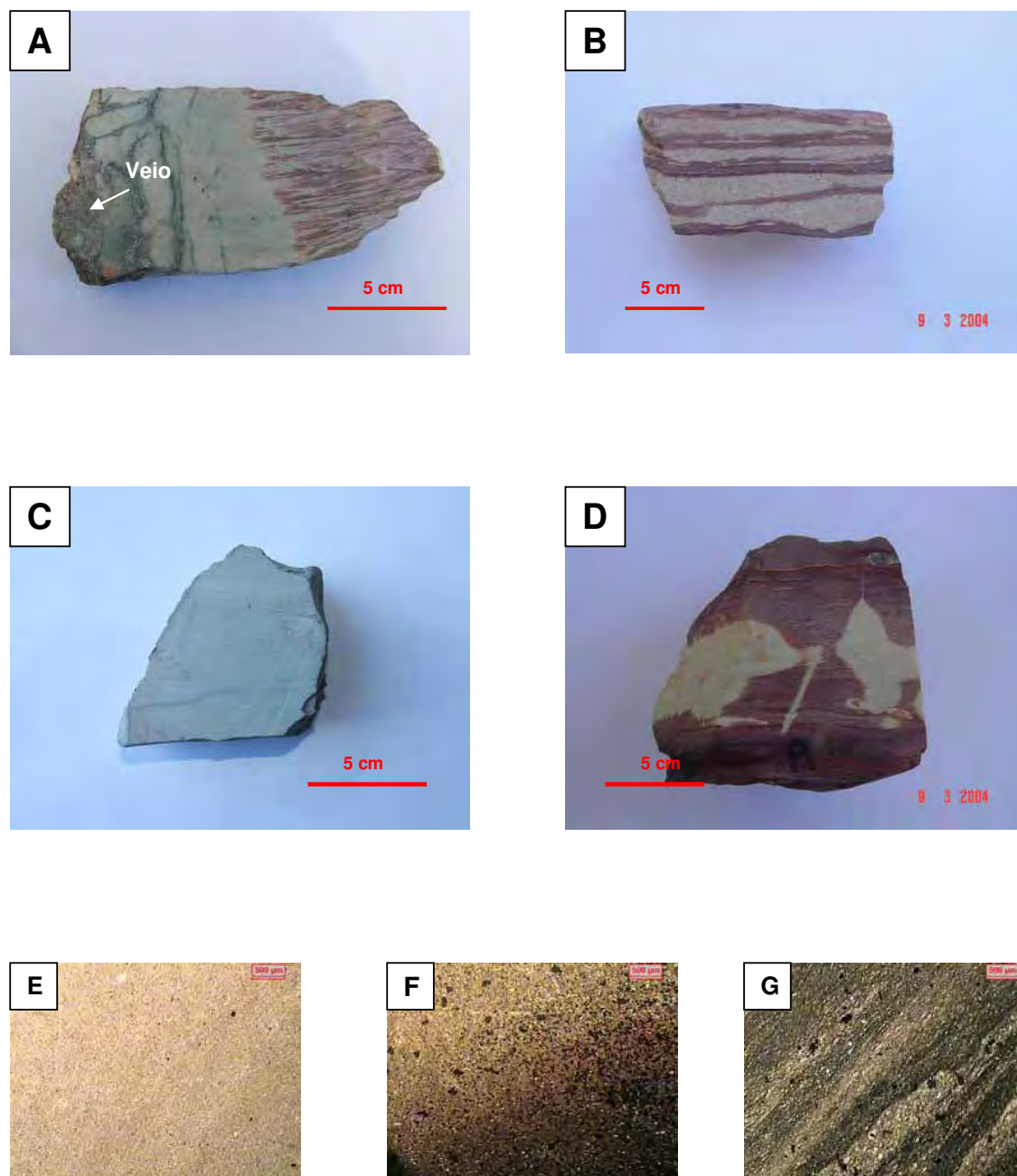
variações na composição granulométrica da rocha encaixante (horizontes mais granulares e siltosos) tornam-se mais espessos, desenvolvem halos de alteração mais extensos ou formam padrões anastomosados com ramificações de pequenos veios ou venulações (*stringers*) (Prancha 5.2B).

Os veios propriamente ditos apresentam dimensões de alguns centímetros a dezenas de metros de extensão e espessura de alguns milímetros a no máximo 15 cm. Posicionam-se predominantemente a ENE ou WNW com mergulhos suaves a subverticais em direção a SE ou SW. Normalmente são tabulares e bandados e mais raramente maciços e lenticulares, ocorrendo ao longo de fraturas ou falhas de pequeno rejeito, sendo comuns paredes estriadas com típicas superfícies de *slickensides*.

Ao nível microscópico são observadas duas gerações de veios. A primeira ocorre na parte externa em contato com a rocha hospedeira, sendo constituída essencialmente por quartzo de baixa cristalinidade, aspecto impuro (sujo), com freqüentes inclusões ou trilhas de óxido de ferro e criptocavidades preenchidas por fluidos. O corpo do veio é formado pela alternância de micro lentes de cor bege escuro com bege claro, conferindo um aspecto aparentemente bandado. A primeira banda, imediatamente em contato com a rocha, apresenta cristais diminutos e tabulares, onde é comum a presença de cavidades de dissolução preenchidas por material proveniente da hospedeira, normalmente cloritas, resultando numa estrutura do tipo “cavernosa”. Individualmente os cristais estão orientados perpendicularmente à parede do veio sendo que os mais interiores são normalmente maiores e podem apresentar terminações bipiramidais (Prancha 5.3A).

Outra evidência da estrutura bandada é o mimetismo observado entre a disposição das bandas e o contorno da parede do veio. Esta feição é mais acentuada nas proximidades da fratura e tende a desaparecer no interior dos veios (Prancha 5.3C).

A segunda geração de veios ocorre adjacente à primeira, no interior do veio principal. A mineralogia é formada por calcita (50%), quartzo (30%), clorita (15%) e pirita (< 5%). Albita é encontrada localmente, sendo visível ao microscópio ótico. O quartzo ocorre como agregados de cristais tabulares intercrecidos com calcita ou clorita.



PRANCHA 5.1: ESTILOS DA ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL. (A) Aspecto característico dos halos de alteração em veio quartzo-carbonático; (B) Estilo de alteração em bandas no Siltito carbonático. O grau de alteração é controlado por variações na composição/textura da rocha; (C) Estágio avançado da alteração no Siltito carbonático com branqueamento das bandas siltosas e silto-arenosas; (D) Alteração difusa no Siltito variegado associada a microfatura preenchida por calcita; (E, F, G) Detalhe da foto anterior mostrando passagem da rocha hidrotermalmente alterada para rocha não alterada. Em (E) observa-se ausência de óxido de ferro; na zona de transição (F) observa-se na porção superior óxido de ferro disperso (pontos negros) e na porção inferior pigmentos vermelhos; em (G) predomínio de pigmentos vermelhos juntamente com agregados de microcristais (pontos negros).

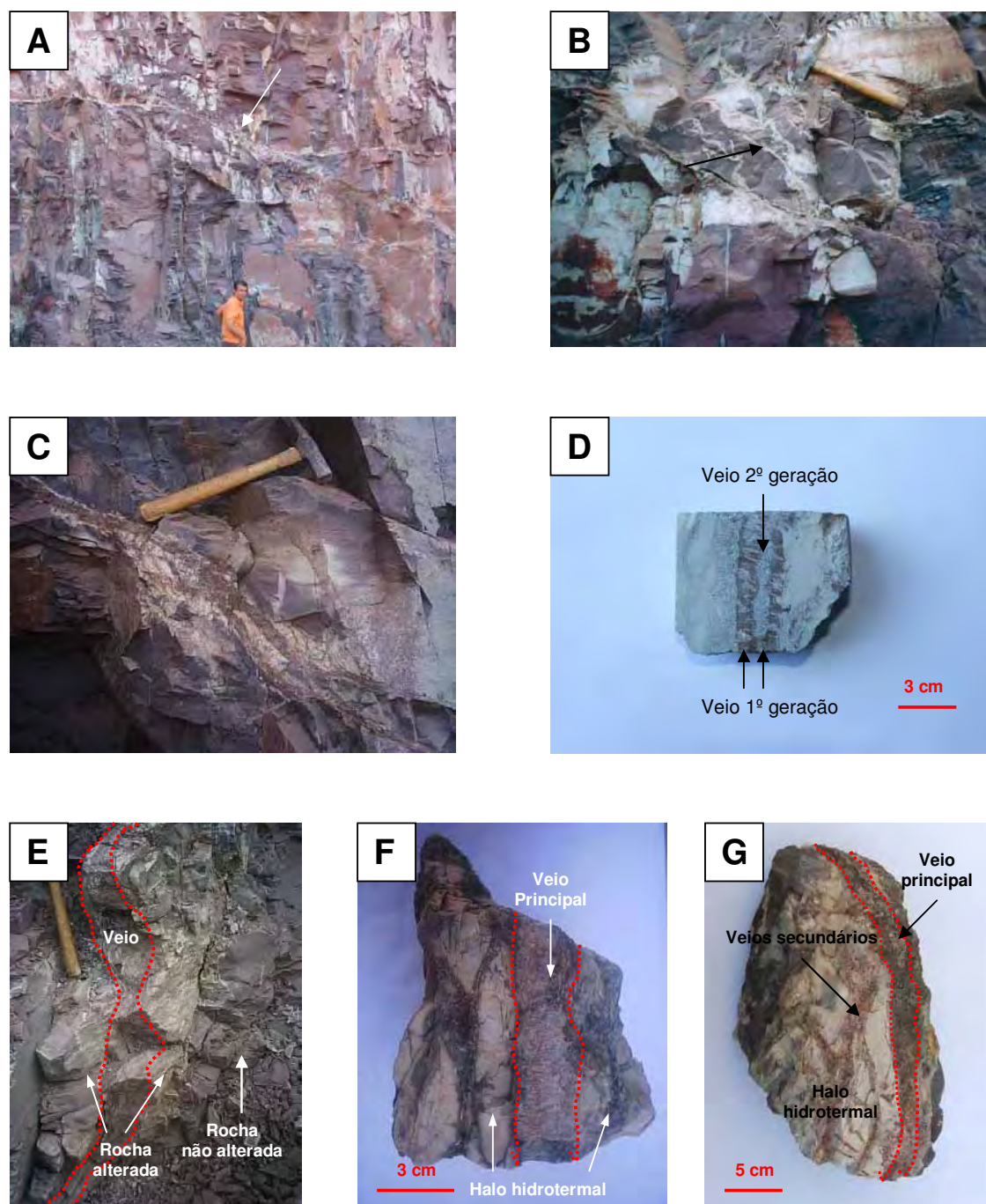
Diferentemente do quartzo da primeira geração, os cristais são límpidos, de contorno nítido, incolores e apresentam birrefringência com tonalidades de cinza.

O carbonato é essencialmente calcita. Esta ocorre como uma fase tardia discordante, normalmente formando venulações no interior dos próprios veios ou preenchendo microfraturas. Nestas vênulas são observados agregados monominerálicos de cristais xenoblásticos subparalelos ao quartzo fibroso (Prancha 5.3A e D). Ocorre também com hábito blocoso (*blocky*) preenchendo microfraturas no quartzo e mais raramente como venulações na rocha encaixante (Prancha 5.3F). No interior dos veios a calcita forma intercrescimentos complexos com clorita e quartzo recristalizado tardio (Prancha 5.4A) e nas bordas desenvolve lentes descontínuas subparalelas às bandas de quartzo.

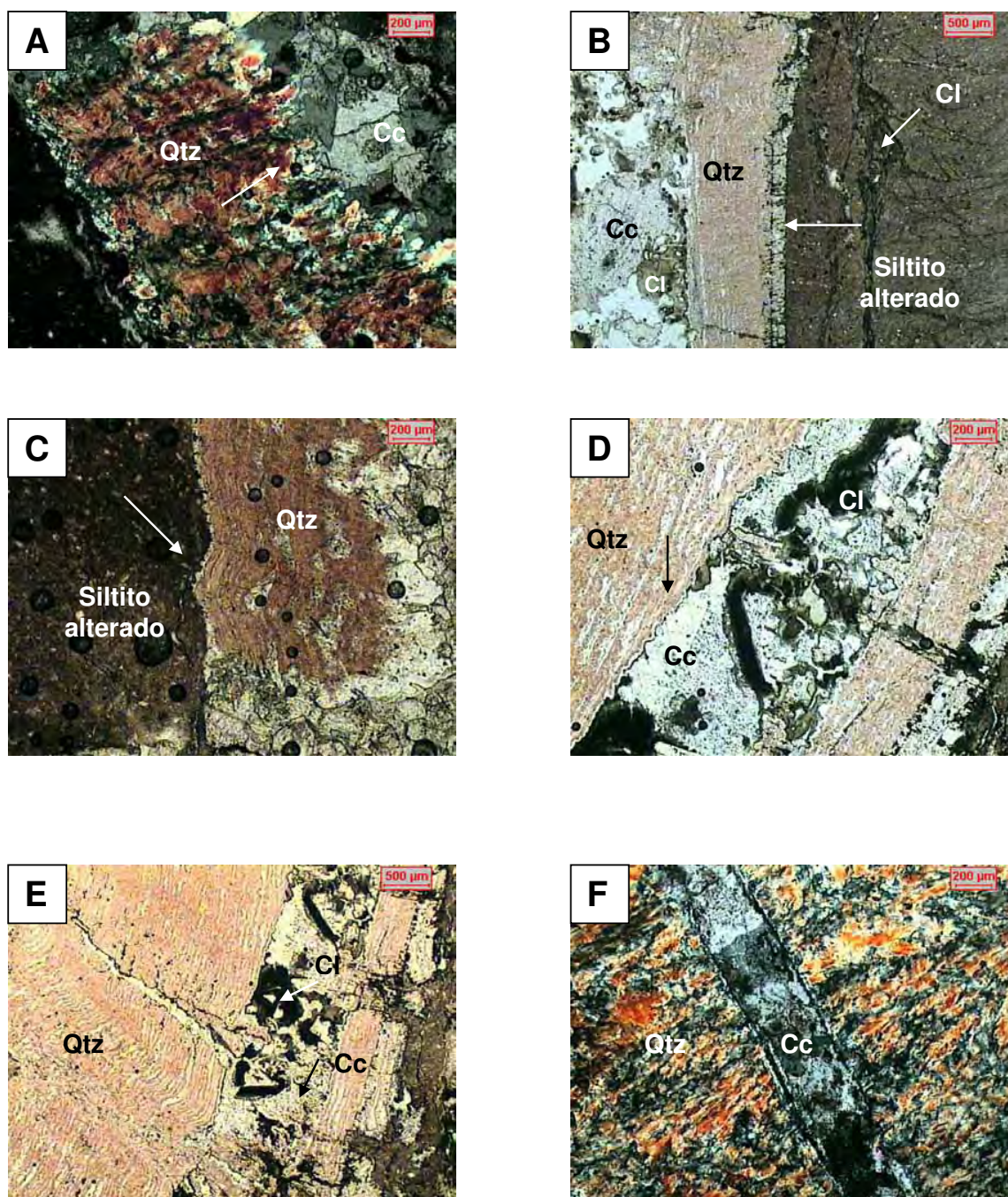
A clorita ocorre como cristais tabulares de baixa cristalinidade, cor verde pálido e birrefringência em tons amarelados ou como cristais aciculares ou fibro-radiados de cor verde bem intenso e birrefringência em tons de cinza escuro. Está normalmente associada à calcita no interior dos veios ou ocorre como concentrações ou venulações nas paredes da encaixante (Prancha 5.4C e D).

A pirita ocorre como massas de cristais xenoblásticos ou como cristais isolados, euédricos, com granulação média de 120 μm . Os limites dos grãos são retos, formando às vezes cubos perfeitos, contudo, podem ocorrer como grãos hipidiomórficos com faces corroídas e textura porosa (Prancha 5.5). Está associado principalmente a calcita, no interior dos veios, formando texturas de substituição. Não foi observada pirita em veios de quartzo da primeira geração.

A textura porosa ou esquelética de alguns cristais indica substituição de carbonatos por pirita. Num estágio incipiente, a substituição se processa através de núcleos piritosos nos interstícios dos carbonatos (Prancha 5.5A). A medida que a sulfetação progride, os carbonatos são envolvidos e substituídos por massas piritosas resultando em cristais hipidioblásticos, cavernosos ou esqueléticos de pirita, tendo como inclusões resíduos de quartzo ou carbonato não totalmente digeridos (Prancha 5.5A e C). Nos estágios mais avançados, os cristais evoluem para formas euedrais com faces bem desenvolvidas (Prancha 5.5E e F).



PRANCHA 5.2: VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS. (A) Veio associado a falha de pequeno rejeito deslocando nível arenoso no Siltito argiloso; (B) Veio de quartzo cortando Siltito argiloso. Na parte superior, vênulas originadas a partir do veio principal provocando alteração difusa na rocha encaixante; (C) Estreito halo de alteração hidrotermal em veio quartzo-carbonático cortando Siltito argiloso; (D) Veio de quartzo da 1ª geração cortado por veio carbonático da 2ª geração. (E) Veio quartzo-carbonático, bandado, subvertical, cortando Siltito variegado; (F) Detalhe do afloramento anterior com destaque para o veio central e os halos de alteração laterais. (G) Veios quartzo-carbonáticos secundários margeando veio principal.



PRANCHA 5.3: ASPECTO TEXTURAL DOS VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS. (A) Arranjo dos cristais de quartzo perpendicular à parede do veio; (B) Veio de quartzo bandado com parede microcristalina. Notar concentração de clorita em microfraturas nas adjacências do veio; (C) Crescimento mimético do quartzo em relação às paredes do veio; (D) Veio de quartzo (1^o geração) cortado por veio calcítico (2^o geração). Notar a relação discordante na interface dos veios (seta); (E) Vênula de calcita indicando geração posterior ao quartzo; (F) Vênula de calcita com hábito blocoso (*blocky*). Qtz - quartzo, Cc - calcita, Cl - clorita.

Os halos de alteração adjacentes aos veios são essencialmente brancos a branco-esverdoados e variam de 1 a 30 cm de espessura, dependendo da rocha encaixante. Halos menores, de 2 a 5 cm, se formam nos horizontes argilosos e portanto mais impermeáveis (Prancha 5.2C) enquanto que halos mais espessos estão associados a horizontes mais siltosos e mais porosos (Prancha 5.2E).

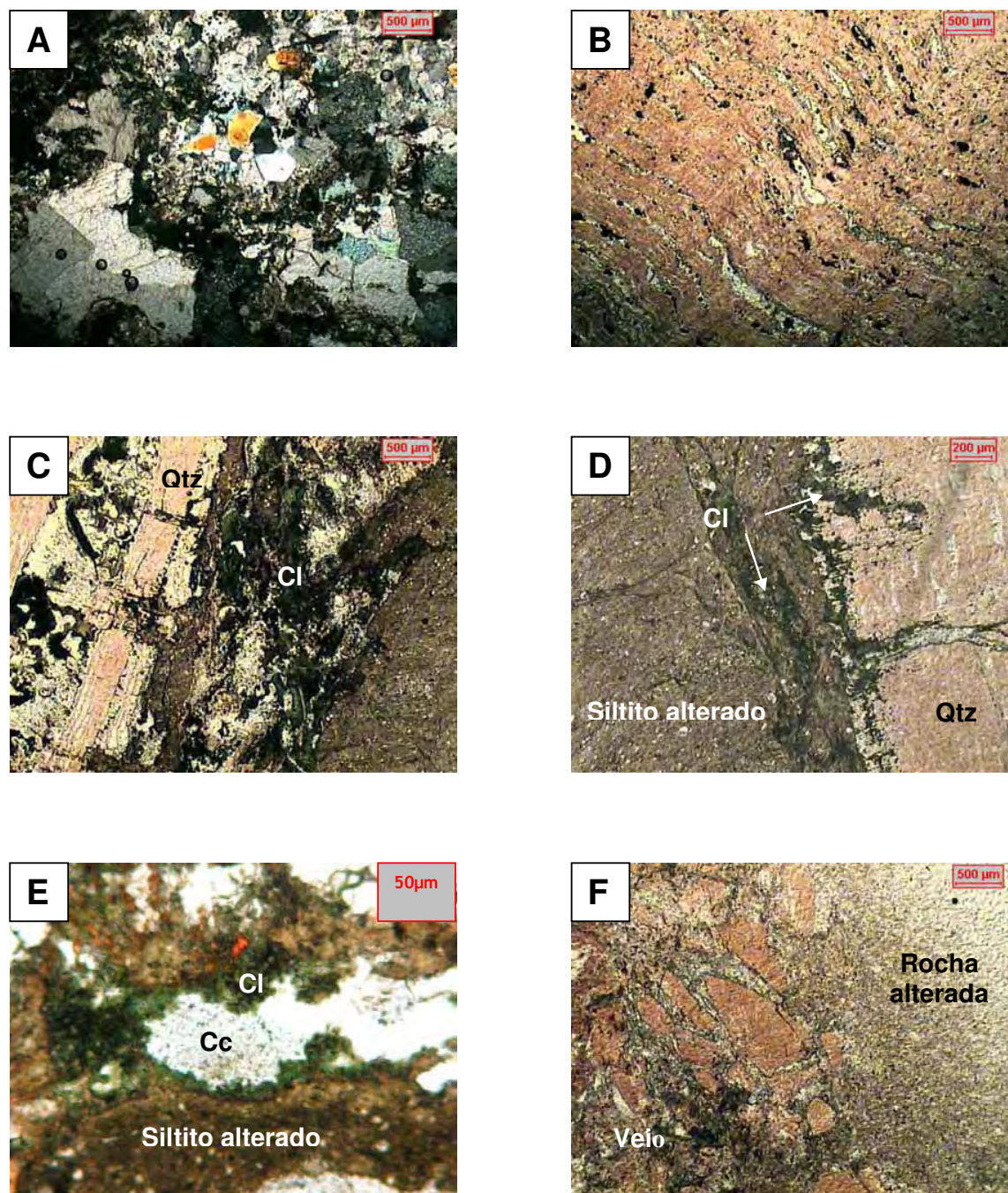
A passagem para a rocha encaixante não alterada também é função dos parâmetros composicionais e texturais. Limites retilíneos e bem definidos são comuns em rochas pelíticas. Nos horizontes caracterizados pela alternância de níveis siltosos e arenosos os limites formam um padrão interdigitado, avançando preferencialmente na fração mais grossa (Prancha 5.1A e B).

A composição mineralógica dos halos hidrotermais é semelhante à da rocha não alterada com exceção da remoção total do óxido de ferro finamente granulado permanecendo apenas restos dos cristais maiores. À medida que se avança rumo ao veio observa-se aumento das cloritas, de modo que na interface veio/encaixante é comum a formação de filmes cloríticos ou de microfraturas preenchidas por clorita (Pranchas 5.3B e 5.4C e D).

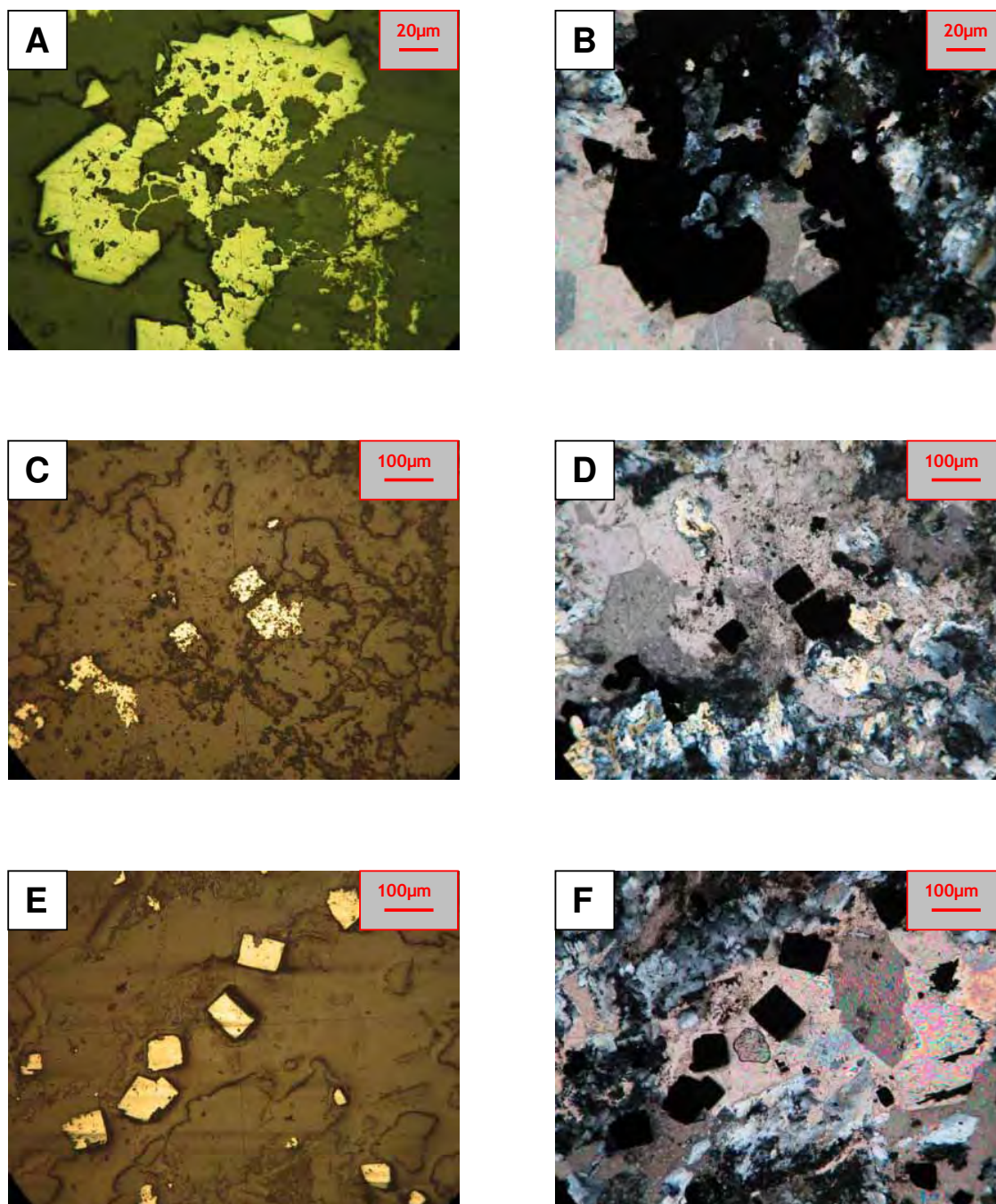
Bandas de alteração associadas a mudanças composicionais e texturais

O estilo de alteração em bandas apresenta cor característica branca a bege-claro. Ocorre paralelo ao acamamento e abrange áreas mais extensas, podendo variar de centímetros a 2 metros de espessura (Prancha 5.1B e C). Como mencionado, está controlado por mudanças composicionais e texturais que por sua vez afetam os parâmetros de permeabilidade e porosidade.

No Siltito argiloso, muito maciço e compacto, não é observada macroscopicamente (rocha não alterada). Nos horizontes lenticulares como no Siltito variegado, iniciam-se como pontos brancos minúsculos que evoluem para pequenas manchas esverdeadas organizadas segundo a laminação (rocha moderadamente alterada). Nos horizontes laminados está fortemente controlada pela alternância de níveis siltosos e silto-arenosos. No Siltito carbonático é notório a alteração seletiva das lentes mais pobres em filossilicatos nos estágios iniciais, onde a rocha adquire aspecto bandado (Prancha



PRANCHA 5.4: ASPECTO TEXTURAL DOS VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS. (A) Agregados xenoblásticos de calcita intercrescidos com quartzo formando veio de segunda geração; (B) Detalhe de veio de quartzo da primeira geração com destaque para o caráter bandado e as freqüentes inclusões de óxido de ferro; (C) e (D) Zona de cloritização desenvolvida lateralmente à parede de veio quartzo-carbonático; (E) Venulação de calcita no Siltito variegado mostrando zona de cloritização externa. (F) Zona de fragmentação na parede de veio quartzo-carbonático. Qtz - quartzo, Cc - calcita, Cl - clorita.



PRANCHA 5.5: PIRITA EM VEIOS QUARTZO-CARBONÁTICOS (Fotomicrografia em luz refletida (A, C e E) e em luz transmitida (B, D, F). (A) e (B) Massa de cristais xenomórficos de textura esqueletal crescendo a partir de carbonatos; (C) e (D) Cristais hipidiomórficos de pirita com textura porosa; ((E) e (F) Cristais euédricos individualizados sobrecrescidos em calcita.

5.1B) até a completa obliteração da textura nos estágios mais avançados (rocha muito alterada) quando a rocha adquire a cor bege esverdeada a branca (Prancha 5.1C).

A mineralogia também é controlada pelos referidos parâmetros. Nos horizontes argilosos a alteração mineralógica mais evidente é a remoção do óxido de ferro enquanto que nos horizontes silto-arenosos calcita e feldspato autógeno ocorrem de forma expressiva preenchendo os espaços intergranulares.

Alteração associada a microfraturamento

Este estilo de alteração inicia a partir de rupturas minúsculas, milimétricas, que dão origem a manchas difusas distribuídas irregularmente no pacote rochoso (Prancha 5.1D). Estas manchas não estão totalmente controladas pelos traços estruturais (bandamento/laminação), mas evoluem segundo a composição/textura da rocha sendo mais comuns nos horizontes silto-arenosos. Localmente, formam nódulos calcíticos associados a um padrão zonado. Estes padrões se caracterizam por uma zona externa formada por rocha não alterada de cor arroxeadada ou avermelhada, uma zona intermediária formada por rocha alterada, de cor branca (± 2 cm), uma zona interna e delgada, formada essencialmente por clorita (± 3 mm) e um núcleo calcítico maciço. As microfraturas normalmente estão seladas por calcita bem cristalizada (Prancha 5.4E).

As mudanças químicas mais evidentes observadas nos três estilos de alteração foram a perda de Fe_2O_3 , MgO e K_2O e o enriquecimento de SiO_2 principalmente nos halos de alteração dos veios e nas lentes arenosas intercaladas no Siltito variegado (Figura 5.4). Na_2O e CaO variaram, ora para mais ora para menos, não apresentando comportamento definido.

O ferro, tanto na forma de pigmentos vermelhos como na forma de agregados de cristais foi largamente afetado pela passagem de fluido. Na rocha não alterada o óxido de ferro compõe uma parte importante do cimento (média de 5,3%) enquanto que nas zonas alteradas aparece apenas como traço, podendo mesmo desaparecer completamente nos halos hidrotermais adjacentes aos veios. O conteúdo de Fe_2O_3 das análises químicas nestes locais (média de 2,8%) é atribuído ao ferro presente na estrutura das illitas, o que pode ser comprovado através do tratamento térmico destas

rochas. Corpos de prova preparados para ensaios cerâmicos com material dos halos apresentam coloração marron-avermelhado acentuada quando queimados a 1140°C indicando presença de ferro no estado oxidado, enquanto que nas amostras frescas (não queimadas) os tons de bege a branco são predominantes. O magnésio também apresenta redução expressiva passando de 2,1% na rocha não alterada para 1,7% na rocha alterada (Anexo 1).

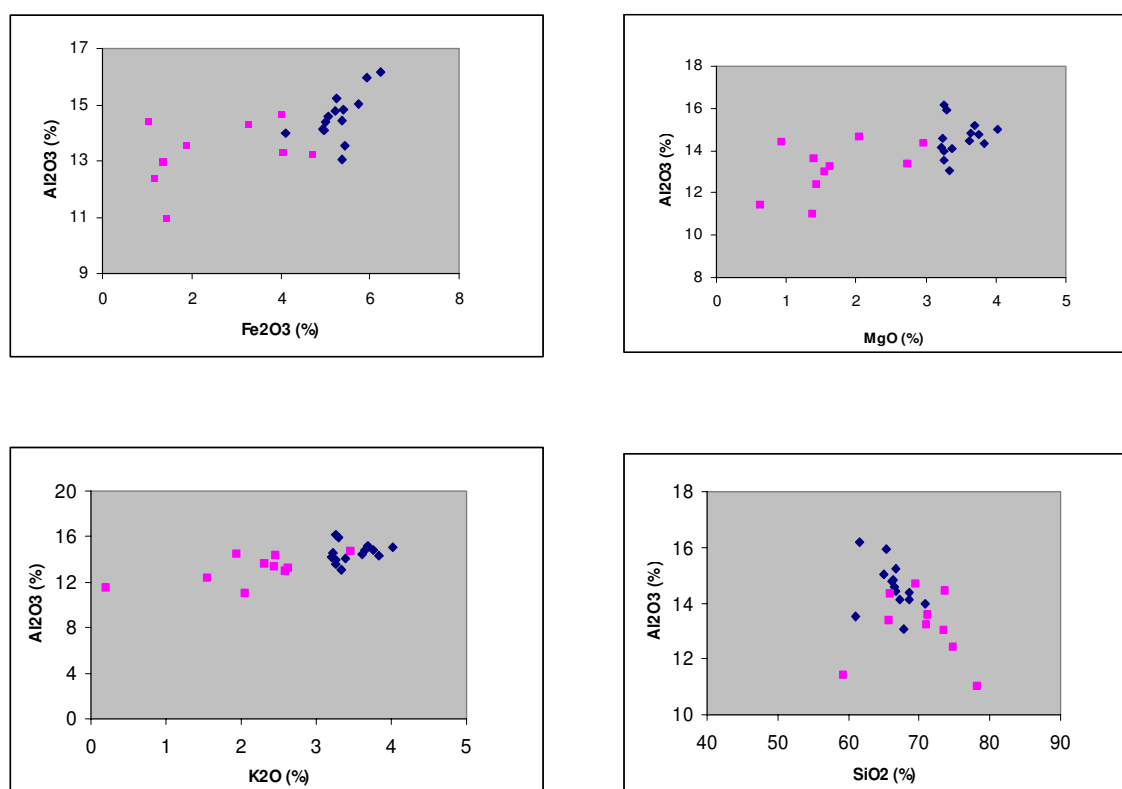


Figura 5.4: Variação do conteúdo de Fe₂O₃, MgO, K₂O e SiO₂ das rochas hidrotermalmente alteradas em relação às rochas não alteradas da Mina Granusso. Legenda: pontos quadrados = rocha alterada; pontos em losango = rocha não alterada.

A comparação dos valores de perda ao fogo (LOI) em análises químicas de amostras pouco alteradas com amostras dos halos de alteração também sugere reorganização estrutural das illitas. Estes valores são sempre menores nas zonas de alteração do que na rocha pouco alterada (Anexo 1 e Fig. 5.5). Considerando que parte do LOI represente principalmente radicais OH⁻ presentes nas illitas é provável que a maior proporção de LOI na rocha pouco alterada indique a presença de radicais OH⁻ associados a illitas mal estruturadas. Em outras palavras, a alteração hidrotermal teria

eliminado seletivamente illitas mal estruturadas, conservando aquelas melhor estruturadas, de modo que a perda ao fogo nestas rochas seja menor.

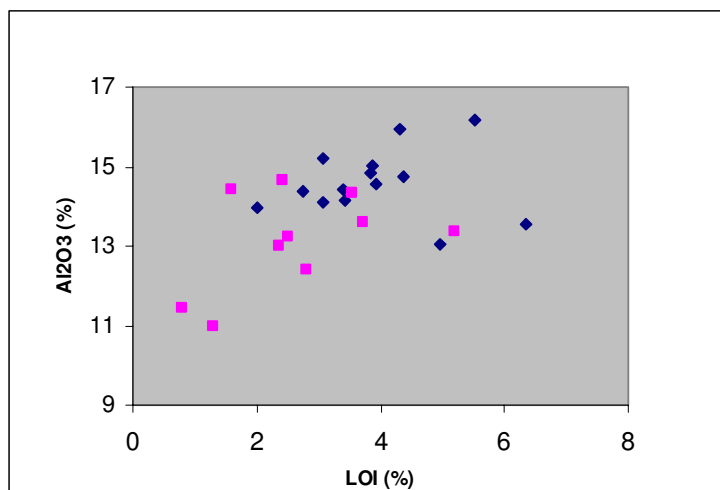


Figura 5.5: Variação no conteúdo de perda ao fogo (LOI) de rochas hidrotermalmente alteradas em relação a rochas não alteradas. Legenda: pontos quadrados = rocha alterada; pontos em losango = rocha não alterada.

As mudanças químicas observadas proporcionaram a formação de novas fases minerais as quais se processaram de forma sucessiva refletindo a evolução do fluido hidrotermal em função de sua interação com as rochas encaixantes. Estas novas fases minerais estão associadas aos seguintes processos hidrotermais: silicificação, albitização, cloritização e carbonatação.

Silicificação

A silicificação está relacionada aos estágios finais da fase diagenética e ao início da atividade hidrotermal estando representada pelo enriquecimento de sílica nos níveis mais granulares intercalados no Siltito variegado, nos locais mais alterados do Siltito carbonático, nos halos de alteração dos veios e nos próprios veios. O conteúdo médio de SiO₂ na rocha não alterada é de 66% enquanto que na rocha alterada é de 71%. A origem da sílica para o processo é atribuída à reciclagem de sílica residual resultante da reorganização de argilominerais, principalmente illitas, mal estruturadas, durante a diagênese.

Como já observado, os veios de quartzo da primeira geração exibem índice de refração mais baixo que o normal e aspecto “sujo”, sugerindo migração de fluido diagenético residual a partir das encaixantes numa condição de gradiente de pressão de fluido negativa ($\Delta P_1 = P_{ff} - P_{fr}$), onde P_{ff} = pressão de fluido na fratura e P_{fr} = pressão de fluido nos poros (cf. Fyfe et al. 1978; Velde, 1995). A estrutura finamente bandada e o mimetismo com a parede do veio indicam que o preenchimento ocorreu de forma gradativa, de fora para dentro, até o equilíbrio entre a pressão nos poros (P_{fr}) e a pressão na fratura (P_{ff}).

Albitização

Embora a albitização seja uma feição evidente nas rochas alteradas ela está ausente nos halos de alteração dos veios e freqüentemente nos próprios veios. No estilo de alteração em bandas como no Siltito carbonático e nos níveis arenosos intercalados no Siltito variegado a albitização se expressa principalmente como sobrecrescimentos (*overgrowth*) em núcleos detríticos enquanto que no Albitito carbonático forma concentrações densas de cristais dando um aspecto maciço à rocha.

Estas diferenças são atribuídas: (i) aos parâmetros texturais de permeabilidade e porosidade que permite um fluxo mais ativo do fluido; (ii) à área exposta à circulação do fluido que permite maior remobilização e concentração de solutos e (iii) à disponibilidade de solutos. Neste caso, a ação de fluidos ativos impulsionados pelo magmatismo basáltico foi determinante no processo de albitização. Nas porções argilosas (Siltito argiloso, Siltito variegado, Siltito bandado e Siltito laminado) a circulação de fluidos foi inibida pela maior impermeabilidade da rocha, resultando na remobilização menor de cátions Na^+ e na formação discreta de albita. Nas porções de texturas mais granulares como no Siltito carbonático a porosidade permitiu maior fluxo de fluidos, maior remobilização de cátions e, portanto, formação mais extensa de albita.

No caso do Albitito, a quase ausência de minerais tipicamente detríticos (<10% em volume) como quartzo, feldspatos, zircão, rutilo ou turmalina e a presença abundante de minerais neoformados, principalmente albita e carbonato, sugere a substituição de fase minerais anteriores, solúveis, contendo os mesmos componentes. Considerando as condições semi-áridas de deposição da Formação Corumbataí, um horizonte

químico constituído por material evaporítico forneceria os componentes necessários à formação das fases neoformadas.

Uma das características marcantes dos feldspatos autógenos é o extraordinário grau de pureza e a tendência a formar cristais idiomórficos (Kastner & Siever, 1979). Análises por microsonda eletrônica e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em seções obtidas de rocha alterada indicam que na Mina Granusso o feldspato autógeno é essencialmente albita com elevado grau de pureza, confirmando portanto sua origem diagenético-hidrotermal (Anexo 2). O conteúdo de sódio é muito semelhante nos três horizontes estudados indicando um sistema homogeneizado ao tempo de deposição dos cristais de albita.

No Albitito carbonático a resolução do microscópio ótico permite apenas identificar uma massa disforme de cristais preenchendo os espaços vazios. Entretanto quando a imagem é ampliada na microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível observar um enxame de cristais idiomórficos intercrescidos ou formando microfenocristais isolados (Prancha 5.6). No Siltito carbonático o crescimento de albita acompanhou a orientação de feldspatos detríticos já conformados pela compactação mecânica indicando, neste caso, que a albitização foi de origem hidrotermal ou no máximo tardi-diagenética (Fig. 5.6B).

Carbonatação

A precipitação de carbonatos na Mina Granusso está estreitamente relacionada à atividade hidrotermal. Estes ocorrem preferencialmente nos estratos superiores menos pelíticos, predominantemente ao longo de bandas de alteração constituídas por rocha de cor branca, ou nos veios quartzo-carbonáticos.

Análises por microsonda eletrônica de rocha hidrotermalmente alterada e de veios de quartzo mostram que os carbonatos são essencialmente calcíticos com pequena contaminação de manganês (Anexo 2). As relações texturais dos carbonatos com outros minerais, observadas na rocha e nos veios e a composição química homogênea revelada pelas análises de microsonda eletrônica apontam para uma origem comum e contemporânea destes carbonatos tanto na rocha como nos veios. Os dados indicam

que esta origem está associada a nova injeção de fluidos através das zonas de fraqueza já estabelecidas na primeira geração.

Entretanto, embora não identificados microscopicamente, carbonatos analisados por DRX em rocha não alterada mostram picos de dolomita e ankerita (Anexo 3) indicando possivelmente duas gerações de carbonatos: a primeira, diagenética, seria constituída por carbonatos ferromagnesianos e corresponderia ao ambiente formacional característico da Formação Corumbataí, haja vista a presença destes metais no fluido diagenético; a segunda corresponderia a carbonatos de origem hidrotermal. Isto explica a formação tardia de calcita preferencialmente nas zonas alteradas. Fe e Mg liberados por processos de dissolução foram consumidos pela fase aquosa do fluido na formação de clorita o que resultou no aumento da P_{CO_2} ao ponto de permitir a deposição de calcita na fase seguinte.

As relações texturais indicam que a carbonatação sucedeu a albitização e, portanto está associada às fases finais da evolução diagenético-hidrotermal. No Siltito carbonático e no Albitito é comum a ocorrência de calcita envolvendo parcial ou totalmente cristais de albita confirmando a formação tardia destes carbonatos (Figuras 5.6A e 5.7A).

Nos veios estudados, os carbonatos, juntamente com clorita, quartzo e pirita constituem uma segunda geração claramente discordante da primeira (Figura 5.8), formada pela injeção de nova fase fluida num gradiente de pressão em que ΔP_{1max} e $\Delta P_{2max} > 0$, onde $\Delta P_{1max} = P_{ff} - P_{fr}$ e $\Delta P_{2max} = P_{fs} - P_{ff}$. P_{fs} e P_{ff} se referem a pressão na área fonte do fluido e a pressão na fratura, respectivamente (cf. Fyfe et al. 1978; Velde, 1995). Feições como venulações de carbonato cortando ou deslocando quartzo da primeira geração também são comuns em todas as seções analisadas (Prancha 5.3E).

A ocorrência de carbonatos em rochas não alteradas da Mina Granusso, em horizontes equivalentes descritos em outras jazidas (Bernardes, 2005; Masson, 2002; Zanardo, comunicação oral) e em outras exposições da Formação Corumbataí (Mendes, 1952b; Almeida & Barbosa, 1953; Barbosa & Gomes, 1958; Landim, 1970) sugere que nos horizontes alterados houve dissolução de carbonato diagenético e re-deposição durante o evento de carbonatação. A ausência de restos fósseis carbonáticos em toda

a seção também indica que a dissolução de carbonato pode ter iniciado já durante a fase diagênética.

Cloritização

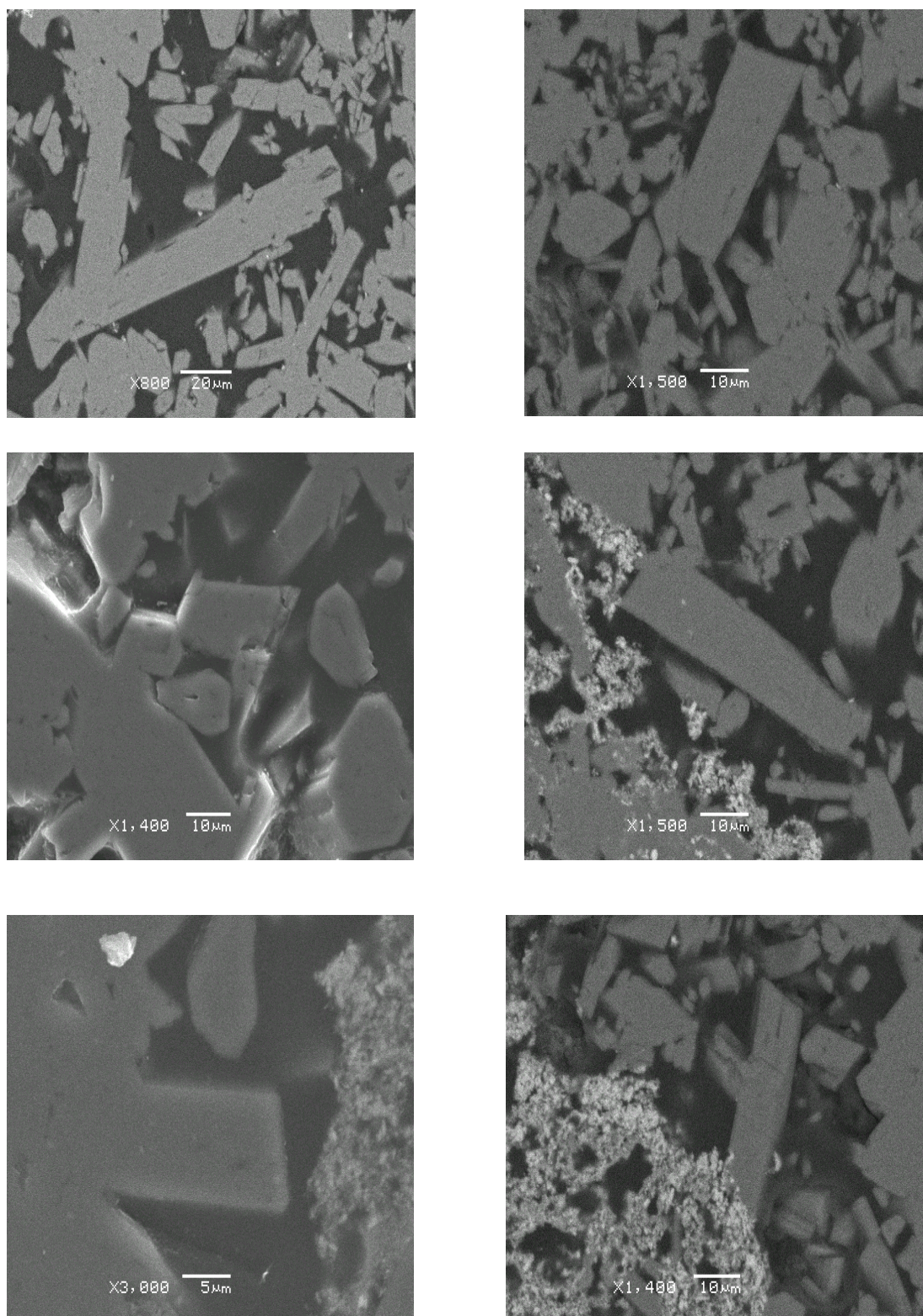
A presença significativa de clorita na parede dos veios formando finos envelopes ou preenchendo microfraturas na rocha alterada é um fenômeno concomitante com o empobrecimento de ferro, magnésio e potássio, sugerindo que a cloritização envolveu a dissolução de minerais contendo ferro e mesmo a degradação de illitas mal estruturadas.

Dados de microscopia ótica também demonstram a presença expressiva de clorita no Siltito carbonático (6%) quando comparado aos demais litotipos ($\pm 1\%$) mostrando que esta unidade também esteve sujeita a ação do fluido infiltrante.

Clorita pode ser encontrada em rochas formadas em ambiente carbonático ou evaporítico como produto de transformação de argilominerais detríticos ou como fase autógena formada pela ação de fluidos salinos (Fisher, 1988, Hauff, 1981; Hillier, 1993). Na Mina Granusso a rocha não alterada possuía os elementos necessários para a formação das cloritas (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3), principalmente considerando que ferro, magnésio e alumínio poderiam se originar da degradação e/ou reorganização de illitas trioctaédricas mal estruturadas.

Entretanto, a disponibilização de $\text{Fe}^{++}_{\text{aq}}$ através da dissolução de Fe_2O_3 e sua incorporação posterior na estrutura da clorita requer mudanças no comportamento geoquímico o que, de acordo com o diagrama da Figura 5.9 (Garrels & Christ, 1990) pode ocorrer devido a mudanças de pH ou de Eh.

Uma redução do pH ao ponto necessário para o início da dissolução torna-se pouco provável considerando as condições francamente alcalinas que prevaleceram durante a deposição e diagênese dos sedimentos, além da deposição de carbonatos concomitante com a formação das cloritas. O abaixamento do Eh devido à invasão de um fluido redutor explica melhor a dissolução e remoção do Fe_2O_3 representado pelos pigmentos vermelhos e agregados de micro cristais e a disponibilização de $\text{Fe}^{++}_{\text{aq}}$ e



PRANCHA 5.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de albitas do Albitito carbonático intercalado no Siltito variegado.

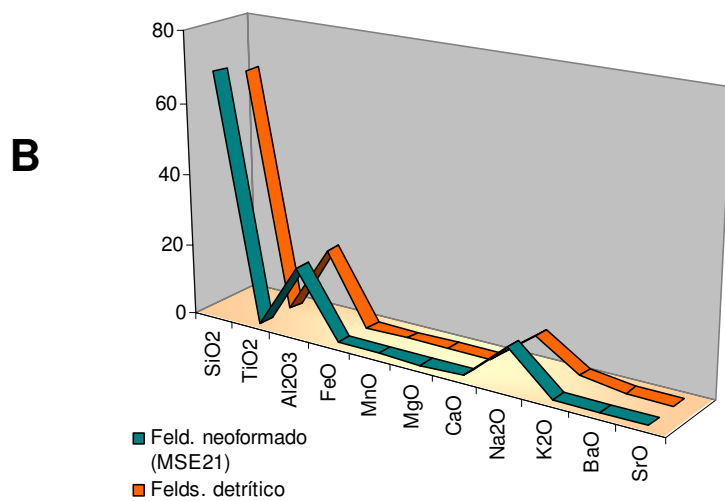
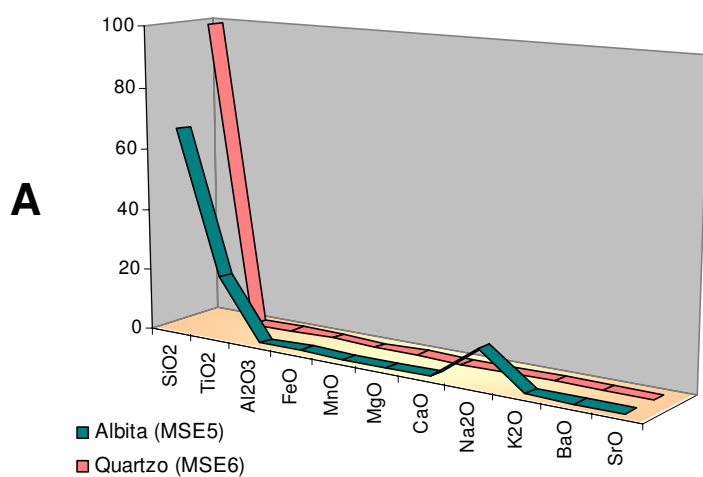
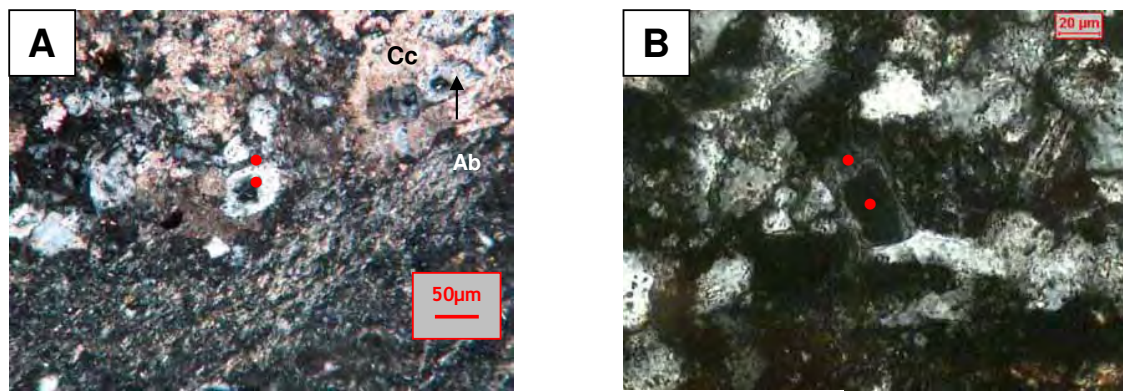


Figura 5.6: (A) Feldspato neoformado envolvendo quartzo detritico; (B) feldspato neoformado envolvendo feldspato detritico. Composição mineral obtida por microsonda eletrônica.

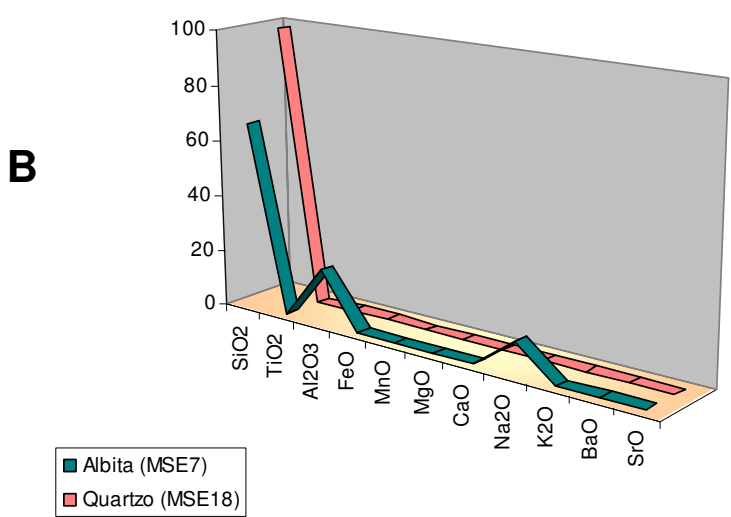
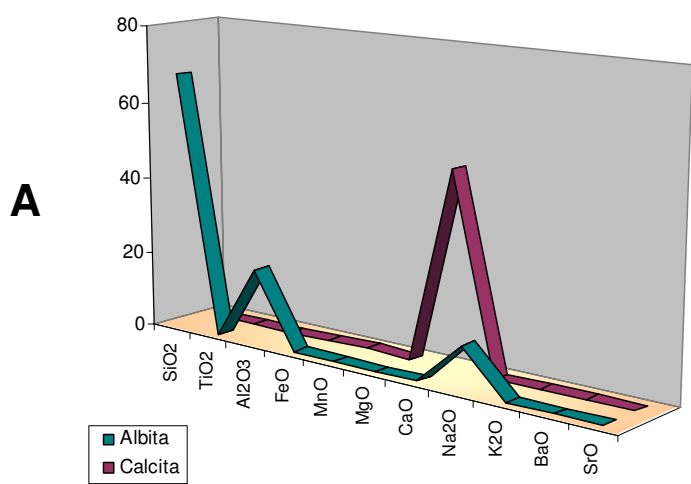
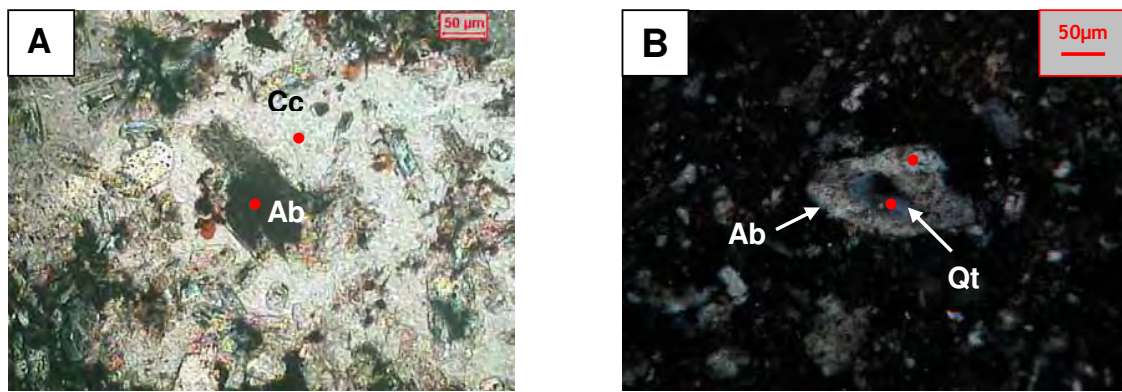


Figura 5.7: (A) Calcita envolvendo albita neoformada; (B) Albita neoformada envolvendo quartzo detrítico. Composição mineral obtida por microsonda eletrônica. Cc – calcita, Ab – albita, Qt – quartzo..

$u + y + z = 6$, $z + (y - w - x)/2$, w geralmente é igual a zero ou um número pequeno, R^{2+} geralmente representa Mg^{2+} ou Fe^{2+} , R^{3+} representa Al^{3+} ou Fe^{3+} e \square representa vacâncias estruturais. Além destes componentes, podem ainda entrar na composição das cloritas Cr, Ti, Ni, Mn, V, Cu e Li.

Esta ampla variedade composicional (não estequiométrica) torna a clorita um importante e sensível indicador das condições químico-físicas nas quais se formou, incluindo a temperatura.

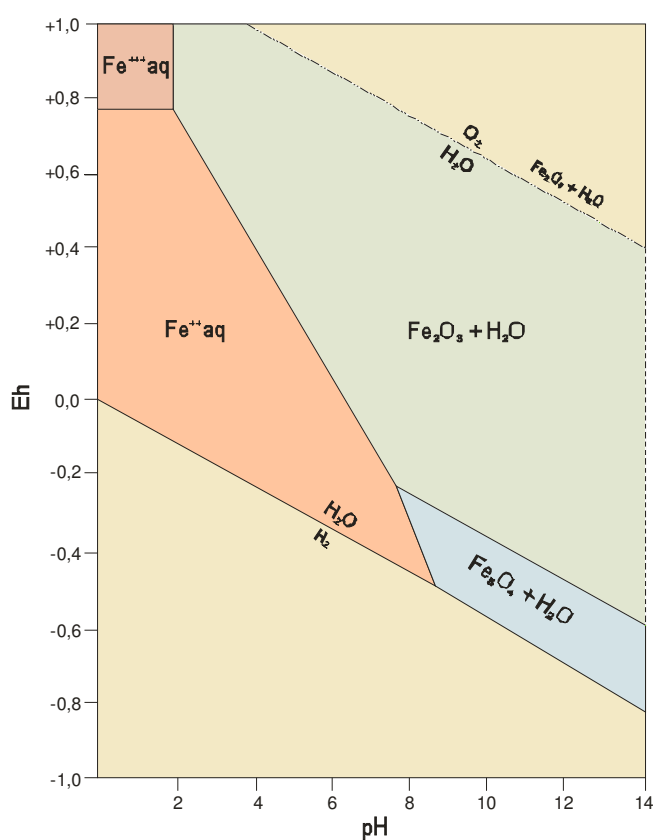


Figura 5.9: Diagrama Eh vs. pH mostrando os campos de estabilidade de hematita e magnetita em H_2O . Os campos dos íons são designados para uma atividade total das espécies dissolvidas $> 10^{-6}$ (Mod. Garrels, 1990).

Através do estudo da composição química de clorita dos sistemas geotermiais de Los Azufres no México e de Salton Sea, comparados com dados de inclusões fluidas, medições diretas e dados da literatura Cathelineau (1988) determinou a seguinte correlação positiva entre a temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ e o Al^{IV} das cloritas:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 321,98 \text{ Al}^{\text{IV}} - 61,92 \quad [5]$$

Para o autor, o geotermômetro com base nas cloritas teria boa aplicação tanto nos ambientes diagenéticos como hidrotermais e metamórficos uma vez que o conteúdo de alumínio dos tetraedros (Al^{IV}) parece não depender do tipo de rocha ou da composição do fluido.

Jowett (1991), revendo os dados de Cathelineau (1988) e considerando variações na razão $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ propõe a seguinte correção para o Al^{IV} :

$$\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{C}} = \text{Al}^{\text{IV}} + 0,1[\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})] \quad \text{de onde:} \quad [6]$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = 319 \text{ Al}^{\text{IV}}_{\text{C}} - 69 \quad [7]$$

Segundo o autor este geotermômetro seria aplicável a uma variedade de sistemas com temperaturas variando de 150° a 325° C, para cloritas com $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) < 0,6$.

Um dos problemas enfrentados na aplicação do Al^{IV} como indicador de temperatura em ambiente diagenético diz respeito ao grau de pureza das cloritas e à existência de interstratificados. De Cariat & Walshe (1990) mostraram que muitas das cloritas descritas como de baixa temperatura se tratavam, na verdade, de interstratificados com esmectita, vermiculita, saponita e/ou illita.

Para evitar estes problemas muitos autores têm sugerido não considerar cloritas cujo conteúdo total de $\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}$ seja superior a 0,5% (Foster, 1962; De Cariat, 1993). Segundo Foster (1962) não existe na estrutura das cloritas sítios adequados para acomodar cátions tão grandes como Na^+ , K^+ e Ca^{++} e sua presença indicaria, portanto interstratificação com outro argilomineral ou contaminação com silicatos ou carbonatos associados.

Com o objetivo de obter estimativas de paleotemperatura foram efetuadas análises químicas de cloritas de quatro veios quartzo-carbonáticos da Mina Granusso. As análises foram obtidas em 15Kv com o número de cátions calculado considerando-se uma fórmula estrutural com base em 28 átomos de oxigênio. Os veios apresentam as características indicadas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1: Mineralogia, espessura e rocha encaixante de veios quartzo-carbonáticos analisados por microsonda eletrônica.

Veio	Atitude	Mineralogia	Espessura Média (cm)	Rocha encaixante
Gr46	N65E/80SE	Qtz, Cc, Cl	12	Siltito variegado
Gr48	N30W/40NE	Qtz, Cc, Cl, Pi	6	Siltito variegado
Gr49	N45W/50NE	Qtz, Cc, Cl, Pi	4	Siltito variegado
Gr50	N30E/35SE	Qtz, Cc, Cl, Pi	3	Siltito carbonático muito alterado

Quimicamente observou-se que a clorita dos veios Gr48, Gr49 e Gr50 são semelhantes sendo enriquecidas em ferro embora com tendência à substituição parcial de Fe por Mg (Gr48 e Gr49) (Fig. 5.10, 5.11 e Anexo 2). A julgar pelo conteúdo de Ca+Na+K, são fases puras cuja porcentagem não ultrapassa 0,5%. A clorita de Gr46 forma um grupo quimicamente distinto e bastante disperso. São mais magnesianas e mais silicosas, com tendência a enriquecimento em alumínio. O conteúdo de Ca+Na+K em algumas análises chega a ser elevado (5,7%) indicando que algumas cloritas foram contaminadas com outros elementos ou formam interestratificados com outros argilominerais.

Na Figura 5.12 os resultados obtidos foram lançados no diagrama de Wiewiora & Weiss (1990). Este diagrama mostra as relações entre Si, R^{2+} , Al e os preenchimentos octaédricos. Si e R^{2+} estão representados por eixos ortogonais e o alumínio total e os preenchimentos octaédricos estão mostrados por isolinhas.

A exceção de Gr46, as cloritas dos demais veios apresentam pequena variação do número de cátions octaédricos e mostram um preenchimento das posições octaédricas próximo do ideal de 12 cations para as verdadeiras cloritas trioctaédricas. Segundo

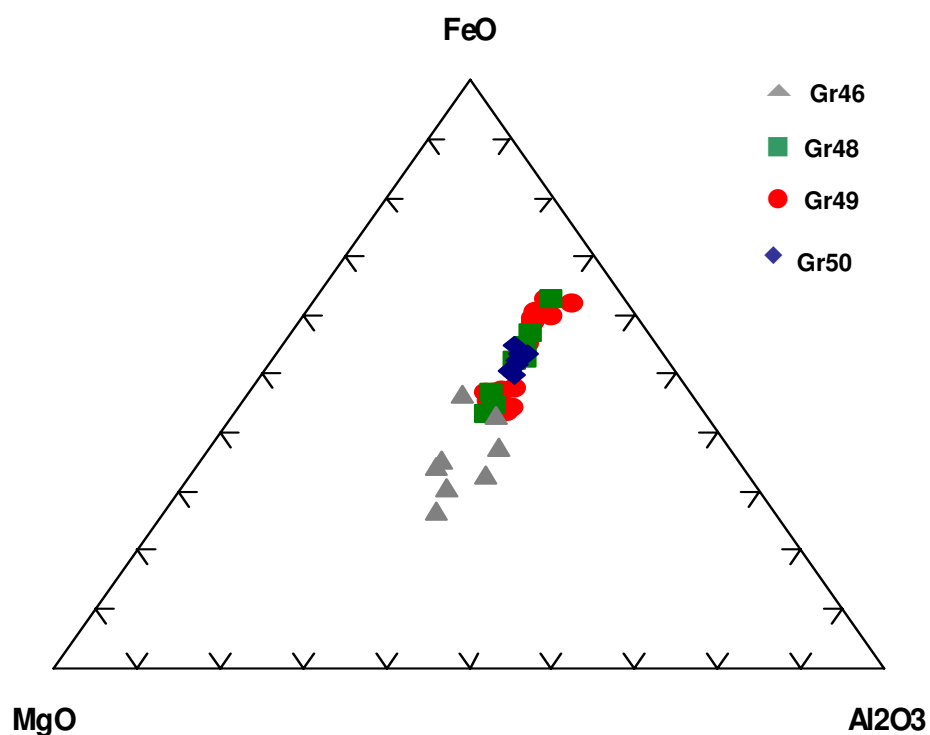


Figura 5.10: Diagrama Fe-Mg-Al de cloritas de veios quartzo-carbonáticos da Mina Granusso.

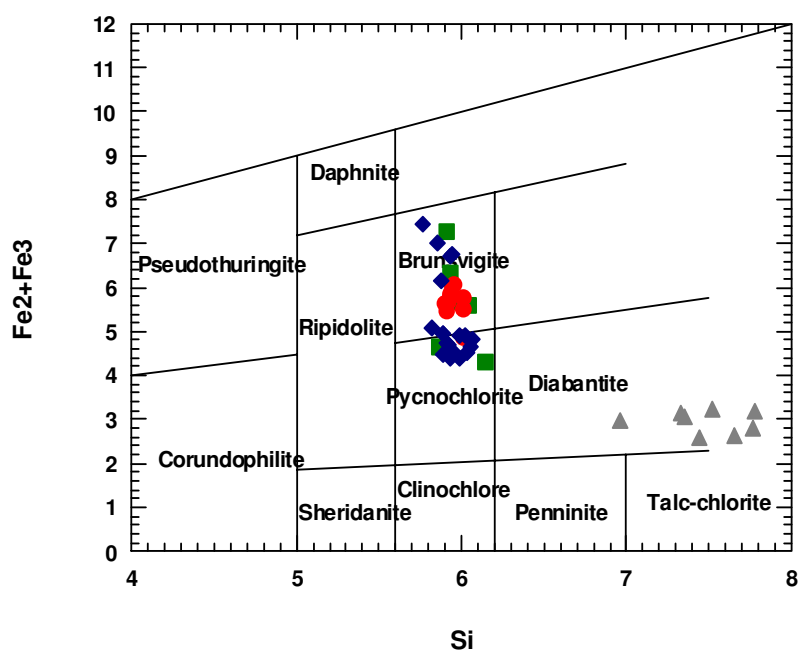


Figura 5.11: Classificação de cloritas de veios quartzo-carbonáticos da Mina Granusso de acordo com o diagrama de Hey, 1964. Legenda: Gr46 - ▲, Gr48 - ■, Gr49 - ●, Gr50 - ◆.

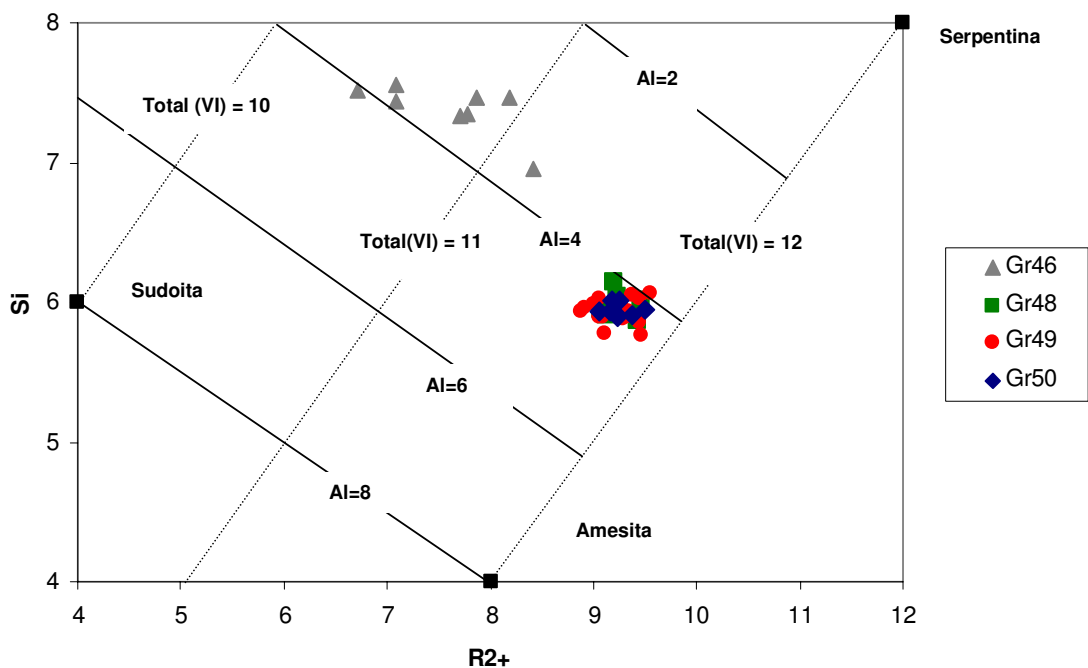


Figura 5.12: Composição de cloritas da Mina Granusso representadas no diagrama de Wiewiora & Weiss (1990) com Si e R²⁺ como eixos ortogonais e Al³⁺ total e ocupação das posições octaédricas mostradas como isolinhhas.

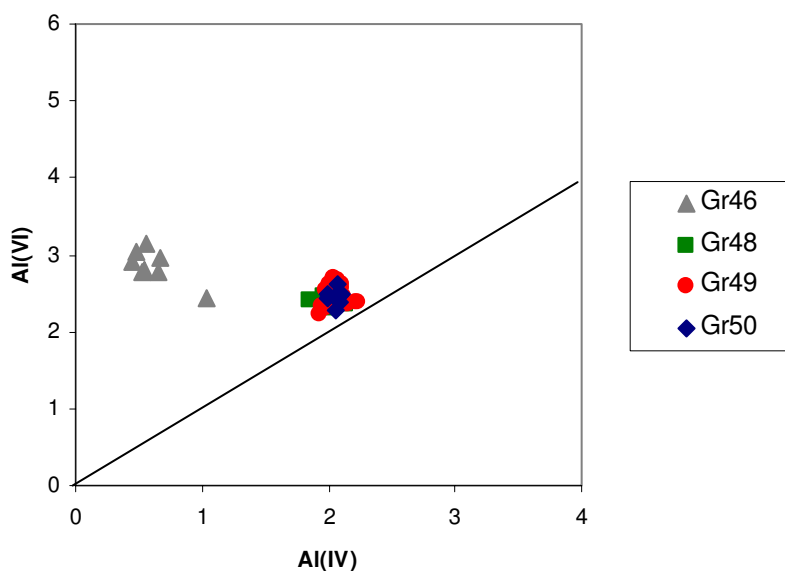


Figura 5.13: Valores de alumínio octaédrico (Al^{VI}) vs. alumínio tetraédrico (Al^{IV}) de cloritas da Mina Granusso indicando (Al^{VI})/(Al^{IV}) > 1.

Hillier & Velde, 1991, cloritas situadas próximo da linha de 12 cátions, entre amesita e serpentina são similares em composição às cloritas metamórficas.

Em contrapartida as cloritas diagenéticas são normalmente enriquecidas em Fe e possuem uma forte tendência a apresentar $Al^{(VI)}$ maior que $Al^{(IV)}$. As figuras 5.10 e 5.13 mostram que as cloritas dos veios Gr48, Gr49 e Gr50 também se enquadram nestas características. Ao contrário, as cloritas de Gr46 apresentam ampla variação do número de cátions e são significativamente deficientes no preenchimento total das posições octaédricas. Normalmente, estas cloritas tendem a ser mais silicosas e contêm menos (Fe + Mg).

De maneira geral, aplicação do Al^{IV} para estimativa de paleotemperatura não mostrou resultados compatíveis com a evolução diagenético-hidrotermal esperada para a Mina Granusso. Nos veios do primeiro grupo (GR48, GR49 e GR50) o Al^{IV} varia de 1,85 a 2,22 cátions por fórmula o que corresponderia, de acordo com a Eq. 7, a um intervalo de temperatura de 536° a 663° C, valores estes já dentro do domínio do metamorfismo de grau médio a elevado.

Nas cloritas do segundo grupo (GR46) os valores de Al^{IV} são menores que as do primeiro grupo o que corresponderia a temperaturas mais baixas. Aplicando-se estes dados na Eq. 7 obtêm-se um intervalo de temperatura que varia desde valores irrealis (83°C) até 274°C (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Valores de temperatura para cloritas da Mina Granusso em função de Al^{IV} e (Ca+Na+K). Dados obtidos de cloritas do veio GR46.

Análise	Al^{IV}	(Ca+Na+K) %	T (°C)
MSE47	0,44	2,34	83
MSE48	0,67	1,14	158
MSE49	1,04	1,45	274
MSE50	0,54	5,74	116
MSE51	0,56	0,93	121
MSE52	0,65	2,73	151
MSE53	0,48	1,93	97
MSE54	0,53	2,82	113

Valores de temperatura muito baixos como os deduzidos das análises MSE47, MSE50, MSE53 e MSE54, correspondem a conteúdos elevados de (Ca+Na+K) indicando que se trata de cloritas impuras, mal estruturadas ou estão associadas a outros argilominerais. Este também parece ser o caso de MSE52 em que o conteúdo de álcalis chega a 2,73%. Nas análises MSE48, MSE49 e MSE51 este conteúdo varia de 0,93% a 1,45% estando, portanto mais próximos do valor recomendado de 0,5% para cloritas puras.

Fazendo-se as devidas ressalvas ao excesso de álcalis nestas três análises, o intervalo de temperatura obtido (121 a 274° C) é compatível com a evolução de sistemas hidrotermais envolvendo a participação de argilominerais em bacia salinas conforme proposto por Velde (1995). Segundo o autor, são reconhecidas salmouras concentradas associadas a sistemas hidrotermais como nos depósitos do tipo cobre nos pórfiros e em sistemas geotermiais, cuja temperatura nas zonas de baixo grau onde clorita substitui biotita, não deve exceder os 300°C, a deduzir dos dados de estabilidade térmica dos argilominerais (Fig.14).

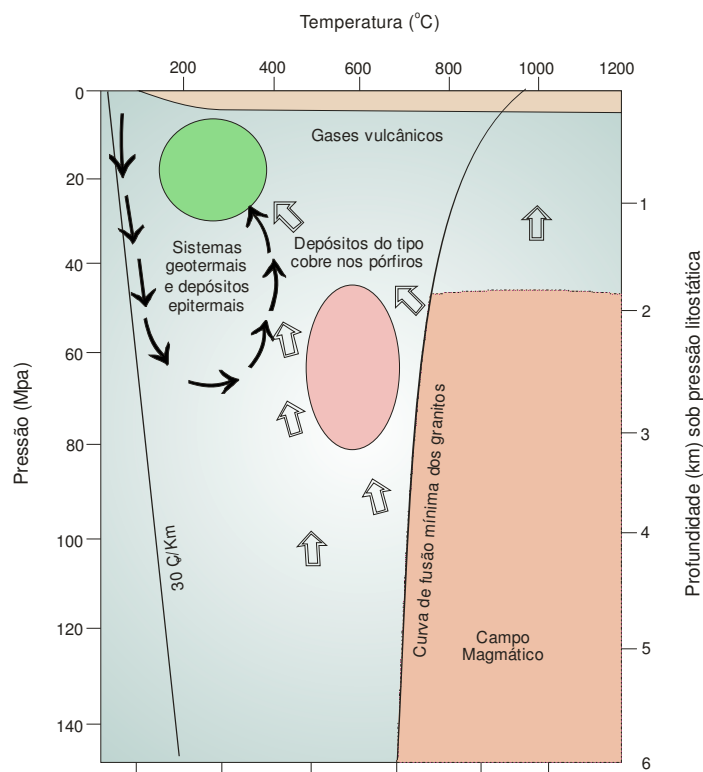


Figura 5.14: Diagrama pressão-temperatura mostrando as condições prováveis de formação dos sistemas geotermiais e depósitos epitermais associados (Mod. Velde, 1995).

Hurter & Pollack (1994), estudando o efeito térmico do magmatismo Serra Geral nos sedimentos da Bacia do Paraná sugere que o pico térmico nos sedimentos devido a intrusão de soleiras a uma profundidade de 1,8 a 2,2 km, trezentos anos após a intrusão, variou da temperatura da intrusão na região imediatamente adjacente aos *sills* até 170° C fora da intrusão. Quatro mil anos após a intrusão a temperatura na mesma profundidade teria variado de 118 a 125° C mantendo-se uniforme. Estes valores de temperatura são compatíveis com aqueles encontrados na Mina Granusso.

5.3. Isótopos de Carbono e Oxigênio

As razões isotópicas de carbono e oxigênio estão listadas na Tabela 5.3 e representadas na Figura 5.15. Os valores mais altos de $\delta^{18}\text{O}$ (+24,1 e +23,6) e o $\delta^{13}\text{C}$ (-4,5 e -4,6) foram encontrados em veios quartzo-carbonáticos enquanto que os valores mais baixos foram obtidos no Siltito bandado não alterado ($\delta^{18}\text{O} = +18,9$ e $\delta^{13}\text{C} = -8,0$) e no Siltito laminado fracamente alterado ($\delta^{18}\text{O} = +19,3$ e $\delta^{13}\text{C} = -8,2$).

Tabela 5.3: Composição isotópica de carbono e oxigênio em amostras de rocha e de veios da Mina Granusso. Todas as análises foram obtidas de rocha total à exceção de Gr13A e Gr4, obtidas de cimento carbonático.

Amostra	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	Descrição
Gr2	21,6	-6,4	Siltito carbonático alterado
Gr5A	18,9	-8,0	Siltito bandado não alterado
Gr6	19,3	-8,2	Siltito laminado fracamente alterado
Gr10	23,3	-6,8	Lente arenosa no siltito variegado
Gr13B	21,0	-7,3	Siltito carbonático alterado
Gr13C	20,0	-6,3	Siltito carbonático alterado
Gr22A	23,0	-8,1	Albitito carbonático
Gr22B	23,4	-5,4	Albitito carbonático
Gr13A	21,0	-5,6	Venula de calcita em lente arenosa
Gr4	22,2	-5,6	Venula de calcita no siltito variegado
Gr46	21,3	-6,2	Veio quartzo-carbonático
Gr47	24,1	-4,6	Veio quartzo-carbonático
Gr48	21,9	-6,9	Veio quartzo-carbonático
Gr49	23,0	-6,6	Veio quartzo-carbonático
Gr50	23,6	-4,5	Veio quartzo-carbonático

Os dados variam em um intervalo relativamente estreito embora seja possível dividi-los em três conjuntos: (i) valores mais elevados associados a veios, (ii) valores intermediários associados a veios e rocha alterada e (iii) valores mais baixos associados a rocha fracamente alterada e não alterada. Duas amostras de calcita, uma contida em uma lente silto-arenosa e outra em uma venula no Siltito carbonático mostraram $\delta^{18}\text{O}$ semelhante (+21,0 e +22,2‰).

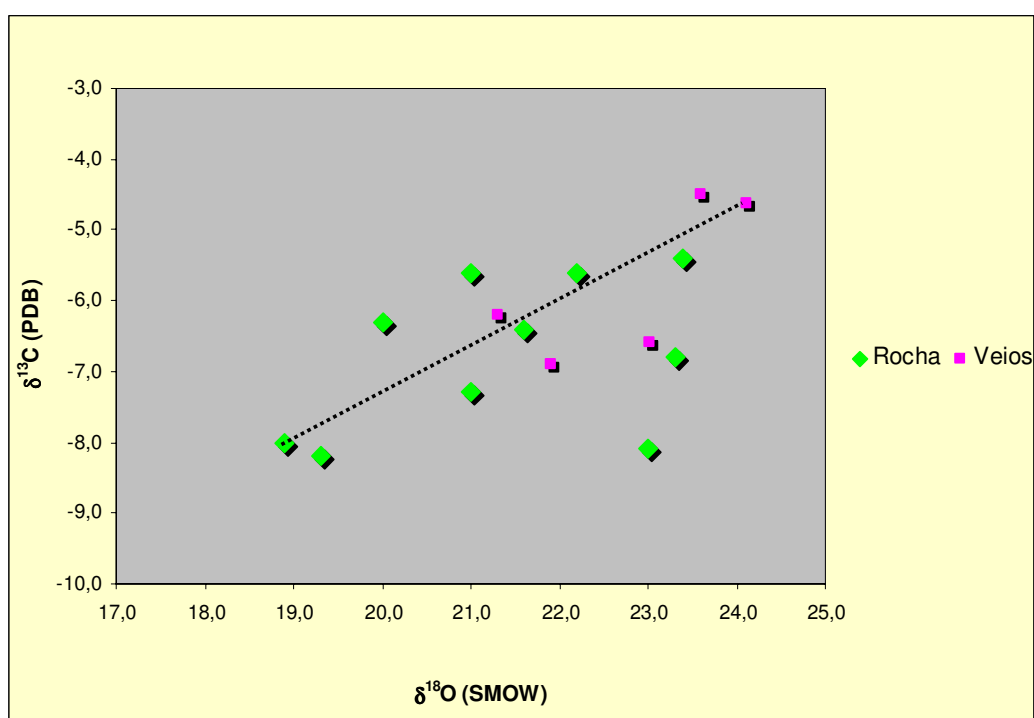


Figura 5.15: Composição isotópica de carbono e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) em amostras da Mina Granusso. A linha tracejada sugere uma covariância positiva entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$.

O $\delta^{13}\text{C}$ varia de -4,5 a -8,2‰. Os valores mais elevados foram obtidos nos veios (Gr47 e Gr50) enquanto que os mais baixos foram obtidos no Albitito carbonático (Gr22A) e no Siltito laminado fracamente alterado (Gr6). Nas amostras de calcita os valores são idênticos ($\delta^{13}\text{C} = -5,6\%$). Dos cinco veios analisados, três mostram valores mais baixos e muito semelhantes (Gr46, Gr48 e Gr49). Nas amostras de rocha o $\delta^{13}\text{C}$ varia regularmente de -6,3 a -8,2‰.

Comportamento isotópico de carbono e oxigênio

A composição isotópica de oxigênio dos fluidos hidrotermais é largamente controlada pela água e pela salinidade da solução em uma dada temperatura (Taylor, 1979). Ao contrário, a composição isotópica do carbono é controlada pela concentração das diferentes espécies de carbono (H_2CO_3 incluindo CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} aquosos e CH_4), a distribuição e abundância das quais sendo fortemente dependente de mudanças do pH e da f_{O_2} (Ohmoto, 1986). A soma do $\text{CO}_2(\text{aq})$ com H_2CO_3 é comumente expressa como H_2CO_3 aparente ($\text{H}_2\text{CO}_{3\text{ap}}$) uma vez que as duas espécies são dificilmente distinguidas analiticamente (Ohmoto & Rye, 1979).

A Fig. 5.16 representa variações de $\delta^{13}\text{C}$ para calcita e grafita em função do pH e da f_{O_2} (Ohmoto, 1972). As curvas em azul indicam contornos de $\delta^{13}\text{C}$ e a curva em verde mostra o limite de estabilidade entre calcita e grafita, numa concentração de carbono no fluido igual a 1 molal. Nas regiões de elevada f_{O_2} o valor de $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos é similar ao do carbono total do fluido ($\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}} = -5$) e independe da f_{O_2} . Nas regiões de baixa f_{O_2} onde CH_4 passa a ser uma espécie importante o $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos é bem maior que o $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$ e depende fortemente da f_{O_2} e do pH.

O grande fracionamento isotópico entre as diferentes espécies de carbono resulta em variações diagnósticas do $\delta^{13}\text{C}$ das fases minerais ricas em carbono. Conseqüentemente, as variações de $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos hidrotermais podem fornecer informações valiosas sobre as condições químicas e físicas diante das quais se precipitaram (Matsuhisa et al. 1985; Shikazono, 1989; Zheng, 1990; Zheng & Hoefs, 1993; Spangenberg, et al. 1996).

Na Mina Granusso, a pequena variação das razões isotópicas e a proximidade dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ nos veios e na rocha indicam que o fluido foi pouco afetado por mudanças litológicas sugerindo que os carbonatos precipitaram em um evento único a partir de um fluido de composição isotópica definida.

A uniformidade dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ indica temperaturas uniformes e um reservatório de oxigênio isotopicamente homogêneo (cf. Kerrich, 1987; Golding et al. 1990; Uysal et al. 2000) enquanto que o estreito intervalo de variação de $\delta^{13}\text{C}$ implica na uniformidade do carbono total do fluido (Kerrich, 1990). Esta hipótese é corroborada pelos dados petrográficos (relações texturais) e químicos que mostram que os carbonatos

hidrotermais da Mina Granusso constituem uma fase tardia na rocha e nos veios e são quimicamente semelhantes.

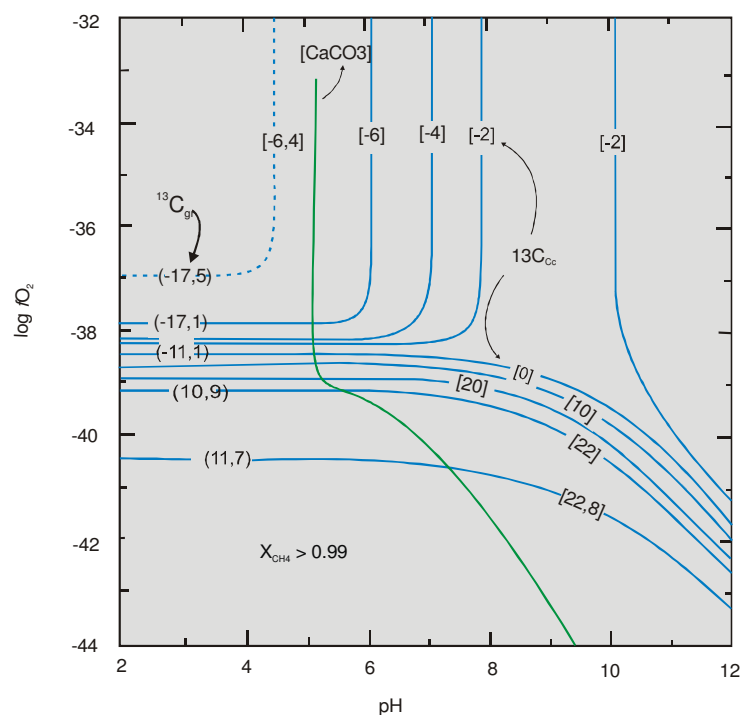


Figura 5.16: Diagrama pH- f_{O_2} comparando contornos de $\delta^{13}C$ com o limite de estabilidade de calcita e grafita considerando $\Sigma C = 1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$, $T = 250^\circ \text{ C}$ e $\delta^{13}C_{\Sigma C} = -5\text{‰}$. Valores de calcita em [] e de grafita em (). (Mod. Rye & Ohmoto, 1974).

O $\delta^{13}C$ dos carbonatos marinhos variou de -4‰ a $+10\text{‰}$ nos últimos 3,8 Ga, embora a média tenha permanecido em torno de $\sim 0\text{‰}$ (Veiser & Hoefs, 1976). Segundo Longstaffe (1983, 1989), o $\delta^{13}C$ dos carbonatos marinhos e mesmo do cimento derivado da dissolução de carbonatos pré-existentes é da ordem de $0 \pm 3\text{‰}$. Na Mina Granusso o $\delta^{13}C$ dos carbonatos difere destes resultados de modo que uma origem do carbono a partir do HCO_3^- marinho parece descartada.

De acordo com os dados obtidos, duas hipóteses são utilizadas para explicar a fonte de CO_2 para a deposição dos carbonatos: CO_2 associado a um reservatório orgânico (Formação Irati subjacente) ou CO_2 associado a um reservatório profundo.

De Giovani et al. (1974), estudou a composição isotópica de calcários e dolomitos da Formação Irati nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e obteve $\delta^{18}\text{O}$ variando de +18,0 a +28,2‰ (SMOW) e $\delta^{13}\text{C}$ variando de -17,4 a +18,3‰ (PDB). Em São Paulo, em amostras obtidas na região entre Rio Claro, Limeira, Piracicaba e Tietê o $\delta^{18}\text{O}$ variou de +22,5‰ a +28,2 e o $\delta^{13}\text{C}$ de -7,8 a +17,0‰ (Tabelas 5.4 e 5.5).

Tabela 5.4: Composição isotópica de carbono e oxigênio de pedreira localizada na ferrovia Rio Claro Piracicaba. A posição da amostra se refere a elevação acima da qual a amostra foi obtida (Mod. De Giovani et al. 1974).

Estratigrafia	Posição da amostra (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
	15,5	+9,7	+27,1
	14,4	+11,7	+25,0
Zona superior:	13,3	+14,9	+22,9
intercalações decimétricas de folhelho betuminoso e dolomito com raros fósseis (<i>Mesosaurus brasiliensis</i>). No topo contata com a For. Corumbataí	12,0	+14,6	+23,1
	10,9	+12,4	+22,5
	10,0	+13,2	+24,5
	9,0	+14,6	+23,2
	8,1	+14,7	+24,8
	7,0	+13,4	+26,9
	6,0	+8,6	+23,3
	5,1	+11,3	+25,7
Zona intermediária:	4,0	+5,5	+25,7
calcarenito com abundante <i>Mesosaurus brasiliensis</i>	3,4	+2,9	+22,8
	3,0	+1,5	+24,3
	2,5	-1,6	+23,1
	2,0	-1,8	+23,9
Zona inferior:	1,5	-4,3	+24,2
dolomito com raros fósseis	0,8	-2,6	+24,7
	0,5	-3,4	+26,5
	0,05	-4,9	+26,1

Os autores interpretaram a variação nas razões isotópicas das seções estudadas como relacionadas a mudanças litológicas de modo que na zona superior, mais rica em matéria orgânica (folhelhos betuminosos), predomina carbono isotopicamente pesado enquanto que na zona inferior formada por dolomitos maciços com pouca matéria orgânica predomina carbono isotopicamente mais leve. Diante disto, concluíram que na zona superior o elevado fracionamento isotópico entre CO_2 e CH_4 produziu carbono

com valores isotópicos mais altos enquanto que na zona inferior a oxidação de matéria orgânica produziu CO₂ mais leve, explicando assim os valores isotópicos mais negativos. A Fig. 5.17 mostra que as razões isotópicas dos carbonatos da Formação Irati diferem daqueles da Formação Corumbataí obtidos na Mina Granusso. Embora alguns valores de $\delta^{13}\text{C}$ sejam semelhantes o $\delta^{18}\text{O}$ correspondente é mais elevado.

Tabela 5.5: Composição isotópica de carbono e oxigênio de pedreiras localizadas nas ferrovias Rio Claro-Piracicaba e Piracicaba-Tietê. A posição da amostra se refere a elevação acima da qual a amostra foi obtida (Mod. De Giovani et al. 1974).

Estratigrafia	Posição da amostra (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
Zona intermediária:	4,4	+2,6	+23,6
intercalação de dolomito e folhelho	4,2	-6,6	+27,0
betuminoso	2,2	-5,0	+23,5
Zona inferior:			
banco dolomítico com raros fósseis	1,0	-5,4	+23,4
	0,2	-7,8	+27,8
	2,4	+17,0	+25,5
Zona inferior:			
banco de dolomito negro	1,4	-1,8	+25,7
	0,9	-1,1	+27,6
	0,4	-2,9	+28,2
	3,9	+9,7	+25,2
Zona superior:			
intercalações e folhelho betuminoso com dolomito;	2,9	+11,4	+23,2
	2,5	+4,8	+22,8
Zona intermediária:			
intercalações de folhelho betuminoso com dolomito	2,1	+1,8	+23,4
	1,6	+2,0	+23,5
Zona inferior:			
banco de dolomito negro.	1,1	+1,2	+22,8
	0,6	+0,8	+23,5
	0,1	+0,6	+23,8

Considerando que as composições isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) de carbonatos hidrotermais representam registros independentes da assinatura isotópica dos fluidos hidrotermais e da herança das rochas hospedeiras (Savard & Kontak, 1998; Savard et al. 2000) é possível associar os valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ da Mina Granusso (-8,1 a -5,4‰) à oxidação de matéria orgânica originada da Formação Irati, conforme proposto por De Giovani, et al. (1974). O CO₂ liberado dos folhelhos durante

o processo seria transportado para as unidades subjacentes por fluidos hidrotermais impulsionadas pela energia térmica gerada pelo magmatismo basáltico. Neste caso, entretanto, era de se esperar uma maior extensão (*spread*) de $\delta^{13}\text{C}$ para valores mais negativos, característico deste reservatório, o que não é observado.

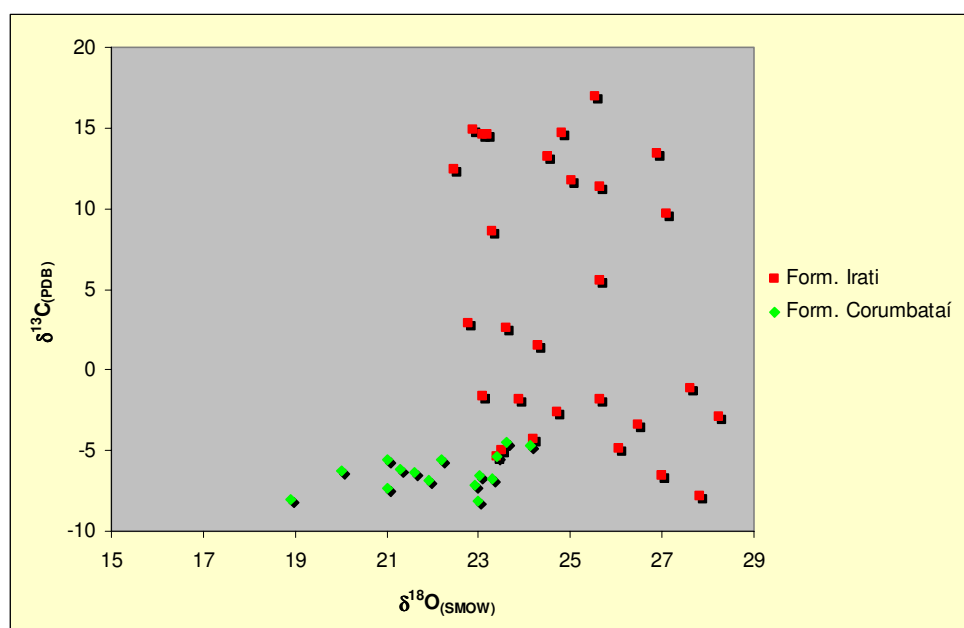


Figura 5.17: Composição isotópica de carbono e oxigênio de amostras da Mina Granusso comparadas com amostras da Formação Irati da região de Rio Claro, Limeira, Piracicaba e Tietê, conforme dados de De Giovanni et al. (1974).

A outra hipótese considera o CO_2 como originado a partir de um reservatório profundo. A presença de carbono no manto tem sido atestada pela quantidade significativa de CO_2 nos gases vulcânicos associados a erupções basálticas, da mesma forma que nas erupções de carbonatitos e kimberlitos (Hoefs, 1997). Estudos de Craig (1953), em diamantes, Deines & Gold (1973) em kimberlitos e Deines (1989), em carbonatitos levaram a indicação de que o carbono do manto é relativamente constante, cujo $\delta^{13}\text{C}$ varia de -7 a -5‰ . Kerrich (1990), atribui ao CO_2 do manto um $\delta^{13}\text{C} = -6 \pm 2\text{‰}$. Segundo Rye & Ohmoto (1974) para valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -6 e -9‰ em que a $f\text{O}_2$ do fluido seja tal que $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} \cong \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \cong \delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$, ou seja, a participação de fases reduzidas de carbono como CH_4 não foram importantes, é difícil não concluir que o carbono do fluido seja derivado de uma fonte profunda.

Estes valores apresentam uma correspondência significativa com aqueles obtidos na Mina Granusso, à exceção de duas análises (GR47 e GR50), sugerindo que a principal fonte de CO₂ para os carbonatos tem origem profunda. A atribuição de um reservatório profundo como fonte de CO₂ para o fluido hidrotermal não parece inconsistente neste contexto em razão do efeito proporcionado pelo posicionamento de grande quantidade de material ígneo de profundidade relacionado ao magmatismo basáltico Serra Geral.

Considerando o $\delta^{18}\text{O}$ médio de +22,1‰ das análises isotópicas e a temperatura intermediária obtida no estudo das cloritas (158° C) e aplicando estes dados na equação de fracionamento calcita-água de O'Neil et al. 1969:

$$1000\ln\alpha_{\text{calcita-água}} = 2,78 \times 10^6 T^{-2} - 2,89 \quad [8]$$

obté-m-se uma estimativa do $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} = +10,0\text{‰}$. De acordo com Zheng & Hoefs (1993), valores de $\delta^{13}\text{C} = -7\text{‰}$ e de $\delta^{18}\text{O} = +10\text{‰}$ são diagnósticos de fluidos a H₂CO₃ de origem profunda e Hoefs (1997) considera o intervalo de $\delta^{18}\text{O}$ entre +6 e +10‰ como característico de fluidos magmáticos. Com base nestes dados a análise conjunta das razões isotópicas de carbono e oxigênio indica que o componente principal do fluido hidrotermal associado à alteração das rochas da Mina Granusso possui afinidade magmática com CO₂ originado de uma fonte profunda relacionada ao posicionamento de magma basáltico durante o evento magmático Serra Geral. Neste sentido, fluido magmático sendo entendido como qualquer fase aquosa fisicamente dissolvida no magma e em equilíbrio com este, independente de sua origem (cf. Sheppard, 1986).

Embora as razões isotópicas de carbono e oxigênio tenham variado em um intervalo relativamente estreito, a distribuição dos valores dentro deste intervalo sugere variações regulares de $\delta^{13}\text{C}$ à medida que aumenta $\delta^{18}\text{O}$, indicando uma tendência de covariância positiva. Teoricamente, calcita depositada de um fluido cuja espécie de carbono dominante seja HCO₃⁻, em temperaturas abaixo de 300° C, pode apresentar covariância positiva entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ por abaixamento de temperatura, uma vez que o fator de fracionamento entre calcita e CO₂ para o carbono e entre calcita e H₂O para o oxigênio são linearmente correlacionados com a temperatura (Ohmoto & Rye, 1979; O'Neil et al. 1969).

Este processo pode ser explicado por dois mecanismos (Zheng & Hoefs, 1993): (i) precipitação de calcita devido à mistura de dois fluidos com composição isotópica distinta. Neste caso a distribuição dos valores isotópicos apresentaria um *spread* tal que indicaria dois fluidos extremos com razões isotópicas e temperaturas também distintas; (ii) formação de calcita a partir de um fluido a HCO_3^- pelo abaixamento de temperatura devido à interação fluido/rocha.

A mistura de um fluido original com fluidos formacionais enriquecidos em ^{18}O explica o aumento regular das razões isotópicas de oxigênio nas rochas alteradas da Mina Granusso. Neste caso, valores mais baixos de $\delta^{18}\text{O}$ na rocha não alterada (18,9‰) e fracamente alterada (19,3‰) refletem a herança isotópica do fluido formacional antes da alteração hidrotermal. Entretanto, a uniformidade de $\delta^{18}\text{O}$ sugere um fluido isotopicamente homogêneo implicando em contribuição limitada de fluidos basinais, uma vez que a infiltração ocorreu em uma fase tardi-diagenética após a compactação e litificação dos sedimentos, não havendo, portanto condições para a movimentação de grandes massas de fluido.

O aumento progressivo de $\delta^{18}\text{O}$ de +18,9‰ na rocha não alterada para 24,0‰ nos veios é mais consistente com o efeito resultante da interação fluido/rocha e ao abaixamento de temperatura. A composição isotópica de oxigênio dos fluidos hidrotermais pode ser modificada em função da razão fluido/rocha (Golding, et al., 1989). Assim, em elevadas razões fluido/rocha a composição isotópica do fluido tende a tamponar a composição isotópica dos minerais hidrotermais. Ao contrário, em razões fluido/rocha muito baixas, a rocha tende a influenciar a composição isotópica dos minerais recém depositados.













De fato, na Mina Granusso os veios são estreitos (± 3 cm) e os halos de alteração também, enquanto que na rocha o fluido foi canalizado de forma seletiva somente nos horizontes de maior permeabilidade/porosidade. Nos halos de alteração não se observaram mudanças mineralógicas significativas nem formação de novas fases minerais a exceção de clorita na parede dos veios, indicando que as razões fluido/rocha foram baixas.

Portanto o enriquecimento de ^{18}O em direção às zonas mais alteradas está associado ao tamponamento da rocha sobre o fluido ao longo dos condutos hidrotermais. Realmente, as rochas sedimentares clásticas normalmente apresentam valores elevados de ^{18}O incluindo os argilominerais, cujas razões isotópicas podem variar de (+10 a +30‰) (Savin & Epstein, 1970a). O aumento de $\delta^{13}\text{C}$, por sua vez, indica que o CO_2 do fluido original se reequilibrou com CO_2 enriquecido em ^{13}C resultante da dissolução de carbonatos diagenéticos.

5.4. Eventos diagenético-hidrotermais

Os principais eventos da evolução diagenético-hidrotermal observados na área da Mina Granusso podem ser representados esquematicamente conforme o Quadro 5.1.

Quadro 5.1: Evolução esquemática proposta para os processos diagenético-hidrotermais na área da Mina Granusso.

Eventos	Tempo 
Cimentação (principalmente Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+)	
Compactação mecânica	
Dissolução	
Albita	
Quartzo	 
Clorita	 
Calcita	 
Pirita	

Na fase cedo-diagenética, sob condições oxidantes e clima semi-árido houve precipitação de material evaporítico, carbonatos e óxido de ferro formando o cimento primário e dando origem à cor avermelhado/arroxeadada característica dos sedimentos. À medida que prosseguiu o soterramento a ação da compactação mecânica resultou na redução dos poros, migração da água intersticial e orientação/conformação dos

minerais filossilicáticos e grãos detríticos, originando a estrutura bandada a laminada. É possível que nesta fase houvesse formação precoce de albita diagenética microcristalina devido ao enriquecimento de sódio pelo efeito de filtragem dos argilominerais e do excesso de sílica disponível na solução intersticial.

A injeção de material silicoso numa fase tardi-diagenética através de um sistema de fraturas deu origem ao enriquecimento em sílica dos horizontes de maior permeabilidade/porosidade e a formação dos veios de quartzo da primeira geração. Esta fase de silicificação se sobrepõe ao início da atividade hidrotermal (Figura 5.18).

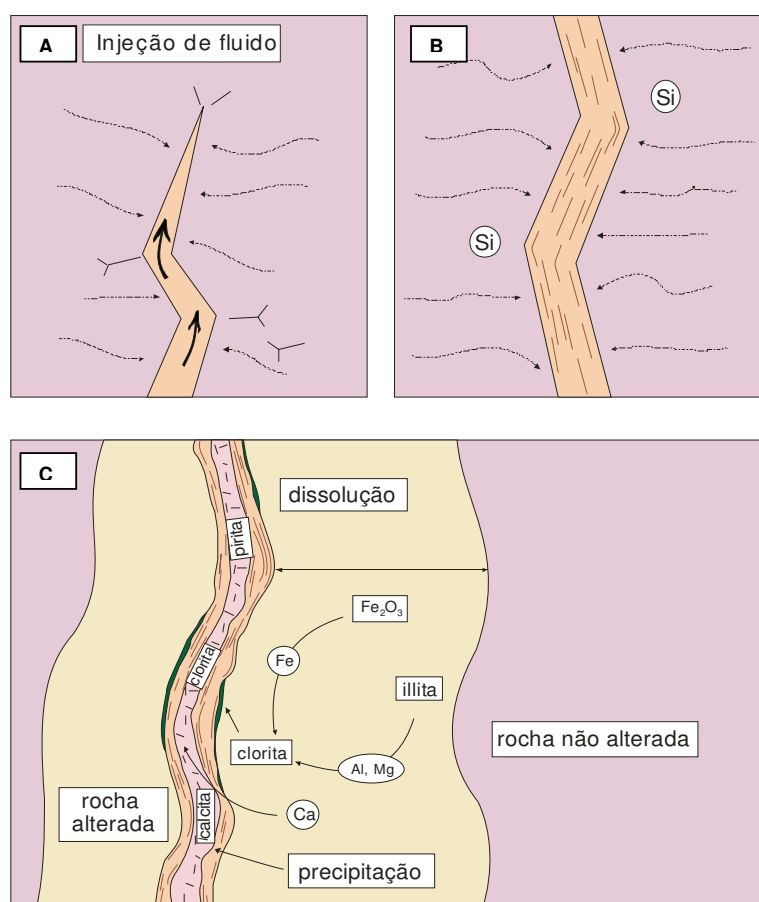


Figura 5.18: Etapas da evolução diagenético-hidrotermal após a abertura de um sistema de fraturas e a injeção de duas fases fluidas: (A) abertura de fraturas e injeção de fluido diagenético residual silicoso; (B) crescimento gradativo da fratura devido a migração de material da rocha hospedeira em função do gradiente de pressão negativo ($\Delta P = P_{ff} - P_{fr}$) estabelecido entre os poros da rocha e a fratura; (C) injeção de nova fase fluida reabrindo as fraturas e provocando alteração da hospedeira. Dissolução de óxido de ferro e carbonato, além de magnésio liberado da reestruturação de illita dando origem a calcita, quartzo e clorita nos veios.

Numa fase subsequente, a injeção de nova fase fluida impulsionada pelo magmatismo basáltico, reabriu fraturas pré-existentes dando origem aos veios da segunda geração, provocando a dissolução seletiva de fases minerais instáveis às condições do fluido e à precipitação ou reorganização de novas fases minerais. Óxidos de ferro foram dissolvidos, uma parte sendo incorporada na estrutura das illitas e outra dando origem a cloritas à medida que a fase aquosa do fluido foi consumida. O Na^+ remobilizado de sais evaporíticos reagiu com sílica e alumínio presentes em solução provocando albitização generalizada no Albitito carbonático e nas lentes arenosas.

A precipitação de calcita e quartzo corresponde a uma fase mais avançada da atividade hidrotermal. O CO_2 necessário para a deposição dos carbonatos teve origem a partir de uma fonte profunda e foi transportado às rochas sedimentares através de fluidos magmáticos. A formação de pirita sucedeu à deposição dos carbonatos e corresponde à fase final da atividade hidrotermal.

6 – CARACTERIZAÇÃO CERÂMICA

6.1. Aspectos Gerais

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes é o mais importante centro extrativo de matéria prima para produtos cerâmicos da América do Sul e um dos maiores do país. Estende-se por vários municípios da região com destaque para Rio Claro, Limeira, Cordeirópolis e Araras.

Trata-se de uma região de franco progresso em virtude da localização privilegiada, fácil acesso, proximidade aos grandes centros consumidores e disponibilidade de matéria prima próximo a importantes centros industriais.

O Pólo de Santa Gertrudes, juntamente com mais nove pólos paulistas, torna o Estado de São Paulo o maior produtor de cerâmica vermelha do país, com produção mensal superior a 125 milhões de peças. São produtos bastante diversificados, variando de blocos cerâmicos a telhas, elementos vazados, lajes, revestimentos e tubos cerâmicos. A produção supre o mercado interno da construção civil, sendo em parte exportada para países da América Latina, América do Norte e Europa (Christofolletti, 1999). Em 2005 foram produzidos 295 milhões de m² correspondendo a 50% da produção nacional (Aspacer, 2006).

A despeito de sua grande importância como centro produtor é notório o desconhecimento por parte das indústrias acerca das propriedades fundamentais de sua principal matéria prima: as argilas. Lado a lado convivem sofisticadas e modernas técnicas de fabricação e processos rudimentares de lavra e beneficiamento, somados a estudos precários sobre a quantificação de reservas e à caracterização tecnológica de seus materiais.

A falta de mapeamento geológico básico em escala adequada e de uma base de dados geológicos e tecnológicos sobre os bens materiais dificulta e de certa forma desestimula a locação de novos investimentos e o planejamento estratégico dos centros produtores, seja na locação de novas reservas ou no aproveitamento racional daquelas já existentes.

A partir de 1996, a criação do projeto Qualidade em Cerâmicas trouxe nova perspectiva para o aproveitamento das argilas da Formação Corumbataí na indústria de revestimentos do Pólo de Santa Gertrudes. O projeto foi idealizado no Departamento de Petrologia e Metalogenia-DPM da UNESP/Rio Claro, com financiamento da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP e parceria com a UNICER (União dos Ceramistas) e o Sindicato da Construção e do Imobiliário de Santa Gertrudes.

Nos anos seguintes, uma série de trabalhos, alguns em nível de Mestrado e Doutorado, tratou da caracterização química, física, mineralógica e cerâmica das rochas da Formação Corumbataí na área de influência do Pólo de Santa Gertrudes. Masson (1997) estudou estas rochas sob o ponto de vista da qualidade dos produtos cerâmicos. Em 1999, Christofolletti e Gaspar Jr. estudaram as propriedades químicas, mineralógicas e texturais das minas Cruzeiro e Peruchi, respectivamente e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos. Masson (2002) efetuou estudo de caracterização de jazidas visando a garantia de matérias-primas para a indústria cerâmica de revestimentos. Gaspar Jr. (2003) avaliou as implicações da adição de novos materiais às argilas do Pólo de Santa Gertrudes.

6.2. Resultados Obtidos e Discussão

As propriedades cerâmicas obtidas nos ensaios físicos estão expressas no Anexo 3. Os valores ideais utilizados nas indústrias cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes e a classificação dos Grupos Cerâmicos de Revestimento conforme a ABNT (1997) estão indicados nas tabelas 6.1 e 6.2.

De maneira geral, as amostras da Mina Granusso apresentaram valores compatíveis com os utilizados no Pólo Cerâmicos de Santa Gertrudes, se enquadrando no grupo BIa, BIb ou BIIa, na classificação de revestimentos cerâmicos conforme a ABNT.

As amostras estudadas apresentaram bons valores de $(K_2O + Na_2O)$, que variaram de 5,13 a 6,48%, contribuindo para uma boa sinterização tanto nas temperaturas de 1090°C como na de 1140°C.

Tabela 6.1: Valores ideais de análises físicas da matéria prima utilizada no Pólo cerâmico de Santa Gertrudes (cf. Christofletti, 1999).

TRF	AA	PA	RLQ	RLT
Mínimo 19,6 MPa	Máximo 5% a 10%	17 – 35%	< 6%	Máximo 9%

Tabela 6.2: Classificação dos Grupos Cerâmicos de Revestimento conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para peças com dimensão de 2 X 7 cm.

Absorção (%)	Grupo ABS	Módulo de ruptura (Kg/cm ²)	Denominação Atual
0 - 0,5	Bla	350 – 500	Porcelana
0,5 – 3,0	B1b	300 – 450	Grês
3,0 – 6,0	B11a	320 – 350	Baixa ABS
6,0 – 10,0	B11b	180 – 300	Semi-poroso
10,0 – 20,0	B111	150 - 200	Poroso

A Figura 6.1 ilustra os valores de TRF, AA, RQ e RT das três seções estudadas nas temperaturas de 1090° C e 1140° C. Os valores de TRF variaram de forma regular de litologia para litologia e dentro da mesma litologia. A 1090° C a TRF variou regularmente de 36,33 a 42,88 Mpa, exceto para o Siltito carbonático que apresentou valores mais baixos, variando de 31,87 a 32,51 Mpa. A 1140° C o comportamento foi semelhante só que com valores mais elevados (29,75 a 29,77 Mpa no siltito carbonático contra 39,31 a 45,76 Mpa nas demais litologias). Os valores mais elevados foram os do Siltito variegado. Notar que a TRF do Siltito carbonático diminuiu com o aumento de temperatura, enquanto que nas demais litologias a TRF aumentou.

Os dados de absorção de água (AA) variaram de forma irregular de litologia para litologia, embora tenham mostrado valores semelhantes para a mesma litologia. Novamente, o Siltito carbonático apresentou valores diferenciados, principalmente a 1140° C. A 1090° C a absorção de água do siltito carbonático variou de 2,85 a 3,36%, enquanto que nas demais litologias variou de 0,29 a 2,35%. A 1140° C o comportamento foi semelhante. No Siltito carbonático a absorção de água variou de 3,48 a 4,78%, enquanto que nas demais litologias oscilou de 0,21 a 1,63%. Os valores mais baixos foram os do siltito variegado (0,21 e 0,26%). Da mesma forma que na TRF, os dados do Siltito carbonático se comportaram de forma diversa das demais litologias.

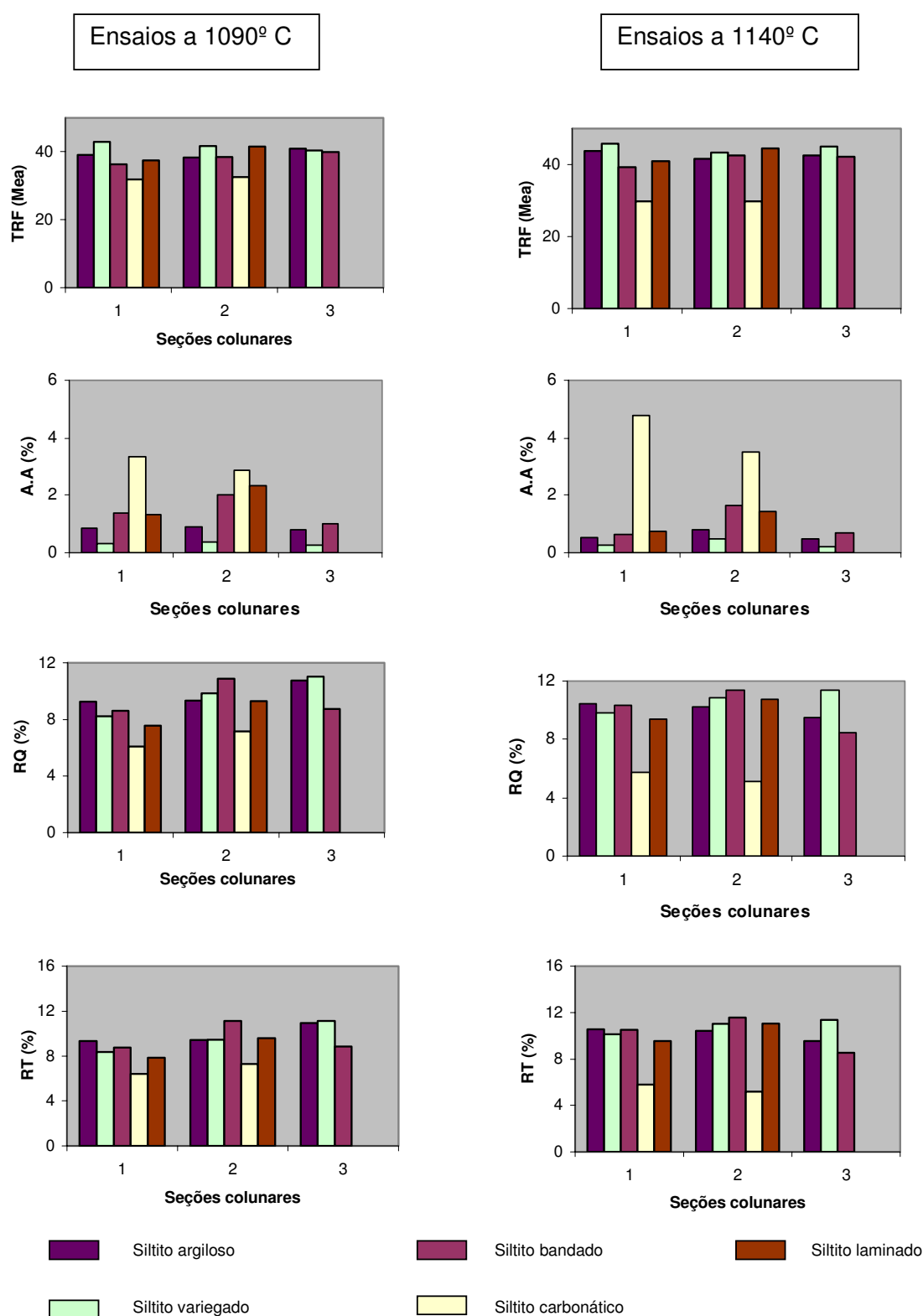


Figura 6.1: Resultados de Tensão de Ruptura a Flexão (TRF), Absorção de Água (A.A), Retração de Queima (RQ) e Retração Total (RT) a 1090°C (A) e 1140°C (B) em rochas da Jazida Granusso. 1, 2 e 3 representam as seções estudadas.

Enquanto que nestas a absorção de água diminuiu com o aumento da temperatura, no siltito carbonático os valores aumentaram. Os dados de porosidade aparente (PA) acompanharam de perto os resultados de absorção de água (AA).

A 1090° C a retração de queima (RQ) variou ligeiramente de litologia para litologia e dentro da mesma litologia. A 1140° C se observa maior homogeneização dos valores, a exceção do Siltito carbonático que variou de forma diferenciada. Assim, a 1090° C a RQ do Siltito carbonático variou de 6,10 a 7,17% enquanto que nas demais unidades variou de 7,56 a 10,90%. O mesmo padrão foi observado a 1140° C. No Siltito carbonático a RQ variou de 5,16 a 5,77% enquanto que nas demais litologias variou de 8,44% a 11,40%. Notar que a RQ do Siltito carbonático diminuiu com o aumento da temperatura, ao contrário das demais litologias.

As variações observadas nas propriedades cerâmicas das amostras estudadas estão associadas a parâmetros texturais, químicos e mineralógicos destas rochas. O comportamento diferenciado do Siltito carbonático expressa variações significativas nestes parâmetros. Texturalmente trata-se de uma rocha arenosa cuja relação arcabouço/matriz é mais elevada que nas demais unidades. Esta característica, além de dificultar a moagem, proporciona um empacotamento ruim das partículas durante a prensagem, resultando numa sinterização inadequada, com baixos valores de TRF e maior absorção de água. A presença excessiva de carbonato constitui um dos fatores que favorece a formação de gases durante a queima e que também contribui para o aumento da absorção de água. Assim, a redução da TRF e o aumento da AA e da PA podem ser atribuídos a este efeito, mesmo considerando os valores mais elevados dos elementos fundentes ($K_2O + Na_2O$).

O Siltito argiloso constitui uma situação oposta, onde a relação arcabouço/matriz é a menor entre as litologias estudadas e os carbonatos são praticamente ausentes, embora os valores dos fundentes sejam semelhantes. Mesmo considerando valores razoáveis de TRF e AA, a granulometria excessivamente fina resultou numa maior plasticidade e maior retração de queima, produzindo empenamento dos corpos de prova nas duas temperaturas de queima.

As propriedades cerâmicas do Siltito bandado e do Siltito laminado variaram de forma harmônica nas duas temperaturas. De fato, estas rochas são texturalmente semelhantes, apresentam uma relação arcabouço/matriz muito próxima e quantidades semelhantes de carbonatos e fundentes. Os valores médios de TRF e AA são bons e situam-se entre os valores do Siltito argiloso e do Siltito carbonático, embora mais próximos do primeiro.

O Siltito variegado apresentou os resultados cerâmicos mais adequados nas duas temperaturas de queima. A TRF média foi a mais elevada ($41,65 \pm 1,25$ Mpa a 1090° C e $44,69 \pm 1,27$ Mpa a 1140° C). A absorção média de água foi a menor ($0,33 \pm 0,03\%$ a 1090° C e $0,31 \pm 0,13\%$ a 1140° C). A RQ, por sua vez, apresentou valores intermediários entre as demais litologias.

Esta otimização das propriedades cerâmicas se deve a conjugação dos fatores texturais, químicos e mineralógicos. A relação arcabouço/matriz do Siltito variegado é ligeiramente superior às demais frações mais siltosas e apresenta uma proporção maior de feldspatos autígenos (albiticos). Esta característica impede o aumento da plasticidade e da retração de queima, proporciona um melhor empacotamento das partículas, além de uma boa sinterização. O conteúdo de carbonato é moderado, evitando a formação excessiva de bolhas e o aumento da porosidade e da absorção de água.

7. CONCLUSÕES

Os estudos efetuados neste trabalho objetivaram a avaliação da história diagenética das rochas sedimentares da Formação Corumbataí na Mina Granusso e os processos envolvidos na formação de veios hidrotermais quartzo-carbonáticos. Considerando a importância destas rochas para a indústria de revestimento do Pólo de Santa Gertrudes, suas propriedades cerâmicas também foram avaliadas e comparadas com os atributos químicos, mineralógicos e texturais.

Com base nos resultados obtidos é possível estabelecer as seguintes considerações:

- A sucessão litológica que aflora na área da mina é constituída na base por um pacote de lamitos maciços e arroxeados que grada para ritmitos siltosos, passando para um horizonte psamo-pelítico de cor bege, no topo, e culminando em uma seqüência de ritmitos silto-arenosos e intemperizados. Veios quartzo-carbonáticos cortam a seqüência em várias direções. Um extenso *sill* de diabásio ocorre adjacente a área da mina e constitui uma feição importante da geologia local.
- Os componentes deposicionais (arcabouço, matriz e cimento) característicos destas rochas são constituídos por illita, quartzo e feldspato detríticos, óxido de ferro, carbonatos e mais raramente clorita, biotita, muscovita, esmectita e fragmentos fósseis.
- A illita é o componente principal da matriz e foi transportada juntamente com os minerais do arcabouço. Não foram observadas feições que indiquem a transformação diagenética de esmectita para illita.
- Os grãos detríticos do arcabouço apresentam granulometria homogênea e muito fina (média de 50 μm), raramente atingindo 120 μm . São subangulosos e não mostram feições de corrosão ou dissolução. Feições como fraturamento de grãos, contato intergranular côncavo-convexo, suturamento e dissolução por pressão são ausentes ou raros, indicando soterramento relativamente raso nesta porção da bacia ao tempo do início dos processos diagenéticos.

- A precipitação de óxido de ferro foi um evento pós-deposicional associado a exposição dos estratos superiores da Formação Corumbataí a condições oxidantes durante o amplo ciclo regressivo que se seguiu à deposição da Formação Serra Alta e culminou na superfície erosiva do Eotriássico (cf. Milani et al. 1994).
- A deposição de carbonato diagenético é sugerida pela presença de picos discretos de dolomita e ankerita em DRX e pela ocorrência generalizada de carbonatos em horizontes equivalentes da Formação Corumbataí em outras jazidas.
- A formação de albita microcristalina em rochas não alteradas hidrotermalmente em toda a seção estudada requer elevadas concentrações de Na^+ e, portanto está associada a precipitação localizada de sais evaporíticos durante a diagênese. A escassez de material tipicamente detrítico no Albitito carbonático e a presença significativa de carbonato e albita neoformada constituindo em conjunto cerca de 80% em volume é compatível com a substituição de material evaporítico por estes novos minerais.
- A evolução diagenética das rochas sedimentares da Formação Corumbataí na área da Mina Granusso foi seguida pela infiltração de fluidos hidrotermais impulsionados pela ação do magmatismo basáltico Serra Geral de idade Cretácea.
- A alteração hidrotermal está materializada através de modificações químicas e mineralógicas observadas nos halos de alteração dos veios quartzo-carbonáticos, em microfaturas e na rocha hospedeira ao longo de horizontes silto-arenosos de maior porosidade.
- As mudanças químicas proporcionaram a formação de novas fases minerais as quais se processaram de forma sucessiva refletindo a evolução do fluido hidrotermal em função de sua interação com a rocha encaixante. Estas novas fases estão associadas aos seguintes processos hidrotermais: silicificação, albitização, cloritização e carbonatação.
- A silicificação está relacionada aos estágios finais da fase diagenética e ao início da atividade hidrotermal. É caracterizada pelo preenchimento de fraturas por material

silicoso e pelo enriquecimento de sílica nos níveis silto-arenosos. A albitização, já observada de forma precoce na fase diagenética, é favorecida pela circulação de fluidos e remobilização de solutos, principalmente nos horizontes granulares das porções silto-arenosas. A cloritização ocorre de forma significativa na parede dos veios e de forma subordinada nos horizontes granulares. Considerando que a perda de potássio foi concomitante com a perda de ferro e magnésio é possível que a degradação de illitas trioctaédricas mal estruturas também contribui para a formação das cloritas. A carbonatação foi um evento tardio e sucedeu a albitização. Este evento está associado a reabertura de fraturas preexistentes e a injeção de nova fase fluida originando os veios quartzo-carbonáticos da segunda geração. Na rocha encaixante a carbonatação ocorreu preferencialmente nos horizontes granulares através da substituição de carbonatos diagenéticos por calcita. Pirita ocorre nos veios da segunda geração e raramente nos halos de alteração hidrotermal, representando a fase final da atividade hidrotermal.

- A composição isotópica de oxigênio em rocha total e em carbonatos apresenta valores uniformes entre +18,9 a +24,1‰. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ aumentam da rocha não alterada para os veios. Este enriquecimento é devido a interações sucessivas do fluido hidrotermal com a rocha encaixante enriquecida em ^{18}O e ao abaixamento da temperatura. $\delta^{18}\text{O}$ de +18,9‰ no Siltito bandado reflete a herança isotópica de fluidos formacionais pré-alteração.
- A composição isotópica de carbono variou regularmente no intervalo de -8,2 a -4,5‰. As razões isotópicas aumentam da rocha não alterada para os veios. Este enriquecimento é atribuído à interação do fluido com CO_2 enriquecido em ^{13}C originado da dissolução de carbonatos diagenéticos.
- A variação de $\delta^{13}\text{C}$ no intervalo de -8,0 a -4,5‰ indica participação de carbono profundo na composição do CO_2 do fluido.
- De maneira geral, as propriedades cerâmicas das amostras da Mina Granusso apresentaram valores compatíveis com os utilizados no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, se enquadrando no grupo BIa, BIb ou BIIa, na classificação de revestimentos cerâmicos conforme a ABNT.

- Nas rochas com maior participação de minerais granulares a moagem e o empacotamento das partículas durante a prensagem não são ideais resultando em baixos valores de TRF e absorção de água.
- Nas rochas com predomínio da fração siltosa a granulometria excessivamente fina implica numa maior plasticidade e maior retração de queima, produzindo empenamento dos corpos de prova.
- O Siltito variegado apresentou os resultados cerâmicos mais adequados nas duas temperaturas de queima. Estes resultados são atribuídos a um melhor balanceamento das frações siltosas e silto-arenosas e ao maior conteúdo de feldspatos neoformados. Esta característica impede o aumento da plasticidade e da retração de queima e proporciona melhor empacotamento das partículas, além de uma boa sinterização.

A reconstituição tentativa da história diagenética e hidrotermal das rochas sedimentares da Formação Corumbataí através da aplicação dos isótopos estáveis é um trabalho inédito. A falta de uma base de dados mais ampla nos estratos superiores e inferiores, incluindo isótopos de carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre e estrôncio, inclusões fluidas e dados de microtermometria dificultam possíveis correlações e uma interpretação mais abrangente dos processos que determinaram a evolução diagenética nesta porção da bacia. Diante destas limitações os resultados alcançados nesta pesquisa pretendem contribuir com nova luz e novas abordagens para uma melhor compreensão desta importante etapa do ciclo sedimentar que vai do soterramento até o soerguimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT –Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1997) *NBR 13816: Placas Cerâmicas para Revestimentos –Terminologia*. Rio de Janeiro.
- ABNT –Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1997) *NBR 13817: Placas Cerâmicas para Revestimentos –Classificação*. Rio de Janeiro.
- AAGAARDP; EGEBERG, P. K.; SAIGAL, G. C.; MORADSS.; BILKE, K. (1990) Diagenetic albittization of detrital K-feldspars in Jurassic, Paleocene and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway II Formation-Water chemistry and kinetic consideration. *Journal of Sedimentary Petrology*, 60:575-581.
- ALMEIDA, F. F.; HASULPONSONO, W.; ANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C. D.; MELO, M. S. & BISTRICHI, C. A. (1981) *Mapa Geológico do Estado de São Paulo, Nota Explicativa*. Volume I. Publicação IPT nº1.184, Monografias 6, 1 26 p.
- ALMEIDA, F. F. M. & BARBOSA, O. (1953) Geologia das Quadrículas de Piracicaba e Rio Claro, Estado de São Paulo. Rio de Janeiro. *ANP /BPM, Boletim*, 143, p. 1-96.
- ASPACER - Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento, 2006. Evolução dos Plôs de Santa Gertrudes. Disponível em <http://aspacer.com.br/estatísticas2005.html>. Acesso em 08/06/2006.
- ASSINE, M. L. (1996) Correlações entre as seqüências pré-carboníferas da Bacia do Paraná e as orogenias pré-andinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34., 1996. Salvador. *Anais. Sociedade Brasileira de Geologia*, v. 5, p. 399-401.
- AVNER, A. & LONGSTAFFE, F. J (1995) Stable isotope evidence for the origin of diagenetic carbonate minerals from the Lower Jurassic Inmar Formation, southern Israel. *Sedimentology*, 43:147-160.
- BARBOSA, O & GOMES, F. A. (1958) Pesquisa de petróleo na bacia do Rio Corumbataí. Estado de São Paulo. Rio de Janeiro. *ANP /BPM*, 71:1-40.

BERNARDES, E. S. (2005) *Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani, Rio Claro/SP*. Rio Claro. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de Rio Claro.

BRATHKE, C. M. (1985) A numerical model of compaction-driven groundwater flow and heat transfer and its application to the paleohydrology of intracratonic sedimentary basins. *Journal of Geophysical Research*. 90:6817-6828.

BROOKS, P. A.; GELSVIK, N. (1988) An isochemical model for formation of authigenic, kaolinite, K-feldspars and illite in sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 506-511.

BROOKS, K. (1984) Formation of secondary porosity. How important is it? In: MCDONALD D A., and SEED, R. C. (ed). *Clastic Diagenesis*. American Association of the Petroleum Geologists Mem. 37, p. 277-286.

BOLES, JR. (1982) Active albittization of plagioclase in Gulf Coast Tertiary. *American Journal of Science*, 282:165-180.

BOLES, J R. & FRANKS, S. G. (1979) Clay diagenesis in Wox sandstones of southeast Texas: implications for smectites diagenesis on sandstones cementation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 59:55-70.

BEBLEN, K. (1965b) Horizontes fossilíferos das camadas Serra Alta do Paraná. Rio de Janeiro. *NPM/BPM Boletim*, 52:1-30.

BEBLEN, K. (1955) As Formações Gondânicas do sul do Estado do Paraná. Rio de Janeiro. *NPM/BPM Boletim*, 153, 52 p.

CARNEIRO, C. R. Inundações Marinhas Fanerozóicas no Brasil e Recursos Minerais Associados. (2004) In: V. Mantesso-Neto; A. Bartorelli; C. R. Carneiro; B. B. Brito Neves (Or.). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, São Paulo, p. 43 - 58.

CATHELINEAU, J. M. (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23:471-485.

CHAMLEY, H. (1989) *Clay Sedimentology*. Germany Springer-Verlag. 623 p.

CHAREF, A. & SHEPPARDS, M. F. (1986b) Pb-Zn mineralization associated with diapirism: fluid inclusion and stable isotope (H, C, O) evidence for the origin and evolution of the fluid at Fedjel-Adoum, Tunisia. *Chemical Geology* 61:113-134.

CHRISTOFOLETTI, S. R. (1999) *Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí "Jazida Cruzeiro", e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos*. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de Rio Claro.

CLAYTON, R. N. (1959) Oxygen isotope fractionation in the system calcium carbonate-water. *Journal of Chemical Physics*, 30:1246-1250.

COPLEN, T. B.; KENDALL, C.; HOPPLE, J. G.; STEVENAGE, I. V. (1983) Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, 302:236-238.

COMPANHIA DE PESQUISA DOS RECURSOS MINERAIS. Sistema de Informações de Águas Subterrâneas. Disponível em:
<http://siagas.cprm.gov.br>. Acesso em 23/04/2006

CRAIG, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotope. *Geochemical et Cosmochemical Acta*, 3:53-92.

CRAIG, H. (1961b) Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133:1833-1834.

DEMON, R. F. & SOARES, L. P. (1970) Bioestratigrafia da do Neopaleozoico da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24., 1970. Brasília. *Anais*. Brasília: Sociedade Brasileira de Geologia, 1970, p. 359-412.

- BER, WA.; HOWE, R. A.; BISHMAN, J. (1966) *An Introduction to the Rock Forming Minerals*. London. Logman. 528 pp.
- BEN CARITAT, P.; HODGKINSON, I.; WALSHE, J.L. (1993) Chlorite Geothermometry: a review. *Clay and Clay Minerals*, v. 42, 2219-239.
- BEN CARITAT, P. & WALSHE, J.L. (1990) Chlorite geothermometry in low temperature (diagenetic) investigation. Geological Society of Australia, Abstracts, 25284-285.
- BEN GIOVANI, W.F.; SALATI, E.; MARINI, O. & FRIEDMAN, I. (1974) Unusual Isotopic Composition of Carbonates from the Irati Formation, Brazil. Geological Society of America Bulletin, 85:41-44.
- BEN ROS, L. F. (1998) Heterogeneous generation and evolution of diagenetic quartzarenites in the Silurian-Devonian Furnas Formation of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentary Geology*. Vol. 116, Issues 1-2, p. 99-128.
- BENNES, P. (1989) Stable isotope variations in carbonatites. In: Bell, K. (ed). *Carbonatites, genesis and evolution*. Hynan, London, 619 p.
- BENNES, P. & GOLD DP. (1973) The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonate and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochemical et Cosmochemical Acta*, 37:1709-1734.
- BENKINSON, WR. (1982) Composition of sandstones in Circumpacific subduction complex and fore-arc basins. *American Association of Petrologists, Bulletin*, 66:121-137.
- BENKINSON, W R.; OAKKANGAS, R. & STEWART, R. J. (1969) Burial metamorphism of the late Mesozoic Great Valley sequence, Cache Creek, California. *Geological Society of America, Bulletin*. 80:519-526.
- ERNESTO, M.; RAPOSO, M. I. B.; MARQUES, L. S.; RENE, P. R.; DODGO, L. A.; DE MIN, A. (1999) Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *Journal of Geodynamics*, 28:321-340.

- ESSENE, E. J & PEACOR, D.R. (1995) Clay mineral thermometry - a critical perspective. *Clays and Clay Minerals*, 43;540-553.
- FAIRBRIDGE, R. A. (1967) Phases of diagenesis and autigenesis. In: G. Parsen & G. V. Chilingar (Eds). *Diagenesis in Sediments*. Amsterdam: Elsevier, 51 pp.
- FABE, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*. New York 2 ed. John Wiley & Sons, 589 pp.
- FISCHER, R. S. (1998) Clayminerals in evaporitic host rocks, Palo Duro Basin, Texas Panhandle. *Journal of Sedimentary Petrology*, 68;836-844.
- FOSTER, M. D. (1962) Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. United States Geological Survey Professional Paper, 514-A, 33 p.
- FRANZJBRACKMANN, F. J & ÖHTBAER, H. (1983) Alterations of cretaceous siltstones and sandstones near basalt contacts (Nûssuaq, Greenland). *Sedimentary Geology*. Vol. 35, Issue 3, p. 193-213.
- FRIEDMAN, I. & ONEIL, JR. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geological interest. In: Fleischer, M. (ed.), *Data of Geochemistry*, 6 ed. United States Geological Service Professional Paper, v. 440-KK. 12 p.
- FREY, M.; PRICE, N. J & THOMPSON, A. B. (1983) *Fluid in Earth's Crust*. New York Elsevier, 383 p.
- GAMA, R., E. A. (1979) A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati): um modelo geomórfico. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 9, n. 1, p. 1-16.
- GARBARINI, J.M. & CARPENTER, A. B. (1978) Alteration of plagioclase by oil field brines. Geological Society of America, Abstract. 10, 406 p.
- GARRELS, R. M. & CHRIST, C. L. (1990) *Solutions, minerals and equilibria*. Jones and Bartlett Publishers. London. 450 p.

GASPAR R., L. A. (2003) *Adição experimental de novos materiais às argilas da região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP)*. Rio Claro, 166 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de Rio Claro.

GASPAR R., L. A. (1999) *Estudo químico, mineralógico e textural da Formação Corumbataí (Jazida Peruchi) e suas implicações como matéria-prima para cerâmica vermelha*. Rio Claro, 152 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de Rio Claro.

GIANNINI, P. C. F. (2000) Depósitos e rochas sedimentares. In WTEIXEIRA, W.M. C. M Toledo; T. R. Fairchild; F. Taioli (Or.). *Decifrando a Terra*. 2 ed. São Paulo. Oficina de Textos, p.167-190.

GOLD P. B. (1987) Textures and geochemistry of authigenic albite from Miocene sandstone, Louisiana Gulf Coast. (1989) *Journal of Sedimentary Petrology*. 57:353-362.

GOLDING, S. D; CLARK, M. E.; WILSON, A. F.; KEARS, R.R. (1990) Geochemistry of Archean epigenetic gold deposits in the Eastern Goldfield Province, Western Australia. (1990) In: Hebert h. K. & Ho S. E. (ed). *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralization*. Geology Department and University Extension. The University of Western Australia, Publication, 23:141-176.

GOLDING, S. D; McNAUGHTON, N.J; BARLEY, M. E.; GROVES, D.I.; HO, S. E.; ROCK, N. M. S.; TURNER, J.V. (1989) Archean carbon and oxygen reservoirs: their significance for fluid sources and circulation paths for Archean mesothermal gold deposits of the Norseman-Wuna Belu, Western Australia. In: Kears, R. R., Ramsay, W.R. H.; Groves, D.I (ed). *The Geology of Gold Deposits: The Decade in 1988*. *Econ Geol. Monograph*, 63:76-338.

HABF, P. L. (1981) Corrensite: mineralogical ambiguities and geologic significance. United States Geological Survey Open-file reports, 81-850, 45p.

HEGELSON, H. C.; BLANEY, J. M.; NESBITT, H. W.; BIRD, D. K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *American Journal of Science*, 278:1-229.

HERVIG, R. L.; WILLIAMS, L. B.; KIRKLAND, K.; LONGSTAFFE, F. J. (1995) Oxygen isotope microanalyses of diagenetic quartz: possible low temperature occlusion of pores. *Geochemical et Cosmochemical Acta*. Vol. 59, Issue 12, p. 2537-2543.

HILLER, S. (1993) Origin, diagenesis and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. *Clay and Clay Minerals*, vol. 41, 2240-250.

HILLER, S. & VELD, B. (1991) Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low temperature) chlorites. *Clay Minerals*, 26:149-168.

HOEFS, J. (1997) *Stable Isotopes Geochemistry*. 4^o Ed. Germany Springer-Verlag, 201p.

HOLLAND, D. & MALININ, D. D. (1979) The solubility and occurrence of non-ore minerals. In: Barnes H. L. (ed). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2^o Ed. New York John Wiley Sons, Inc, p. 461-508.

HOWAR, J.; ESLINGER, E. V.; HOWAR, M. E.; PERRY, E. A. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidences. *Geological Society of America, Bulletin*, 87:725-737.

INOE, A. & KITAGAWA, R. (1994) Morphological Characteristics of illitic clay minerals from a hydrothermal system. *American Mineralogist*, 79:700-711.

IPT- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. (1981) *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*. Monografias, São Paulo.

IZAWA, S. (1986) Clay minerals in epithermal deposits. *Journal of Mineralogists Society Jpn. Special Issue*, 17:17-24.

KARL KRAINER, K. & SPÖGL, C. (1998) Diagenetic and authigenic feldspars in Permian and early Triassic sandstones, Eastern Alps (Austria). *Sedimentary Geology*. Vol. 62, Issue 1, p. 59-77.

KASTNER, M. & SEVER, R. (1979) Low temperature feldspars in sedimentary rocks. *American Journal of Science*, 279:435-479.

KASTNER, M. & SEVER, R. (1968) Origin of authigenic feldspars in carbonate rocks (abs). Geological Society of America, Special Paper, 12: 1155-156.

KATSUMI MARMO, K.; LONGSTAFFE, F. J. & MATSUDA, O. (1989) Stable isotope geochemistry of clay minerals from fossil and active hydrothermal systems, southern Hokkaido, Japan. *Geochemical et Cosmochemical Acta*. Vol. 59, Issue 12, p. 2545-2559.

KERRICH, R. (1990) Carbon-isotope systematic of Archean Au-Ag vein deposits in the Superior Province. *Canadian Journal of Earth Science*, 27:40-56.

KERRICH, R. (1987) Geochemical evidence on the sources of fluids and solutes for shear zone hosted mesothermal gold deposits. In: Bursnell, J.T. (ed). *Mineralization and Shear Zones*. Geological Association of Canada, 629-49.

LANDL, S. & MILLIKEN, K. L. (1981) Feldspars diagenesis in the Frio Formation, Brazoria County Texas Gulf Coast. *Geology*, 9:14-318.

LANDM, P. M. B. O. (1970) O Grupo Passa Dois (P) na Bacia do Rio Corumbataí (SP). Rio de Janeiro. *BPM/BPM*, n. 252, p. 1-103.

LEEBR, M. R. (1982) *Sedimentology: process and product*. London. HarperCollins Academic, 452 p.

LONGSTAFFE, F. J. & CALVO, R.; AXELSON, A.; DONALDSON, S. (2003) Stable isotopes evidence for multiple fluid regimes during carbonate cementation of the paper

Tertiary Hazeva Formation, Dead Sea Graben, Southern Israel. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 80, Issues 2-3, pp. 151-170.

LONGSTAFFE, F. J (1989) Stable isotopes as tracers in clastic diagenesis. In: Hutcheon, I. E. (ed). Short Course in clastic diagenesis. Mineralogical Association of Canada Short Course, 15201-277.

LONGSTAFFE, F. J (1987) Stable isotopes studies of diagenetic process. In: Kjer, T. K. (ed). Stable Isotopes Geochemistry of Low Temperature Fluids. *Mineralogical Association of Canada, Short Course*, 13187-257.

LONGSTAFFE, F. J (1983) Diagenesis, IV. Stable isotopes studies of diagenesis in clastic rocks. *Geoscience Canada*, 1044-58.

MANTOVANI, M. S. M.; CORONINI, UG.; ROISEMBERG, A. (1985) Geoquímica isotópica em vulcânicas ácidas da Bacia do Paraná e implicações genéticas associadas. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, 1561-65.

MARQUES, L. S. & ERNESTO, M. (2004) O Magmatismo Tórcico da Bacia do Paraná. In: V. Mantesso-Neto; A. Bartorelli; C. R. Carneiro; B. B. Brito Neves (Or.). *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo. Beca, p. 246-279.

MASSON, M. R. (2002) *Caracterização de jazidas visando a garantia de qualidade de matérias-primas para indústria cerâmica de revestimento*. 267 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

MASSON, M. R.; CHRISTOFOLETTI, S. R.; THOMAZZILLA, H. R.; FIGUEIRA, A.; ZANARDI, A.; ALEGRE, V. (2000) Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da Formação Corumbataí com vistas a o seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos. Parte I - Geologia e correlações entre as minas e jazidas estudadas. *Cerâmica Industrial*, n. 5, v. 6, p. 24-33.

MASSON, M. R. (1997) *Rochas da Formação Corumbataí como matéria-prima para a indústria cerâmica: sua influência na qualidade dos produtos*. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.

MASSONI, F. (2001) *Levantamento de frente de lavra com destaque para a descontinuidade de suas influências na qualidade da matéria-prima para as cerâmicas da região de Rio Claro, SP*. Rio Claro, 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de Rio Claro.

MATSHISA, Y MORISHITA, Y SATO, T. (1985) Oxygen and carbon isotope variations in gold-bearing hydrothermal veins in the Kushiko Mining Area, Southern Kyushu, Japan. *Economic Geology*, 80:283-239.

McCREA, J.M. (1950) On the isotope chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, 18:849-857.

MELFI, A. PICCIRILLO, E. M.; NARDI, JR. (1988) Geochemical and magmatic aspects of the Parana Basin: an introduction. In: E. M. Piccirillo & A. J Melfi. *The Mesozoic Flood Vulcanism of the Parana Basin: Petrogenesis and Geophysical Aspects*. Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, p. 1-13.

MENDES, J.C. (1967) The Passa Dois Group (The Brazilian Portion of Parana Basin). In: BIGARELLA, L.L.; BECKER, R.D. PINTO, I.D (ed). *Problems in Brazilian Gondwana Geology*. Curitiba. Conselho Nacional de Pesquisa, Centro de Investigação Gondwana, Instituto Geológico. Universidade Federal do Paraná. Comissão Carta Geológica. Paraná, p. 176-199.

MENDES, J C. (1952b) A Formação Corumbataí na região do Rio Corumbataí: estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios. Boletim da Faculdade de Ciências e Letras, São Paulo, 145:1-19. (Geologia, 8).

MENZLIRA, S. (1964) Grupo Estrada Nova. Boletim do Instituto Geográfico e Geológico, São Paulo, 41:63-84.

- MIDETON, G. V. (1972) Albite of secondary origin in Charny Sandstones, Quebec. *Journal of Sedimentary Petrology*, 42:341-349.
- MILANI, J. E. (2004) Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: V. M. Neto; A. Bartoreli; C. R. Carneiro; B. B. Brito-Neves (Org.) *Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Marques de Almeida*. São Paulo. Beca, 2004. 673 p.
- MILANI, E. J. & RAMOS, V. A. (1998) Orogenias paleoólicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(4):527-544.
- MILANI, E. J. (1997) *Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu Relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Porto Alegre, 255 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; SCHNEIDER, R. L. (1994) *Bacia do Paraná*. Boletim de Geociências da Petrobrás, Rio de Janeiro, v.8, n.1, p.69-82.
- MILANI, E. J.; FACCINI, L. F.; SCHERER, C. M. S.; ARÃO, L. M.; CEBERTINO, J. A. (1993) Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), S. Brazil. In: A. RAMOS; O. LÓPEZ-GAMNÚ; J. A. C. ROCHA-CAMPOS. (ed). *Sedimentary Basins of South America*. Amsterdam, Elsevier.
- MORAD S. & ALDHAN, A. A. (1987) Diagenetic chloritization of feldspars in sandstones. *Sedimentary Geology*. Vol. 51, Issues 3-4, p. 155-164.
- OHMOTO, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: J. WALLEY, H. P. TAYLOR & R. ONEIL (ed.) *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy vol. 16, p. 491-560.

- OHMOTO, H. & RYE, R. O. (1979) Isotope of sulfur and carbon. In: Barnes H. L. (Ed). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2^o Ed. New York John Wiley and Sons, 509-567 p.
- OHMOTO, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67:551-578.
- ONEIL, JR. (1987) Preservation of H, C and O isotopic ratios in the low temperature environment. In: Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids. In: T. K. Kyer (ed). *Mineralogical Association of Canada, Short Course*, 1385-128.
- ONEIL, JR.; CLAYTON, R. N. & MEZGER, T. K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*. 51:547-5558.
- PERINOTTO, JA. J. (1992) *Análise Estratigráfica dos Grupos Ivai (O-S), Paraná (D) e Aquidauana (C-P) – Bacia Sedimentar do Paraná no Centro-Oeste Brasileiro*. 105 f. Tese (Doutorado). Instituto de Geociência e Ciências Exatas – Universidade Estadual de Rio Claro.
- PEZ, K.; KRINSLEY, D. H.; BITON, J. H. (1986) Age determination of US. Gulf coast shales. *Nature*, 324:557-559.
- RAGONHA, E. W. (1984) *Taxionomia de dentes e espinhos isolados de Xenacanthodii (Chondrichthyes, Elasmobranchii) da Formação Corumbataí. Considerações cronológicas e paleoambientais*. São Paulo, 166 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- RAMOS, A. N. & FORMOSO, M. M. L. (1975) *Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello - CENPES, Petrobrás, 9:1-47.
- ROCHA CAMPOS, A. C.; CORNICI, G.; KAWASHITA, K.; SONOKI, H. M.; SONOKI, I. K. (1988) Age of the Parana Basin Vulcanism. In: E. M. Piccirillo & A. J. Melfi. *The*

Mesozoic Flood Vulcanism of the Paraná Basin: Petrogenesis and Geophysical Aspects. Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, p. 25-45.

ROHN, R. (1994) *Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná.* São Paulo, 250 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ROHN, R. (1988) *Bioestratigrafia e paleoambientes da Formação Rio do Rasto na borda leste da Bacia do Paraná (Permiano Superior, Estado do Paraná).* São Paulo, 225 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

RUIZCRUZ, D. & REES, E. (1998) Kaolinite and diagenetic illite formation during shale diagenesis: isotopic data. *Applied Geochemistry*. Vol. 13, Issue 1, pp. 95-104.

REZ, R. O. & OHMOTO, H. (1974) Sulfur and Carbon Isotopes and Ore Genesis: a review *Economic Geology*, 69:826-842.

SAIGAL, G. C.; MORADSS.; BILKE, K.; EGEBERG, P. K.; AAGARDP. (1988) Diagenetic albittization of detrital K-feldspars in Jurassic, Lower Cretaceous and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway I. Textures and origin. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58:1003-1013.

SAVARDM. M. & KONTAK, DJ (1998) $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ covariations in ore-stage calcites at and around the Gas River Zn-Pb deposit (Nova Scotia, Canada). *Economic Geology*, 93:818-833.

SAVARDM. M.; CHI, G.; SAMI, T.; WILLIAMS-ONES, A. E.; LEIGH, K. (2000) Fluid inclusion and carbon, oxygen and strontium isotope study of the Polaris Mississippi Valley type Zn-Pb deposit, Canadian Arctic Archipelago: implications for ore genesis. *Mineralium Deposita*, 35:495-510.

SAVIN, S. M. & EPSTEIN, S. (1970a) The oxygen and hydrogen isotopic geochemistry of clay minerals. *Geochemical et Cosmochemical Acta*, 34:25-42.

- SCHNEIDER, R. L.; MEHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEBIRO S, R. A.; DEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. (1974) Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., 1974. Porto Alegre. *Anais. Sociedade Brasileira de Geologia*, v.1, p. 41-65.
- SCHOBENHANS, C.; CAMPOS, D., G. R.; ASMS, H. E. (1984) *Geologia do Brasil*. Nota Explicativa do Mapa Geológico do Brasil e da Área Oceânica Adjacente incluindo Depósitos Minerais. Brasília, 501 p.
- SHEPPARDS. M. F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. In: J WALLEY, H. P. TAYOR & J R. ONEIL (ed.). *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy* vol. 16, pp. 165-183.
- SHIKAZONO, N. (1989) Oxygen and carbon isotopic composition of carbonates from the Neogene epithermal vein-type deposits of Japan: implication for evolution of terrestrial geothermal activity *Chemical Geology*, 76:239-247.
- SOUSA, S. H. M. (1985) *Fácies sedimentares das formações Estrada Nova e Corumbataí*. São Paulo, 142 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- SPANGENBERG, J.FONTOBÓTEL.; SHARP, ZHINKE R, J(1996) Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc-lead deposits of the San Vicente district, central Peru: a quantitative modeling on mixing process and CO₂ degassing. *Chemical Geology* 133:289-315.
- SOHA, V.; KRAS, I.; GETHOFFEROVA, H.; SEREKOVÁM. (1993) Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the east Slovakia Basin. *Clay Minerals*, 28:243-253.
- SEI, K. H.; LEE, Y.I.; HISADA, K. (2002) Diagenesis of the Lower Cretaceous Kanmon Group sandstones, SW Japan. *Journal of Asian Earth Sciences*. Vol. 20, Issue 8, p. 921-935.

- TAYLOR, H. P. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotopes studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69:843-883.
- TAYLOR, B. E. (1986) Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H and S. In: J.W. ALLEY, H. P. TAYLOR & J.R. ONEIL (ed.). *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy vol. 16, p. 185-225.
- TAYLOR, H. P. (1979) Oxygen and hydrogen isotopes relationships in hydrothermal mineral deposits. In: H. L. Barnes (ed). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2^o Ed. New York: John Wiley Sons, 798 p.
- TOLED, V. C. E. (2001) *Análise Paleontológica da Formação Corumbataí na Região de Rio Claro, Estado de São Paulo*. Rio Claro, 146 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual de Rio Claro.
- TOLED, V. C. E. (1997) Litho sedimentological analysis of a bone-bed with vertebrate remains from Corumbataí Formation (Upper Permian) near Rio Claro city state of São Paulo (Brazil). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 15., 1997. São Paulo. *Resumos*. Sociedade Brasileira de Paleontologia, v. 1, p. 159.
- UAB, M. (1980) Hydrothermal alteration related to igneous acidity in Cretaceous and Neogene formations of Japan. *Mining Geology*. Special Issue, 867-83.
- SAL, I. T.; GOLDING, S. & GLIKSON, M. (2000) Petrographic and isotope constraints on the origin of authigenic carbonate minerals and the associated fluid evolution in Late Permian coal measures, Bowen Basin (Queensland), Australia. *Sedimentary Geology*, Vol. 136, Issues 3-4, p.189-206.
- VELB, B. (1995) *Origin and Mineralogy of Clays: clay and the environment*. Berlin Heidelberg. Springer-Verlag, 334 p.

VELD, J. (1985) *Clays Minerals: A chemical-physical explanation of their occurrences*. Elsevier, Amsterdam, 427 p.

VEIZER, J. & HOEFS, J. (1976) The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochemical et Cosmochemical Acta*, 40:1387-1395.

VON GÜMBEL, C. W. (1868) Geognostische Beschreibung des ostbayerischen Grenzgebirges. V. 2 de Geognostische Beschreibung des Königreichs, Bayr. Kassel: Fischer.

WALKER, T. E. (1984) Diagenetic albitization of potassium feldspar in arkosic sandstone. 1984 SEPM Presidential Address. *Journal of Sedimentary Petrology*, 54:3-16.

WALTHER, J. (1894) Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft. Jena: Gustav Fischer.

WATE, I. C. (1908) *Relatório sobre os coal measures e rochas associadas ao sul do Brasil. Pte. I Com. Est. Carvão de Pedra, Relatório Final*, p. 1-201.

WILSA, A. & WILSS, Z. (1990) Crystallochemical classification of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *Clay Minerals*, 25:83-92.

WILLY & PEACOR, D. (1987) Smectite-to-illite reactions in Salton Sea shales: a transmission and analytical electron microscopy study. *Journal of Sedimentary Petrology* vol. 57, nº 2, p. 335-342.

WENG, Y. F. & HOEFS, J. (1993) Carbon and oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcites. *Mineralium Deposita*, 28:79-89.

WENG, Y. F. (1990) Carbon-oxygen isotopic variation in hydrothermal calcite during degassing of CO_2 : a quantitative evaluation and application to the Kushi no gold mining area in Japan. *Mineralium Deposita*, 15:246-250.

ANEXO 1

Análises Químicas de Rocha

ANEXO 1 : Análises químicas de rocha por Fluorescência de Raios X em amostras estudadas na Mina Granusso.

Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	SOMA	
Rocha não alterada													
Siltito variegado	GR-01	67,90	0,52	13,05	5,37	0,04	1,85	0,46	2,34	3,33	0,10	4,95	100,00
Siltito bandado	GR-05	61,10	0,60	13,54	5,45	0,07	3,24	1,36	2,83	3,25	0,13	6,35	100,02
Siltito laminado	GR-06	61,68	0,73	16,17	6,23	0,11	2,48	1,74	2,96	3,26	0,12	5,53	100,00
Siltito argiloso	GR-14	66,06	0,68	14,77	5,22	0,03	2,07	0,55	2,35	3,76	0,13	4,38	100,00
Siltito carbonático	GR-18	65,45	0,70	15,94	5,92	0,07	2,04	3,46	1,83	3,30	0,08	4,30	99,99
Siltito bandado	GR-24	66,78	0,68	15,22	5,25	0,04	2,04	0,50	2,63	3,69	0,10	3,07	99,99
Siltito variegado	GR-35	66,38	0,66	14,83	5,41	0,03	2,16	0,46	2,45	3,64	0,11	3,85	99,99
Siltito variegado	GR-42	68,57	0,63	14,10	4,97	0,04	1,81	0,60	2,66	3,38	0,17	3,08	100,02
Siltito bandado	GR-43	67,35	0,62	14,14	4,95	0,04	2,10	1,10	2,93	3,21	0,16	3,41	100,01
Siltito argiloso	GR-45	66,47	0,65	14,56	5,08	0,04	2,14	1,06	2,69	3,23	0,16	3,92	100,00
Siltito variegado	GR-46A	70,79	0,60	13,98	4,10	0,04	1,53	0,33	3,32	3,25	0,05	2,02	100,02
Siltito variegado	GR-48A	68,45	0,67	14,37	5,00	0,05	1,89	0,39	2,44	3,84	0,09	2,76	99,95
Siltito bandado	GR-49A	64,97	0,65	15,02	5,75	0,04	2,35	0,51	2,76	4,02	0,10	3,87	100,03
Siltito carbonático	GR-50A	66,68	0,61	14,42	5,37	0,04	2,12	0,58	3,07	3,62	0,10	3,39	100,00
Média		66,33	0,64	14,58	5,29	0,05	2,13	0,94	2,66	3,48	0,11	3,92	
Rocha alterada													
Silt. carbonático alterado	GR-02	65,95	0,62	14,35	3,23	0,05	2,96	0,68	4,02	2,46	0,13	3,55	100,00
Lente arenosa/Silt. variegado	GR-10	74,86	0,38	12,40	1,14	0,04	1,43	0,90	4,43	1,55	0,04	2,81	99,99
Siltito bandado alterado	GR-21	65,77	0,57	13,36	4,00	0,06	2,74	1,82	3,88	1,45	0,14	5,20	99,99
Albitito carbonático	GR-22	59,41	0,29	11,42	20,74	0,24	0,63	0,26	5,97	0,20	0,03	0,81	100,00
Siltito carbonático alterado	GR-27	71,25	0,54	13,59	1,86	0,04	1,40	1,71	3,66	2,31	0,18	3,73	100,27
Lente arenosa/Silt. argiloso	GR-23	73,79	0,56	14,43	1,03	0,04	0,94	0,39	5,21	1,94	0,09	1,58	100,00
Halo de alteração/Silt. variegado	GR-46B	78,32	0,52	10,99	1,42	0,03	1,38	0,39	3,65	2,05	0,05	1,30	100,11
Halo de alteração/Silt. variegado	GR-48B	71,07	0,60	13,24	4,69	0,07	1,63	0,64	3,00	2,63	0,05	2,50	100,13
Halo de alteração/Silt. variegado	GR-49B	69,58	0,64	14,67	3,97	0,03	2,05	0,45	3,68	1,47	0,11	2,42	100,06
Halo de alteração/Silt. Carb.	GR-50B	73,46	0,57	13,00	1,33	0,02	1,56	0,97	4,02	2,60	0,11	2,36	100,00
Média		70,35	0,53	13,15	4,34	0,06	1,67	0,82	4,15	1,87	0,09	2,63	

ANEXO 2

Análises químicas de albitas, calcitas e cloritas por Microsonda Eletrônica

ALBITAS

Nível arenoso no Siltito variegado

	MSE1	MSE2	MSE3	MSE4	MSE5	MSE6
SiO₂	67,52	66,90	67,41	67,26	66,78	99,04
Al₂O₃	19,60	19,26	19,51	19,48	19,38	0,01
TiO₂	0,08	0,00	0,00	0,00	0,04	0,52
Fe₂O₃	0,26	0,35	0,27	0,20	0,28	0,60
MnO	0,01	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00
MgO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,12
CaO	0,23	0,11	0,16	0,14	0,21	0,01
Na₂O	11,34	11,35	11,71	11,60	11,26	0,03
K₂O	0,14	0,07	0,10	0,08	0,09	0,00
BaO	0,06	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
SrO	0,07	0,13	0,02	0,03	0,12	0,00
TOTAL	99,31	98,18	99,21	98,85	98,20	100,33

Albitito

	MSE7	MSE8	MSE9	MSE10	MSE11	MSE12	MSE13	MSE14	MSE15
SiO₂	66,81	66,36	67,56	67,82	67,76	67,73	67,11	62,57	66,63
TiO₂	0,00	0,19	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Al₂O₃	19,47	19,26	19,65	19,56	19,66	19,54	19,20	22,11	19,06
Fe₂O₃	0,17	0,94	0,17	0,18	0,16	0,18	0,32	0,36	0,13
MnO	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
MgO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,17	0,00	0,01	0,13	0,03
CaO	0,15	0,09	0,14	0,20	0,19	0,11	0,13	0,30	0,17
Na₂O	11,23	11,42	11,47	11,41	11,51	11,44	11,54	9,27	11,21
K₂O	0,08	0,16	0,11	0,11	0,16	0,06	0,10	1,96	0,10
BaO	0,07	0,08	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
SrO	0,11	0,00	0,11	0,07	0,01	0,11	0,09	0,01	0,05
TOTAL	98,09	0,94	99,23	99,47	99,62	99,17	98,50	96,82	97,38

	MSE16	MSE17	MSE18	MSE19	MSE20	MSE21	MSE22
SiO₂	67,00	67,50	98,45	67,48	64,38	68,91	66,53
TiO₂	0,00	0,00	0,00	19,81	19,00	18,63	19,68
Al₂O₃	19,40	19,21	0,48	0,01	0,04	0,00	0,00
Fe₂O₃	0,15	0,04	0,46	0,00	0,46	0,20	0,18
MnO	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
MgO	0,00	0,00	0,24	0,00	0,01	0,01	0,00
CaO	0,09	0,09	0,03	0,50	0,21	0,21	0,01
Na₂O	11,74	11,64	0,03	11,48	11,00	11,03	9,64
K₂O	0,11	0,07	0,00	0,10	0,17	0,12	2,04
BaO	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,28
SrO	0,10	0,03	0,02	0,00	0,00	0,03	0,05
TOTAL	98,68	98,58	99,71	99,38	95,31	99,17	98,41

CALCITAS

Albitito

	MSE23	MSE24	MSE25	MSE26	MSE27	MSE28	MSE29	MSE30	MSE31	MSE32
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01
FeO	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02
MnO	1,47	0,76	0,70	1,68	1,64	0,69	1,01	1,72	1,23	0,74
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	51,89	52,06	52,00	52,15	50,90	50,59	51,36	51,32	50,46	50,28
SrO	0,01	0,05	0,07	0,10	0,00	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05
BaO	0,05	0,00	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,12	0,08	0,04
TOTAL	53,46	52,87	52,77	54,04	52,60	51,31	52,44	53,22	51,85	51,14

Veio Gr48

	MSE33	MSE34	MSE35	MSE36	MSE37
SiO ₂	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00
FeO	0,00	0,05	0,03	0,00	0,10
MnO	1,25	1,63	1,73	0,97	1,61
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	51,67	50,71	52,43	50,83	49,84
SrO	0,06	0,02	0,04	0,04	0,10
BaO	0,00	0,02	0,00	0,01	0,11
TOTAL	53,00	52,43	54,24	51,87	51,76

Veio Gr49

	MSE38	MSE39	MSE40	MSE41
SiO ₂	0,02	0,02	0,04	0,00
FeO	0,00	0,01	0,02	0,00
MnO	1,82	1,22	1,17	1,19
MgO	0,00	0,00	0,04	0,00
CaO	50,67	49,30	49,35	49,50
SrO	0,06	0,06	0,10	0,00
BaO	0,00	0,03	0,01	0,00
TOTAL	52,57	50,64	50,73	50,69

Veio Gr50

	MSE42	MSE43	MSE44	MSE45	MSE46
SiO ₂	0,00	0,04	0,05	0,02	0,01
FeO	0,03	0,01	0,00	0,00	0,10
MnO	0,81	1,39	1,37	1,45	1,28
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	52,76	51,76	53,40	51,41	50,39
SrO	0,08	0,07	0,01	0,02	0,02
BaO	0,00	0,01	0,07	0,00	0,12
TOTAL	53,68	53,28	54,90	52,90	51,92

CLORITAS**Gr46**

	MSE47	MSE48	MSE49	MSE50	MSE51	MSE52	MSE53	MSE54
SiO ₂	38,26	27,61	31,10	36,21	33,80	38,20	33,28	37,53
TiO ₂	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00
Al ₂ O ₃	12,01	11,90	13,20	13,39	14,31	14,18	12,76	13,89
FeO	9,54	14,59	15,98	7,72	13,96	12,71	13,28	13,21
MnO	0,28	0,26	0,23	0,15	0,18	0,23	0,25	0,24
MgO	13,84	11,89	16,17	9,91	13,68	14,10	11,73	16,22
CaO	1,28	1,08	1,20	1,02	0,39	0,98	1,28	1,06
Na ₂ O	0,98	0,01	0,09	4,55	0,29	1,21	0,20	1,63
K ₂ O	0,08	0,05	0,16	0,17	0,25	0,54	0,45	0,13
F	0,11	0,15	0,27	0,17	0,28	0,23	0,02	0,25
Cl	0,15	0,02	0,18	0,01	0,02	0,11	0,18	0,14
BaO	0,04	0,01	0,07	0,14	0,02	0,04	0,00	0,00
TOTAL	76,58	67,59	78,67	73,47	77,21	82,53	73,44	84,30

Si	7,56	7,33	6,96	7,46	7,44	7,35	7,52	7,47
Al	3,35	3,63	3,48	3,34	3,71	3,44	3,51	3,32
Al(IV)	0,44	0,67	1,04	0,54	0,56	0,65	0,48	0,53
Al(VI)	2,91	2,96	2,44	2,80	3,15	2,79	3,03	2,79
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	2,62	3,16	2,99	3,20	2,57	3,18	2,59	3,24
Mg	4,43	4,49	5,39	4,64	4,49	4,56	4,08	4,91
Mn	0,03	0,05	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04
Soma (O)	9,99	10,66	10,86	10,66	10,24	10,57	9,74	10,98
R ²	7,08	7,70	8,42	7,86	7,09	7,78	6,71	8,19
Fe/(Fe+Mg)	0,37	0,41	0,36	0,41	0,36	0,41	0,39	0,40

Gr48

	MSE55	MSE56	MSE57	MSE58	MSE59	MSE60	MSE61	MSE62
SiO ₂	24,27	25,31	27,36	26,60	26,59	27,28	28,73	27,01
TiO ₂	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Al ₂ O ₃	16,15	16,68	16,93	17,19	17,15	16,53	16,94	17,52
FeO	35,60	28,95	30,26	33,93	32,18	26,52	24,08	25,71
MnO	0,30	0,68	0,80	0,58	0,59	1,06	1,26	1,15
MgO	4,98	9,28	10,62	8,50	9,30	13,41	14,61	14,06
CaO	0,27	0,30	0,15	0,20	0,00	0,13	0,22	0,23
Na ₂ O	0,02	0,02	0,00	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,16	0,01	0,01	0,02	0,00
F	0,27	0,15	0,11	0,03	0,09	0,20	0,21	0,07
Cl	0,08	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,07	0,06
TOTAL	81,99	81,50	86,23	87,22	85,96	85,19	86,17	85,82

Si	5,91	5,95	6,04	5,93	5,94	6,01	6,15	5,87
Al	4,63	4,62	4,41	4,52	4,52	4,29	4,27	4,49
Al(IV)	2,09	2,05	1,96	2,07	2,06	1,99	1,85	2,13
Al(VI)	2,54	2,57	2,45	2,45	2,46	2,30	2,42	2,36
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	7,25	5,69	5,59	6,33	6,01	4,88	4,31	4,67
Mg	1,81	3,25	3,50	2,82	3,09	4,40	4,66	4,55
Mn	0,06	0,13	0,15	0,10	0,11	0,19	0,22	0,21
Soma (O)	11,66	11,64	11,69	11,70	11,67	11,77	11,61	11,79
R ²	9,12	9,07	9,24	9,25	9,21	9,47	9,19	9,43
Fe/(Fe+Mg)	0,80	0,64	0,61	0,69	0,66	0,53	0,48	0,51

CLORITAS (Cont)

Gr49	MSE63	MSE64	MSE65	MSE66	MSE67	MSE68	MSE69
SiO2	22,73	22,56	24,76	23,04	22,91	18,49	27,83
TiO2	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,01	0,00
Al2O3	15,45	15,20	16,37	14,93	15,00	12,43	16,16
FeO	20,58	20,40	30,93	20,49	20,02	18,59	26,49
MnO	0,57	1,43	0,41	1,75	1,91	1,01	1,08
MgO	11,01	10,35	8,65	11,55	10,77	8,14	13,89
CaO		0,06	0,14	0,24	0,20	0,22	0,16
Na2O	0,02	0,05	0,05	0,03	0,01	0,00	0,00
K2O	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
F	0,04	0,05	0,00	0,13	0,08	0,09	0,15
Cl	0,02	0,05	0,01	0,24	0,28	0,44	0,01
BaO	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
TOTAL	70,42	70,22	81,36	72,41	71,19	59,42	85,78
Si	5,89	5,96	5,88	5,93	5,99	5,89	6,07
Al	4,72	4,73	4,58	4,53	4,62	4,67	4,16
Al(IV)	2,11	2,04	2,12	2,07	2,01	2,11	1,93
Al(VI)	2,61	2,69	2,46	2,46	2,61	2,56	2,23
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	4,46	4,51	6,14	4,41	4,38	4,95	4,83
Mg	4,26	4,08	3,06	4,43	4,20	3,87	4,52
Mn	0,34	0,32	0,08	0,38	0,42	0,27	0,20
Soma (O)	11,67	11,60	11,74	11,68	11,61	11,65	11,78
R2	9,06	8,91	9,28	9,22	9,00	9,09	9,55
Fe/(Fe+Mg)	0,51	0,53	0,67	0,50	0,51	0,56	0,52

Gr50	MSE70	MSE71	MSE72	MSE73	MSE74	MSE75	MSE76	MSE77
SiO2	26,98	24,91	28,31	27,26	25,54	23,77	22,78	22,60
TiO2	0,00	0,05	0,01	0,05	0,00	0,01	0,01	0,04
Al2O3	17,61	15,07	17,00	17,54	17,28	15,30	14,45	14,17
FeO	26,99	24,20	25,95	26,16	34,66	22,63	20,43	22,08
MnO	1,02	0,95	1,06	1,18	0,32	1,38	1,45	1,24
MgO	12,96	12,13	14,27	13,56	6,01	11,59	10,68	10,42
CaO	0,19	0,12	0,20	0,19	0,09	0,26	0,23	0,22
Na2O	0,02	0,00	0,01	0,03	0,43	0,03	0,01	0,01
K2O	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,00
F	0,14	0,10	0,08	0,11	0,08	0,11	0,17	0,09
Cl	0,01	0,17	0,01	0,01	0,00	0,23	0,14	0,05
BaO	0,02	0,00	0,07	0,04	0,07	0,00	0,06	0,00
TOTAL	85,96	77,73	86,99	86,16	84,51	75,32	70,42	70,92
Si	5,89	6,02	6,05	5,91	5,93	5,92	6,03	5,99
Al	4,53	4,29	4,28	4,48	4,73	4,49	4,51	4,42
Al(IV)	2,11	1,98	1,95	2,09	2,07	2,08	1,97	2,01
Al(VI)	2,42	2,31	2,33	2,39	2,66	2,41	2,54	2,41
Ti	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	4,93	4,89	4,64	4,74	6,73	4,71	4,52	4,89
Mg	4,22	4,37	4,55	4,38	2,08	4,30	4,21	4,11
Mn	0,18	0,19	0,19	0,21	0,06	0,29	0,32	0,27
Soma (O)	11,75	11,77	11,71	11,72	11,53	11,71	11,59	11,68
R2	9,33	9,45	9,38	9,33	8,87	9,30	9,05	9,27
Fe/(Fe+Mg)	0,54	0,53	0,50	0,52	0,76	0,52	0,52	0,54

CLORITAS (Cont)

Gr49	MSE78	MSE79	MSE80	MSE81	MSE82
SiO ₂	26,23	20,83	26,20	24,91	25,19
TiO ₂	0,04	0,03	0,00	0,00	0,04
Al ₂ O ₃	16,71	14,15	16,68	16,33	16,23
FeO	34,66	32,19	35,61	35,67	34,46
MnO	0,41	0,23	0,31	0,27	0,26
MgO	7,57	4,76	7,50	6,86	6,42
CaO	0,23	0,06	0,27	0,13	0,10
Na ₂ O	0,01	0,00	0,02	0,01	0,06
K ₂ O	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
F	0,23	0,00	0,00	0,00	0,03
Cl	0,01	0,24	0,00	0,02	0,29
BaO	0,01	0,02	0,00	0,05	0,04
TOTAL	86,12	72,51	86,60	84,26	83,13
Si	5,97	5,77	5,94	5,85	5,78
Al	4,48	4,62	4,45	4,52	4,42
Al(IV)	2,03	2,23	2,06	2,15	2,22
Al(VI)	2,45	2,39	2,39	2,37	2,39
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe	6,59	7,45	6,75	7,00	6,78
Mg	2,57	1,96	2,53	2,40	2,27
Mn	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05
Soma (O)	11,68	11,85	11,73	11,82	11,50
R ²	9,23	9,46	9,34	9,45	9,10
Fe/Fe+Mg	0,72	0,79	0,73	0,74	0,75

Gr50	MSE83	MSE84	MSE85	MSE86	MSE87	MSE88	MSE89	MSE90
SiO ₂	26,13	23,96	25,79	25,36	26,73	25,98	25,76	26,59
TiO ₂	0,01	0,01	0,00	0,06	0,03	0,00	0,00	0,02
Al ₂ O ₃	16,18	15,42	17,29	15,85	17,49	16,95	17,02	16,80
FeO	31,78	26,45	30,46	27,86	31,37	29,71	29,31	30,43
MnO	0,54	0,46	0,45	0,45	0,56	0,43	0,49	0,47
MgO	9,86	10,43	9,14	10,30	9,83	10,23	10,32	9,92
CaO	0,13	0,16	0,10	0,12	0,14	0,21	0,12	0,16
Na ₂ O	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,00
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02	0,02
F	0,11	0,11	0,00	0,15	0,15	0,06	0,05	0,05
Cl	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
BaO	0,00	0,00	0,00	0,07	0,15	0,12	0,00	0,00
TOTAL	84,79	77,06	83,25	80,29	86,48	83,73	83,11	84,47
Si	5,95	5,91	5,93	6,01	5,93	5,92	5,90	6,01
Al	4,34	4,48	4,68	4,43	4,57	4,55	4,60	4,47
Al(IV)	2,05	2,09	2,07	1,99	2,07	2,08	2,10	1,99
Al(VI)	2,29	2,39	2,61	2,44	2,50	2,47	2,50	2,48
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	6,05	5,45	5,85	5,52	5,82	5,66	5,62	5,75
Mg	3,35	3,83	3,13	3,64	3,25	3,48	3,52	3,34
Mn	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,08	0,09	0,09
Soma (O)	11,79	11,76	11,67	11,70	11,67	11,69	11,73	11,66
R ²	9,50	9,37	9,06	9,25	9,17	9,22	9,23	9,18
Fe/Fe+Mg	0,64	0,59	0,65	0,60	0,64	0,62	0,61	0,63

ANEXO 3

Ensaio Cerâmicos

ANEXO 4: Ensaios cerâmicos de Tensão de ruptura a flexão (TRF), Absorção de água (AA), Porosidade aparente (PA), Retração de queima (RQ) e Retração total (RT) em rochas sedimentares da Mina Granusso.

Rocha	Amostra	1090°C						1140°C					
		TRF (Mpa)	A-A (%)	P.A (%)	RQ (%)	RT (%)	TRF (Mpa)	A-A (%)	P.A (%)	RQ (%)	RT (%)		
Seção colunar 1													
Silito laminado	GR6	37,47	1,34	3,42	7,56	7,85	40,88	0,74	1,89	9,38	9,56		
Silito carbonático	GR2	31,87	3,36	6,43	6,10	6,42	29,75	4,78	10,9	5,77	5,77		
Silito bandado	GR5	36,33	1,37	3,29	8,62	8,77	39,31	0,65	1,48	10,28	10,51		
Silito variegado	GR1	42,88	0,32	0,77	8,22	8,37	45,76	0,26	0,64	9,82	10,15		
Silito argiloso	GR32	39,11	0,85	2,30	9,26	9,31	43,74	0,52	1,34	10,39	10,56		
Seção colunar 2													
Silito laminado	GR21	41,50	2,35	5,73	9,31	9,59	44,38	1,42	3,53	10,72	11,06		
Silito carbonático	GR18	32,51	2,85	4,09	7,17	7,28	29,77	3,48	5,18	5,16	5,21		
Silito bandado	GR43	38,48	2,03	4,88	10,90	11,10	42,47	1,63	3,94	11,40	11,56		
Silito variegado	GR42	41,68	0,37	0,91	9,87	9,47	43,28	0,46	1,14	10,81	11,00		
Silito argiloso	GR14	38,33	0,89	2,20	9,32	9,43	41,53	0,82	2,04	10,26	10,41		
Seção colunar 3													
Silito bandado	GR24	39,86	1,03	2,50	8,75	8,83	42,13	0,68	1,48	8,44	8,54		
Silito variegado	GR35	40,38	0,29	0,74	11,03	11,13	45,02	0,21	0,53	11,35	11,35		
Silito argiloso	GR34	40,96	0,81	1,90	10,76	10,94	42,47	0,50	1,27	9,54	9,53		
Valores Médios													
Silito laminado		39,49 ± 2,85	1,85 ± 0,71	4,58 ± 1,63	8,44 ± 1,24	8,72 ± 1,23	42,63 ± 2,47	1,08 ± 0,48	2,71 ± 1,16	10,05 ± 0,95	10,31 ± 1,06		
Silito carbonático		32,19 ± 0,45	3,11 ± 0,36	5,26 ± 1,65	6,64 ± 0,76	6,85 ± 0,61	29,76 ± 0,01	4,13 ± 0,92	8,04 ± 4,04	5,47 ± 0,43	5,49 ± 0,40		
Silito bandado		38,22 ± 1,78	1,48 ± 0,51	3,56 ± 1,21	9,42 ± 0,64	9,57 ± 1,33	41,30 ± 1,73	0,99 ± 0,56	2,30 ± 1,42	10,04 ± 1,49	10,20 ± 1,53		
Silito variegado		41,65 ± 1,25	0,33 ± 0,03	0,81 ± 0,09	9,71 ± 1,41	9,66 ± 1,39	44,69 ± 1,27	0,31 ± 0,13	0,77 ± 0,33	10,66 ± 0,78	10,83 ± 0,62		
Silito argiloso		39,47 ± 1,35	0,85 ± 0,04	2,13 ± 0,21	9,78 ± 0,85	9,89 ± 0,91	42,58 ± 1,11	0,61 ± 0,18	1,55 ± 0,43	10,06 ± 0,46	10,17 ± 0,56		