

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**PETROLOGIA APLICADA DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ (REGIÃO DE RIO CLARO – SP) E
PRODUTOS CERÂMICOS**

Carolina Del Roveri

Orientador: Prof. Dr. Antenor Zanardo

Co-Orientador: Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi

Tese de Doutorado elaborada
junto ao Curso de Pós-Graduação
em Geologia Regional para
obtenção do Título de Doutor em
Geologia Regional

Rio Claro (SP)
2010

549 Roveri, Carolina Del
R873p Petrologia aplicada da formação Corumbataí (região de
Rio Claro, SP) e produtos cerâmicos / Carolina Del Roveri. -
Rio Claro : [s.n.], 2010
200 f. : il., figs., tabs., mapas + 3 mapas + 3 CD-ROM

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo
Co-Orientador: Anselmo Ortega Boschi

1. Mineralogia. 2. Argilominerais. 3. Tecnologia
cerâmica. 4. Geoquímica. 5. Microscopia. I. Título.

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

**131ª DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
GEOLOGIA REGIONAL (IGCE/UNESP CAMPUS RIO CLARO)**

**“Petrologia Aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro-SP) e Produtos
Cerâmicos”**

Carolina Del Roveri

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Antenor Zanardo (Orientador)

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” /Rio Claro (SP)

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” /Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Universidade de São Paulo /São Paulo (SP)

Profa. Dra. Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão

Universidade Federal de Ouro Preto /Ouro Preto (MG)

Profa. Dra. Emilia García Romero

Universidad Complutense de Madrid / Madrid (Madrid)

Resultado: **Aprovada**

Rio Claro, 26 de Fevereiro de 2010.

À minha família, pelo apoio irrestrito em todos os momentos da minha vida. Em especial a Luciano, que soube tão bem compreender os meus momentos de ausência em função deste trabalho (NEOQEAV).

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer, porque muitas pessoas maravilhosas e imprescindíveis para a minha formação (como pessoa e profissional) cruzaram o meu caminho... Peço desculpas, caso tenha me esquecido de alguém...

Agradeço a Deus, pelas pessoas que me rodeiam e pelo privilégio de trabalhar com o que gosto...

À minha família, por todo o apoio incondicional a todo o momento, apoiando todas as andanças desta vida de geóloga, mesmo que isso significasse períodos de ausência.

Ao meu marido, Luciano Luis da Silva, por trazer o que me falta, por ser quem me completa... Pelo seu amor, companheirismo, paciência... Por todos os momentos inesquecíveis... E à sua família, por ter me recebido de braços abertos...

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antenor Zanardo, pela convivência e confiança de tantos anos, nos quais sempre aprendi algo novo, a cada dia... Por me fazer evoluir, como geóloga e como pessoa. E à sua família, pelos incômodos em virtude desta tese.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi, pela amizade e orientação, desde os meus primórdios na pesquisa. A todos do LARC, pela amizade.

À Profa. Maria Margarita Torres Moreno, por sua orientação, amizade, paciência e atenção, no decorrer deste e de todos os trabalhos que realizei na UNESP. E pela companhia agradável no dia-a-dia e em diversos congressos, eventos, passeios e campos.

Ao Prof. Dr. Jairo Roberto Jiménez-Rueda, pelas discussões técnicas e filosóficas, que tanto colaboraram com a minha formação.

Ao Prof. Dr. Norberto Morales, por toda a atenção, apoio e preocupação, em todas as etapas deste trabalho.

Aos Professores do SENAI (Curso Técnico em Cerâmica) e da UNESP (Graduação em Geologia e Pós-Graduação em Geociências), pela essência da minha formação. Aos professores e pesquisadores do DEMa/UFSCar, IPT e Parececionistas Anônimos de artigos e relatórios científicos, por contribuírem com ela.

À Rosângela (e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia Regional), pelo apoio sempre presente e à Seção de Pós-Graduação do IGCE, pela atenção.

Ao Departamento de Petrologia e Metalogenia – IGCE – UNESP, pelo uso de suas dependências e laboratórios e à Neusa, Vânia, Adilson, Vladimir e Júnior pela amizade de todas as horas.

Aos membros do Grupo de Pesquisa "Qualidade em Cerâmica", pela amizade, pelas discussões técnicas e pelo apoio.

À Letícia, pela amizade e por toda a ajuda e preocupação com esta tese. Sem esta ajuda, provavelmente a tese não teria sido impressa em tempo hábil!

Pelo apoio, aos amigos Diego, Ana Olívia, Carol, Rogers, Alessandra, Leandro, Fred, Filipe, Larissa Barbosa, Lucas, Pablo, Davi, Ana Paula, Ana Cândida, Cleide, Larissa Volpe, Jeferson, Fabiana, André, Rina, Masson, Mayara, Liliane, Carlinha, Fabio, Bia, Mateus, Thaís, Mirian, Juliano, Chico Motta e Humberto, pela amizade. À Daniele, Geisa e Anderson, pela força, inclusive nos momentos de estresse da tese!

Aos amigos do CIK, cuja companhia é perfeita para aprender espanhol e variedades (siempre hablando en español): Leticia, Juliana, Adriana, Helena, Odair e Mariana.

Aos alunos do EduQ, do Estágio de Docência em Mineralogia e da Unicastelo, pela oportunidade de aprender enquanto ensino.

À Luciene, por me ensinar e auxiliar a ter qualidade de vida, através da prática de yoga.

A todos da Casa do Brasil de Madrid, pela acolhida, amizade e dicas diversas sobre a Espanha.

À Profa. Emilia García Romero, por toda sua atenção e apoio durante minha estadia em Madrid.

A todos do Departamento de Cristalografía y Mineralogia, CAI de Difracción de Rayos X e Centro de Microscopia Electrónica Luís Brú (Universidad Complutense de Madrid), pela acolhida e oportunidade. A Juan e Carlos, pela companhia agradável nos momentos de trabalho e descontração.

À Isabel Iglesias, pela atenção e amizade e pela execução da Microscopia de Calefação. Aos membros do Grupo de Mineralogia Aplicada (Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Castilla-La Mancha), por toda a atenção.

Aos amigos que conquistei na Espanha, pela receptividade e convivência.

¡Muchas gracias por vuestra amistad!

Aos membros das Bancas Examinadoras do Exame Geral de Qualificação e da Tese, por prestigiar e colaborar com o amadurecimento deste trabalho.

À UNESP, Universidade Pública, Gratuita e de Qualidade.

À FAPESP, CNPq e CAPES, pela concessão de bolsas de estudo e auxílios, no decorrer do doutorado.

A todos, meu muito obrigado!

*“A verdadeira viagem da descoberta consiste não em procurar
novas paisagens, mas em vê-las com outros olhos”*

Marcel Proust

RESUMO

As indústrias cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes (São Paulo, Brasil) são responsáveis por cerca de 50% da produção nacional de pisos e revestimentos e utilizam, em sua grande maioria, materiais da Formação Corumbataí como base para as massas de revestimentos cerâmicos produzidos na região. Com o objetivo de caracterizar a unidade quanto à petrologia e propriedades tecnológicas na região da atividade mineira, foram realizados levantamentos das frentes de lavras e afloramentos, distribuídas desde a porção basal até o topo da Formação. Para isso, além das atividades cartográficas normais, foram executadas atividades de compilação bibliográfica, caracterização das fácies sedimentares e cerâmicas nas frentes de lavras e afloramentos e correlação entre estas, além de análises mineralógicas, químicas e petrográficas e ensaios tecnológicos. As atividades demonstraram que, praticamente, toda a coluna estratigráfica dessa unidade pode ser utilizada na fabricação de produtos cerâmicos, sendo que a mineralogia e as propriedades tecnológicas apresentam significativa variação tanto na vertical como na horizontal, decorrentes de aspectos sedimentares, diagenéticos e alteração supérgena. A distribuição dos litotipos associada à composição mineralógica, estrutural e textural sugere que o sítio deposicional tratava-se de um extenso mar raso, com indícios de exposições aéreas já nos estratos basais com provável deposição química de carbonatos, sulfatos e outros sais. Os processos de diagênese e circulação de fluídos, principalmente relacionados à colocação e resfriamento dos corpos de diabásio, levaram à geração de illitas, interestratificados, feldspatos, zeólitas, mobilização de carbonato e ferro e o surgimento de fraturamento hidráulico, nos mais diversos litotipos. Do ponto de vista tecnológico, concluiu-se que as propriedades variam em função da proveniência da amostra (topo ou base da unidade), grau de alteração, características físico-químicas e influência do hidrotermalismo, fazendo com que a generalização destas qualidades pelos mineradores seja completamente errônea. Assim, o conhecimento das matérias-primas, aliado aos procedimentos de lavra seletiva e implementação de novas tecnologias, pode levar ao desenvolvimento de novos produtos e diversificando de atividades fabris no Arranjo Produtivo Local.

Palavras-chave: mineralogia; argilominerais; cerâmica; geoquímica; microscopia.

ABSTRACT

The industries of Santa Gertrudes' Pole (São Paulo, Brazil) are responsible for about 50% of internal production of ceramic tiles and use rocks from Corumbataí Formation as raw materials in the product fabrication in this region. To realize the characterization of the petrology and technological properties of the unit in the mining' area, were made field works in mines and outcrops, distributed from the base to the top of Corumbataí Formation. For that, beyond the normal cartographic activities were carried out activities bibliographic compilation, characterization of sedimentary facies and ceramics on the fronts of mines and outcrops and correlation between them, and mineralogical analysis, chemical and petrographic and technological tests. The activities demonstrated that virtually the entire stratigraphic column of this unit can be used in the manufacture of ceramic products, and the mineralogy and technological properties show significant variation both vertically and horizontally due to aspects of sedimentary, diagenetic and supergene alteration. The distribution of rock types associated with the mineral composition, structural and textural suggests that the depositional site it was an extensive shallow sea, with evidence of exposure companies had basal strata with probable chemical deposition of carbonates, sulfates and other salts. The processes of diagenesis and fluid movement, especially regarding the placement and cooling of bodies of diabase, led to the generation of illite, mixed layer clays, feldspars, zeolites, mobilization of carbonate and iron and the appearance of hydraulic fracturing in many different rock types. From the technological point of view, it was concluded that the properties vary depending on whether the sample (top or bottom of the unit), degree of change, physical and chemical characteristics and influence of hydrothermalism, causing the generalized use of these qualities is by miners completely wrong. Thus, knowledge of raw materials, coupled with selective extraction procedures and implementing new technologies, can lead to the development of new products and diversifying manufacturing activities of the local productive arrangement.

Keywords: ceramic raw materials; clay minerals; petrography; lithochemistry; technological characterization.

RESUMEN

Las industrias cerámicas del Polo de Santa Gertrudes (São Paulo, Brasil) son responsables por cerca de 50% de la producción nacional de pavimentos y revestimientos y utilizan, en su gran mayoría, materiales de la Formación Corumbataí como base para las baldosas. Con el objetivo de caracterizar la unidad cuanto a la petrología y propiedades tecnológicas en la región de la actividad minera, fueron realizados trabajos de campo en las canteras y afloramientos, distribuidos desde la base hasta el topo de la Formación. Para esto, fueron realizadas actividades cartográficas usuales y actividades de compilación bibliográfica, caracterización de las facciones sedimentares (descripción de campo, petrografía y litoquímica), cerámicas (ensayos tecnológicos) y correlación entre ellas. Los resultados demostraron que, prácticamente, toda la columna estratigráfica puede ser utilizada en la fabricación de productos cerámicos, siendo que la mineralogía y las propiedades tecnológicas presentan significativa variación tanto en la vertical como en la horizontal, decurrentes de aspectos sedimentares, diagenéticos y alteración supérgena. La distribución de litotipos asociada a la composición mineralógica, estructural y textural sugiere que el sitio deposicional se trataba de un extenso mar raso, con indicios de exposiciones aéreas ya en los estratos basales con probable deposición química de carbonatos, sulfatos e otras sales de sodio, potasio y magnesio. Los procesos de diagénesis y circulación de fluidos, principalmente relacionados a la inyección y resfriamiento de los cuerpos de diabasa, llevaron a la ocurrencia de reacciones químicas que resultaron en la generación de illitas, interestratificados, feldespatos, zeolitas, movimiento de carbonato y hierro en los más diversos litotipos, más allá del fraturamiento hidráulico en algunos sitios. Sobre la composición y propiedades tecnológicas, fue concluido que las materias primas provenientes de distintos litotipos, facciones, canteras y ubicación estratigráfica presentan comportamiento distinto, haciendo con que la generalización de las cualidades por los mineros sea errónea. Así, el conocimiento de las materias primas, determinación de la distribución espacial de las variables y la cartografía, aliados a los procedimientos de explotación minera basados en estas informaciones y la implementación de nuevas técnicas de molienda, pueden llevar a un mejor aprovechamiento de la materia prima, desarrollo de nuevos productos y diversificación de actividades fabriles en el Agrupamiento Productivo Local.

Palabras clave: materias primas cerámicas; minerales de arcilla; petrografía, litoquímica, caracterización tecnológica.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. OBJETIVOS	17
2.2. HIPÓTESES AVENTADAS	18
2.3. TESE	18
3. LOCALIZAÇÃO E ÁREA DE ESTUDO.....	19
4. CONTEXTO FISIAGRÁFICO	20
4.1. RELEVO	20
4.2. CLIMA	21
4.3. CONTEXTO PEDOLÓGICO	21
4.4. VEGETAÇÃO.....	22
4.5. HIDROGRAFIA.....	23
5. MÉTODOS.....	24
5.1. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	24
5.2. COMPILAÇÕES CARTOGRÁFICAS	24
5.3. COMPILAÇÃO DE DADOS DE CAMPO E LABORATÓRIO.....	24
5.4. ETAPA DE CAMPO E COLETA DE AMOSTRAS	24
5.5. CONFECÇÃO DE MAPAS GEOLÓGICOS	25
5.6. ATIVIDADES DE LABORATÓRIO	25
5.6.1. Análises Químicas de Elementos Maiores.....	25
5.6.2. Análises Químicas de Elementos Traços.....	26
5.6.3. Caracterização Mineralógica mediante Difração de Raios X.....	26
5.6.4. Petrografia	27
5.6.5. Microscopia Eletrônica (Microscopia Eletrônica de Varredura, Transmissão e Microsonda).....	28
5.6.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
5.6.5.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	30
5.6.5.3. Microsonda Eletrônica	31
5.6.6. Determinação de Carbono Orgânico.....	32
5.6.7. Granulometria	32
5.6.8. Ensaio Cerâmico.....	33
5.6.9. Reologia.....	33
5.6.10. Etapa de Escritório: Interpretação de Resultados.....	33
5.6.11. Outras atividades	33
6. GEOLOGIA REGIONAL	34
6.1. BACIA DO PARANÁ.....	34
6.1.1. Localização.....	34
6.1.2. Litoestratigrafia da Bacia do Paraná no Brasil.....	34
6.2. LITOESTRATIGRAFIA DAS UNIDADES AFLORANTES NA ÁREA DE MAPEAMENTO.....	35
6.2.1. Grupo Itararé / Formação Aquidauana.....	37
6.2.2. Grupo Guatá / Formação Tatuí	38
6.2.3. Grupo Passa Dois.....	38
6.2.4. Grupo São Bento e Intrusivas Associadas	40
6.2.5. Formações e Depósitos Cenozóicos. Destacando a Formação Rio Claro e os depósitos aluviais e coluviais.....	44
6.3. GEOLOGIA ESTRUTURAL E ARCABOUÇO TECTÔNICO	45
6.3.1. Contexto Geral.....	45
6.3.2. Morfoestruturas	46
6.4. RECURSOS MINERAIS DA BACIA DO PARANÁ.....	50
7. ARGILOMINERAIS E CONTEXTO DIAGENÉTICO	53
7.1. A FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E O MINÉRIO ARGILA	53
7.2. CLASSIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS E OCORRÊNCIA NA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ.....	53
7.2.1. Termos Gerais.....	53
7.2.2. Filossilicatos	54
7.2.3. Tipos de Filossilicatos	56
7.2.3.1. Minerais T-O	57
7.2.3.2. Minerais T-O-T.....	58
7.2.3.3. Argilominerais de Camadas Mistas ou Interestratificados	59
7.2.3.4. Politipismo.....	61
7.2.3.5. Ocorrência de Filossilicatos na Formação Corumbataí.....	61
7.3. A DIAGÊNESE NOS MATERIAIS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E A INFLUÊNCIA DA CIRCULAÇÃO DE FLUIDOS (ALTERAÇÃO HIDROTÉRMICA).....	61
8. PANORAMA DO SETOR CERÂMICO	68
8.1. MATERIAIS CERÂMICOS	68
8.2. O BRASIL NO MERCADO CERÂMICO MUNDIAL DE CERÂMICA DE REVESTIMENTO.....	70

8.3. A INDÚSTRIA CERÂMICA E AS MATÉRIAS-PRIMAS DO SUL-SUDESTE BRASILEIRO	75
8.4. PANORAMA MINERO-ECONÔMICO DO PÓLO CERÂMICO DE SANTA GERTRUDES – SP	75
8.4.1. Histórico, lavra e dados produtivos.....	75
8.4.2. Problemas Ambientais	79
8.4.3. Tecnologia de Produção.....	79
8.4.4. Futuro do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes: Lavra e Tecnologia	79
9. RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
9.1. GEOLOGIA LOCAL	81
9.2. DESCRIÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS LITOTIPOS	86
9.3. CONSTITUIÇÃO DOS LITOTIPOS.....	93
9.3.1. Petrografia	93
9.3.2. Difração de Raios X.....	108
9.3.3. Microscopia Eletrônica	118
9.3.4. Conteúdo de Matéria Orgânica	130
9.3.5. Granulometria	134
9.4. LITOQUÍMICA.....	136
9.4.1. Elementos Maiores e Traço: Relações Gerais de Amostras de Diversas Minas da Região.....	136
9.4.2. Relações Geoquímicas (Elementos Maiores) observadas para amostras da Mina Granusso (Base da Formação Corumbataí).....	146
9.4.3. Relações Geoquímicas observadas para amostras da Mina Tute (Topo da Formação Corumbataí)	147
9.4.4. Química Mineral (Análise Química Pontual através de Microsonda Eletrônica).....	149
9.4.4.1. Feldspatos	150
9.4.4.2. Zeólitas	150
9.4.4.3. Cloritas, Illitas e Esmectitas.....	151
9.4.4.4. Carbonatos	151
9.5. ENSAIOS CERÂMICOS	152
9.5.1. ENSAIOS À VERDE	152
9.5.1.1. Massa Específica Aparente após Prensagem ("Densidade à Verde")	152
9.5.1.2. Módulo de Resistência a Flexão (MRF) à verde (Kgf/cm ²)	153
9.5.2. ENSAIOS APÓS SECAGEM A 110°C.....	153
9.5.2.1. Massa Específica Aparente após Secagem ("Densidade após Secagem")	153
9.5.2.2. Módulo de Resistência a Flexão (MRF) à Seco (Kgf/cm ²)	154
9.5.3. Propriedades após Queima.....	155
9.5.3.1. Massa Específica Aparente após Queima	155
9.5.3.2. Absorção de Água (%).....	156
9.5.3.3. Retração Linear de Queima (%).....	159
9.5.3.4. Porosidade Aparente (%).....	160
9.5.3.5. Módulo de Resistência a Flexão (MRF) Pós Queima (Kgf/cm ²).....	161
9.5.3.6. Aspectos relacionados a Reações que ocorrem na Queima.....	163
9.6. CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS	164
9.6.1. Curva de Defloculação.....	164
9.6.2. Concentração Crítica de Sólidos.....	167
10. INTEGRAÇÃO DE DADOS E INTERPRETAÇÃO.....	169
10.1. SEDIMENTAÇÃO/DIAGÊNESE/ HIDROTERMALISMO	169
10.1.1. Ambiente Depositional.....	169
10.1.2. FEIÇÕES DIAGENÉTICAS/ HIDROTERMALISMO	171
10.1.2.1. Veios de quartzo e carbonatos, inclusões fluidas e sólidas	171
10.2. ASPECTOS LITOLÓGICOS E TEXTURAIS DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ E PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS.....	175
11. COLOCAÇÕES FINAIS	180
12. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	183
13. BIBLIOGRAFIA	184
14. ANEXOS	194
14.1. CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ	195
14.2. TABELA DE RECURSOS MINERAIS DA BACIA DO PARANÁ	196
15. APÊNDICES	197
15.1. MAPAS GEOLÓGICO E DE PONTOS E MAPA DE TOPO E BASE DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ (1:100.000)	198
15.2. COLUNA ESTRATIGRÁFICA SIMPLIFICADA DA FORMAÇÃO CORUMBATAÍ.....	199
15.3. ANÁLISES QUÍMICAS DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO DAS AMOSTRAS.....	200
15.4. DADOS DE ANÁLISE PONTUAL POR MICROSSONDA E CÁLCULOS	201
15.5. ESBOÇO DO AMBIENTE DEPOSITIONAL.....	202
15.6. ATUALIZAÇÃO DO BANCO DE DADOS DO GRUPO DE PESQUISA "QUALIDADE EM CERÂMICA"	203

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização geográfica da área de mapeamento.....	19
Figura 2: Corte de Corpos de Prova de amostras caracterizadas quanto à coração negro.....	32
Figura 3: Localização da Bacia do Paraná em território brasileiro.	34
Figura 4: Distribuição das unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo	36
Figura 5: Quadro estratigráfico da área mapeada.....	36
Figura 6: Figura esquemática mostrando diversos tipos de estruturas relacionadas a intrusões de diabásio e suas geometrias na Bacia do Paraná.	42
Figura 7: (a) Evolução da temperatura calculada para a intrusão de múltiplos sills e simultâneas extrusões de basalto. (b) Expansão do trecho de maior profundidade, para tempos mais antigos.	44
Figura 8: Arcabouço Tectônico/Estrutural da Bacia do Paraná.	46
Figura 9: Representação das unidades fundamentais que constituem as folhas tetraédrica e octaédrica	55
Figura 10: Classificação dos Argilominerais.....	57
Figura 11: Exemplo de estrutura geral de interestratificados.....	60
Figura 12: Morfologia de Zonas de Alteração Hidrotermal controladas por sistemas de Fraturas.....	64
Figura 13: Etapas da evolução diagenético-hidrotermal após a abertura de um sistema de fraturas.	65
Figura 14: Principais Produtores Mundiais.	70
Figura 15: Principais Consumidores Mundiais.	71
Figura 16: Evolução da Exportação Brasileira.	71
Figura 17: Maiores importadores de revestimentos cerâmicos no cenário mundial.	72
Figura 18: Produção brasileira nos últimos dez anos.	73
Figura 19: Diferentes produtos enquadrados na categoria pisos e revestimentos.	74
Figura 20: Tecnologias utilizadas pelas indústrias cerâmicas brasileiras.	74
Figura 21: Capacidade Instalada das principais empresas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.	76
Figura 22: Cidades que compõem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.....	77
Figura 23: Localização dos principais elementos que compõem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.....	77
Figura 24: Fases do processo produtivo de revestimentos cerâmicos.	80
Figura 25: Fotografias de detalhes observados nas etapas de campo. Itens A a F.	82
Figura 26: Fotografias de detalhes observados em campo. Itens F a M.....	83
Figura 27: Fotografias de detalhes observados nas etapas de campo. Itens N a S.	84
Figura 28: Fotografias de detalhes observados nas etapas de campo. Itens T a W.	85
Figura 29: Clastos angulosos a subarredondados de material orgânico.	87
Figura 30: Vista geral das duas bancadas que representam o primeiro pacote da Mina Partezzani.	87
Figura 31: Visão Geral da Frente de Lavra da Mina Granusso.	88
Figura 32: Corpo tubular constituído por material siltico-arenoso.....	89
Figura 33: Nível mostrando estrutura de desabamento.	90
Figura 34: "Sill" e dique (porção centro esquerda da foto) de material silito.....	91
Figura 35: (A) Fotomicrografia obtida a nicóis cruzados de silito arenoso (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados de silito argiloso.....	94
Figura 36: (A) Fotomicrografia a nicóis paralelos mostrando porção argilosa de pacote illítico (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando grãos detríticos.	95

Figura 37: (A) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando região com alto teor de hematita. (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando leito rico em hematita.	96
Figura 38: (A) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de bone bed. (B) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de detalhe da seção longitudinal de um dos fósseis.	97
Figura 39: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados mostrando leito fossilífero proveniente de amostra do topo (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando restos orgânicos encontrados em siltito carbonático.	97
Figura 40: (A) Fotomicrografia a nicóis cruzados de siltito com níveis síltico arenoso marcando o bandamento composicional da rocha (Mina Granusso). (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando leito rico em clastos terrígenos.....	98
Figura 41: (A) Fotomicrografia, a nicóis paralelos mostrando leito rico em cristais de analcima. (B) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, mostrando leito rico em analcima.....	99
Figura 42: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados, mostrando corte de molde fóssil, onde a albita diagenética cresceu perpendicularmente às paredes. (B) Fotomicrografia, a nicóis cruzados, mostrando estrato rico em albita diagenética (porções claras) desenhado dobras desarmônicas.	100
Figura 43: (A) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando material micro a cripto cristalino avermelhado (B) Detalhe de agregados argilosos oriundos da alteração de carbonatos, junto a grãos de quartzo com aspecto "sujo".	100
Figura 44: Fotomicrografia de banco síltico-arenoso (Mina Cruzeiro) (A) Nicóis paralelos; (B) Nicóis cruzados.....	101
Figura 45: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados de leito siltoso da Formação Corumbataí (Mina Morro Alto do Bosque) destacando cristais de rutilo. (B) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de grãos de anatásio.	101
Figura 46: (A) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de leito siltoso rico em fragmentos arredondados. (B) Agregado esverdeado, em meio a material carbonático.....	103
Figura 47: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados mostrando crescimento de cristais em leito carbonático. (B) Fotomicrografia a nicóis paralelos mostrando inclusões fluidas de anidrita.	104
Figura 48: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados mostrando borda de um veio discordante de carbonato e quartzo. (B) Detalhe de cristal romboédrico de carbonato zonado.....	105
Figura 49: (A) Fotomicrografia, a luz refletida, mostrando cristais euédricos de pirita. (B) Fotomicrografia a nicóis paralelos de veio carbonático contendo cristais de barita.	106
Figura 50: (A) Fotomicrografia, de material granular proveniente de dique clástico. (A) Imagem obtida com polaróides descruzados. (B) Mesma imagem da foto anterior obtida com polaróides cruzados.....	107
Figura 51: (A) Clasto de clorita em meio a carbonatos. (B) Quartzo com estrutura bandada e continuidade cristalina.....	108
Figura 52: Difratoograma de estrato proveniente da Mina Bela Vista.	109
Figura 53: Difratoograma de amostra coletada na Mina Campo do Coxo.	110
Figura 54: Leito da Mina Cocho, rico em albita.....	110
Figura 55: Amostra proveniente da Mina Cruzeiro, onde foi identificado microclínio.	111
Figura 56: Amostra proveniente do topo da Mina Incefra.	112

Figura 57: Análise de material, de uma ocorrência de siltitos da Formação Corumbataí na Fazenda Santa Maria.....	112
Figura 58: Material da área pertencente ao Haras Santa Gertrudes.	113
Figura 59: Difratoograma de material proveniente da Bancada 1 (Mina Tute).	114
Figura 60: Material da Mina Partezzani, onde ocorre montmorillonita.	114
Figura 61: Material da Mina Partezzani, apresentando vermiculita.....	115
Figura 62: Amostra proveniente da Mina Cruzeiro, apresentando calcita magnesiana.	116
Figura 63: Amostra proveniente da bancada inferior da Mina Paganotti.....	116
Figura 64: Amostra proveniente da Mina Tute, topo da Formação Corumbataí, onde foi identificado calcita.	117
Figura 65: Difratoograma de silito proveniente da Mina Christolfolletti.	117
Figura 66: Difratoograma de material de outra bancada Mina Christolfolletti com analcima.....	118
Figura 67: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de diversas amostras.	119
Figura 68: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários de silito arenoso cinza	120
Figura 69: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de silito arenoso.....	121
Figura 70: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de "Bola de areia".....	123
Figura 71: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de dique clástico.....	124
Figura 72: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários de amostras Diversas.....	125
Figura 73: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários de Amostras Diversas.....	126
Figura 74: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários de Amostras Diversas.....	127
Figura 75: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários de amostras diversas.....	128
Figura 76: Micrografias geradas na Microscopia Eletrônica de Transmissão, para a amostra CDR7.	129
Figura 77: Conteúdo de Carbono Orgânico de diversas amostras da Formação Corumbataí.	130
Figura 78: Exemplo de Imagens de análise de corpos de prova com defeitos.....	133
Figura 79 Distribuição Granulométrica via Peneiramento a Úmido.....	134
Figura 80: Distribuição Granulométrica via Difração de Raios X.	135
Figura 81: Distribuição Granulométrica via Difração a Laser.	136
Figura 82: Diagramas de Variação para Elementos Maiores.	138
Figura 83: Teor de Al ₂ O ₃ relacionado com teor de Na ₂ O, para as amostras.	139
Figura 84: Diagrama de Nesbit & Young (1989).....	140
Figura 85: Diagrama de Funções Discriminantes de Bathia (1985)	141
Figura 86: Diagrama de Roser & Korsch (1986)	141
Figura 87: Classificação de Arenitos e folhelhos terrígenos.	142
Figura 88: Diagrama de Funções Discriminantes.	142
Figura 89: Elementos Maiores das Amostras Ensaçadas.....	144
Figura 90: Diagramas de Variação: (A) Elementos de Terras Raras (B) Diagrama Spider.....	145

Figura 91: Valores de Massa Específica Aparente à Verde (g/cm ³).....	152
Figura 92: Módulo de Ruptura à Flexão à Verde (Kgf/cm ²).	153
Figura 93: Massa Específica Aparente à Seco (g/cm ³).....	154
Figura 94: Módulo de Ruptura à Flexão à Seco (Kgf/cm ²).	155
Figura 95: Massa Específica Aparente após queima a 1070°C (g/cm ³).	156
Figura 96: Massa Específica Aparente após queima a 1120°C (g/cm ³).	156
Figura 97: Absorção de Água após queima a 1070°C (%).	157
Figura 98: Absorção de Água após queima a 1120°C.....	158
Figura 99: Imagens obtidas através de Microscopia de Calefação da Amostra CDR4.....	158
Figura 100: Retração Linear de Queima, a 1070°C.	159
Figura 101: Retração Linear de Queima, a 1120°C.	160
Figura 102: Porosidade Aparente de peças queimadas a 1070°C.	161
Figura 103: Porosidade Aparente de peças queimadas a 1120°C.	161
Figura 104: Módulo de Ruptura à Flexão após queima a 1070°C (Kgf/cm ²).....	162
Figura 105: Módulo de Ruptura à Flexão após queima a 1120°C (Kgf/cm ²).....	162
Figura 106: Cores apresentadas pelos corpos de prova, no intervalo de 1070°C a 1120°C.....	163
Figura 107: Difratograma de um corpo de prova queimado.	164
Figura 108: Curvas de Consumo de Defloculante para as amostras estudadas.....	165
Figura 109: Curvas de Defloculação das amostras Roxo Maciço e Variegado.....	166
Figura 110: Curva de Concentração Crítica de Sólidos.	167
Figura 111: Diagrama mostrando classificação de processos evolutivos de rochas (PETERS, 1978).	170
Figura 112: Amostra de veio com estrutura brechada. (Mina Cruzeiro).....	172
Figura 113: Feições de redução observadas ao redor de dique clástico.	173
Figura 114: Fotomicrografia a nicóis paralelos mostrando talco crescido na borda de veio de calcita	174

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Efeitos de alguns tratamentos diagnósticos da primeira reflexão de baixo ângulo dos principais argilominerais (espaçamentos aproximados) (THIRY, 1974).	27
Tabela II: Zonas diagenéticas em sedimentos argilosos.....	63
Tabela III: Amostras designadas para a Caracterização Geoquímica Dirigida.	143
Tabela IV: Análise Química de Elementos Maiores das Amostras da Mina Granusso.	147
Tabela V: Análise Química de Elementos Maiores das Amostras da Mina Tute.	148
Tabela VI: Quantidade Ótima de Defloculante para as Amostras.....	166

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

As atividades executadas na presente tese de doutorado desenvolvidas sob orientação do Prof. Dr. Antenor Zanardo (DPM/IGCE/UNESP), estão inseridas na Linha de Pesquisa "Qualidade em Cerâmica", criada em 1996 pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE – UNESP Rio Claro. Os trabalhos vão ao encontro dos anseios do Departamento de Petrologia e Metalogenia e das necessidades das indústrias cerâmicas da região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Esta tese está relacionada com os projetos de pesquisa mencionados a seguir:

- "Estratigrafia Tecnológica da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro/SP) e Produtos Cerâmicos" (FAPESP processo 2005/03683-5, Bolsa de Doutorado Direto);

- "Estudo de matérias-primas brasileiras e espanholas utilizando técnicas de caracterização mineralógica, cristal química e físico-química" (CAPES PDEE processo 1574-08-6);

- "Evolução Geológica e Bens Minerais Não Metálicos da Porção Centro-Sudeste da Região Sudeste do Brasil" (CNPQ processo 303267/2002-0 – GL – PQ);

- "Investigação da Viabilidade de Preparação de Massas Via Úmida com Matérias-Primas da Formação Corumbataí". (CNPQ Universal processo 470573/2006-6);

- "Pesquisa, Exploração e Aplicação de Matérias-Primas Cerâmicas no APL de Santa Gertrudes: Bases para o Desenvolvimento Tecnológico e Diversificação de Produtos" (CNPQ CT-Mineral processo 576441/2008/2);

- "Diversificação de Produtos Cerâmicos com Base no Conhecimento de Matérias-Primas: Pólo Cerâmicos de Santa Gertrudes" (CNPQ CT-Mineral processo 576499/2008-0).

Os trabalhos executados fornecem dados essenciais para o avanço tecnológico do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes que poderão resultar em inovações metodológicas, levando a alterações nos processos de lavra e produção das empresas, repercutindo em diminuição dos custos de fabricação e ganho de qualidade no produto final. Visou propor a diversificação dos produtos cerâmicos, com base no conhecimento das características mineralógico-tecnológicas da matéria-prima, além do aproveitamento mais racional desta.

As indústrias da região carecem de conhecimento específico no que diz respeito às matérias-primas utilizadas, constituídas essencialmente por materiais provenientes da Formação Corumbataí, unidade permiana da Bacia do Paraná. Existe a necessidade deste conhecimento para que o estigma de "matéria-prima homogênea" seja quebrado, uma vez que esta varia de mina para mina e dentro de uma mesma lavra. Muitos problemas enfrentados no dia-a-dia pelas empresas são devidos à falta de conhecimento relativo à matéria-prima, e em função do método adotado para a resolução dos mesmos normalmente, estar "calcada em receitas obtidas empiricamente" e não por procedimentos embasados no conhecimento científico, considerando as características mineralógicas, químicas e texturais dos materiais utilizados.

A tese fundamenta-se no fato de o Pólo de Santa Gertrudes – SP ser atualmente o maior produtor de pisos e revestimentos cerâmicos da América Latina e de utilizar basicamente a matéria-prima encontrada na região, sem conhecê-la integralmente. Buscou dar continuidade aos trabalhos realizados por integrantes do Grupo “Qualidade em Cerâmica” que classificaram a Formação Corumbataí, com base nas litofácies e fundamentaram a interpretação regional dos dados em metodologia estatística, sem realizar, por vezes, as devidas ponderações, de acordo com a Geologia, Geomorfologia e, principalmente, grau de alteração supérgena. Este trabalho almejou cartografar as unidades tecnológicas com base nos dados de laboratório (mineralógicos, petrográficos, químicos e tecnológicos), escritório (pesquisas bibliográficas, interpretação de fotos aéreas e imagens) e de campo, envolvendo a topografia, geomorfologia e o detalhamento geológico. O detalhamento da geologia, das áreas mais promissoras, e a representação em escalas adequadas são fundamentais para a interpretação espacial dos dados.

Na cartografia, além da delimitação das litofácies, buscou-se salientar o posicionamento dos corpos de rochas básicas (*sills* e diques) e o contato inferior e superior da Formação Corumbataí. Assim, foi coletado um grande número de informações, que geraram um mapa de aproveitamento tecnológico das argilas da região, relacionando sua posição estratigráfico-geomorfológica com propriedades cerâmicas. Além dos produtos geológico-tecnológicos, o enfoque da tese contribui tanto com geólogos como engenheiros, pois os resultados foram expressos de modo a fortalecer e facilitar a interface Geologia/Engenharia, tão necessária para o avanço tecnológico das indústrias cerâmicas da região. Em virtude de existir a relação entre os pacotes estratigráficos, litologias, estruturas (que pode ser interpretada através da análise de dados petrográficos, litogeoquímicos e mineralógicos) e propriedades cerâmicas dos materiais, optou-se pelo título apresentado para o trabalho: Petrologia Aplicada da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro – SP) e Produtos Cerâmicos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver conhecimentos geológicos e tecnológicos referentes às diferentes litofácies que compõem a Formação Corumbataí, com o intuito de fomentar, fundamentar ou possibilitar a diversificação de produtos; a otimização da produção; o desenvolvimento de metodologia que leve à estabilização das variáveis detectadas e, conseqüentemente, ao planejamento de implantação e de execução de lavras mais racionais. Estes conhecimentos também são essenciais para o planejamento público e minimização dos impactos ambientais.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Elaboração de mapa geológico regional em escala 1:100.000 para compreensão da geologia da área e relação desta com geomorfologia;
- Caracterização de matérias-primas provenientes de diversas minas da região, do ponto de vista químico-mineralógico, petrográfico e cerâmico;
- Fomentar a interpretação da influência do hidrotermalismo (proveniente da ação da temperatura oriunda das intrusões de rochas básicas existentes na área de estudo) nas rochas da Formação Corumbataí e sua relação com as propriedades cerâmicas destas;
- Aventar interpretações sobre a diagênese ocorrida nas rochas da Formação Corumbataí, relacionando-a com as propriedades cerâmicas e os tipos de argilominerais existentes;
- Reconhecer e qualificar a alteração supérgena, bem como relacioná-la com as propriedades tecnológicas;
- Relacionar os argilominerais encontrados nas rochas da Formação Corumbataí (mineralogia, quimismo, deposição e diagênese) com as propriedades tecnológicas encontradas;
- Elaboração de um modelo de classificação dos principais litotipos cerâmicos encontrados na Formação Corumbataí, quanto às propriedades cerâmicas, como base para que os profissionais da área busquem um aproveitamento mais racional dos insumos minerais da região;

Estes objetivos foram determinados em função dos avanços e dificuldades encontrados durante os trabalhos desenvolvidos pelos integrantes do Grupo de Pesquisa "Qualidade em Cerâmica", incluindo as pesquisas de Iniciação Científica e Trabalho de Conclusão de Curso, que a aluna desenvolveu durante a Graduação em Geologia. Assim, a elaboração dos objetivos deste trabalho foi baseada em diversas hipóteses levantadas em função da evolução de conhecimentos do assunto, que deverão ser provadas ou refutadas, no cumprimento das metas estabelecidas. As hipóteses e tese são apresentadas nos itens seguintes.

2.2. Hipóteses Aventadas

Visando a melhor compreensão sobre alguns pontos levantados nas justificativas apresentadas, foram levantadas as seguintes hipóteses, sob a forma de perguntas a serem respondidas:

É possível fracionar a Formação Corumbataí segundo "pacotes estratigráficos" (base e topo), segundo características químico-mineralógicas e cerâmicas?

Os ambientes de sedimentação e diagênese dos dois pacotes são diferenciados?

As características tecnológicas das matérias-primas provenientes da Formação Corumbataí são influenciadas pelo calor gerado pelos basaltos da Formação Serra Geral e Intrusivas Básicas associadas?

A alteração supérgena modifica as propriedades tecnológicas de forma significativa e em que sentido?

A alteração supérgena é dependente da evolução geomorfológica e pode ser cartografada de forma integrada com a faciologia, mineralogia, petrografia e propriedades tecnológicas?

As propriedades tecnológicas, na Formação Corumbataí, variam significativamente a ponto de possibilitar a diversificação da produção cerâmica do Pólo?

Quais os tipos de produtos cerâmicos que podem ser produzidos, tendo como base matérias-primas da Formação Corumbataí presentes na região de Rio Claro?

2.3. Tese

Para comprovar (ou refutar) as hipóteses acima, desenvolveu-se a tese de que a Formação Corumbataí apresenta propriedades químico-mineralógicas e cerâmicas diferenciadas, em função da estratigrafia e posicionamento geomorfológico, a ponto de possibilitar a diversificação da produção cerâmica do Pólo.

3. LOCALIZAÇÃO E ÁREA DE ESTUDO

A área referente ao mapeamento geológico (inicialmente em escala 1:100.000) está situada na borda nordeste da bacia sedimentar policíclica do Paraná, na porção centro-leste do Estado de São Paulo, envolvendo as rochas sedimentares do Grupo Itararé e das Formações Tatuí, Irati, Corumbataí, Pirambóia e Botucatu, e encerrando a estratigrafia da bacia, as rochas magmáticas extrusivas de natureza básica (pertencentes à Formação Serra Geral) e os termos intrusivos associados, além das unidades cenozóicas (Formação Rio Claro e correlatas). Abrange o perímetro delimitado pela folha Rio Claro e parte das folhas Araras, Limeira e Piracicaba (escala 1:50.000).

A região de estudo é atendida por diversas rodovias, destacando a Rodovia Washington Luiz (SP-310). Dista cerca de 180 km da capital do Estado de São Paulo, sendo referências mais próximas as cidades de Rio Claro e Piracicaba. A localização da área pode ser observada na Figura 1.

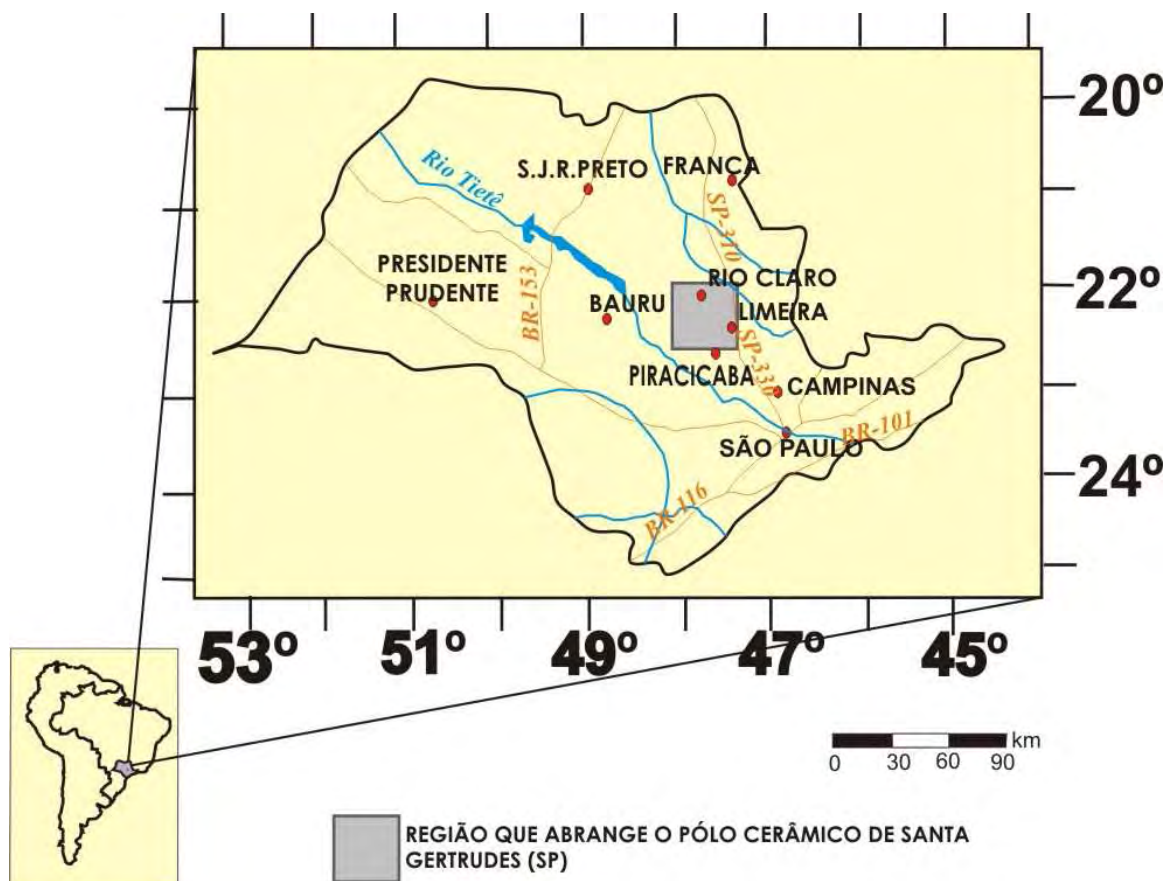


Figura 1: Localização geográfica da área de estudo.

4. CONTEXTO FISIAGRÁFICO

4.1. Relevo

A área está inserida na Província Geomorfológica Ocidental, denominada "Depressão Periférica Paulista", dentro da Zona do Médio Tietê (IPT, 1981). Penteado (1976) definiu a região como uma área de topografia plana, medianamente acidentada, onde predominam colinas amplas e médias. As maiores altitudes encontradas na região apresentam cerca de 700 m, a exemplo dos morros Grande e Guarita. As cotas predominantes nos fundos de vales variam de 540 a 600 m e no alto de interflúvios, de 600 m a 650 m. Pires Neto (1996) coloca ainda que feições de destaque, além das colinas amplas, são os morrotes alongados e espigões subnivelados a altitudes de 520 m a 680 m e formas residuais, do tipo mesas basálticas.

Pires Neto (1996), ao realizar análise morfológica da Depressão Periférica, considerou que:

- as colinas amplas de topos subhorizontais e colinas amplas com ou sem coberturas de depósitos cenozóicos, são os remanescentes mais preservados da superfície erosiva que outrora subnivelou a Zona do Médio Tietê, considerada de idade neogênica.

- as colinas pequenas, dissecadas e os morrotes tabuliformes, foram interpretados como relevos mais recentes resultantes da dissecação e destruição da superfície erosiva neogênica.

- as colinas médias e amplas, médias e pequenas, em consequência de sua localização e situação do relevo, podem representar remanescentes da antiga superfície erosiva, hoje isolados e dissecados, ou também, estágios iniciais da dissecação da superfície erosiva neogênica.

- na *cuesta* basáltica, os morrotes de cimeira, em consequência de sua disposição altimétrica, foram considerados como relevos remanescentes da superfície erosiva paleogênica.

Embora os diferentes tipos de rocha imprimam variações na morfologia do perfil das vertentes e no afeiçoamento das formas em consequência da diferença da resistência ao intemperismo e erosão, das rochas e/ou das camadas, não são suficientes para sustentar mudanças nos padrões altimétricos, de dissecação e de profundidade de entalhe.

Para classificar, do ponto de vista geomorfológico, a região em que se insere a área de estudo, Facincani (2000) orientou-se, por feições estruturais, salientando anomalias de relevo, bem como de drenagem.

Esta autora identifica zonas de dissecação diferenciada (erosão e deposição), marcadas por amplitudes altimétricas que identificam morfologias distintas. Assim, há três classes principais:

Classe I: onde se enquadra a área pesquisada neste projeto. Zona de vales dissecados, onde as vertentes retilíneas a convexas se pronunciam em bacias de drenagem de padrão dendrítico-retangular, posicionadas em área de transição entre a região serrana e as colinas médias (topo aplainado) e pequenas (dissecadas), representadas pelos vales dos rios Corumbataí, Cabeça, Passa Cinco, Ribeirão Araquá e tributários do rio Piracicaba. A Bacia do Rio Corumbataí ocupa uma posição de destaque, tanto em área, como de feições indicativas de *landforms* tectônicos,

principalmente seu afluente, o rio Passa Cinco, controlado pelo alinhamento de direção NW-SE. O lineamento do Rio Corumbataí, de direção aproximada NE-SW, separa colinas mais dissecadas com processos erosivos mais intensos em suas bordas e colinas amplas, com topos aplainados (Platô de Rio Claro).

Os afluentes da margem direita do rio Corumbataí apresentam drenagens mais densas e longas, ocupando três posições topográficas distintas, que variam entre 900-550 m, proporcionando assim, maior dissecção das formas de relevo. Pela margem esquerda, seus afluentes apresentam pequenos segmentos de drenagem, erodindo a borda do Platô de Rio Claro.

Outras feições geomorfológicas comuns neste compartimento compreendem a presença de depressões fechadas, de forma elíptica, interpretadas (PENTEADO, 1976) como meandros abandonados (ZAINE, 1994 e FACINCANI, 2000) apresentam forte influência de descontinuidades; observam-se patamares escalonados e escarpamentos secundários.

Classe II: zona de serra, caracterizada por escarpas principais festonadas, vales encaixados, pronunciados em vertentes de morfologia retilínea e declividades acentuadas.

Classe III: zona de colinas amplas, caracterizadas pelos vales abertos, vertentes côncavas, topos subhorizontais, dissecção fluvial baixa, sobre material colúvio-aluvionar de ocorrência expressiva principalmente ao longo dos cursos de água, baixa densidade de drenagem, declividades pouco acentuadas e baixas amplitudes altimétricas (deposição).

4. 2. Clima

O clima da área de estudo pode ser considerado tropical com duas estações bem definidas, classificando-se no Cwa segundo Koeppen, ou seja, w "seca no inverno", a: mês mais quente com temperatura superior a 22°C. A área de estudo está enquadrada dentro de um clima alternadamente seco e úmido, controlada por massas tropicais em mais de 50% do ano. As tendências climáticas obedecem à conceituação consagrada a respeito da tropicalidade, ou seja, a presença de dois períodos bem marcados que se alternam durante todo o ano. Período seco: estende-se pelos meses de março a setembro, com menos de 20% das precipitações locais, com médias próximas de 250 mm. Neste período, o mês de setembro apresenta precipitação mais elevada, superior a 45 mm. Período chuvoso caracterizado pelos meses de outubro a fevereiro sofrendo influência da massa tropical, com mais de 80% das precipitações anuais que atingem a média de 1100 mm em 60 e 70 dias.

4.3. Contexto pedológico

Segundo o levantamento Pedológico Semi-detalhado do Estado de São Paulo (OLIVEIRA & PRADO, 1989), o tipo predominante, é o latossolo, ocupando 52,5% da área, ácido e de baixa fertilidade. Abrange as porções dos municípios de Corumbataí, Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Limeira e Itacemópolis, na margem oriental do médio e alto vale do rio Corumbataí.

Jiménez-Rueda (1993) coloca que estes solos, na verdade, são mais recentes, e deveriam receber a classificação de neossolos quartzarênicos.

Além destes, ocorrem solos litólicos, podzólicos vermelho-amarelos, solos hidromórficos de cores cinza e preta que ocupam as várzeas e as depressões interfluviais arenosas da bacia do rio Corumbataí (PENTEADO, 1976). O Latossolo Roxo designado "terra roxa estruturada" é derivado de rochas básicas e difere dos latossolos roxos por apresentar um horizonte B textural, ocorrendo em áreas de relevo um pouco mais movimentado.

Os solos litólicos ocupam pequenas áreas, geralmente associados a solos podzólicos e, mais comumente aos siltitos e argilitos da Formação Corumbataí. No contexto regional, em nível de bacia hidrográfica, é utilizada a distribuição areal dos solos em toda a bacia do rio Corumbataí.

Oliveira & Prado (1989), em estudo, mostram maior ocorrência do solo podzólico vermelho-amarelo, seguido pelo latossolo vermelho-amarelo, ambos com predomínio de textura arenosa, bem drenados, com lixiviação e infiltração grandes, pobres em matéria orgânica, ácidos, pouco adequado a agricultura, originados das formações Pirambóia, Botucatu e Rio Claro.

Cabe ressaltar que na área estudada em maior detalhe a grande maioria dos materiais classificados como latossolos e podzólicos, como já aventado por Jiménez-Rueda (1993), trata-se de sedimentos flúvios-coluvionares ou coluvionares, com idade provavelmente quaternária, depositados sobre litotipos do Itararé, Tatuí, Irati, Corumbataí, Pirambóia, Serra Geral e Rio Claro, com pedogênese incipiente a moderada. Alguns desses sedimentos tiveram contribuições expressivas de áreas fontes bastante alteradas (laterizadas) exibindo características que levaram a sua classificação de latossolos. Este mesmo autor, na realização de ensaios de caracterização, como mineralogia, granulometria, capacidade de troca de cátions, entre outros, mostrou que, pelo contexto geral, não há mesmo como estes solos serem classificados como latossolos. A classificação mais apropriada seria de cambissolos latossólicos.

4.4. Vegetação

A área enfocada subdivide-se em duas regiões principais de vegetação (classificação de VELOSO & GÓES FILHO, 1982). A primeira é a região de Savana (cerrado), e a outra é a Floresta Estacional Semidecidual. A substituição da vegetação original ocorreu principalmente pela atividade agrícola representada, primeiramente, pelo plantio de café e posteriormente, pelo plantio de cana-de-açúcar, cereais, citricultura e pastagens. Na área de estudo encontram-se apenas algumas porções remanescentes da vegetação original, como a "APA" (Área de Preservação Ambiental) nas quais é permitido exercer atividade econômica sob controle. O Parque Estadual "Navarro de Andrade" – Horto que ocorre na área é restrito à exploração de qualquer tipo de bem mineral. A vegetação ciliar do curso médio e superior do Rio Corumbataí, devido ao desmatamento, está sendo substituída por componentes vegetais alóctones, isto é, estranhos a este ecossistema. A água do solo é também um fator importante no desenvolvimento e variação da

estrutura da vegetação ciliar, assim como o traçado do rio. A instabilidade das margens provocadas pela destruição das matas ciliares desorganiza inclusive os processos de reprodução e refúgio dos peixes. As várzeas locais são ocupadas, às vezes por gramíneas compondo as pastagens naturais. A monotonia da paisagem vegetal vem sendo cada vez mais acentuada pelas formações homogêneas das culturas de Eucalyptus e Pinus e por canaviais.

4.5. Hidrografia

A área é drenada pela bacia hidrográfica do rio Corumbataí, sendo seus afluentes principais os rios Passa Cinco, Cabeças, Ribeirão Claro e suas águas afluem para o Rio Piracicaba. O Rio Corumbataí com extensão de 120 km tem sua nascente na Serra do Santana, com altitude da ordem de 800 metros e deságua no Rio Piracicaba, na cota 470 metros, é considerado recente-subseqüente por Ab'Saber (1969). Penteado (1976) admite para a orientação deste rio um forte condicionante tectônico, devido à falhamentos pós-cretácicos que afetaram a região. Segundo Almeida (1964), "o Rio Corumbataí surgiu tardiamente no cenário da evolução geomórfica da região, pois é o único da Depressão Periférica a percorrer aproximadamente 100 km no sentido de Norte para Sul". Este apresenta forte controle litoestrutural, pois se desenvolveu em área a jusante (oeste) da principal faixa de ocorrência de soleiras de diabásios, ou seja, em região onde se definem importantes estruturas geológicas (sistema lineares de falhas na estrutura de Pitanga), Soares (1974).

5. MÉTODOS

5.1. Levantamento Bibliográfico

Visou o levantamento e coleta de documentação básica, análise e integração dos dados existentes, sobre os processos produtivos via seca e via úmida, ensaios cerâmicos, método de controle de matérias primas, petrografia e a geologia regional e especialmente, a Formação Corumbataí, na região de Rio Claro – SP. A aplicação tecnológica dos materiais provenientes da Formação Corumbataí é tratada na literatura principalmente por dissertações, artigos e teses vinculadas ao DPM/IGCE/UNESP, LaRC/DEMa/UFSCar, POLI/USP, IGc/USP, entre outras instituições. Destaca-se, para ensaios cerâmicos e minerais, bibliografia proveniente do Instituto de Tecnologia Cerâmica e CETEM/RJ.

5.2. Compilações Cartográficas

As compilações cartográficas (que nortearam as etapas de campo, confecção da base topográfica e mapas geológicos) foram realizadas com base em:

- Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo – IPT (1981).
- Instituto Geológico – IG (1986).
- Sousa (1997).
- Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo – IPT (1997).
- Massoni (2001).
- Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo – IPT. (2002).
- Christofolletti (2003).
- Roveri (2005).
- CPRM - Programa Geologia do Brasil. (2008).

5.3. Compilação de dados de campo e laboratório

Os dados de campo e laboratório, tratados e reinterpretados, foram baseados em:

- MASBAS (2000), que resultou no Banco de Dados do Grupo "Qualidade em Cerâmica"
- Massoni (2001).
- Christofolletti (2003).
- Roveri (2005).
- Prado (2007).
- Rocha (2007).

5.4. Etapa de campo e coleta de amostras

Visou a interpretação de fotografias aéreas, em escala 1:25.000, da área em estudo, como preparação para as atividades de campo.

Como objetivo principal, foram efetuados o mapeamento regional (para fomentar a geração de um mapa geológico em escala 1:100.000), e o mapeamento específico, com o intuito de gerar mapas temáticos em escalas de maior detalhe, para áreas de maior interesse. Buscou-se ainda realizar a amostragem de materiais da Formação Corumbataí, de modo a contemplar a coluna estratigráfica desta unidade como um todo, isto é, em minas posicionadas desde a base até o topo da formação. Com as informações geradas por estas atividades foi possível construir uma coluna estratigráfica da Formação Corumbataí, na área de estudo. Nos levantamentos se buscou caracterizar afloramentos em toda a área de exposição da Formação Corumbataí na região de estudo, em função de suas características litológicas, estruturas, granulometria, teor de contaminantes, cor, etc., assim como a posição destes na estratigrafia da unidade. Durante os levantamentos de campo foi realizada a amostragem sistemática de litotipos mais representativos.

A densidade de amostragem foi maior nas regiões onde foram verificadas características específicas, tanto positivas (matérias-primas de maior interesse econômico e propriedades cerâmicas mais adequadas) como negativas (materiais ricos em contaminantes ou rejeitos).

5.5. Confeção de Mapas Geológicos

Os mapas geológicos foram elaborados com base nas atividades de campo e compilações realizadas. Utilizou-se a Suíte de Programas ArcGIS v. 9.2 (programa que utiliza SIG – Sistema de Informações Geográficas) para a confecção da base topográfica e mapas geológicos e de pontos, Suíte CorelDraw X3 para os desenhos e croquis auxiliares e GlobalMapper 8.0, para a elaboração de perfis e modelos digitais de terreno.

5.6. Atividades de Laboratório

As amostras (cerca de 150) para ensaios químico-mineralógicos e reológicos foram cominuídas em britador de mandíbulas e posteriormente moídas em moinho de martelos (ambos de marca Servitech) em granulometria passante em peneira ABNT malha 35 (diâmetro equivalente de 425 μm). Após esta etapa foram quarteadas alíquotas pelo método de cone (LUZ et al., 2003) para a realização de análise química por fluorescência de raios X e ICP-MS e análise mineralógica por Difração de Raios X (rocha total). Estas amostras foram moídas em moinho oscilante Fakenbauer, até granulometria passante na peneira ABNT malha 200 (diâmetro equivalente de 75 μm). As amostras para análise granulométrica, Difração de Raios X da fração fina e análise de carbono orgânico foram desagregadas em almofariz, em água, com uso de pistilo revestido de borracha, para não “fragmentar” os cristais.

5.6.1. Análises Químicas de Elementos Maiores

As análises químicas foram realizadas por Fluorescência de Raios X, em aparelho de marca Phillips modelo PW 2510, pertencente ao Laboratório de Geoquímica (LABOGEO) do

Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), usando pastilhas vitrificadas, seguindo os métodos de Nardy et al. (1997). Amostras com alto teor de carbonatos foram preparadas pelo método da pastilha prensada, para melhorar a precisão da análise.

5.6.2. Análises Químicas de Elementos Traços

As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório Acme Labs, em Vancouver (Canadá), pelo método 4B *Full Suite*, por ICP-MS.

5.6.3. Caracterização Mineralógica mediante Difração de Raios X

A análise mineralógica por Difração de Raios X é um dos métodos mais difundidos para a identificação e classificação de minerais de argila.

Para uma caracterização completa, se inicia pela análise de rocha total, que tem a função de proporcionar conhecimento sobre a mineralogia geral da amostra. Para refinar o estudo de minerais de argila é realizada a varredura da fração fina do material (abaixo de $2\mu\text{m}$), depositada sobre uma lâmina de vidro, de forma orientada. São três tipos de varredura: condição natural, saturada com etilenoglicol (buscando determinar os minerais expansivos) e aquecida até 500°C , buscando observar mudanças ocorridas no aquecimento. Para este fim, a fração argila (obtida pela desagregação da amostra em almofariz) é separada através de sedimentação em proveta, segundo a Lei de Stokes, conforme Reed (1995). Esse método foi inspirado nas colocações de Brindley & Brown (1980) e Thiry (1974).

Thiry (1974) apresenta tabela que correlaciona as informações obtidas nas três condições de análise, para a classificação dos argilominerais. Estes dados podem ser observados na Tabela I.

As análises foram realizadas em duas etapas, utilizando equipamentos pertencentes à Universidade Estadual Paulista (UNESP), no Departamento de Petrologia e Metalogenia e à Facultad de Ciencias Geológicas da Universidad Complutense de Madrid (UCM), no Departamento de Cristalografía y Mineralogía.

Os estudos desenvolvidos na UNESP foram realizados em Difrátômetro de Raios X marca Siemens D 5000, sendo as medidas realizadas com radiação Co ($WL= 1,7893\text{Å}$). A velocidade do goniômetro foi definida com passo igual a $0,05$ graus e tempo de exposição de $0,8\text{s}$ por cada passo. A interpretação foi realizada no software EVA 2.0.

As análises realizadas na UCM foram realizadas em equipamento Siemens D5000, utilizando radiação de cobre (Comprimento de Onda = $1,5408\text{Å}$). A velocidade do goniômetro foi definida com passo de $0,05$ graus e tempo de exposição de $0,5\text{s}$ por cada passo. A interpretação foi realizada no programa EVA 11.0, no Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X.

Tabela I. Efeitos de alguns tratamentos diagnósticos da primeira reflexão de baixo ângulo dos principais argilominerais (espaçamentos aproximados) (THIRY, 1974).

Mineral	Primeira Reflexão (Å)				Temperatura	Observações
	Natural	Etilenoglicol	Aquecida 350°C	Aquecida 600°C	Desaparecimento da reflexão	
Caulinita	7	7	7	Desaparece	500-550°C	Ocasionalmente uma banda de 12-14 Å fraca na temperatura de 500-550°C
Caulinita desordenada	7	7	7	Desaparece	500-550°C	-----
Halloysita 7Å	7	7	7	Desaparece	450-520°C	-----
Halloysita 10 Å	11	10	7	Desaparece	450-520°C	Desidrata usualmente a 7 Å na temperatura 50-100°C
Mica (illita)	10	10	10	10	800-1000°C	-----
Montmorillonita Mg-Ca	15	17	10	10	700-1000°C	Transforma em enstatita a 700-800°C
Montmorillonita Na	12.5	17	10	10	700-1000°C	Variedades octaédricas mais estáveis na temperatura de 700-1000°C
Vermiculita, Mg-Ca	14.5	14.5	10	10	700-1000°C	-----
Vermiculita, Na	12.5	14.5	10	10	700-1000°C	-----
Clorita, Mg	14	14	14	14	800°C	O pico de 14 Å aumenta sua intensidade na temperatura de 500-600°C, formando olivina aproximadamente a 800°C.
Clorita, Fe	14	14	14	14	800°C	Aumento da intensidade de 14 Å na temperatura de 500-600°C, e formando olivina a 600-700°C.
Clorita-Expansiva	14	16-17	14	14		-----
Sepiolita	12.2	12.2	12.2+10.4	10.4	700°C	-----

5.6.4. Petrografia

Fragmentos de rocha representativos das diferentes fácies do minério ou contaminantes, com consistência suficiente para possibilitar as atividades de laminação, sem a necessidade de

impregnação por resinas, foram selecionados, marcada posição de corte e encaminhados ao Laboratório de Laminação da UNESP de Rio Claro, para a preparação de seções delgadas, com aproximadamente 30 µm de espessura, para análise petrográfica ao microscópio óptico. Foram realizadas análises de 112 seções delgadas.

As análises foram realizadas em Microscópio Óptico monocular Leitz (Wetzlar, Sm – Lux Pol, com aumentos de 40X, 100X, 250X e 630X) e em Microscópios Binoculares Olympus D1600 e Zeiss XT200. O método utilizado foi o de luz transmitida e em alguns poucos casos, em função da presença significativa de fases não transparentes, utilizou-se também da luz refletida.

Algumas seções delgadas, com 0,035 mm de espessura, foram preparadas no Laboratório de Preparación de Muestras Geológicas, da Facultad de Ciências Geológicas da Universidad Complutense de Madrid, para análise petrográfica ao microscópio óptico e posterior análise em microsonda. As análises ao microscópio óptico foram realizadas em um equipamento binocular Nikon Photo GT.

5.6.5. *Microscopia Eletrônica (Microscopia Eletrônica de Varredura, Transmissão e Microsonda)*

A aplicação de técnicas de microscopia eletrônica à caracterização de amostras de rocha permite o estudo de aspectos físico-químicos, não observáveis ao microscópio óptico. A diversidade de dados gerada nas sessões de estudo faz com que a microscopia eletrônica seja uma ferramenta bastante difundida no estudo de materiais, quase essencial na observação e análise da microestrutura de superfícies e importante por complementar outras técnicas como, por exemplo, a difração de raios X, possibilitando a interpretação de resultados relacionados à mineralogia geral, morfologia de grãos, processos de alteração, relação intergrãos, equilíbrio mineralógico, composição química, entre outros. As análises através de microscopia eletrônica foram realizadas em quatorze seções delgadas, representativas dos principais litotipos da unidade.

5.6.5.1. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Em um microscópio eletrônico de varredura, um feixe de elétrons com energia entre 1 e 40 keV é focalizado sobre a superfície da amostra, descrevendo linhas paralelas. Esse feixe é colimado ao passar por lentes eletromagnéticas e é focalizado numa região muito pequena da amostra. Bobinas adequadamente posicionadas promovem a varredura desse feixe sobre a área da amostra a ser examinada. A interação feixe-amostra gera uma série de sinais, como elétrons secundários, por exemplo, que são captados por um detector.

Após a amplificação, o sinal gerado modula o brilho de um tubo de raios catódicos (TRC), que é varrido de forma sincronizada com a varredura da superfície da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada. O MEV é geralmente utilizado para observação de amostras espessas, ou seja, não transparentes a elétrons. Sua principal vantagem é a excelente

profundidade de foco que permite a obtenção de imagens de superfícies de fraturas ou superfícies irregulares com alta definição.

A imagem no MEV pode ser formada a partir de diversos mecanismos de contraste, como o contraste topográfico e o contraste de número atômico (ou composicional). O contraste topográfico é o mecanismo mais utilizado, sendo indicado para observações do relevo das superfícies. Utiliza sinais produzidos pelos elétrons secundários, elétrons com baixa energia oriundos da superfície da amostra, permitindo visualização de detalhes topográficos com elevada definição. O contraste de elétrons retroespalhados é usado na identificação de fases com composições químicas diferentes, sendo dependente do número atômico das espécies envolvidas. Os elétrons retroespalhados são elétrons de maior energia oriundos de uma maior profundidade da amostra.

Dois são os processos empregados usualmente para a geração de elétrons: fonte termo-iônica e fonte de emissão por efeito de campo (*FEG*). A fonte termo-iônica apóia-se na propriedade de certos materiais, que quando aquecidos a uma temperatura significativamente alta, adquirem energia suficiente para os elétrons vencerem a barreira natural que impede sua fuga. Por ter menor custo e maior estabilidade, é a fonte mais utilizada.

A fonte de emissão por efeito de campo tem como princípio básico de funcionamento a criação de campos elétricos intensos em formas pontiagudas. Permite a ampliação da superfície em dezenas de milhares de vezes com uma pequena voltagem de aceleração de elétrons, reduzindo efeitos de acúmulo de cargas na superfície de materiais isolantes e a profundidade de penetração do feixe em algumas dezenas de nanômetros. Esta última característica é particularmente útil no estudo de filmes finos, pois faz com que a imagem de elétrons secundários seja formada por elétrons arrancados predominantemente das camadas superficiais do material.

Preparação de amostras: Fragmentos de rocha fresca escolhidos foram fixados em um porta amostras cilíndrico de latão (Cu + Zn), de dimensões (1,0 x 0,6) cm. A fixação no porta amostras foi realizada utilizando colas de secagem rápida e ultra fixação. Após este processo, a amostra foi levada a estufa elétrica de laboratório, a 60°C, por duas horas e, posteriormente, à metalização.

A metalização com ouro consiste em depositar uma fina camada de ouro sobre a superfície da amostra. Este procedimento apresenta dois benefícios à observação das amostras no microscópio eletrônico de varredura:

a) ao incidir o feixe de elétrons sobre a amostra, esta tende a se carregar eletricamente, já que sua superfície não é condutora e os elétrons se acumulam sobre ela. A consequência imediata disso é que se perda qualidade de imagem pela alteração da rocha. Metalizando a amostra, cria-se uma superfície condutora que deriva os elétrons que incidem sobre a mesma. Dessa forma, evita-se que esta se carregue eletricamente, permitindo assim a sua observação durante um intervalo maior de tempo.

b) ao realizar a metalização, a camada de ouro se adapta perfeitamente à topografia da amostra. O ouro apresenta uma resposta muito maior aos elétrons secundários, melhorando a qualidade da imagem, embora reduza sua resolução.

O equipamento utilizado neste trabalho pertence ao "Centro de Microscopia Electrónica Luís Brú", da Universidad Complutense de Madrid. É um microscópio JEOL com Canhão de Emissão de Elétrons por Efeito de Campo de Alta Resolução, modelo 6330F de 40 kV, equipado com um espectrômetro de dispersão de energia de raios X Link, modelo eXL e com canhão de emissão por efeito de campo Quanta 200 FEG (FEI), de 200 V a 30 kV. O metalizador de ouro é de marca Balzers, modelo SCD 004.

5.6.5.2. *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica de alto poder resolutivo para a observação direta de estruturas, formando imagens em níveis atômicos.

A emissão de elétrons pelo catodo permite a formação da imagem do objeto na objetiva quando defletidos por lentes eletromagnéticas, e, de maneira semelhante ao que ocorre no microscópio óptico, o condensador focaliza o feixe no plano do objeto. Pelo fato dos elétrons serem facilmente desviados pelo objeto, é necessário utilizar cortes muito finos (20 a 100 nanômetros) que são produzidos em ultramicrótomos. A preparação da amostra é a maior limitação do MET, pois esta deve ser suficientemente fina para que a intensidade de feixe que a atravessa consiga gerar uma imagem interpretável. Além disso, o processo utilizado na preparação da amostra pode afetar sua estrutura e composição. Enquanto no microscópio óptico a luz é absorvida pelas estruturas coradas, no eletrônico os elétrons são desviados por porções do objeto que contenham átomos de elevado peso atômico. Como resultado, as estruturas que desviam os elétrons, chamadas de elétrondensas, aparecem escuras na tela fluorescente.

A difração de elétrons é o fenômeno de espalhamento mais importante em MET. Pela posição do feixe de elétrons difratado é possível determinar o tamanho e forma da célula unitária, bem como o espaçamento entre os planos cristalinos. A distribuição, quantidade e tipo dos átomos na amostra podem ser definidos por intermédio de sua intensidade. A análise por difração de elétrons de alta energia, normalmente 100 a 200 KeV, é realizada colocando-se um filme muito fino da amostra sólida no caminho do feixe de elétrons. Nesta pesquisa não foi utilizada esta ferramenta.

Neste estudo realizou-se o estudo de partículas isoladas, isto é, de grãos minerais isolados. Isto permitiu o estudo da morfologia de grãos e também a caracterização química destes, através da microanálise. A microanálise é a forma mais comum de identificação de minerais no microscópio eletrônico de transmissão. Porém, em virtude da dificuldade em isolar as partículas de argilominerais (pela natureza pluriminerálica das amostras), optou-se por efetuar a química mineral via microsonda.

Preparação de amostras: Um fragmento de rocha foi pulverizado, com o uso de almofariz. Preparou-se uma suspensão de pó e butanol, em um tubo de ensaio de vidro, que foi levada ao ultrassom, por dois minutos.

Uma gota da suspensão foi depositada sobre o porta-amostras ("rede"), que consiste em uma película circular de latão, de dimensões (2 x 0,005) mm, coberta com "collodion" (suspensão de prata). A amostra foi posteriormente recoberta por uma película de grafite, que tem a função de protegê-la e deixá-la mais estável ao feixe de elétrons.

O equipamento utilizado neste trabalho pertence ao "Centro de Microscopia Electrónica Luís Brú", da Universidad Complutense de Madrid. É um microscópio JEOL, modelo JEM 2000 FX, de 200 kV, cuja resolução é de 3,3 Å. Está equipado com um espectrômetro de dispersão de energia de raios X Link, modelo AN 10000. O metalizador de carbono utilizado foi um modelo Balzers Union MED 010.

5.6.5.3. *Microsonda Eletrônica*

A microsonda é um instrumento utilizado para realizar análise química pontual de materiais em estado sólido, em escala micrométrica. O sistema eletrônico-óptico consiste em uma fonte de elétrons (*electron gun*) e uma série de lentes magnéticas, que focam este feixe sobre a amostra. O volume de amostra analisado é de cerca de 2 a 3 μm^3 .

Existem dois tipos de espectrômetros para a realização de análise química pontual na microsonda: o WDS (*Wavelength dispersive spectrometer*) e o EDS (*Energy dispersive spectrometer*).

O sistema WDS realiza uma análise química mais refinada dos elementos maiores, pois este procedimento é feito elemento a elemento. Em contrapartida, é um detector bastante caro e de difícil manutenção.

O EDS analisa todos os níveis de energia (e, portanto, os elementos) simultaneamente, o que é uma vantagem para muitas aplicações, como por exemplo, o mapeamento composicional de amostras. Analisa elementos maiores e traços.

Preparação de Amostras: A amostra de rocha fresca é orientada e serrada, para a confecção de uma seção delgada de 0,27 mm de espessura. Esta lâmina (sem a colocação de lamínula) recebe uma camada de grafite micronizado em pó e posteriormente é metalizada com ouro.

Antes de ser metalizada a lâmina deve ser observada ao microscópio óptico, onde se devem marcar os lugares/minerais que deverão ser observados e analisados na microsonda.

O equipamento utilizado neste trabalho pertence ao "Centro de Microscopia Electrónica Luís Brú", da Universidad Complutense de Madrid. É um microscópio JEOL OXFORD, modelo JEM 2004 FX, de 200 kV, cuja resolução é de 3,0 Å. Está equipado com um espectrômetro de dispersão de energia de raios X Link, modelo AN 20000. O metalizador de carbono utilizado foi um modelo Balzers Union MED 010. O metalizador de ouro é de marca Balzers, modelo SCD 004.

5.6.6. Determinação de Carbono Orgânico

Para medir o conteúdo de carbono orgânico de cada amostra, foi utilizado o Método de Walkely & Black (1934) empregado em solos, onde o carbono orgânico é oxidado em meio ácido (H_2SO_4) com o auxílio do dicromato de potássio (K_2CrO_7) a 1,0 N. O excesso deste reagente é dosado por titulação através da solução ferrosa 0,5N ($FeSO_4$ ou $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$).

A avaliação da porcentagem de carbono orgânico é bastante importante no meio cerâmico, pois a presença de matéria orgânica é um dos principais provocadores de defeitos (bolhas, coração negro, etc.) no produto final (ROCHA et al., 2008). Alguns exemplos de defeitos produzidos pela presença de matéria orgânica podem ser observados na figura 2:



Figura 2: Corte de Corpos de Prova de amostras caracterizadas, mostrando diferentes graus de “coração negro” (ROCHA et al., 2008).

5.6.7. Granulometria

Os ensaios granulométricos foram efetuados através de diversos métodos, buscando inclusive a análise crítica sobre os resultados obtidos e comparados. Consistiram basicamente em quatro tipos de análises.

- Peneiramento a úmido: realizado utilizando peneiras ABNT com as seguintes aberturas: 0,31 μm , 0,234 μm , 0,142 μm , 0,061 μm , 0,053 μm e 0,044 μm . Foram realizadas algumas separações da fração menor que 0,044 μm , por análise granulométrica por pipetagem, para a realização de análise mineralógica por difração de Raios X.

- Distribuição do tamanho de partículas segundo a Lei de Stokes (REED, 1995), através de análise em sedígrafo, no aparelho Sedigraph M1500.

- Distribuição do tamanho de partículas através de Difratomia a laser, em Analisador de Partículas Malvern MSS Mastersizer.

- Caracterização da dimensão, forma e distribuição dos grãos por microscopia de luz transmitida em seções delgadas.

5.6.8. *Ensaio Cerâmicos*

Foram realizados os ensaios preliminares para as principais matérias-primas da região. Para isso foram utilizadas como referência de terminologia, classificação e procedimentos de ensaios as normas:

NBR 13816: Placas Cerâmicas para Revestimento - Terminologia - (Abril/1997)

NBR 13817: Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação - (Abril/1997)

NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio (Abril/1997), anexos: Anexo B-Determinação da absorção de água; Anexo C-Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência a flexão e Anexo T-Grupos de absorção de água.

Os demais ensaios foram baseados nos procedimentos adotados pelo LabCER – Laboratório de Ensaio Cerâmicos – DPM – UNESP Rio Claro.

5.6.9. *Reologia*

Inicialmente foi realizada a curva de defloculação, que consiste na determinação da quantidade ótima de defloculante para que seja obtida a mínima viscosidade da suspensão. Este valor é obtido por meio da análise gráfica dos resultados. As suspensões com concentrações de sólidos de 65% foram moídas por 4 minutos em moinho periquito e agitadas em agitador mecânico Tigre por 2 minutos. Foi realizada a leitura da viscosidade em viscosímetro rotacional (reômetro) Brookfield, modelo RVT digital, sendo medidos também a temperatura das barbotinas e pH, utilizando *spindle* 4, 2 ou 1, na dependência da faixa de viscosidade. Utilizando como base a quantidade ótima de defloculante determinada no ensaio anterior, partiu-se de uma concentração de sólidos de 70%. Foram realizadas diluições, para diminuir a concentração de sólidos de 2,5% em 2,5%, até cerca de 50% de material particulado. Foram medidas para cada concentração de sólidos a viscosidade da barbotina, temperatura, pH, e densidade aparente. Foi realizado o mesmo procedimento, porém medindo o tempo de escoamento para cada concentração de sólidos, no viscosímetro Copo Ford, uma vez que este equipamento é o mais utilizado pelas indústrias cerâmicas.

5.6.10. *Etapa de Escritório: Interpretação de Resultados*

Visou o tratamento dos dados e interação dos resultados como sínteses, modelos baseados nos dados obtidos, relatórios e a confecção do material final da tese.

5.6.11. *Outras atividades*

Visou à elaboração de trabalhos científicos, apresentados em eventos nacionais e internacionais e artigos científicos para divulgação em periódicos nacionais e internacionais. Visou ainda à realização de estágios de docência e apresentação de palestras.

6. GEOLOGIA REGIONAL

6.1. Bacia do Paraná

6.1.1. Localização

A Bacia do Paraná se localiza na porção centro-sul da América do Sul, em área continental e é classificada como uma bacia intracratônica com limites no centro-sul do Brasil e norte do Uruguai, nordeste da Argentina e leste do Paraguai. Em território brasileiro, ocupa uma área de aproximadamente 1.100.000 km² (Figura 3), atingindo espessura de até 7.000 metros (FULFARO et al.,1983), sendo encontrada no subsolo de parte dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso.



Figura 3: Localização da Bacia do Paraná em território brasileiro (TAIOLI, 2000).

6.1.2. Litoestratigrafia da Bacia do Paraná no Brasil

De acordo com Milani et al. (1994), o conjunto sedimentar que compõe o quadro litoestratigráfico da Bacia do Paraná pode ser dividido em seis grandes seqüências (Anexo 1): ordovício-siluriana, devoniana, carbonífero-eotriássica, neotriássica, jurássica-eocretácica e neocretácica.

Assim, para este estudo utilizou-se como referência a carta estratigráfica da Bacia do Paraná, proposta por aqueles autores, sendo que as principais características de cada uma das seqüências por eles definidas são sintetizadas a seguir:

- Ordovício-Siluriana: do ponto de vista litoestratigráfico é representada pelo Grupo Rio Ivaí, composto pelas formações Alto Garças (conglomerados e arenitos conglomeráticos), Iapó

(diamictitos) e Vila Maria (folhelhos e siltitos). Esta seqüência representa um ciclo de sedimentação retrogradante.

- Devoniana: é formada pelo Grupo Paraná, composto pelas formações Furnas (arenitos branco-amarelados, caulínicos, com estratificações cruzadas) e Ponta Grossa (folhelhos sílticos, siltitos e arenitos). Representa um intervalo regressivo-transgressivo.

- Carbonífero-Eotriássica: é constituída pelos grupos Itararé, Guatá e Passa Dois, representando a seqüência mais espessa da Bacia do Paraná, de caráter transgressivo-regressivo. O Grupo Itararé encontra-se interdigitado com a Formação Aquidauana. Nessas unidades predominam rochas siliciclásticas grossas a finas glácio-marinhas e continentais.

O Grupo Guatá é formado pelas formações Rio Bonito e Palermo (no Estado de São Paulo essas formações somadas são equivalentes à Formação Tatuí). O Grupo Passa Dois é formado pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (no Estado de São Paulo, a Formação Corumbataí é equivalente às formações Serra Alta, Teresina e parte da Formação Rio do Rasto, com as quais se interdigita).

- Neotriássica: é representada pelas formações Pirambóia e Rosário do Sul (arenitos avermelhados e esbranquiçados, médios a finos, com estratificação cruzada).

- Jurássica-Eocretácica: é formada pelas formações Botucatu (arenitos eólicos) e Serra Geral (derrames basálticos e intrusivas associadas).

- Neocretácica: formada pelos grupos Caiuá e Bauru. São representados por depósitos continentais areno-conglomeráticos, com seixos de diversas litologias, maciços ou com estratificação cruzada, ocorrendo também depósitos síltico-argilosos e carbonatos de caliche.

6.2. Litoestratigrafia das Unidades Aflorantes na Área de Mapeamento

A Figura 4 exhibe a distribuição das unidades litoestratigráficas e sua divisão geomorfológica no Estado de São Paulo, segundo IPT (1981).

A figura 5 mostra como esta coluna é encontrada na região de Rio Claro, segundo Perinotto & Zaine (2008).



Figura 4: Distribuição das unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo e sua divisão Geomorfológica: I – Planalto Atlântico; II – Província Costeira; III – Depressão Periférica; IV – Cuestas Basálticas e Relevos associados; V – Planalto Ocidental. (IPT, 1981).

ERA	PERÍODOS	GRUPO	FORMAÇÃO	LITOLOGIA	Espes. Aprox. (metros)	DESCRIÇÃO SUCINTA	AMBIENTE DE DEPOSIÇÃO
CENOZOICA	QUATERNÁRIO		RIO CLARO		30	ARENITOS POUCO CONSOLIDADOS COM LENTES DE ARGILAS E NÍVEIS CONGLOMERÁTICOS NA BASE (Arenitos = reservatório de água subterrânea em poços rasos da região de Rio Claro)	CONTINENTAL: PLANÍCIE ALUVIAL E LACUSTRES. COLUVIÕES
	TERCIÁRIO		ITAQUERI		100	ARENITOS CONGLOMERÁTICOS E ARENITOS SILICIFICADOS / FERRICRETES	CONTINENTAL: LEQUES ALUVIAIS
MESOZOICA	CRETÁCEO	SÃO BENTO	SERRA GERAL		100	DERRAMES DE BASALTOS COM LENTES DE ARENITO NA BASE. DIQUES E SOLEIRAS DE DIABÁSIO (Basalto e diabásio = matéria-prima para brita)	MAGMATISMO FISSURAL
	JURÁSSICO		BOTUCATU		100	ARENITOS BEM SELECIONADOS COM GRÃOS BEM ARREDONDADOS E BEM ESFÉRICOS, POUCA ARGILA	CONTINENTAL DESÉRTICO
	TRIÁSICO		PIRAMBOIA		150	ARENITOS COM GRÃOS ARREDONDADOS E ESFÉRICOS. DIVERSOS NÍVEIS DE LAMITOS	Aqüífero Guarani CONTINENTAL: FLUVIAL E DESÉRTICO
			CORUMBATAÍ		100	SILTITOS CONTENDO LENTES DE ARENITOS FINOS ARGILITOS, SILTITOS, ARENITOS FINOS, NÍVEIS DE CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS E COQUINAS (Argilitos = matéria-prima para a indústria cerâmica da região de Rio Claro)	CONTINENTAL: LACUSTRE MISTO: PLANÍCIE DE MARE
PALEOZOICA	PERMIANO	PASSA DOIS	IRATI		40	FOLHELHOS, SILTITOS, FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS, CALCÁRIOS DOLOMÍTICOS (specimens de calcário na região de Assistência, Ipeana e Piracicaba/Saltinho)	MISTO: LAGUNA/PLATAFORMA
			TATUI		50	SILTITOS E SILTITOS ARENOSOS	MISTO: PLANÍCIE COSTEIRA/PLATAFORMA
		ITARARÉ	Grupo ITARARÉ (indiviso no Estado de São Paulo)		900	ARENITOS, SILTITOS, VARVITOS E DIAMICTITOS (ALGUNS VERDADEIROS TILITOS) (Arenitos = reservatórios de água subterrânea em poços profundos da região)	CONTINENTAL: GLACIAL FLUVIAL LACUSTRE MISTO MARINHO (GLÁCIO-MARINHO)
CARBONIFERO							
Pré-Cambriano			EMBASAMENTO			GRANITOS, MIGMATITOS, GNAISSES, XISTOS, QUARTZITOS	

Figura 5: Quadro estratigráfico encontrado na região de Rio Claro, SP. (PERINOTTO & ZAINÉ, 2008).

6.2.1. Grupo Itararé / Formação Aquidauana

O Grupo Itararé, do neo-Carbonífero ao eo-Permiano, corresponde à seção acumulada sob forte influência do clima glacial. Um forte afluxo sedimentar proveniente das áreas expostas pela deglaciação ao norte favoreceu processos deposicionais de intenso fluxo de massa, escorregamentos e turbiditos, predominando neste grupo diamictitos intercalados a espessas seções de arenitos (MILANI et al., 1994). Encontram-se no Grupo Itararé vários tipos de rochas sedimentares numa complexa relação entre elas, como os ritmitos (varvitos e turbiditos), arenitos de várias granulometrias dispostos em lentes e camadas (que se constituem importantes aquíferos), conglomerados, siltitos, argilitos, diamictitos e tilitos. Na geração destas rochas houve a atuação de vários processos sedimentares (correntes aquosas de diferentes intensidades, densidades e profundidades, decantação em águas paradas profundas e rasas, ondas, deslizamentos e fluxos gravitacionais) e, na maioria do tempo sob clima glacial, com avanços e recuos de geleiras. Os produtos diretos destas geleiras foram parcialmente ressedimentados em situações fluviais, litorâneas e marinhas (de diferentes profundidades), resultando nas rochas que hoje são agrupadas sob o nome Itararé. Os afloramentos desta unidade ocorrem a sudeste e sudoeste de Rio Claro, no fundo dos vales dos rios Corumbataí e Passa Cinco (Domo de Pitanga). A Formação Aquidauana é constituída por sedimentos arenosos e/ou diamictíticos, de coloração avermelhada, interdigitados com os do Grupo Itararé, desde a base até o topo e, portanto, deve ser considerada como fácies marginal do Grupo Itararé (BRITO & BERTINI, 1982 e MILANI et al., 1994). Rumo ao vale do médio Piracicaba, a Formação Aquidauana se interdigita com o Grupo Itararé (SOARES & LANDIM, 1973). Fiori (1977) dividiu a formação em 7 partes, constituídas por arenitos finos e clásticos grossos. As fácies de granulação grossa distribuem-se em corpos lenticulares e alongados segundo uma direção aproximada leste-oeste, enquanto os clásticos finos ocorrem em corpos de aspecto tabular e extenso.

Para origem da unidade têm sido relatados vários mecanismos de sedimentação, além da deposição por geleiras, que envolvem fluxos descendentes de lama e cascalhos inconsolidados, deslizamentos de lama subaéreos e subaquáticos, mistura e movimentos descendentes causados pelo impacto de correntes de turbidez; detritos de tálus ao longo de escarpas, subaéreos e subaquáticos (ACKERMANN, 1951).

Guirro (1991) ao prospectar áreas de afloramentos no sudeste do Mato Grosso (serra da Petrovina e da Saudade) e nove testemunhos de quatro poços perfurados na borda norte da Bacia do Paraná, mostrou que a deposição da unidade ocorreu num meio subaquoso onde os principais processos de deposição foram fluxos gravitacionais de sedimentos.

Perinotto (1992) analisou os litotipos das margens norte e nordeste da Bacia do Paraná e descreveu a Formação Aquidauana como Grupo Aquidauana, destacando a possibilidade de uma subdivisão em duas formações: Nioaque e Torres, descritas com uma seqüência sedimentar marcada por erosão basal.

Bravo (1997) analisando as fácies presentes na unidade em questão a caracterizou como espesso pacote sedimentar com litotipos essencialmente arenosos de origem fluvial e diamictitos de provável origem glácio-marinha.

6.2.2. Grupo Guatá / Formação Tatuí

No Estado de São Paulo, o Grupo Guatá é representado pela Formação Tatuí, de idade meso a neo-permiana. A Formação Tatuí é constituída, essencialmente, por sedimentos de granulação fina (siltitos e arenitos finos e muito finos), de cores acinzentadas a avermelhadas em afloramento.

As camadas apresentam geometrias tabular ou lenticular muito estendida. Como regra, se distribuem em ciclos granocrescentes (parasseqüências) que iniciam com pelitos maciços ou laminados, passando superiormente a siltitos com acamadamentos *wavy* e *linsen*, e eventualmente arenitos com estratificação cruzada *hummocky*, acamadamentos *flaser* e *drape*, marcas de ondulação simétrica e assimétrica e laminações cruzadas cavalgantes. Estas litologias correspondem à deposição abaixo do nível de ação das ondas de bom tempo, porém em profundidades influenciadas por ondas de tempestade.

A associação dos processos geradores dessas rochas aponta para ambientes marinhos rasos, às vezes restritos, plataformais, com atuação principalmente de marés e subordinadamente de ondas. Localmente encontram-se processos relacionados a altos regionais (leques costeiros). Essas situações ocorreram com a deglaciação, ou seja, recuos finais das geleiras pela migração rumo norte da placa sul-americana, afastando-se da região polar sul. O clima ainda era frio, mas com condições melhoradas, propiciando uma expansão da vegetação. Por essa época, uma grande inundação marinha tomou conta de todo sul-sudeste-sudoeste do Brasil e países vizinhos, incluindo também o então adjacente sul da África. As exposições da Formação Tatuí ocorrem em faixas mais ou menos contínuas, acompanhando às da unidade anterior. Segundo Assine et al. (2003) a transição entre as formações Tatuí e Irati é interpretada como um evento transgressivo. Este contato é marcado por uma descontinuidade, representada por uma camada silicificada centimétrica, formada por seixos, clastos e bioclastos, conhecida como "Fácies Ibicatu" (MEZZALIRA, 1957; BARBOSA & GOMES, 1958; RAGONHA, 1978; entre outros autores).

6.2.3. Grupo Passa Dois

No Estado de São Paulo, este grupo é composto pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Corumbataí.

A Formação Irati foi descrita originalmente em White (1908). Sua área tipo está situada no Município de Irati, Estado do Paraná. O limite da Formação Irati com as unidades sotopostas no Estado de São Paulo é localmente marcado pela presença descontínua de conglomerados e arenitos conglomeráticos.

A unidade consiste em folhelhos e argilitos cinza escuros, folhelhos betuminosos e calcários associados, portadores de répteis mesossaurídeos (SCHNEIDER et al., 1974). Na base, predominam os folhelhos, argilitos e siltitos cinza escuros, não betuminosos, maciços ou com laminação plano-paralela, formando camadas tabulares (Membro Taquaral). Na parte superior, ocorre uma característica associação de folhelhos, folhelhos betuminosos e calcários (Membro Assistência). Nos calcários podem ocorrer estratificações cruzadas *hummocky* e raras marcas onduladas simétricas e assimétricas. Os sedimentos finos indicam deposição por decantação em ambiente de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas (SCHNEIDER et al., 1974).

Os folhelhos betuminosos sugerem a existência de períodos de estratificação da coluna de água. A presença de estratificação cruzada *hummocky* sugere a influência de tempestades durante a deposição da unidade (LAVINA & LOPES, 1986). A esta unidade associam-se ocorrências de folhelhos pirobotuminosos, relacionados por Zalán et al. (1990) como geradores de óleo e gás. Estas rochas são explotadas em São Mateus do Sul, no Paraná, para a extração de óleo e gás, tendo as cinzas do processo uso na fabricação de produtos cerâmicos. As camadas de calcário (normalmente dolomíticos) mais espessas, em especial a basal, são utilizadas como corretivo de solos e na produção de cal. Ocorrências de cobre são encontradas junto a diques e sills básicos que afetam a Formação Irati.

Camadas de calcário podem assumir importância local como fonte de insumos minerais. O uso de seus argilitos e siltitos como minerais industriais vem sendo continuamente estudados nos últimos anos (MASSON, 2002).

A Formação Corumbataí, neo-Permiano a eo-Triássico, no Estado de São Paulo, se interdiga com as formações Serra Alta, Teresina e grande parte da Formação Rio do Rastro, do sul do Brasil (MILANI et al., 1994). É constituída basicamente por siltitos e argilitos arroxeados e cinza claros e arenitos finos. Leitões de sílex associados à coquinas aparecem no topo da unidade próximo ao contato com a Formação Pirambóia, enquanto que níveis descontínuos e delgadas lentes de *bone bed* ocorrem dispersos por toda a unidade.

O termo Corumbataí como entidade apareceu 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. Em 1960, a Formação Corumbataí foi considerada como sendo equivalente em São Paulo à parte superior da Formação Serra Alta e à inferior da Formação Teresina no Estado de Santa Catarina (SANFORD & LANGE, 1960).

A partir do trabalho de Mendes et al. (1966) a então Série Passa Dois foi reclassificada para categoria de Grupo Passa Dois. Posteriormente, em 1970, a designação Formação Corumbataí foi utilizada para os sedimentos essencialmente argilosos de coloração arroxeadada ou avermelhada com intercalações de lentes de arenitos muito finos, aflorantes no vale do rio Corumbataí (LANDIM, 1970). O ambiente deposicional desta formação é controverso, havendo autores que defendem a hipótese da sedimentação em ambiente marinho de águas rasas, em condições climáticas redutoras

(SCHNEIDER et al., 1974); planície de maré, relacionada a um sistema deltaico (GAMA JR., 1979) e lacustre (SANFORD & LANGE, 1960).

Matos (1995) estudou a natureza do contato de topo da Formação Corumbataí com a Formação Pirambóia, na Região de Rio Claro, fazendo também considerações sobre as características da transição de ambiente de deposição marinho de plataforma para continental eólico.

Zanardo (2003) e Zanardo et al. (2004), com base em estudos petrográficos na região de Rio Claro, aventam a hipótese que a deposição ocorreu em ambiente marinho de águas rasas, com exposição subaérea em decorrência de marés, em condições climáticas de grande aridez que teria levando à deposição de sais, tendo como palco uma extensa plataforma rasa. Aqueles autores colocam ainda que a diagênese, em especial o processo de albitização, é de grande importância nas propriedades cerâmicas dessa formação, que fornece insumos ao Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (maior Arranjo Produtivo Local de Revestimentos Cerâmicos na América Latina).

Na porção inferior da coluna estratigráfica, cerca de 20 metros do contato com a Formação Iratí, aparecem veios e vênulas discordantes constituídas por quartzo e carbonato, localmente com feições de brecha hidráulica (COSTA, 2006), fenômeno que aparenta estar ligado ao processo de albitização. No terço superior da Formação Corumbataí ocorrem estruturas denominadas de diques clásticos, que são corpos intrusivos tabulares que truncam a estrutura da rocha encaixante. Os diques clásticos são representados por siltitos arenosos, com cimento albitico e/ou carbonático, podendo conter fragmentos angulosos milimétricos a centimétricos de argilitos, siltitos illíticos e restos fósseis e, filmes e vênulas de carbonato com orientação dominante subvertical. Estas estruturas ocorrem abundantemente em diversos afloramentos de material proveniente do terço superior da unidade, sendo descritos em trabalhos de Riccomini (1992), Riccomini (1995), Riccomini et al. (2005), Turra et al. (2006) e Perinotto et al. (2007), Turra (2009) e Zanardo et al. (2009).

6.2.4. Grupo São Bento e Intrusivas Associadas

O Grupo São Bento é constituído pelas formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral, além das Intrusivas Associadas, relacionadas ao Juro-Cretáceo.

A Formação Pirambóia é constituída, em essência, por arenitos médios e finos com cores esbranquiçadas, avermelhadas e alaranjadas, com geometria lenticular bem desenvolvida. Estratificações cruzadas acanaladas de porte grande, e laminações cruzadas transladantes subcríticas são as estruturas primárias mais frequentes. Se aceita, hoje, que a unidade corresponda à evolução de um extenso campo de dunas eólicas. Sua idade é bastante discutida, sendo usualmente considerada como neotriássica.

Lavina & Lopes (1986), com base em correlação de poços e afloramentos, e na idade da Formação Sanga do Cabral, sobreposta, sugerem idade contida no intervalo Neopermiano

(Tartariano) –Eotriássico (Schytiano), bem como sua ocorrência também no Rio Grande do Sul. É fonte de areias quartzosas para uso industrial e suas camadas de arenitos são partes constituintes do Aquífero Guarani.

O contato com as unidades inferiores seria discordante (ALMEIDA, 1964), porém, localmente, é observada gradação entre as duas unidades (LAVINA & LOPES, 1986).

A Formação Botucatu, conhecida como “arenito Botucatu”, é essencialmente composta por arenitos bem selecionados, amarelados e avermelhados, com marcantes e características estratificações cruzadas, principalmente de grande porte. Ocorre a norte/noroeste de Rio Claro, próximo às nascentes do Rio Corumbataí e, no âmbito dessa bacia hidrográfica, é a unidade característica da região de Analândia, constituindo a litologia principal das típicas feições geomorfológicas conhecidas como Cuscuzeiro e Morro do Camelo. A origem dessa unidade está indubitavelmente ligada aos desertos que cobriram a região sul/sudeste do Brasil ao final do Jurássico/início do Cretáceo. É uma importantíssima unidade do ponto de vista das águas subterrâneas, sendo a principal formadora do Aquífero Guarani, de ocorrência em todo o MERCOSUL.

A Formação Serra Geral, do eo-Cretáceo, é fruto de um dos maiores fenômenos de magmatismo de fissura da história do planeta. Sob essa denominação, estão agrupadas as rochas magmáticas basálticas extrusivas que cobrem boa parte do sul-sudeste do Brasil. Constitui o relevo das cuestas que bordejam o flanco do Planalto Ocidental Paulista, causando um contraste de relevo que recebe regionalmente várias denominações.

Direta e geneticamente ligadas à Formação Serra Geral, ocorrem rochas intrusivas sob a forma de diques, soleiras e mais complexas (facólito, lopólito ou formas híbridas) de diabásio. Exemplos podem ser observados no Horto Florestal de Rio Claro, às margens das rodovias Rio Claro-Piracicaba (SP-127), Rio Claro-Ipeúna (SP-191), Washington Luiz (SP -310) (“Serra” dos Padres), Bandeirantes (SP – 348, km 162), ao sul e sudoeste de Rio Claro – em Santa Gertrudes e Cordeirópolis, e em diversas partes dos leitos dos rios Corumbataí, Passa Cinco, Cabeça e Ribeirão Claro. A origem destas rochas relaciona-se ao extenso magmatismo de fissura ocorrido no início do período Cretáceo, como uma resposta intraplaca frente aos esforços que resultaram na separação entre a América do Sul e a África. Nesta época, enormes quantidades de lava ascenderam à superfície do então deserto em que se formavam as grandes dunas da Formação Botucatu. O diabásio resultante das intrusões constitui-se na matéria prima explorada por diversas empresas da região que produzem brita para a construção civil. As rochas intrusivas são representadas, principalmente, por litologias do tipo diabásio e diabásio pegmatóide ou leucogabro. Em geral, as rochas intrusivas ocorreram praticamente síncronas aos termos extrusivos (MACHADO, 2005).

Conforme pode ser observado na figura 6, estas intrusões podem ocorrer sob as mais diferentes formas: diques, soleiras, lacólitos e apófises, e suas associações, sendo que as mais comuns são as primeiras. Estes se alojam preferencialmente em zonas de falha, sendo freqüentes

suas ocorrências nas direções noroeste, nordeste e leste oeste. Outro fato a ser destacado é que as intrusões podem formar estruturas dos tipos *horst* e anticlinais. É possível constatar que estas intrusões também ocorrem em subsuperfície, por meios de seções sísmicas, conforme relato de Zalán et al. (1987).

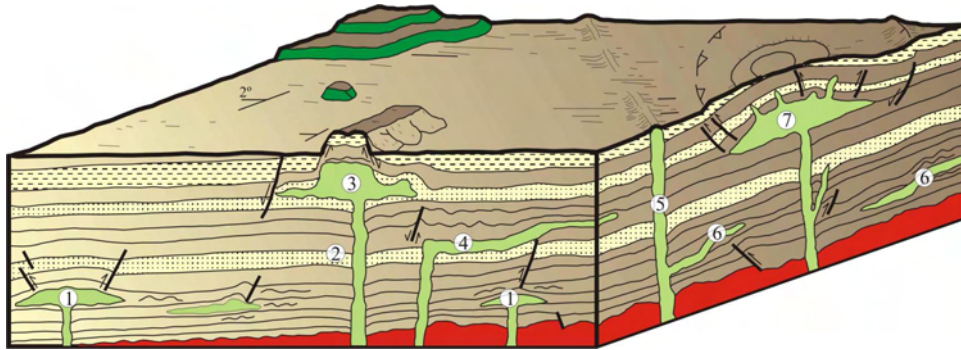


Figura 6: Figura esquemática mostrando diversos tipos de estruturas relacionadas a intrusões de diabásio e suas geometrias na Bacia do Paraná. Simplificado de Zalán et al. (1987) por Machado (2005).

Legenda: Verde escuro - derrames de lava; Verde claro – rochas intrusivas; Vermelho – embasamento cristalino; Demais cores – rochas sedimentares da Bacia do Paraná; 1 – Estrutura do tipo Lacólito; 2 – *Sea-gull Structure*; 3 – Bismálito formando *horst*, com estruturas do tipo apófise nas laterais; 4 – Intrusão provocando flexuras na rocha encaixante; 5 – Dique; 6 - *Sill Jump*; 7 – Domo associado à lacólito.

Quanto aos termos intrusivos encontrados, pode-se dizer que, na maior parte da área, são encontradas rochas básicas, tratando-se de diabásios ou rochas gabróides e, em menor proporção, rochas intermediárias a ácidas, inclusive com aspecto pegmatóide. De modo geral as rochas possuem coloração variando de cinza até negra, com tons mais ou menos esverdeados, predominantemente mesocráticas, embora também ocorram termos mais leucocráticos, como é o caso do leuco diabásio e vênulas de félsicas (traquitos a granófiros) encontrado nas pedreiras Cavinato e Basalto 4, próximo à cidade de Limeira (MACHADO, 2005). De maneira geral, a mineralogia destas rochas é composta essencialmente por plagioclásio, piroxênio (augita e pigeonita), minerais opacos (magnetita e ilmenita) e mesóstase (vítrea ou microgranular).

Em atividades de campo na região de Rio Claro – SP e imediações, Roveri (2005) detectou que os sedimentos flúvio-eólicos da Formação Pirambóia também são afetados localmente, a exemplo das imediações da Mina Tute, localizada próximo ao distrito de Ajapi.

Dados de superfície, oriundos de mapeamentos geológicos efetuados nas escalas 1:50.000 e maiores, como por exemplo, IG (1986), Sousa (1997), Facincani (2000) e CPRM (2008), e de subsuperfície, provenientes de perfurações para explorações de hidrocarbonetos e de água subterrânea (DAEE e DNPM, pesquisa em acervo), mostram que estes corpos intrusivos apresentam espessuras variáveis, chegando atingir mais de 200 metros.

Outro aspecto de relevância e de interesse direto ao tema desta tese de doutorado, diz respeito ao metamorfismo que se verifica no contato entre estes corpos magmáticos e a Formação

Corumbataí e, principalmente, a elevação generalizada da temperatura (grau geotérmico), em função da impermeabilidade dessa formação, fato que dificulta a remoção do calor.

Segundo Hachiro (1996) são poucos os trabalhos que analisaram os efeitos do metamorfismo térmico sobre as rochas do Grupo Passa Dois, ocasionados por intrusivas básicas. Infere-se que haja desenvolvimento de metamorfismo de contato, com formação de minerais pouco comuns na assembléia original dessas rochas. O registro do efeito termal fica preservado apenas em locais onde os fluídos, devido à natureza textural e/ou mineralógica dos sedimentos ou de sua estruturação não puderam movimentar-se livremente, na época da colocação do magma (ZANARDO & SANTOS, 1999).

Amaral (1971) realizou estudos mineralógicos e petrográficos em material das Formações Irati, inferindo que o metamorfismo térmico das rochas calcárias e silicáticas (Grupo Passa Dois) é evidenciado pela recristalização e conseqüente aumento da granulação. Encontrou nas análises petrográficas os seguintes minerais metamórficos: diopsídio, grafita, apofilita e hidromagnesita.

Girardi et al. (1978) descrevem o efeito termal dos diabásios mesozóicos da Bacia do Paraná e estimam temperaturas mínimas alcançadas pelo efeito termal com base nas paragêneses encontradas em rochas pelíticas e carbonáticas.

Hachiro et al. (1993) destacaram a presença de alguns filossilicatos em meio aos calcários e siltitos das formações Irati e Corumbataí, respectivamente. Anjos & Guimarães (2002) caracterizaram pelitos da Formação Corumbataí e material proveniente das intrusões básicas adjacentes a eles, encontrando nas análises de difração de raios X indícios da presença de faialita, saponita, anfibólios e zeólitas. Porém, em nenhum trabalho foi realizada interpretação sobre a ocorrência desses minerais, assim como sobre a evolução do metamorfismo ocorrido nesses materiais. Na microscopia óptica a luz transmitida verifica-se que nos hornfels de espessura centimétrica a decimétrica gerados no contato dos leitos pelíticos com os sills a formação de cordierita, ortopiroxênio e biotita (ZANARDO, 2003).

Segundo Motta et al. (1991), a Formação Corumbataí pode apresentar alterações esbranquiçadas próximas a intrusões de diabásio, como se pode observar à margem da rodovia Cajuru-Mococa (SP-338), onde há uma camada de silito argiloso muito claro. Esta amostra estudada foi de caráter pontual, coletada na base de uma frente de lavra, com composição de fração argila (caulinita 90%) e illita (10%).

Quando se relaciona as intrusões básicas com a diagênese do material, pode-se aventar que ocorreram reações químicas gerando illitas, feldspatos, zeólitas e a mobilização de carbonato e ferro, em função do calor e circulação de fluídos, ligados à colocação e resfriamentos dos sills de diabásio (ZANARDO et al., 2006).

Quintas et al. (1997) colocam que a circulação de fluidos, em função da colocação dos diabásios e basaltos, chegou a 300°C ou mais, em profundidades que chegaram a 200m. Em seu artigo, colocam a modelagem matemática relativa à colocação de múltiplos *sills* de rochas básicas.

O gráfico resultante deste trabalho, relacionando profundidade de colocação dos *sills* e temperatura alcançada com o passar do tempo é apresentado na figura 7:

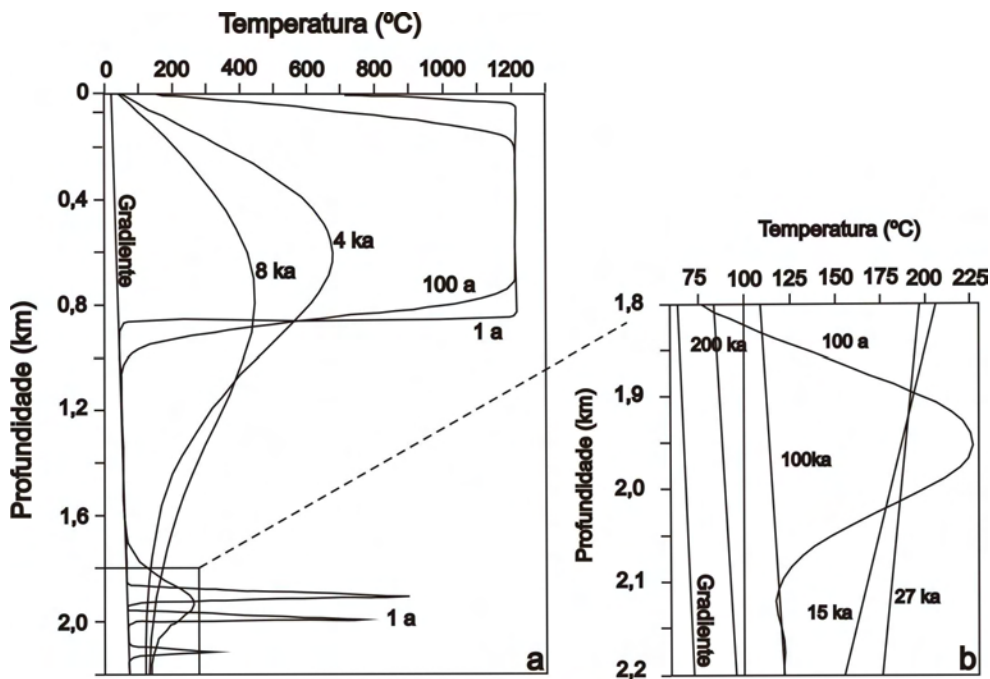


Figura 7: (a) Evolução da temperatura calculada para a intrusão de múltiplos *sills* e simultâneas extrusões de basalto. Cada curva é nomeada com o respectivo tempo depois da extrusão/intrusão (QUINTAS et al, 1997). (b) Expansão do trecho de maior profundidade, para tempos mais antigos; A curva de 100 anos é mostrada em (a) e (b). O gradiente geotérmico, de 26°C/km, também é mostrado nas duas curvas.

6.2.5. Formações e Depósitos Cenozóicos. Destacando a Formação Rio Claro e os depósitos aluviais e colúviais

No Estado de São Paulo são encontrados os grupos Taubaté e Mar Pequeno, as formações Rio Claro e São Paulo, além de coberturas indiferenciadas e diques alcalinos. No entanto, nesse estudo serão enfatizados a Formação Rio Claro e depósitos aluviais e colúviais, em função de sua ocorrência nas folhas mapeadas.

Sucedendo a um grande intervalo de profundas modificações (tectonismo e erosões), no Cenozóico (Terciário e/ou Quaternário), deu-se a deposição da Formação Rio Claro. A denominação de Formação Rio Claro, para os depósitos cenozóicos situados em patamares erosivos, estabelecidos pela calha do Rio Piracicaba, restritamente entre 600 e 800 metros de altitude, com espessuras que não ultrapassam 30 a 40 metros, foi dada por Björnberg & Landim (1966). A seção-tipo utilizada para a definição dessa unidade estratigráfica localiza-se no município de Rio Claro.

Esta unidade repousa em discordância sobre diferentes unidades estratigráficas, a depender do grau de erosão do topo destas unidades. No sítio urbano de Rio Claro, esta formação constitui extensos chapadões, cobrindo a Formação Corumbataí. Regionalmente, ocorre sobre as formações Pirambóia, Corumbataí, Irati e Tatuí (principalmente no quadrante sul de Rio Claro e nos

municípios vizinhos, Ipeúna e Charqueada). É uma unidade essencialmente composta de arenitos mal selecionados, amarelo-avermelhados, friáveis, por vezes com estratificações cruzadas e níveis conglomeráticos. Apresenta abundância de fragmentos limonitizados e níveis centimétricos a decimétricos de argilitos, podendo conter fragmentos de vegetais fósseis indeterminados. É comum na base da unidade a ocorrência de grande quantidade de seixos, principalmente de quartzo e quartzito. As características desta unidade levam a interpretá-la como tendo sido depositada em condições continentais, maiormente fluviais (localmente com pequenos lagos) em clima semi-árido. Um fato marcante é a presença atual de várias lagoas desenvolvidas sobre seus depósitos, além de extensas voçorocas. As areias da Formação Rio Claro são bastante úteis na construção civil e na indústria de vidro e de moldes de fundição, havendo grandes minas, como a de Ajapi, por exemplo. É também comum o aproveitamento de água subterrânea nesta formação.

Fulfaro & Suguio (1974) classificaram os depósitos cenozóicos como: depósitos de areias e colúvios de espigões; depósitos associados às calhas fluviais atuais; cascalheiras constituídas por seixos de rochas diversas, quartzito e calcedônia. Trabalhos mais recentes, como os de Melo (1995) e Thomazzella (2003), detalham ocorrências terciárias e quaternárias coluvionares e também depósitos aluvionares recentes, assentados indiscriminadamente sobre unidades sedimentares ou cristalinas.

6.3. Geologia Estrutural e Arcabouço Tectônico

6.3.1. Contexto Geral

A Bacia do Paraná apresenta um arcabouço tectônico complexo, formado por blocos cratônicos e cinturões de dobramentos brasileiros (Figura 8). Os cinturões estão localizados predominantemente na direção NW/SE – NE/SW, em faixas de no máximo 200 km de largura. Esses cinturões estão associados à presença de falhas, como por exemplo, a de Apiaí (MILANI et al., 1994).

De maneira resumida, pode-se dizer que a Bacia apresenta seus principais lineamentos segundo as direções NW/SE e NE/SW, havendo alguns lineamentos E-W, principalmente em sua porção sul. Esses lineamentos possuem relacionamento genético com o arcabouço tectônico do embasamento da bacia, que são caracterizados por zonas e cinturões de cisalhamento e falhas, sinclinais e anticlinais. A estruturação da bacia, na região de Rio Claro/Piracicaba, na porção norte, aparenta ter tido influência de reativações da zona de cisalhamento ou "Falha de Jacutinga", pertencente ao Cinturão de Cisalhamento de Ouro Fino, que é constituído por um feixe de zonas de cisalhamento e de falhas, com direção NE/SW a ENE/WSW. Também aparenta ter grande importância na estruturação, em especial na porção sul, uma ramificação da zona de cisalhamento de Jundiuvira, cujo traço mapeado na região de Itu, projeta-se na direção de Piracicaba, cruzando com a projeção do traço de Jacutinga entre Rio Claro e Piracicaba.

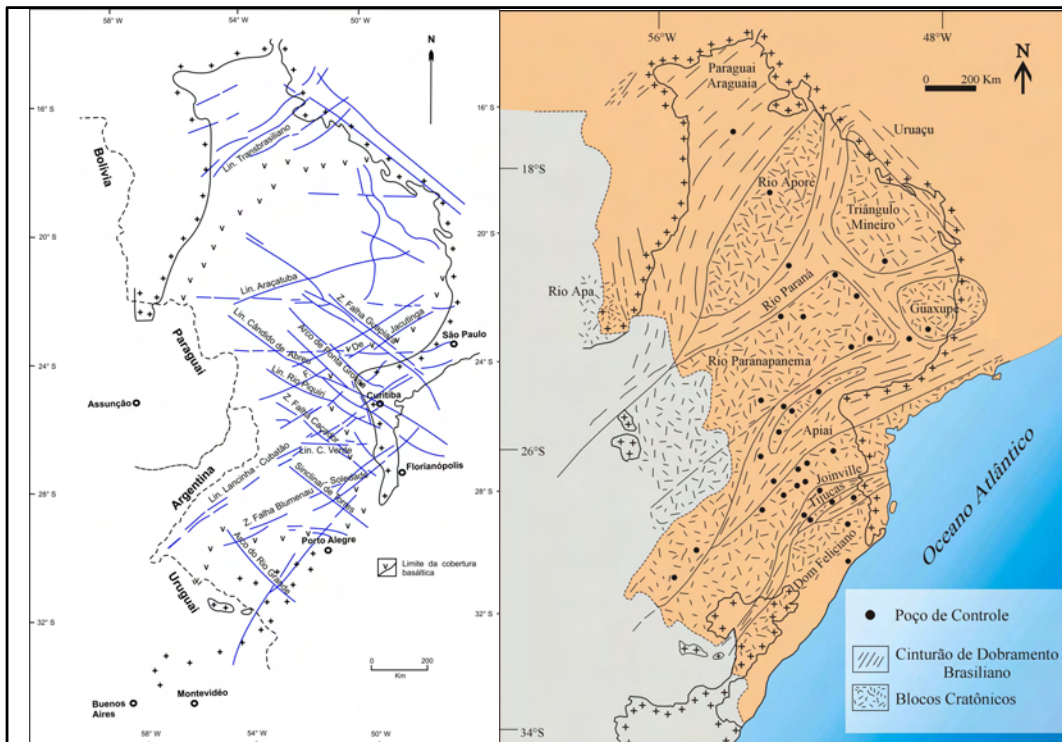


Figura 8: Arcabouço Tectônico/Estrutural da Bacia do Paraná (MILANI et al., 1994).

Segundo Soares (1974), do ponto de vista regional, a estrutura da Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo, comporta uma divisão em três compartimentos, cada um com características de homoclinal, com mergulho suave para oeste.

Esta macroestruturação é modificada por vários altos estruturais, que expõem sedimentos mais antigos em suas porções centrais, sendo os mais expressivos as estruturas de Pitanga, Artemis, Pau d'Alho e Jibóia, (SOUSA, 1997; ALMEIDA & BARBOSA, 1953). As orientações preferenciais dos traços regionais são NW-SE, NE-SW e E-W (ZALÁN et al., 1987), com distribuição das unidades litoestratigráficas na forma de blocos soerguidos ou abatidos, controlados por falhas.

6.3.2. Morfoestruturas

Os lineamentos observados na Bacia do Paraná foram considerados por Cordani et al. (1984) como antigas estruturas do embasamento reativadas, principalmente em consequência da estreita relação e continuidade que apresentam com as estruturas do embasamento. Na região, a tectônica existente está relacionada a soerguimentos e abatimentos caracterizados por pulsos tectônicos que adernaram toda a região para oeste, ocasionando freqüentes retomadas de erosão pelos principais canais fluviais existentes, resultando no constante dessecamento do relevo existente (PENTEADO, 1968; SOARES, 1973; FACINCANI, 2000).

As amplas movimentações verticais, em virtude dos processos modeladores, geravam um coluviamento contínuo, o que resultou na abundância de depósitos de talus, desenvolvimento de fluxos de detritos e afloramentos de rocha sã nas regiões escarpadas (FÚLFARO et al., 1984).

As principais direções observadas são:

- direção Nordeste e Norte-nordeste: baixa densidade, porém, bem marcada. Esta direção é representada por vários lineamentos, com direções variáveis de N20E a N60E, associados ao falhamento de Jacutinga.

- direção Noroeste: associada às falhas normais mapeadas principalmente entre Rio Claro e Piracicaba, coincidindo com as estruturas de Pau d'álho e Pitanga e mostram continuidade, no embasamento, com as falhas de Itu, Piraí, Cururu e Cachoeira.

- direção Leste-Oeste: esta direção controla os principais desnivelamentos altimétricos do relevo, bem como as principais frentes de dissecação, e, no caso do Rio Piracicaba, que apresenta curvas anômalas, evidencia que este provavelmente deslocou seu curso e se instalou nesta direção (FACINCANI, 2000).

Quanto ao papel das estruturas na evolução da região, já se reconhece que as zonas de cisalhamento antigas têm sido reativadas ao longo do tempo geológico (HASUI et al., 1989), tendo controlado a evolução e os vários episódios de sedimentação da Bacia do Paraná (ZALÁN et al., 1990), a fragmentação da superfície erosiva do Japi e o desenvolvimento de Bacias Trafosênicas Cenozóicas (ALMEIDA, 1964).

As estruturas compartimentadoras mais importantes para a área de estudo, no contexto da Bacia do Paraná, são:

- Lineamento Laras – Jacutinga: direção preferencial N50 – 60 E, tendo mais de 160 km de extensão. Associa-se ao contato entre sedimentos das formações Corumbataí e Pirambóia e limita a ocorrência de grandes manchas de sedimentos cenozóicos. Controla confluências e trechos de drenagens retilíneas. Apresenta controle incipiente no relevo.

- Lineamento Corumbataí – Araras: direção N50E e extensão de 45 km. Associa-se ao contato entre sedimentos das formações Tatuí e Itararé e corresponde à estrutura condicionada pela sedimentação Rio Claro (MELO, 1995). Controla vale assimétrico e trecho retilíneo de mais de 20 km do Rio Corumbataí, ao longo do qual se desenvolve uma escarpa dissecada voltada para noroeste, com desníveis de 80 m (HASUI et al., 1989).

- Lineamento Santa Maria da Serra – Cabreúva (Pau d'álho): direção N40W e extensão de 90 km entre Santa Maria da Serra e Mumbuca. Associa-se às estruturas de Pau d'álho e Jibóia, condicionando uma série de falhas normais. Coincide com o lineamento magnético Tietê (HASUI et al., 1989). Condiciona curvas anômalas do Rio Piracicaba à montante da qual ocorrem depósitos de terraço. Controla trecho retilíneo da escarpa de *cuesta* e relevo dos morrotes tabuliformes.

- Lineamento Rio das Pedras – Piracicaba – Charqueada (Pitanga): direção N30W e aproximadamente 50 km. Associa-se à estrutura de Pitanga e a um feixe de falhas normais que se estende por mais de 25 km e condiciona uma série de contatos litoestratigráficos. Controla trecho retilíneo e encaixado do Rio Corumbataí e curva anômala no Rio Piracicaba, a qual se associa depósitos de terraço. Controla escarpa dissecada com desníveis de 100 m, em meio a relevo de

colinas amplas. Na bacia do Rio Corumbataí, controla a curva de nível de 600 m, que é paralela ao lineamento. (HASUI et al., 1989).

- Lineamento Analândia – Jundiá: direção N30W e extensão de 150 km, de modo descontínuo. Associa-se a contatos entre a Formação Tatuí e o Grupo Itararé. Limita e condiciona a presença de sills de diabásio. Controla trechos retilíneos dos rios Jundiá, Capivari, Quilombo e Corumbataí, ao qual se associa uma escarpa dissecada com desníveis de 80 m, e do Ribeirão Tatuí, onde se tem contato entre relevos de colinas amplas e colinas pequenas marcado por ruptura de declive positiva acentuada (HASUI et al., 1989).

- Lineamento Passa Cinco: tem direção N40W e extensão de 25 km. Associa-se a falhas normais e a contatos entre as formações Corumbataí, Tatuí e Irati. Controla trecho retilíneo do rio Passa Cinco e, o contato entre os relevos de colinas médias com colinas pequenas e morrotes tabuliformes com colinas pequenas.

Pires Neto (1996) utilizou configuração de blocos, com base nos lineamentos, para dividir a Bacia do Paraná, conforme outros autores (HASUI et al., 1989 e ZALÁN et al., 1987). Esta configuração reflete a atividade das estruturas em várias épocas da evolução da região. Na área de estudo os blocos tectônicos delimitados são:

- Bloco Limeira: limitado pelo lineamento Analândia – Jundiá, de direção NW, e Corumbataí – Araras e pelas fraturas associadas ao Lineamento Laras – Jacutinga, ambos NE. É caracterizado por relevos de colinas de topos amplos, subhorizontais, a altitudes de 718 m, no divisor de águas da bacia do rio Piracicaba. Estas colinas amplas dominam em todo o bloco, com altitudes de 670 m a 590 m e há ocorrência de colinas pequenas, restritas e controladas pelas drenagens. Estes relevos são sustentados predominantemente por rochas do Grupo Itararé e subordinadamente por rochas das formações Tatuí, Itararé e diabásios. A predominância de relevos pouco dissecados e subnivelados e o caimento da drenagem sugerem movimentação incipiente, com abatimento na porção sudeste do bloco. Por sua vez, a disposição noroeste dos canais e dos relevos de colinas pequenas, gerando vales assimétricos, sugere pequenos basculamentos para nordeste.

- Bloco Piracicaba: é limitado pelos lineamentos Corumbataí – Araras e Laras – Jacutinga, de direção NE e pelos lineamentos Analândia - Jundiá e Rio das Pedras - Piracicaba – Charqueada, de direção NW. É caracterizado por relevos de colinas amplas, subnivelados a 750 m a norte e com caimento para o rio Piracicaba, atingindo 500 m. O relevo de colinas amplas é sustentado por diabásios e rochas da Formação Corumbataí. As colinas médias e pequenas são sustentadas por rochas da Formação Irati, Tatuí e Corumbataí, enquanto que as pequenas, dissecadas, são sustentadas por rochas do Grupo Itararé e por morros colinosos que são relevos condicionados à presença de diabásios. A disposição do relevo e da drenagem sugere que este bloco vem sofrendo soerguimento com abatimento na parte sul, onde o rio Piracicaba está superimposto. Esse comportamento seria reforçado pela presença da escarpa, ao longo do lineamento Corumbataí –

Araras, pelo maior grau de dissecação do relevo na porção sul do bloco, que, em consequência de seu caráter restrito, permite supor que esta movimentação seja recente e anterior à deposição de terraços do rio Piracicaba, que ocorrem à montante do lineamento Laras – Jacutinga.

- Bloco Artemis: limitado pelos lineamentos Rio das Pedras – Charqueada e Santa Maria – Cabreúva, de direção NE e pelo lineamento Laras – Jacutinga, de direção NE. É caracterizado pelo predomínio de relevos muito dissecados, morrotes tabuliformes e colinas pequenas, com altitudes abaixo de 600 m, ocorrendo também colinas médias e amplas, terraços e planícies fluviais. Esses relevos são sustentados por rochas das formações Corumbataí e Pirambóia. A distribuição do relevo e da drenagem não evidencia o padrão de movimentação tectônica deste bloco, que se mostra muito mais dissecado e rebaixado que o bloco vizinho, ao norte.

- Bloco Corumbataí: limitado pelos lineamentos Rio das Pedras – Charqueada e Analândia – Jundiá, de direção NW e pelo Lineamento Corumbataí – Araras, de direção NE. Neste bloco, em consequência da presença de lineamentos menores, de direção NW, pode-se definir três sub-blocos: Ipeúna, Urucaia e Rio Claro.

O Bloco Ipeúna, mais a sudoeste, engloba a estrutura de Pitanga. Tem relevo de morrotes de cimeira 1050 m, Serra de Itaqueri, escarpas de *cuesta*, morrotes tabuliformes, com altitudes de 730 – 680 m, colinas médias, com altitudes de 650 – 570 m, colinas pequenas, ao longo dos vales, com altitudes de 570 a 500 m.

O Bloco Urucaia, central, tem relevos de colinas amplas de topos subhorizontais, em altitudes de 850 – 750 m e 640 – 575 m, escarpa, morrotes tabuliformes, colinas pequenas e médias, em altitudes de 730 – 620 m.

O Bloco Rio Claro, o mais ao norte, tem relevos de morrotes de cimeira a 1020 m, Serra do Cuscuzeiro; escarpas, morrotes tabuliformes, colinas médias, colinas pequenas e colinas amplas de topos subhorizontais recobertas por sedimentos da Formação Rio Claro, com altitudes e 780 – 615 m.

A distribuição das altitudes, dos tipos de relevo e o caimento da drenagem sugerem que todo o Bloco Corumbataí está em soerguimento e com adernamento para sudeste. Este comportamento deve ser bastante recente na medida em que, no Bloco Urucaia, os relevos de colinas amplas com topos subhorizontais nas cotas de 850 – 750 m e 640 – 575 m, apresentam, segundo Melo (1995), coberturas quaternárias semelhantes, embora separadas por relevos fortemente dissecados, o que só poderia ser explicado por um soerguimento a noroeste e uma subsidência a sudeste (SOUSA, 1997).

A compartimentação em blocos menores parece controlar o maior ou menor grau de dissecação do relevo, refletindo, possivelmente, diferenças sutis de intensidade e/ou velocidade de movimentação entre blocos, na medida em que favorecem a instalação do relevo de colinas pequenas, nos quais os processos erosivos são freqüentes e intensos, observando-se: ravinas, voçorocas e reentalhe de canais (PIRES NETO, 1996).

6.4. Recursos Minerais da Bacia do Paraná

Os recursos minerais encontrados na Bacia do Paraná podem ser divididos em dois grandes grupos: fontes minerais não-energéticas e energéticas.

Fulfaro et al. (1997) dividem a Bacia do Paraná em três províncias, para a descrição das fontes minerais: Nordeste (estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais e São Paulo); Central (estados do Paraná e Santa Catarina e também a República do Paraguai) e Meridional Sudeste (estado do Rio Grande do Sul e República do Uruguai).

A distribuição dos principais depósitos minerais, assim como as ocorrências na Coluna Estratigráfica da Bacia são mostradas na tabela em Anexo (Anexo 2).

Como principais fontes minerais não energéticas, no âmbito da Bacia do Paraná têm-se: água mineral, agregados e britas para construção civil, calcários, argilas comuns e industriais, areias especiais, gemas e "dimension stones" ou rochas ornamentais.

As bentonitas são encontradas principalmente em camadas dos Grupos Itararé e Bauru, enquanto que as "ball clays" são encontradas em depósitos cenozóicos, especificamente no estado de São Paulo, tendo aplicação quase que totalmente na indústria cerâmica.

Completando os bens minerais podem-se verificar diamantes e gemas, que ocorrem principalmente na porção central da Bacia do Paraná, nos estados de Goiás e Mato Grosso (diamantes), norte do Estado de São Paulo (diamantes) e sul do Brasil (ametistas). Em São Paulo, encontram-se diamantes secundários na região de Franca.

Os varvitos e ritmitos encontrados na região sudeste são explorados, para fins de uso como cantaria ou "dimension stones", são extraídos do Grupo Itararé, sendo que, no estado de São Paulo, as principais extrações estão localizadas na região de Salto, onde as placas retificadas são vendidas como revestimento (CABRAL et al., 2005).

A Bacia apresenta importantes reservas de material calcário, que pode ser utilizado como corretivo de solo ou aditivo a massas cerâmicas, dependendo das propriedades (DNPM, 2005 e GASPAR, 1999). As unidades mais importantes na mineração de calcário são as formações Irati e Corumbataí, principalmente em Rio Claro e Fartura (SP), Goiás e Mato Grosso. Outro depósito importante de calcário, oriundo do Grupo Bauru, é encontrado na região do Triângulo Mineiro, principalmente nos arredores de Uberaba (BATEZELLI, 2003).

Os agregados e britas (areias, cascalhos, argilas, basaltos/diabásios) têm aplicações importantes no Brasil e países vizinhos, nas indústrias de construção, empreiteiras e projetos do governo. Algumas areias ainda têm uso industrial na fabricação de vidros, esmaltes cerâmicos e "cristais" (ABC, 2006). São exploradas na região em áreas onde afloram as Formações Pirambóia e Botucatu. O material para brita, no estado de São Paulo é proveniente de diabásios e basaltos da Formação Serra Geral, explorado em pedreiras que acompanham o relevo de cuevas paulista (CABRAL et al., 2005). As mais importantes fontes de produção de areia são depósitos de canais,

terraços fluviais e aluviões. Os cascalhos provêm de canais e terraços, associados com a erosão de material rudáceo de algumas unidades da Bacia do Paraná.

As argilas comuns e especiais para usos cerâmicos (formulações de pisos e revestimentos, esmaltes, louça de mesa e sanitários) são provenientes principalmente do Grupo Itararé, abastecendo os Pólos Cerâmicos de Itu e Jundiá; Formação Tatuí, fornecendo matéria-prima para os Arranjos Produtivos locais de Tatuí e Laranjal Paulista; Formação Corumbataí, cujos materiais atendem à produção de olarias, cerâmica estrutural e revestimentos cerâmicos na região de Santa Gertrudes, além dos Pólos Cerâmicos de Tambaú, Santa Cruz das Palmeiras, Porto Ferreira e Leme. Algumas destas regiões produtoras utilizam ainda argilas de várzea (IPT, 2004). Algumas destas matérias-primas são encontradas na região de São Simão e também nos arredores da cidade de São Paulo (argilas de várzea e terrenos terciários).

As águas subterrâneas são uma das mais importantes fontes minerais da Bacia do Paraná, onde tem o volume estimado de 50.000 km³. Os principais sistemas aquíferos provêm de rochas de idades que variam do Triássico ao Eo-cretácio. Os sistemas aquíferos no Brasil provêm principalmente das unidades Formação Furnas, Alto Garças, Formações Pirambóia e Botucatu (aquíferos granulares), porções carbonáticas localizadas da Formação Irati (aquíferos cársticos) e Formação Serra Geral (aquíferos fraturados). No estado de São Paulo, os principais poços estão locados em aquíferos nas formações Pirambóia e Botucatu, que constituem o Aquífero Guarani, além da Formação Serra Geral e Formação Rio Claro.

O Aquífero Guarani consiste primariamente de sedimentos depositados por processos fluviais e eólicos durante os períodos Triássico e Jurássico (entre 200 e 130 milhões de anos atrás), sendo mais de 90% de sua área total coberta por basalto (período Cretácico), que age como aquitardo e permite grande contenção de água, diminuindo a infiltração de água no aquífero e seu subsequente recarregamento. Porém, isola o aquífero da zona mais superficial e porosa do solo, evitando a evaporação e evapotranspiração da água nele contida. Nas áreas onde a Formação Botucatu não é recoberta por rochas básicas da Formação Serra Geral ocorre a recarga do aquífero (BORGHETTI et al., 2006).

A outra classe de bens minerais encontrados na bacia corresponde às fontes de energia, como carvão mineral, turfa, hidrocarbonetos, folhelho betuminoso e urânio.

As reservas de carvão são mais abundantes na região sul do Brasil, provenientes de depósitos deltaicos permianos da Formação Rio Bonito. As reservas totais no Brasil chegam a 23 X 10⁹ t (DNPM, 2007). Os depósitos de turfa ocorrem predominantemente nos estados de São Paulo e Paraná, na forma de depósitos lenticulares associados com sedimentos de leitos atuais dos rios, principalmente nos sistemas fluviais Mogi-Guaçú e Jacaré-Guaçú/ Jacaré-Pepira, em São Paulo e rios Iguazu, Negro, Iapó, Tibagi, Ivaí, Piqueri e Paraná, no Paraná (MOTTA et al., 1982). Um tipo especial de turfa ocorre na região do Triângulo Mineiro, em platôs com cerca de 800 a 1000 m.

A respeito da potencialidade da Bacia do Paraná para acumulações comerciais de hidrocarbonetos, foram realizados diversos estudos na Bacia do Paraná, por empresas privadas e pelo governo. As principais rochas geradoras encontradas na Bacia são provenientes das unidades: (Formação Vila Maria, com cerca de 2% de matéria orgânica), Formação Ponta Grossa (2 % de matéria orgânica) e Formação Irati (8% de matéria orgânica, chegando a 23%, localmente). As principais rochas reservatórios são encontradas nas unidades: Formação Alto Garças (6 % a 16 % de porosidade), Formação Furnas (6 % a 16 % de porosidade), Formação Rio Bonito (16 % a 20 % de porosidade), Formação Itararé (5% de porosidade) e Formações Pirambóia e Botucatu (cerca de 20 % de porosidade) (FULFARO et al., 1997). As principais ocorrências (não-comerciais) na Bacia são: (1) Cuiabá Paulista (SP); (2) Três Pinheiros, Mato Costa e Taquara Verde (SC). Óleo extraído de folhelhos betuminosos é extraído no estado do Paraná, na região de São Mateus do Sul, provém da Formação Irati.

De acordo com IPT (2002), CABRAL (1991) e CABRAL et al. (2005) são possíveis de ocorrer outros prospectos minerais na Bacia, tais como evaporitos marinhos, no estado de São Paulo, onde uma sondagem acusou 10 m de anidrita na Formação Irati; evaporitos continentais, observados no Grupo Bauru; fosforitos, em alguns leitos do Grupo Passa Dois e metais, como: cobre, chumbo e zinco, associados a algumas camadas sedimentares do Permocarbonífero, Cretáceo e às rochas básicas da Formação Serra Geral.

7. ARGILOMINERAIS E CONTEXTO DIAGENÉTICO

7.1. A Formação Corumbataí e o Minério Argila

As indústrias cerâmicas do APL (Arranjo Produtivo Local) de Santa Gertrudes obtêm quase que a totalidade da matéria-prima usada para massa base da Formação Corumbataí, que é uma unidade estratigráfica do Grupo Passa Dois. Este grupo, para vários pesquisadores, é constituído na porção Sul da Bacia do Paraná pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto e nos estados de São Paulo, Goiás e Mato Grosso, pelas Formações Irati e Corumbataí.

Com base nos estudos desenvolvidos pelos integrantes da Linha de Pesquisa "Qualidade em Cerâmica" (MASSON, 1998 e 2002; THOMAZELLA, 1999; CHRISTOFOLETTI, 1999 e 2003; MASSONI, 2001; ZANARDO, 2003; ROVERI et al., 2003; ROVERI et al., 2004; BERNARDES, 2005, PRADO, 2007, ROCHA, 2007, entre outros) pode-se tecer as considerações apresentadas a seguir.

Na região de Rio Claro a Formação Corumbataí é minerada em quase a sua totalidade para a produção de revestimentos cerâmicos pelo processo de via seca, sendo apenas descartados: um nível duro de cor cinza esverdeada, que localmente aparece na base da formação, em contato com a Formação Irati; alguns bancos mais arenosos e mais competentes, os quais já vêm sendo utilizados, com sucesso, por algumas indústrias que melhoraram o seu sistema de moagem; algumas porções muito contaminadas por veios de quartzo e/ou carbonatos; e algumas porções mais lixiviadas, mais pobres em ferro e mais aluminosas, de colorações claras, por serem mais refratárias. Aparentemente com o aumento do conhecimento, melhoria da moagem e do sistema de homogeneização esta unidade, na região de Rio Claro, pode ser utilizada em sua totalidade para a produção de revestimentos cerâmicos por via seca. Estudos recentes de Roveri et al. (2003 e 2004), Prado (2007) e Rocha (2007), indicam a possibilidade de uso na fabricação por moagem via úmida.

Considerando a espessura e a área de exposição da Formação Corumbataí, que constitui uma faixa que atinge dezenas de quilômetros de largura, disposta na parte ocidental da Depressão Periférica paulista, pode-se concluir que o potencial mineral dessa formação é imenso. Todavia nesta faixa estão assentadas importantes cidades, a densidade populacional é relativamente alta e o seu solo é intensamente explorado para atividades agrícolas, gerando conflitos que reduzem sobremaneira as áreas passíveis de mineração.

7.2. Classificação de Argilominerais e Ocorrência na Formação Corumbataí

7.2.1. Termos Gerais

A revisão bibliográfica sobre a mineralogia de argilas é um tema de extrema importância para este trabalho, uma vez que é um dos alicerces para a interpretação de dados.

A terminologia encontrada na literatura relativa a argilas e minerais de argila é complexa, confusa e por vezes contraditória, devido, fundamentalmente a: ausência de definições

consensuadas pelos órgãos competentes, profusão de termos locais, por motivos geográficos ou setores sociais ou profissionais, como a indústria e centros de pesquisa e problemas de tradução de termos entre os diferentes idiomas, principalmente espanhol, inglês e francês.

A palavra “argila” não é algo que tenha definição precisa e concreta em termos de composição química, mineralogia e origem e, normalmente, vem sendo utilizado para se fazer referência a três aspectos diferentes: tamanho de partícula, tipo de mineral e tipo de rocha (GUGGENHEIM & MARTIN, 1995 e SÁNCHEZ-MUÑOZ & CASTELLÓ, 2003). Em um dado material, estas características podem ser coincidentes e assim, complementares, porém, isto nem sempre é uma verdade, gerando ambigüidades no uso do termo. Assim, foram criados comitês internacionais para a definição e nomenclatura dos termos argila (*clay*) e minerais de argila (*clay minerals*).

O termo “argila” se refere a um material natural composto principalmente por minerais de granulometria fina, geralmente plástico com conteúdos apropriados de água, e que apresenta resistência mecânica quando seco ou queimado (MURAD & WAGNER, 1998).

Uma das maiores críticas a esta definição está na falta de um tamanho de partícula limite como característica classificatória, e sua relação com algum tipo de rocha, não existindo acordo generalizado sobre este assunto. Assim, para os petrólogos e pedólogos o tamanho que define o termo é 2 μm (sendo argilas os materiais cujo tamanho seja inferior a este limite), para os sedimentólogos o limite deveria ser de 4 μm e para os químicos de colóides de 1 μm .

Do ponto de vista petrológico (WORRALL, 1986), argila na verdade é um argilito ou siltito, rocha de granulometria fina, constituída fundamentalmente por minerais de argila, quartzo, feldspatos alcalinos, carbonatos, hematita, sais solúveis, etc. Esta definição contrasta com a definição apresentada por Murad & Wagner (1998), segundo a qual se define o termo em função de propriedades físicas, sendo assim uma definição cerâmica de argila.

O termo “minerais de argila” se refere a minerais do grupo dos filossilicatos e a minerais que dão plasticidade a argila, apresentando resistência mecânica após secagem ou queima. Porém, cloritas e micas, que são fases associadas, não conferem plasticidade aos materiais, apesar de serem filossilicatos (BAILEY, 1980).

7.2.2. Filossilicatos

Enfocando os filossilicatos, independente da classificação acima, se observa que a unidade estrutural fundamental deste grupo são os planos de átomos. O empilhamento de planos perpendicular ao eixo “c” dá lugar a disposições relativas que geram poliedros de coordenação, que se denominam camadas de poliedros. As distintas associações de diversos tipos de camadas dão lugar a lâminas, que também definem o espaço interlaminar (GRIM, 1968). O oxigênio é o elemento principal e o empilhamento de planos de oxigênios (assim como de grupos OH⁻) geram dois tipos de poliedros, tetraédricos e octaédricos (Figura 9), onde se alojam cátions tetra, tri e

divalentes para a compensação eletrostática local de cargas elétricas. Os tetraedros, assim como os octaedros, formam agrupamentos planares dando lugar a estruturas bidimensionais contínuas. A folha bidimensional tetraédrica, em função da polimerização dos tetraedros formando uma folha infinita resultando na relação cátion/ânion de 2/5 (Si_2O_5).

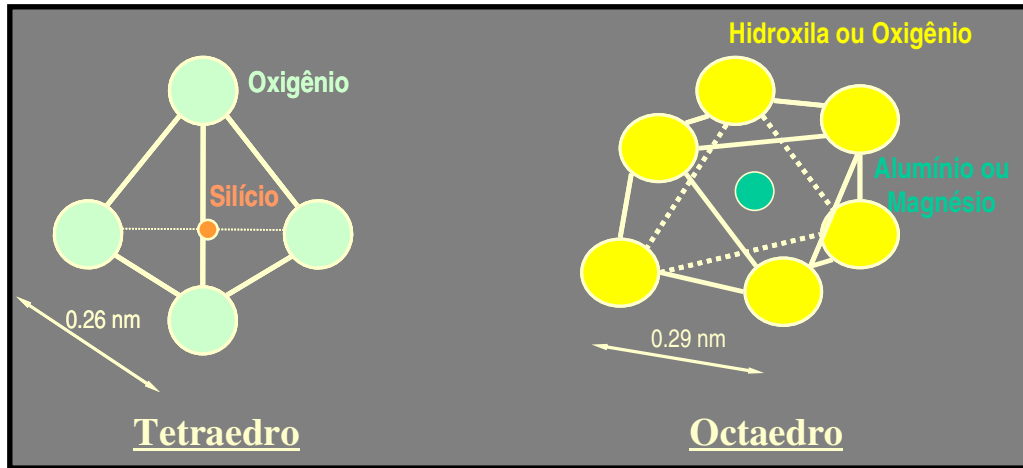


Figura 9: Representação esquemática das unidades fundamentais que constituem as folhas tetraédrica e octaédrica, unidades estruturais dos argilominerais (GRIM, 1968).

A camada tetraédrica é composta por três planos de átomos, dois formados por oxigênios e um intercalado formado por cátions. Os cátions mais comuns encontrados na coordenação tetraédrica são Si, Al e Fe^{3+} e raramente também aparecem Be^{2+} , B^{3+} e P^{5+} .

As camadas octaédricas se formam por compartilhamento de arestas para a compensação de cargas negativas da camada tetraédrica. Assim, os octaedros normalmente contêm cátions trivalentes (Al e Fe) e divalentes (Mg e Fe). Outros cátions, que se encontram em coordenação octaédrica, são Li, Ti, V, Mn, Zn, Ni, Co e Cr, entre outros. No plano de união entre as camadas octaédrica e tetraédrica, formada por oxigênios e grupos OH podem haver substituições destes elementos por ânions como F, Cl ou S (WILSON, 2002). Podem-se distinguir dois tipos de camadas octaédricas: as dioctaédricas, formadas por cátions trivalentes e trioctaédricas, formadas por cátions divalentes (VELDE, 1985).

As camadas de tetraedros e octaedros podem formar diversos tipos de associação em relação a sua disposição no empilhamento. Quando uma camada tetraédrica está unida a uma só camada octaédrica se diz que formam uma lâmina 1:1 (ou camada T-O), que é neutra, do ponto de vista eletrostático. O empilhamento de camadas T-O por ligações de Van der Waals gera as estruturas minerais. Pode ocorrer também de uma camada octaédrica se colocar entre duas camadas tetraédricas, dando lugar a uma lâmina 2:1 (ou T-O-T), onde os oxigênios marginais de cada camada tetraédrica apontam em direções contrárias e assim, geram os dois planos com composição similar, em termos de proporção de O e OH. A união das lâminas pelo mesmo tipo de força dá lugar às correspondentes estruturas cristalinas.

A diferença fundamental entre lâminas T-O e T-O-T é que as segundas podem ou não ser neutras, do ponto de vista elétrico e pode existir um excesso de cargas negativas. Assim, as lâminas T-O-T dos filossilicatos naturais estão carregadas negativamente por um ou vários dos seguintes mecanismos: na camada tetraédrica, onde cátions 3^+ e 2^+ substituem Si^{4+} ; na camada octaédrica, quando cátions 1^+ substituem um cátion 2^+ , ou um cátion 2^+ que substitui um cátion 3^+ ou vacâncias; desidroxilação de grupos -OH a -O. A compensação do excesso de cargas se realiza pela incorporação de carga positiva no espaço interlaminar. A carga se compensa mediante cátions (isolados ou hidratados) ou por camadas de poliedros carregados positivamente (SÁNCHEZ-MUÑOZ & CASTELLÓ, 2003). Os critérios utilizados para subdividir os filossilicatos em grupos são:

- a) tipo de lâmina T-O ou T-O-T
- b) tipo de interlâmina seja vacância, com água, com cátions hidratados trocáveis, cátions não hidratados ou com camadas de hidróxidos
- c) a carga da lâmina por fórmula define o grupo
- d) a divisão de grupos em subgrupos se realiza com base na natureza da camada octaédrica, seja di ou trioctaédrica. A distinção em espécies dentro de cada subgrupo se determina com base na composição química e geometria de empilhamento das lâminas e interlâminas.

7.2.3. Tipos de Filossilicatos

Os filossilicatos são divididos em grupos, conforme propriedades específicas. Os principais grupos de filossilicatos são:

- § Minerais T-O
- § Minerais T-O-T
- § Argilominerais de Camadas Mistas ou Interestratificados

Na figura 10, pode-se observar um resumo da classificação de argilominerais, segundo Faure (1991).

GRUPO	SUBGRUPO	ESPÉCIES
A. Argilominerais 1:1		
Caulinita	Caulinita	Caulinita Dickita Nacrita Halloysita
Serpentina	Serpentina	Crisotilo Lizardita Antigorita Grinalita ("Greenalite")
B. Argilominerais 2:1		
Pirofilita	Pirofilita Talco Minnesotaíta	Pirofilita Talco Minnesotaíta
Esmectita	Dioctaédrica	Montmorillonita, Beidellita, Nontronita
Esmectita	Trioctaédrica	Saponita, Hectorita, Sauconita
Vermiculita	Dioctaédrica Trioctaédrica	Vermiculita, Vermiculita
Mica	Dioctaédrica	Illita, Muscovita, Glauconita, Paragonita
Mica	Trioctaédrica	Biotita, Flogopita, Lepidomelana
Mica Quebradiça	Dioctaédrica Trioctaédrica	Margarita Seybertita Xantofilita Brandisita
Clorita	Dioctaédrica	Cookeíta
Clorita	Trioctaédrica	Variedades Fe e Mg Turingita Chamoisita Clinocloro Peninita
C. Argilominerais de Camadas Mistas		
Interestratificados de Duas e Três Camadas, seguindo padrão regular ou aleatório		
D. Argilominerais Fibrosos		
		Palygorskita, Sepiolita

Figura 10: Classificação dos Argilominerais (FAURE, 1991).

7.2.3.1. Minerais T-O

A caulinita apresenta a fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, pertence ao sistema triclinico e sua estrutura é composta por uma camada tetraédrica com grau praticamente nulo de substituição de Si por outros cátions e uma camada dioctaédrica. Frequentemente apresenta hábito cristalino pseudo-hexagonal quando observada ao microscópio eletrônico. A dickita e a nacrita tem a mesma fórmula química que a caulinita, mas as duas pertencem ao sistema monoclinico e, normalmente, aparecem em ambiente hidrotermal, podendo formar grandes cristais. Esses três minerais são diferenciados por aspectos estruturais sutis, relacionados ao empilhamento de camadas, posições

das vacâncias nos sítios octaédricos do Al e em grupos OH (DANA & HURLBUT, 1960 e DEER et al., 1966).

A halloysita é uma caulinita hidratada, com fórmula geral $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quando está completamente hidratada, perdendo, porém, água com facilidade, dando lugar a modificações estruturais. A lizardita é o mineral mais abundante do grupo das serpentinas, sendo seguida pela antigorita em importância. O crisotilo não é tão abundante, porém facilmente identificável por ter hábito fibroso. Estes três minerais são polimorfos de mesma composição química, cuja fórmula é $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (DEER et al., 1966).

7.2.3.2. *Minerais T-O-T*

O talco apresenta fórmula $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, sendo, portanto, um mineral trioctaédrico. Teoricamente não há carga negativa a compensar, não contendo cátions adicionais na interlâmina. Porém, se observa, com frequência, certa desordem no empilhamento de camadas, assim como substituições de Mg^{2+} por Fe^{2+} , podendo ocorrer um rearranjo completo. A pirofilita é o homólogo dioctaédrico do talco. Neste mineral, porém, as substituições não são tão frequentes quanto no talco. Aparece com hábito foliáceo e/ou fibroso, ocorrendo junto aos minerais de argila que sofreram um processo de metamorfismo de baixo grau, além de ser um mineral de alteração hidrotermal de silicatos aluminosos (SÁNCHEZ-MUÑOZ & CASTELLÓ, 2003).

Dentro do grupo das esmectitas e do subgrupo das montmorillonitas (dioctaédricas), os minerais mais importantes são a montmorillonita e a beidellita, que formam uma série cuja fórmula geral é $\text{E}_{x+y}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}) (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde "E" é a quantidade de cátions alcalinos na interlâmina, "x" a quantidade de substituição tetraédrica e "y" a substituição octaédrica. As esmectitas com $y > x$ são as montmorillonitas. Quando $y < x$, são as beidellitas, encontradas em solos como produtos de alteração de micas detríticas. As propriedades relativas à adsorção estão relacionadas com sua capacidade de trocar íons com o meio, íons estes que se situam na interlâmina, e que dão lugar ao inchamento ou aumento de distância entre as lâminas. Outras espécies de interesse são as do grupo das saponitas (trioctaédricas), como a saponita $\text{E}_x\text{Mg}_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (que é um mineral expansivo, mas de baixa capacidade de troca de cátions) e hectorita, cuja fórmula aproximada é $\text{Na}_{0,30}(\text{Mg}_{2,66}\text{Li}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,35}\text{F}_{0,65}$.

Entre as espécies mais importantes do grupo das micas tem-se a muscovita, cuja fórmula ideal é $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, onde se destaca a existência de dois átomos de Al em coordenação octaédrica e um átomo de alumínio em coordenação tetraédrica por unidade de fórmula.

O termo fengita é reservado para uma série de minerais potássicos dioctaédricos que se encontram nos limites muscovita-aluminoceladonita e muscovita-celadonita (DANA & HURLBUT, 1960 e DEER et al., 1966).

A flogopita, com fórmula ideal $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, aparece com mais frequência em rochas metamórficas magnesianas, básicas e ultrabásicas, do que em rochas sedimentares. O termo

biotita corresponde a micas escuras sem lítio, que formam uma série de minerais trioctaédricos. As micas de lítio são a tainilioita, $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ e a série das lepidolitas. As micas quebradiças têm pouco interesse, do ponto de vista de matérias-primas para a indústria cerâmica, destacando margarita e clintonita.

Os termos illita e argilas illíticas são muito familiares na indústria cerâmica, mas essa familiaridade não tem relação conceitual nenhuma. Desde que o termo illita foi introduzido por Grim e Bray & Bradley, em 1937, este tem sofrido numerosas mudanças de significado. Inicialmente o termo fazia referência geral a certos minerais do grupo das micas, mas com tamanho de partícula muito pequeno. Mais tarde apareceram numerosas variedades de materiais similares, que foram chamadas argilas micáceas, que complicaram ainda mais a terminologia dos filossilicatos.

Depois, o termo illita foi utilizado para se referir a minerais potássicos tipo mica, aluminosos (e assim, dioctaédricos), que apareciam em tamanhos de partículas inferiores a $4\ \mu\text{m}$, mas que não são expansíveis por hidratação. Depois, foram definidas características que distinguiam esses materiais das micas, que são a existência de carga inferior a 1,0 na intercâmara das lâminas 2:1 e freqüente aparição de associações em escala de cela unitária com lâminas 2:1 tipo esmectita. Recentemente foi proposto um novo subgrupo de minerais, dentro do grupo das micas, denominado micas deficientes no cátion da intercâmara, em que se distingue composicionalmente a muscovita, illitas, glauconitas e também brammalitas (SÁNCHEZ-MUÑOZ & CASTELLÓ, 2003).

Outro grupo de filossilicatos são os minerais 2:1:1, como as cloritas. A complexidade químico-estrutural deste grupo é considerável. São resultado da intercalação de uma lâmina 2:1, com fórmula $(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+})_3(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, com uma camada interlamilar octaédrica do tipo $(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+})_3(\text{OH})_6$. As séries mais importantes são as que formam o clinocloro $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a chamóisita $(\text{Fe}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Cita-se ainda outro grupo dentro dos filossilicatos com estruturas moduladas, que é o de minerais de hábito fibroso, destacando a sepiolita e palygorskita, que não apresentam interesse cerâmico direto. Estes minerais são compostos de duplas cadeias de tetraedros de sílica com a razão Si/O de 4:11. O canal entre as duplas cadeias é ocupado por moléculas de água que são eliminadas aos poucos durante aquecimento acima de 850°C , onde a estrutura é destruída. Nem a palygorskita nem a sepiolita se expandem quando são tratadas com líquidos orgânicos (FAURE, 1991).

7.2.3.3. Argilominerais de Camadas Mistas ou Interstratificados

Os argilominerais de camadas mistas ou interstratificados foram descobertos através de técnicas de difração de raios X, na década de 30 (VELDE, 1985). Tratam-se de produtos de reação envolvendo como membros finais argilominerais puros, que podem vir de ambientes naturais em

superfície ou de condições de diagênese, metamorfismo de baixo grau e hidrotermalismo (SRODON, 1999). São muito comuns em solos e em 70% das rochas sedimentares ricas em argila. Para uma determinada extensão os principais tipos de argilominerais de camadas mistas dependem de fatores climáticos que afetam as condições onde ocorre o intemperismo químico (FAURE, 1991). A identificação e técnicas de quantificação, nomenclatura e todos os conceitos envolvidos foram norteados por estes estudos iniciais. Moore & Reynolds (1989) apresentam em detalhes os resultados de anos de pesquisa. Nos últimos quinze anos, as maiores contribuições nesse campo se devem às análises em microscópio eletrônico de transmissão, que produziu a imagem de camadas, facilitando a determinação destes interestratificados, que, quando hidratados não são distinguíveis da illita ao microscópio eletrônico de varredura (SRODON, 1999 e VALI & HESSE, 1990). A origem das camadas mistas levanta problemas difíceis, muitas vezes, formam-se pela ação do intemperismo sobre a illita e clorita. Isso significa que existe um mecanismo para remoção de íons potássio ou magnésio interlamelar em vez de uma remoção gradual de fora (aresta) para dentro de uma dada partícula; provavelmente as partículas originais de clorita ou illita possuem variações estruturais que determinam a remoção do cátion interlamelar. São dois os tipos de interestratificados: regulares e irregulares. Os regulares se tratam de uma intercalação de estratos de maneira ordenada (ABABABAB, sendo A e B membros puros, por exemplo, A como clorita e B como vermiculita). Nos irregulares essa organização não é respeitada, resultando numa estrutura AABABBAAABAB e, portanto, aleatória (SRONDON, 1999) (Figura 11).

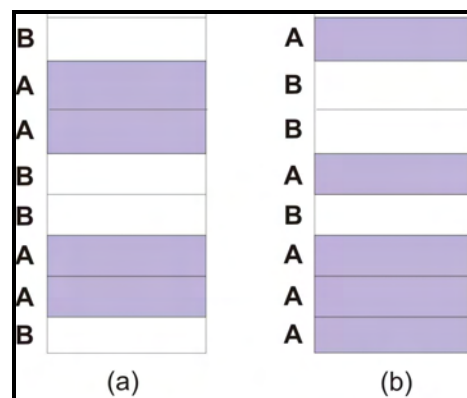


Figura 11: Exemplo de estrutura geral de interestratificados: (a) regulares; (b) irregulares (GOMES, 1989).

Quando o empilhamento é regular a composição do edifício é facilmente determinável por difração de raios X com tratamentos térmicos e químicos adequados. No caso do empilhamento aleatório, a identificação do tipo das camadas estruturais componentes é bem mais difícil (GOMES, 1985 & SANTOS, 1975). A estrutura dos interestratificados regulares tem organização periódica própria das espécies minerais reais e, portanto, tais estruturas são designadas por nomes específicos, tais como: rectorita, sudoíta, corrensita, etc. (MOORE & REYNOLDS, 1989).

Na nomenclatura dos interestratificados irregulares se utiliza os nomes ou as iniciais dos nomes das espécies minerais identificadas como membros finais na sua organização, escrevendo-se em primeiro lugar o membro mais participativo, como por exemplo: illita-montmorillonita ou I-M e illita-vermiculita ou I-V (SRONDON, 1999). Podem existir interestratificados construídos por mais do que duas camadas estruturais tipo básicas ou por camadas expansivas, porém, esta ocorrência é mais rara.

7.2.3.4. *Politipismo*

O politipismo é um fenômeno exibido por alguns minerais de estrutura e composição idênticas (ou quase idênticas), quando as modificações estruturais relacionam-se basicamente ao empilhamento de camadas (RAMASESHA, 1984). Para alguns autores, como por exemplo, Guinier (1984) o politipismo se trata de um caso especial de polimorfismo. Algumas das características marcantes da politipismo são: diferentes tipos de orientações dimensionais; aparente violação da regra das fases de Gibbs, devido à coexistência de um grande número de fases politípicas sem diferenças perceptíveis em termos de estabilidade, em condições idênticas; o crescimento de diferentes fases politípicas em diferentes partes do mesmo espécime (coalescência sintática); existência de quantidades variadas de desordem em alguns politipos. Várias teorias têm sido formuladas para explicar este fenômeno (VERMA & TRIGUNAYAT, 1974), mas nenhuma explica satisfatoriamente as características do politipismo. A notação mais usual para identificar politipos é a de Ramsdell (1947), representada por um número seguido de uma letra. Nesta notação, o número indica a quantidade de camadas unitárias que se repetem numa seqüência, e a letra está relacionada ao sistema (M=monoclínico; T=trigonal; H=hexagonal; R=romboédrico; O=ortorrômbico e Tc=triclínico).

7.2.3.5. *Ocorrência de Filossilicatos na Formação Corumbataí.*

Os principais filossilicatos encontrados na Formação Corumbataí são: illita, micas (muscovita e biotita), cloritas, montmorillonita, caulinita e interestratificados, regulares e irregulares. A ocorrência de cada mineral é condicionada por diversos fatores, entre eles a temperatura, pressão e grau de alteração do material. A illita é encontrada por toda a coluna, havendo, porém, maior concentração nos bancos do terço inferior da unidade (ZANARDO, 2003), enquanto que a caulinita aparece como produto da alteração intempérica, na porção superior do pacote, principalmente em locais onde há saprolitização avançada. Os demais filossilicatos são encontrados na coluna toda, na dependência de condições propícias para sua formação.

7.3. A Diagênese nos materiais da Formação Corumbataí e a Influência da Circulação de Fluidos (Alteração Hidrotermal)

A diagênese se refere aos processos geológicos (físicos, químicos, biológicos) de baixa temperatura, como desidratação, cimentação, compactação, dissolução, reações minerais e outros

que sucedem à deposição de sedimentos, levando, geralmente, a transformação destes em rochas sedimentares (litificação) (GIANNINI, 2002).

O termo foi utilizado pela primeira vez por Von Gümbel e aceito somente mais tarde através do trabalho de Walther, que definiu diagênese como o conjunto de todos os processos responsáveis pela litificação do sedimento (LEEDER, 1982). Fairbridge (1967) usa os termos sindiagênese, anadiagênese e epidiagênese, para marcar os diversos estágios da evolução diagenética. A sindiagênese é marcada pela interação dos sedimentos com abundante água intersticial trapeada nos poros. A oxidação da matéria orgânica pela ação de microorganismos autótrofos fotossintetizantes resulta no aumento brusco da pressão de CO_2 ($p \text{ CO}_2$) e na queda do pH, para em torno de 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, onde a calcita precipita-se livremente e a pirita torna-se uma fase estável. A fase seguinte, a anadiagênese, caracteriza-se pela compactação e maturação dos sedimentos durante a qual os constituintes terrígenos juntamente com os complexos iônicos são litificados. A principal característica desta fase, segundo Velde (1985) é a compactação e concomitante expulsão da água dos poros, embora uma 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 a movimentação expõe os sedimentos às condições superficiais e ao controle subaéreo, onde a oxidação torna-se um processo comum e o pH tende a diminuir. Leeder (1982) divide ainda a diagênese de sedimentos argilosos oceânicos em seis zonas, conforme apresentado na Tabela II.

A circulação de fluidos quentes e a formação de novas fases minerais é uma característica marcante importante dos processos hidrotermais. O que diferencia a diagênese da alteração hidrotermal é a origem dos fluidos circulantes (VELDE, 1985).

Izawa (1986) 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 este autor, a alteração provocada por um fluido desta natureza, em equilíbrio com a fase sólida envolvente, seria caracterizada como alteração diagenética ou metamorfismo. Entretanto, caso ocorra perturbação do sistema por atividade tectônica e escape de fluido através de discontinuidades (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 térmico regional.

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

Profundidade (km)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	Porosidade (%)	Zona	Zonas diagenéticas (minerais formados)
0,0005	-	-	1	<i>Oxidação e Redução de sulfatos</i> Oxidação da matéria orgânica, desequilíbrio de argilominerais recém depositados com a água do mar, de modo que a illita degradada incorpora em sua estrutura íons K^{+} dissolvidos, restaurando a composição estequiométrica.
			2	Pirita, caulinita, dolomita, enriquecimento em ^{12}C , fosfatos, alteração de pH
0,0010	0,2	80	3	<i>Fermentação</i> Carbonatos ricos em ferro, dolomita, ankerita, siderita, enriquecimento em ^{13}C , expulsão da maior parte da água dos poros, levando a um aumento de densidade de 1,32 para $1,96 \text{ kg/cm}^3$.
1,0000	28	31	4	<i>Descarboxilação</i> Siderita
2,5000	69	21	5	<i>Formação de hidrocarbonetos</i> Variação de temperatura de 90 a 120°C , conversão de estratificados esmectita/illita (> de 80% esmectita) para illita, tendo como subprodutos água, sílica e íons Fe^{+2} e Mg^{+2} , que são carregados para as zonas superiores por compactação ou podem ser transferidos para intercalações arenosas ou carbonáticas como potencial fonte de cimento.
7,0000	192	9	6	<i>Início do Metamorfismo</i> 200°C – clorita; 300°C – mica, feldspato, epidoto Recristalização da illita para sericita e de caulinita para dickita ou nacrita ou mesmo a combinação de Fe^{+2} e Mg^{+2} , para a formação de minerais do grupo das cloritas.

Sistemas hidrotermais ocorrem em uma variedade de situações geológicas e de tipos de rochas. 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 uma espécie dominante (VELDE, 1985).

Izawa (1986) expõe ainda que 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 podem formar halos concêntricos de distribuição regional. Pode-se utilizar como exemplo para este tipo a alteração ocorrida em depósitos de elementos metálicos, ou na região de estudo, a alteração encontrada em rochas das formações Irati e Corumbataí quando há proximidade com corpos de diabásio (ZANARDO et al., 2006).

O segundo tipo, que Costa (2006) aplicou como sendo o principal para a Formação Corumbataí na região de Rio Claro – SP se desenvolve a partir de fraturas que se estendem em profundidade. 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 estabelecer o equilíbrio químico. O tamanho de cada zona é função da razão entre fluido e rocha, da taxa de fluxo e da reatividade da rocha, que, por sua vez, é condicionada pela composição mineral, cristalinidade ou permeabilidade. Neste estilo, caso o fluido ascendente encontre uma barreira, como uma rocha impermeável (caso que ocorre na Formação Corumbataí, em virtude da ação das rochas intrusivas básicas associadas à Formação Serra Geral). 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” (Figura 12).

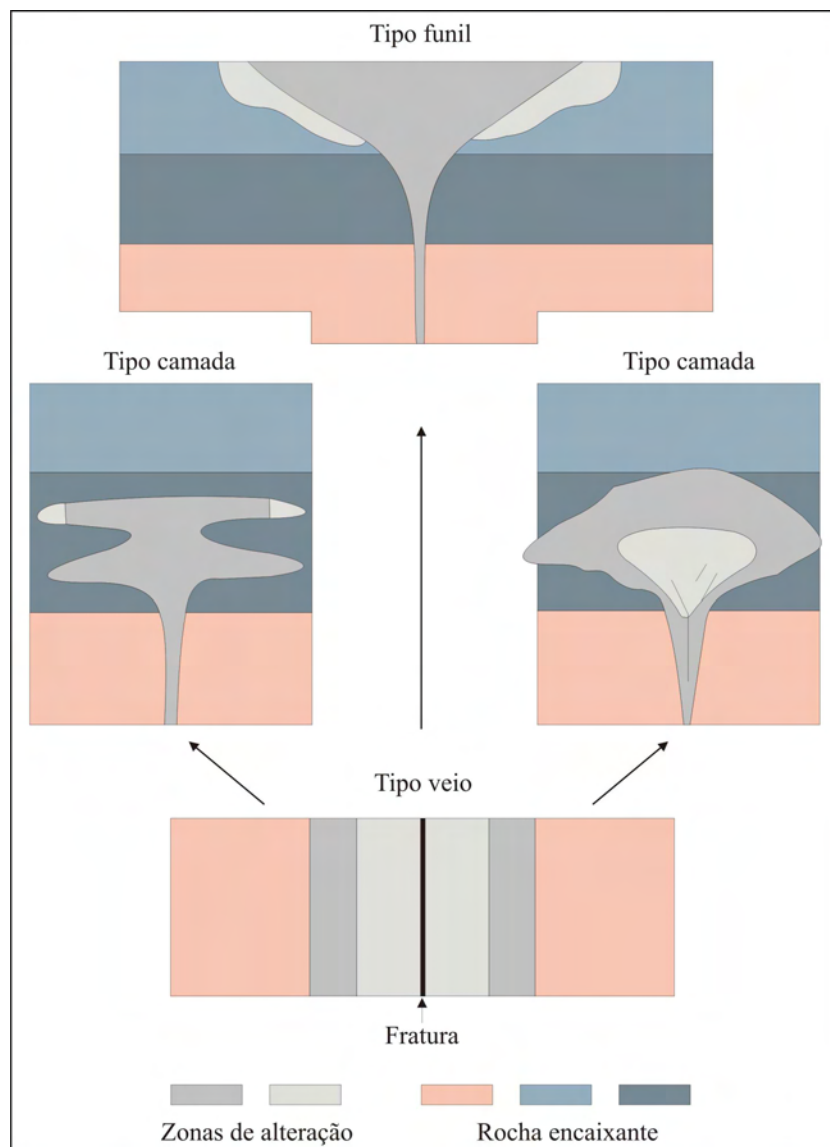


Figura 12: Morfologia de Zonas de Alteração Hidrotermal controladas por sistemas de Fraturas (VELDE, 1985).

Costa (2006) interpreta que os materiais da Formação Corumbataí sofreram várias fases de evolução diagenética-hidrotermal. Na fase inicial da diagênese, sob condições oxidantes e clima semi-árido houve precipitação de material evaporítico. Zanardo et al. (2007) seguem a mesma linha

de interpretação, relacionando a precipitação evaporítica ao modelo de precipitação ocorrido no Mar Morto (MAKHLOUFA et al., 1991). Costa (2006) assume que há ainda a precipitação de carbonatos e óxido de ferro, formando o cimento primário e dando origem à cor avermelhada-arroxeadada, característica dos sedimentos. À medida que o soterramento prossegue, a compactação resulta na diminuição da porosidade, migração de água intersticial e orientação e composição dos minerais filossilicáticos e grãos detríticos, originando estruturas bandadas a laminadas. Nesta fase pode ocorrer o desenvolvimento de albita neoformada microcristalina, devido ao enriquecimento de sódio, em função da filtragem de argilominerais e do excesso de sílica livre na solução aquosa intersticial. A movimentação deste fluido silicoso, na fase sin- tardi-diagenética, leva ao enriquecimento em sílica e à formação de albita e carbonatos nos horizontes de maior porosidade, e a canalização através de um sistema de fraturas dá origem à formação de veios de quartzo de primeira geração. Esta fase de silicificação se sobrepõe ao início da atividade hidrotermal (Figura 13).

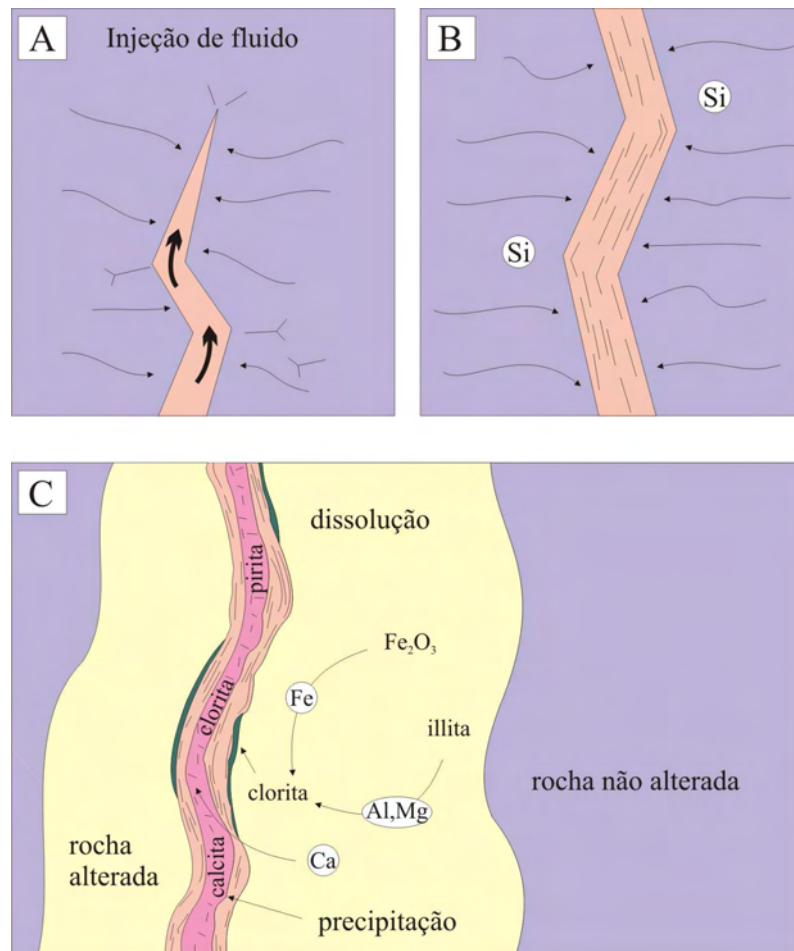


Figura 13: Etapas da evolução diagenético-hidrotermal após a abertura de um sistema de fraturas e a injeção de duas fases fluidas, segundo COSTA (2006): (a) abertura de fraturas e injeção de fluido diagenético residual silicoso; (b) crescimento gradativo da fratura devido à migração de material da rocha hospedeira em função do gradiente de pressão negativo ($\Delta P = P_{\text{fluidos}} - P_{\text{rocha}}$) estabelecido entre os poros da rocha e a fratura; (c) injeção de nova fase fluida, reabrindo as fraturas e provocando alteração da rocha hospedeira. Dissolução de óxido de ferro e carbonato, além de magnésio liberado da reestruturação de illita, dando origem à calcita, quartzo e clorita nos veios (representados pela cor rosa, na figura).

Na fase posterior, a injeção de nova fase fluida, impulsionada pelo magmatismo basáltico, reabriu fraturas pré-existentes, dando origem aos veios de segunda geração, provocando a dissolução seletiva de fases minerais instáveis às condições do fluido e à precipitação ou reorganização de novas fases minerais.

Nesta etapa, óxidos de ferro foram dissolvidos, sendo uma parte incorporada à estrutura das illitas e outra dando origem a minerais do grupo da clorita.

O sódio remobilizado dos "evaporitos" reagiu com sílica livre e alumínio, em solução, levando a uma albitização generalizada, que pode ser observada em campo (banco chamado de "albitito", material variegado sotoposto ao nível de albitito e leitos siltosos ricos em albita).

A precipitação de calcita e quartzo corresponde a uma fase avançada de atividade hidrotermal e a formação de pirita corresponde à fase final da atividade hidrotermal.

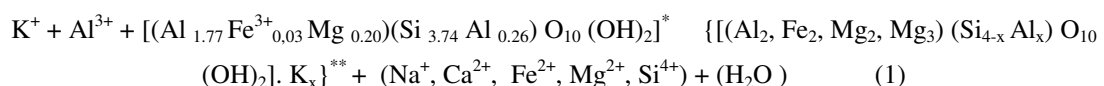
De acordo com Boles (1982), o processo de albitização não requer salinidade anômala ou concentração de sódio extremamente alta. Fluidos com menos de 10.000 mg/l Na⁺ estão próximos ao limite de equilíbrio para a albitização. As fontes de fluidos diagenéticos ricos em sódio incluem:

- Águas conatas marinhas dos próprios arenitos (fluidos originalmente ricos em Na);
- Dissolução de depósitos de halita e dissolução de diápiros de sal;
- Alteração de rochas vulcânicas intensamente albitizadas a argilominerais;
- Soluções hidrotermais pós-magmáticas (que podem provocar a albitização das rochas vulcânicas ou plutônicas) (MICHALIK, 1998);
- Dissolução ou substituição diagénética (por carbonatos ou argilominerais) de silicatos detríticos ricos em Na, principalmente plagioclásios (WALKER, 1984);
- Illitização de esmectitas nos lutitos associados (BOLES & FRANKS, 1979; BOLES, 1982);
- Cloritização de esmectitas nos lutitos associados (MORAD et al., 1990);
- Migração de soluções contendo sódio, a partir de folhelhos associados, depositados em ambientes lacustres (MICHALIK, 1998).

Zanardo et al. (2007) e Roveri et al. (2008) colocaram, observando os aspectos mineralógicos relacionados com a diagênese, que os argilominerais primários foram totalmente modificados ou transformados em illitas di e trioctaédricas (reações mostradas abaixo).

Subordinadamente, passaram a clorita, com dimensões médias entre 1 µm e 6 µm, no auge da diagênese ou anquimetamorfismo catalisado pelo calor decorrente da colocação do magma básico em profundidade (Sills e formas mais complexas de espessuras decamétricos a hectamétricos e extensões quilométricas, representadas esquematicamente na figura 6) .

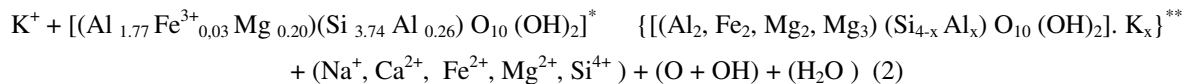
Hower et al. (1976) escreveu que a principal reação de illitização (utilizando fórmulas minerais teóricas como exemplo), se desenvolve como:



* fórmula de amostra padrão de esmectita proveniente da Alemanha (CAROLL, 1970)

** fórmula de amostra padrão de illita proveniente de Winsconsin (CAROLL, 1970)

Esta reação é praticamente isovolumétrica (aproximadamente a mesma quantidade de elementos ganhos e perdidos), com redução no valor de pH no fluido nos poros. Uma alternativa, apresentada por Boles & Franks (1979) assume o "autoconsumo" da esmectita:



* fórmula de amostra padrão de esmectita proveniente da Alemanha (CAROLL, 1970)

** fórmula de amostra padrão de illita proveniente de Winsconsin (CAROLL, 1970)

Zanardo et al. (2007) e Roveri et al. (2008), interpretando esta reação com base em Mackenzie (1997) e aspectos texturais presentes nos diferentes litotipos da Formação Corumbataí, concluem que está é uma proposição interessante, mas que, essa reação não deve ocorrer de forma isolada. Ela deve estar atrelada à ocorrência de sais (apresentando sódio e potássio em excesso), possível presença de caulinita detrítica e, talvez, glauconita, possibilitando a formação de albita e adulária, em função de não ocorrer falta de alumínio, que pode sugerir a presença de caulinita nos detríticos primários.

Segundo Costa (2006), Zanardo et al. (2007) e Roveri et al. (2008), a presença de brechas hidráulicas sugere que a temperatura, no auge do aquecimento, pode ter atingido temperaturas superiores a 250°C. A sucessão mineralógica sugere que este calor foi decaindo lentamente, catalisando modificações mineralógicas e texturais, bem como a coloração dos sedimentos, gerando superposições de cores vermelhas e esverdeadas, a queima da matéria orgânica, densidades da ordem de 2,6 g/cm³ e microporosidade fechada, especialmente nos níveis pelíticos, levando ao empastilhamento dos materiais, quando expostos à intempérie em superfície.

8. PANORAMA DO SETOR CERÂMICO

8.1. Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos compreendem todos os materiais inorgânicos, não-metálicos, constituídos por elementos unidos por ligações iônicas, covalentes e de Van der Waals, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas (VAN VLACK, 1964; NORTON, 1973; CALLISTER, 1991).

Por se tratar de um ramo da Ciência dos Materiais que agrupa produtos distintos, costuma-se realizar uma divisão em subgrupos, difundida pela Associação Brasileira de Cerâmica (2009):

- **Cerâmica Vermelha e/ou Estrutural:** os materiais de coloração avermelhada/alaranjada, empregados nas fases iniciais da construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e artístico. As lajotas coloniais muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém a classificação mais correta seria agrupá-las em Materiais de Revestimento. A produção brasileira de telhas, tijolos e elementos vazados não apresenta, mundialmente, grande destaque. Porém, em virtude de existir nas proximidades da cidade de Rio Claro um pequeno Pólo de Olarias, estes produtos receberão alguma menção, no que diz respeito à caracterização e uso de matérias-primas.
- **Materiais de Revestimento ou Cerâmica de Revestimento:** são materiais, normalmente na forma de placas, usados comumente na etapa de acabamento da construção civil, para revestimento de paredes, pisos, bancadas, piscinas, em ambientes internos e externos. Nas pesquisas realizadas neste trabalho buscou-se estudar matérias-primas que atendessem principalmente este segmento.
- **Cerâmica Branca:** Estes produtos foram historicamente agrupados em função da cor branca da massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Com o desenvolvimento dos esmaltes, muitos dos produtos enquadrados neste grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma dada aplicação, com matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração. Neste grupo se enquadram: louça sanitária, louça de mesa, isoladores elétricos para alta e baixa tensão, cerâmica artística (decorativa e utilitária) e cerâmica técnica para fins diversos (químico, elétrico, térmico e mecânico).
- **Materiais Refratários:** compreende uma diversidade de produtos, que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura e outras solicitações. Para suportar estas solicitações e em função da natureza das mesmas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos, a partir de diferentes matérias-primas ou mistura destas. Dessa forma, os produtos refratários podem ser classificados (quanto a matéria-prima ou componente químico principal) em: sílica, sílico-aluminoso, aluminoso, mulita, magnesianocromítico, cromítico-magnesiano, carbeto de silício, grafita, carbono, zircônia, zirconita, espinélio e outros.

- **Isolantes Térmicos:** os produtos deste segmento podem ser classificados em:

a) refratários isolantes que se enquadram no segmento de refratários;

b) isolantes térmicos não refratários, compreendendo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, que são obtidos por processos distintos ao do item a) e que podem ser utilizados, dependendo do tipo de produto até 1800 °C;

c) fibras ou lãs cerâmicas que apresentam características físicas semelhantes às citadas no item b); porém apresentam composições tais como sílica, sílica-alumina, alumina e zircônia, que dependendo do tipo, podem chegar a temperaturas de utilização acima de 1300° C.

- **Fritas, Esmaltes, Compostos, Tintas, Pastas e Corantes:** este segmento é composto por produtos que compõem toda a etapa de decoração das peças cerâmicas, comumente fornecidos por colorificios. A frita é um material essencial para a composição dos demais produtos deste grupo. Trata-se de um vidro moído (granulado), obtido a partir da fusão (e posterior choque térmico) de mistura de diferentes matérias-primas. Sua função é inertizar elementos anteriormente solúveis em água e acelerar o tempo de maturação dos esmaltes.. Os produtos deste segmento têm por finalidade aprimorar a estética e propriedades técnicas das peças cerâmicas.

- **Abrasivos:** parte da indústria de abrasivos, por utilizar matérias-primas e processos semelhantes aos da cerâmica, é tida como um subgrupo. Entre os produtos mais conhecidos podem ser citados o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.

- **Vidro, Cimento e Cal:** são três importantes segmentos cerâmicos e que, por suas particularidades, são muitas vezes considerados à parte da cerâmica.

- **Cerâmica de Alta Tecnologia/Cerâmica Avançada:** o aprofundamento dos conhecimentos da ciência dos materiais proporcionou ao homem o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento das existentes nas mais diferentes áreas, como aeroespacial, eletrônica, nuclear e muitas outras e que passaram a exigir materiais com qualidade excepcionalmente elevada. Tais materiais passaram a ser desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas de altíssima pureza e por meio de processos rigorosamente controlados. Estes produtos, que podem apresentar os mais diferentes formatos, são fabricados pelo chamado segmento cerâmico de alta tecnologia ou cerâmica avançada. Eles são classificados, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares. Os produtos deste segmento são de uso intenso e a cada dia tende a se ampliar. São exemplos: naves espaciais, satélites, usinas nucleares, materiais para implantes em seres humanos, aparelhos de som e de vídeo, suporte de catalisadores para automóveis, sensores (umidade, gases e outros), ferramentas de corte, brinquedos, acendedor de fogão, etc.

8.2. O Brasil no Mercado Cerâmico Mundial de Cerâmica de Revestimento

O Brasil tem presença marcante no setor de cerâmica para revestimento, no cenário mundial. No ranking internacional é o terceiro maior produtor (Figura 14), o segundo maior consumidor (Figura 15), e um exportador potencial (Figura 16) (ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, 2007). O Brasil detém mais de 10% em volume de todo material de revestimento importado pelos Estados Unidos (maior importador do mundo) (Figura 17A) e exporta ainda para outros 130 países, sendo os mais importantes: países da América do Sul e Central, África e Oriente Médio (Figura 17B). Dubai vem aumentando a compra de revestimentos brasileiros em função da construção de diversos hotéis de luxo no país (ASPACER, 2007).

Apesar da desaceleração das vendas no mercado externo, em função do câmbio desfavorável, as vendas totais brasileiras registraram em 2007 um crescimento global de 6,37% alavancadas por um crescimento de 10% do mercado interno (ANFACER, 2008).

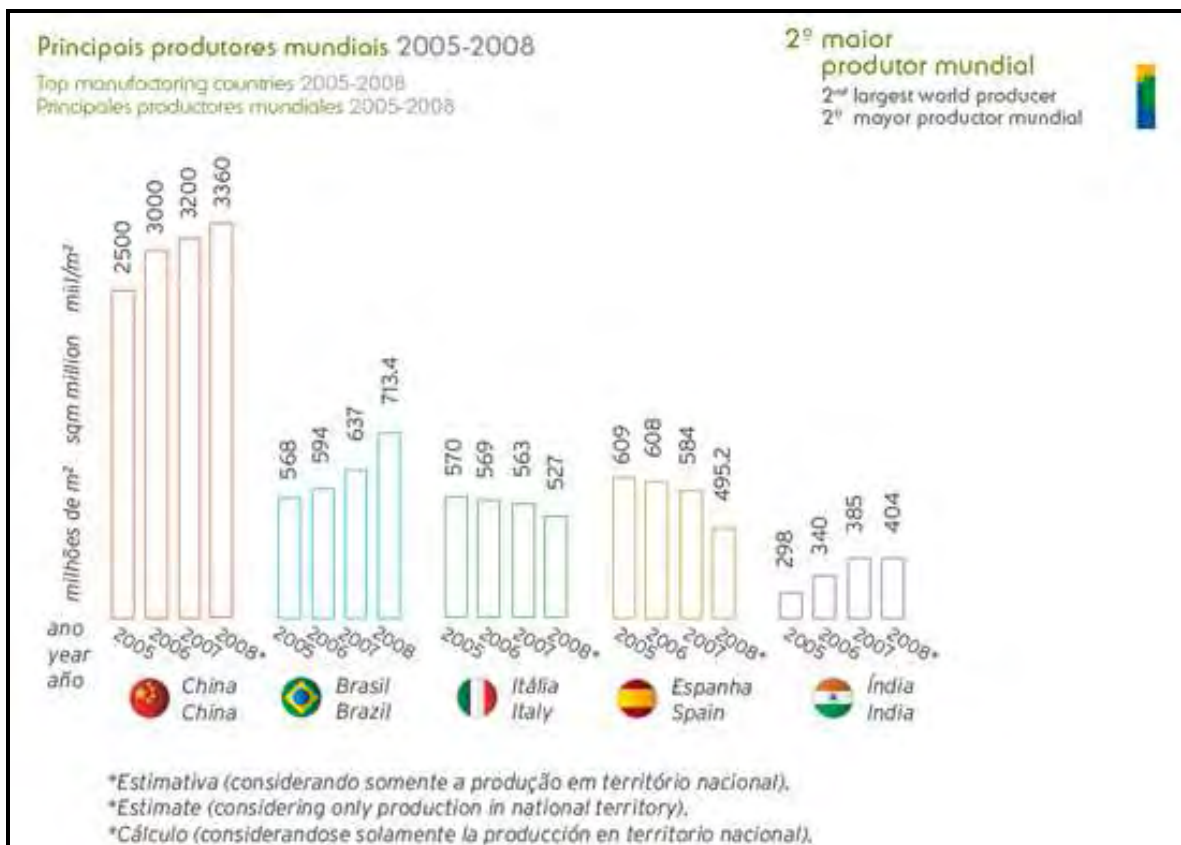


Figura 14: Principais Produtores Mundiais (ANFACER, 2007).

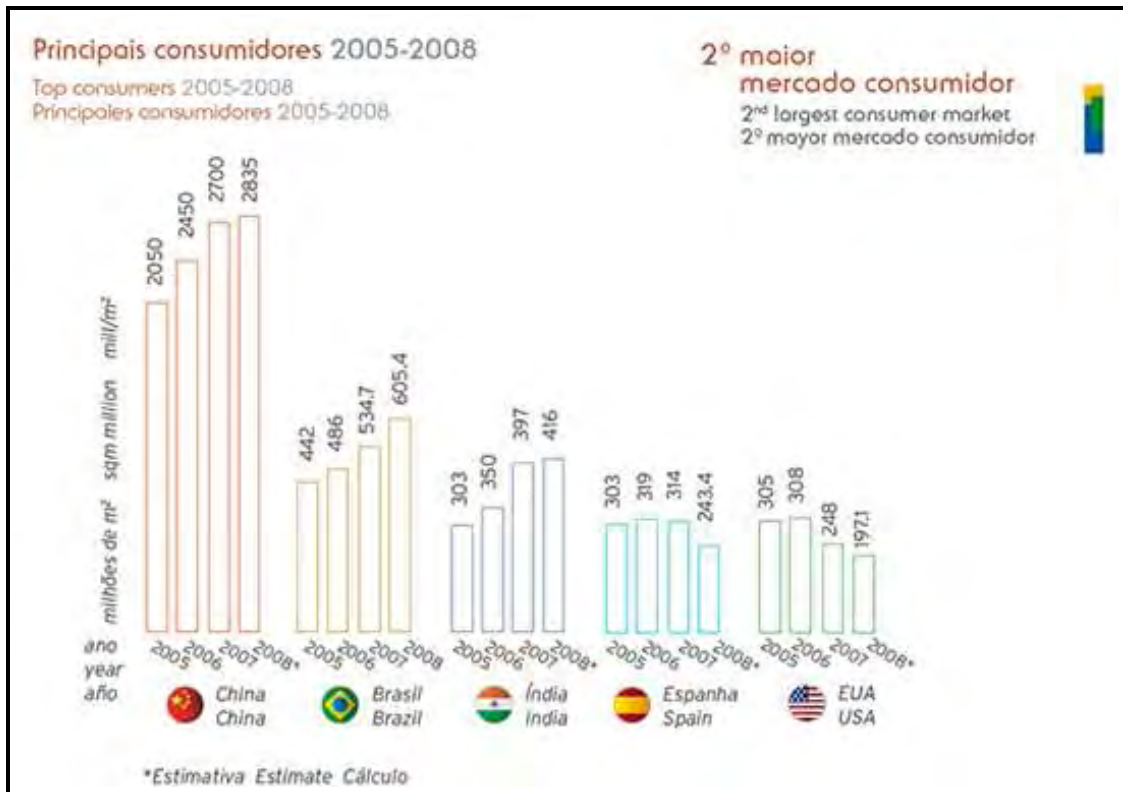


Figura 15: Principais Consumidores Mundiais (ANFACER, 2007).



Figura 16: Evolução da Exportação Brasileira (ANFACER, 2007).

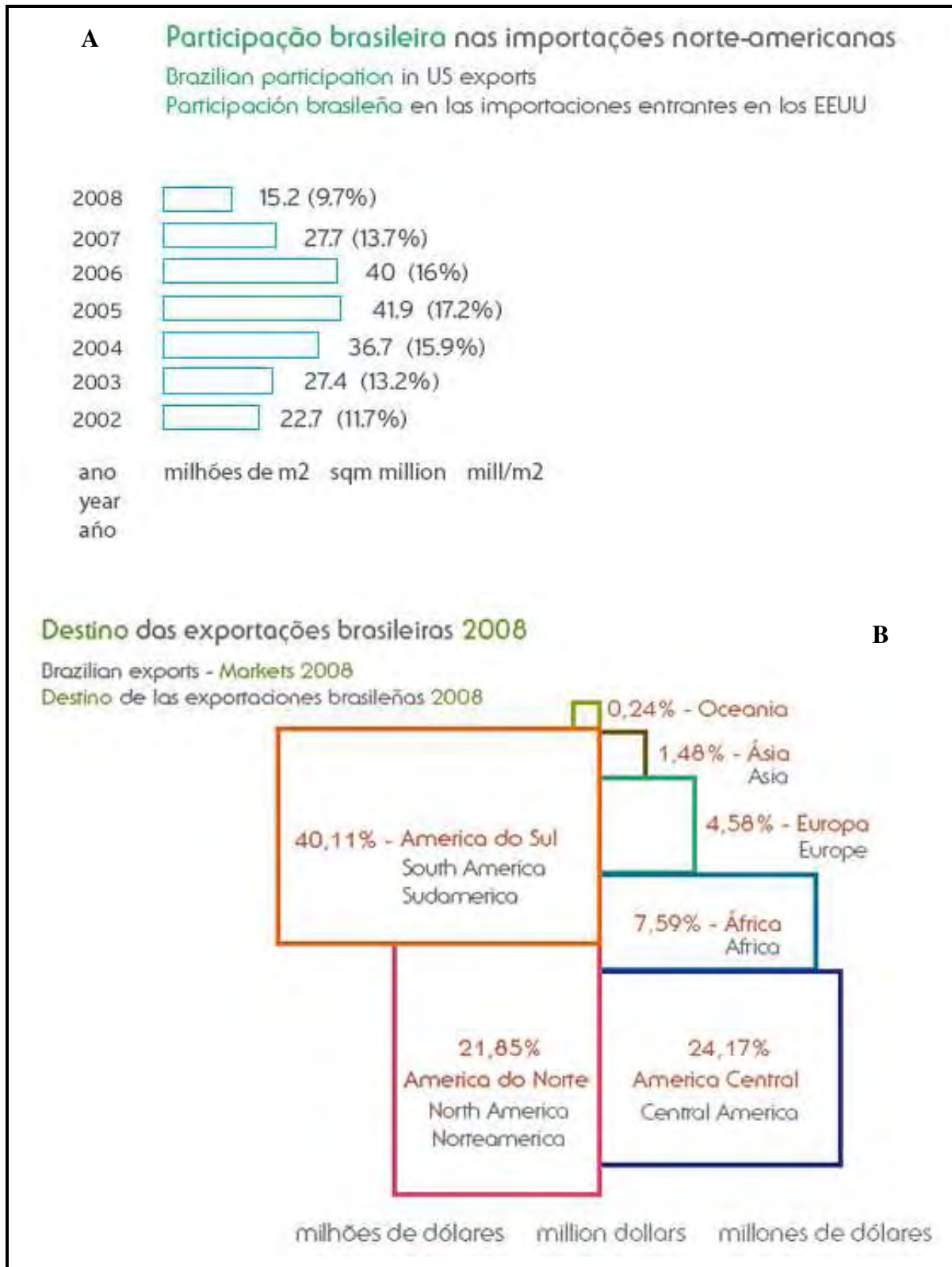


Figura 17: Maiores importadores de revestimentos cerâmicos oriundos do Brasil. (A) Evolução das exportações para os Estados Unidos da América; (B) Principais destinos das exportações brasileiras (ANFACER, 2007).

A produção nacional de pisos e revestimentos vem crescendo com o passar dos anos, impulsionada pelo aumento das exportações.

A capacidade instalada de produção passou de 632 milhões de m² em 2007, para a projeção de 664 milhões m² em 2008 (Figura 18), representando um acréscimo de 5%.

Esta produção é proveniente de 94 empresas, que têm 117 plantas industriais, presentes em 18 estados brasileiros, gerando 25.000 empregos diretos e 250.000 empregos indiretos (ANFACER, 2008 e BNDES, 2007).



Figura 18: Produção brasileira nos últimos dez anos. O valor apresentado para o ano de 2008 é uma projeção (ANFACER, 2008).

A ANFACER considera os diversos tipos de produtos que constituem a classe dos pisos e revestimentos nos cálculos de capacidade produtiva.

Na figura 19, se observa os valores relacionados à produção, para os diferentes tipos de peças produzidos no Brasil.

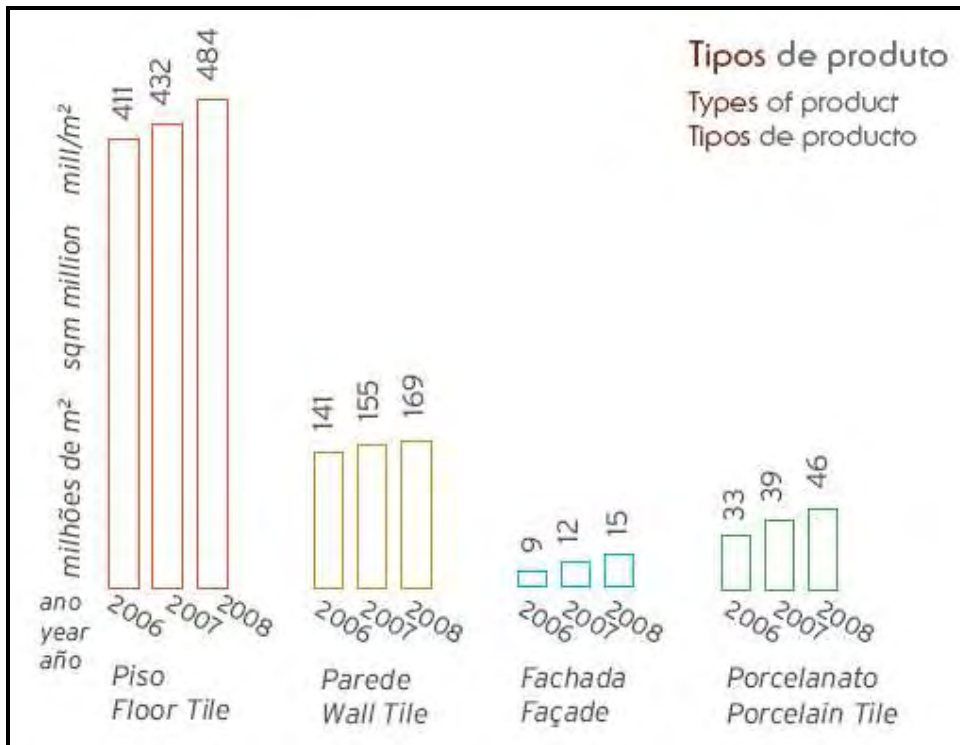


Figura 19: Diferentes produtos enquadrados na categoria pisos e revestimentos (ANFACER, 2008).

Estes produtos são fabricados essencialmente por dois processos distintos: via seca e via úmida. A diferença primordial entre os dois processos é a tecnologia de moagem utilizada. Na via seca, são utilizados moinhos pendulares e de martelo, sem uso de água, enquanto que na via úmida, são utilizados moinhos de bolas, onde as matérias-primas são moídas em suspensão. Na Figura 20 são apresentadas as porcentagens relativas aos produtos produzidos por via seca e via úmida no âmbito brasileiro. Observa-se que a maior parte das empresas utiliza via seca, em função dos equipamentos e matérias-primas utilizados.

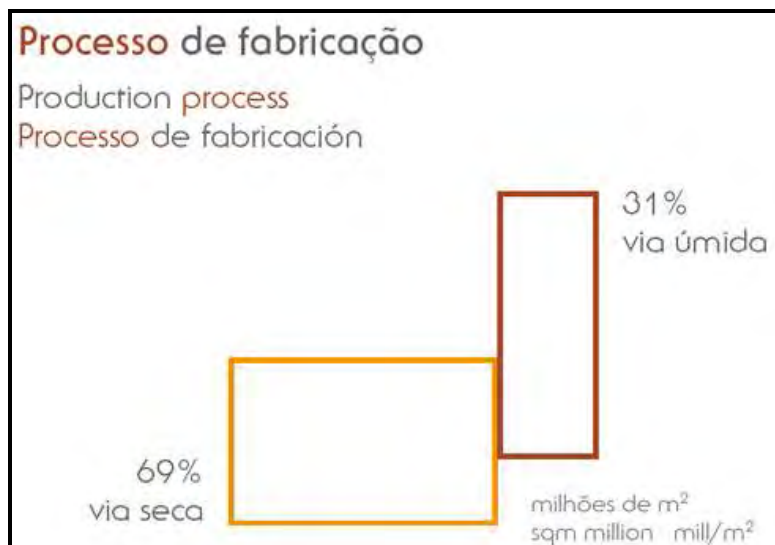


Figura 20: Tecnologias utilizadas pelas indústrias cerâmicas brasileiras (ANFACER, 2008).

8.3. A indústria cerâmica e as matérias-primas do Sul-Sudeste Brasileiro

No Sul-Sudeste brasileiro estão locadas diversas indústrias, nos principais ramos de produção cerâmica (revestimentos, sanitários, louça de mesa e cerâmica técnica).

A região sul, segundo arranjo produtivo local de produtos cerâmicos abriga, nos dias de hoje, as principais empresas de revestimento que utilizam moagem via úmida. Nos estados de Rio Grande do Sul e Santa Catarina são extraídas argilas brancas (terciárias/quaternárias de depósitos fluviais e de alteração) e caulins (de alteração de granitos e granitóides incluído anortositos e pegmatitos), de grande pureza, tendo uso nobre na fabricação de pisos, revestimentos, sanitários e esmaltes. No Paraná, se encontra, além das argilas terciárias/quaternárias associadas a depósitos aluvionares, argilas caulínicas resultantes de intemperismo de vulcânicas ácidas, talco e rochas alcalinas, utilizados na produção de esmaltes (ANFACER, 2007). Na região de Campo Largo são encontradas diversas empresas de sanitários e revestimentos, que representam cerca de 5% da produção nacional (ANFACER, 2007).

No estado de São Paulo está locado o principal arranjo produtivo local da área, o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. São encontrados também os pólos cerâmicos de Porto Ferreira, Pedreira e Grande São Paulo, entre outros. Para a alimentação das indústrias do estado são utilizadas matérias-primas provenientes de diversas partes do Estado: argilas plásticas da região de São Simão, argilitos e siltitos da região de Rio Claro, filito na região de Itapeva e caulins na região de Mogi das Cruzes e Juquitiba. Do estado de Minas Gerais provêm argilas fundentes, agalmatolito, talco, pegmatitos litíferos, caulins e granitóides, que atendem às empresas do Sul e São Paulo. O último estado da Região Sudeste a contribuir com matérias-primas é o Rio de Janeiro, onde se extrai rochas alcalinas utilizadas como carga e material fundente.

Importantes matérias-primas são provenientes de estados do Nordeste brasileiro, como caulins (Paraíba, Rio Grande do Norte, Ceará, Bahia e Sergipe), feldspatos (Paraíba, Ceará, Bahia), agalmatolito (Paraíba), magnesita (Bahia), calcário (Ceará), argilas brancas (Bahia), quartzo (Bahia, Paraíba), entre outras, de menor expressão (COMPANHIA BAIANA DE PESQUISA MINERAL - CBPM, 2003). De maneira geral, os materiais oriundos dos estados do Nordeste são utilizados na composição de engobes e esmaltes, para uso na proteção e decoração de peças cerâmicas.

8.4. Panorama Minerário-econômico do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes – SP

8.4.1. Histórico, lavra e dados produtivos.

Na indústria de revestimentos cerâmicos do Estado de São Paulo, observa-se que há uma contínua modernização nas indústrias, sobretudo buscando atualizações em equipamentos para aumento de produtividade e competitividade. Constatou-se, em levantamentos efetuados pela ASPACER, em 2007, que a produção paulista de placas cerâmicas via seca está em torno de 30

milhões de metros quadrados por mês, dos quais 27 milhões são produzidos no Pólo de Santa Gertrudes.

Em relação ao setor extrativo mineral, admitindo-se um consumo médio de 1 t argila / 55m² de placa cerâmica, estima-se a produção de cerca de 495 mil toneladas/mês de argila para a produção mensal dos 27 milhões de metros quadrados de placas. Toda essa matéria-prima é extraída praticamente da Formação Corumbataí, na região do Pólo, por cerca de 20 empreendimentos atuais. O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, que em 2007 fabricou 360 milhões de m² de placas, é o maior do Brasil e das Américas. Na figura 21, observa-se a capacidade instalada das principais empresas do Pólo.

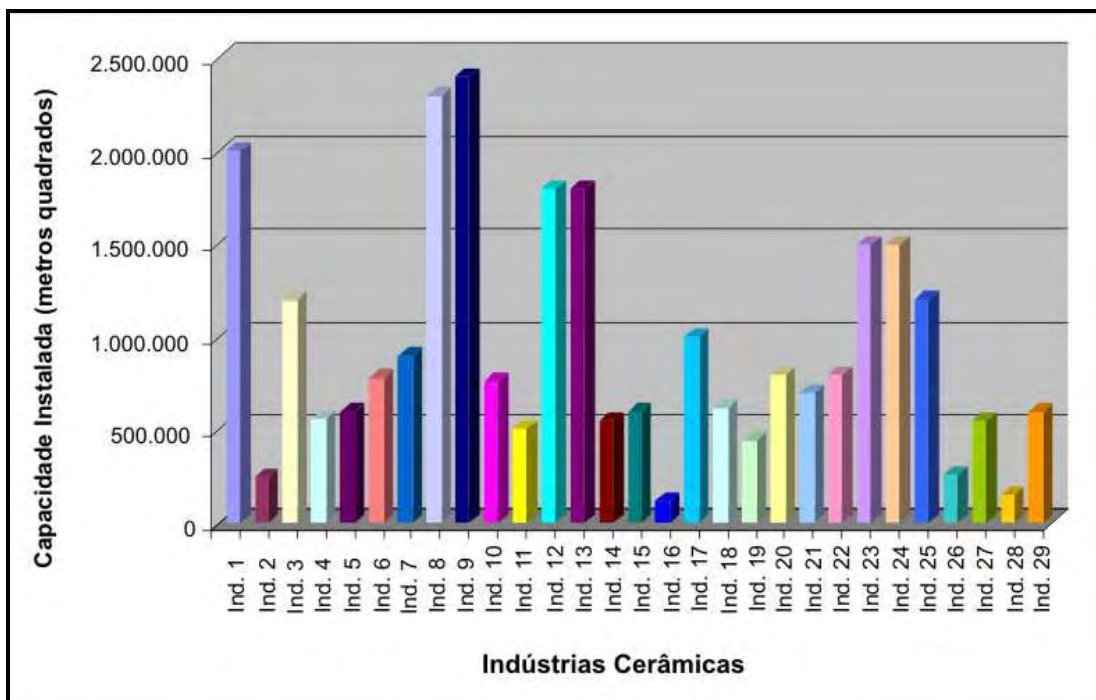


Figura 21: Capacidade Instalada das principais empresas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (ASPACER, 2007). Os nomes das empresas não foram divulgados à pedido da Associação.

Este Arranjo Produtivo Local está localizado no interior do Estado de São Paulo (Figuras 22 e 23), conta com várias dezenas de plantas industriais de placas cerâmicas para revestimento, sendo responsável por cerca de 50% da produção brasileira dessas placas e 90% da produção do Estado de São Paulo (ASPACER, 2007; ANFACER, 2007).



Figura 22: Cidades que compõem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (modificado de IPT, 2002).

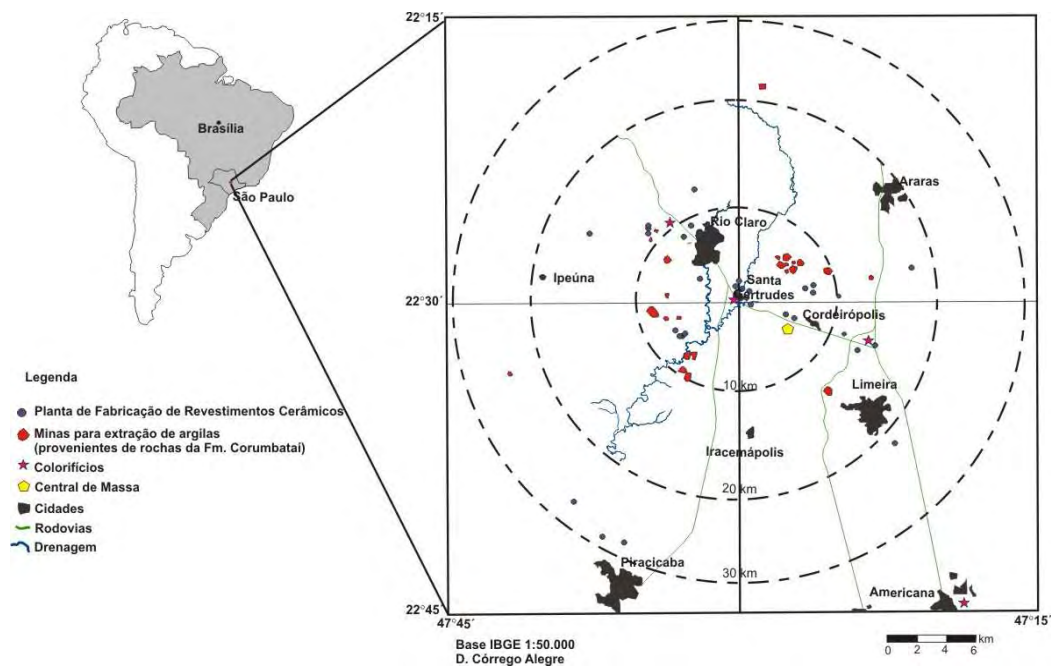


Figura 23: Localização dos principais elementos que compõem o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes: fábricas, minas, cidades, etc. (modificado de IPT, 2002).

O surgimento e desenvolvimento do Pólo se deram pelo fato de ocorrer na região matéria-prima cerâmica com qualidade especial e em grande quantidade, proveniente da Formação Corumbataí. A região entrou no ramo cerâmico no início do século XX com a manufatura de tijolos e telhas e, a partir da década de 60, passou a produzir “lajotões coloniais”, existindo também a variedade vitrificada (ROCHA et al., 2007). No início da década de 80, com auxílio de uma indústria de equipamentos italiana, descobriu-se que era possível a produção de revestimentos cerâmicos por moagem a seco, prensagem, esmaltação e monoqueima em fornos a rolo, utilizando apenas matérias-primas locais. Isto levou à mudança no processo produtivo, com a aquisição de tecnologia e equipamentos italianos, possibilitando a produção em grande escala e lucro alto, fato que por um lado acirrou a competitividade e, por outro, possibilitou no início da década de 90 o

investimento na melhoria de qualidade e aumento de produção. Estas inovações, apesar de não terem dado a devida importância ao conhecimento técnico da matéria-prima, possibilitaram a queima em ciclos inferiores a 25 minutos e, ao mesmo tempo, novas indústrias e linhas de produção foram instaladas o que aumentou vertiginosamente a capacidade produtiva.

Atualmente a lavra é feita a céu aberto, com o uso de tratores, retroescavadeiras, escavadeiras e caminhões. Alguns empreendimentos maiores utilizam caminhões fora de estrada. O desmonte é realizado com o uso de explosivos leves, como ANFO (*Ammonium Nitrate/Fuel Oil*, explosivo leve produzido pela mistura de hidrocarbonetos líquidos com nitrato de amônio) e emulsões encartuchadas. As cavas mais organizadas são divididas em bancadas e têm acompanhamento técnico.

Após a extração, a argila passa por um processo de secagem em pátio. Este processo vem sendo amplamente condenado, em função de problemas ambientais, relacionados à emissão de particulado (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 2007).

Informações obtidas diretamente com mineradores mostram que o preço da argila por tonelada, na mina, isto é, como minério ROM (*rom of mine* ou minério bruto), gira em torno de R\$ 8,00. O preço da tonelada da argila no caminhão, isto é, como minério FOB (*free on board*, onde o comprador é responsável pelo transporte) é de R\$ 18,00.

No passado, a escolha dos locais para retirada da matéria-prima era feita por meio de tentativa e erro, acarretando em lavras rudimentares, sem registro ou acompanhamento algum. Em 2004 (DNPM, 2005), cerca de 20 minas abasteciam o pólo, totalizando 270.000 toneladas/mês de argila oficialmente explorada.

Dados oficiais do DNPM registram que, em todo estado de São Paulo a média mensal de produção de argila comum foi de 388.500 toneladas. Porém, para abastecer a produção mensal de revestimento do Pólo de Santa Gertrudes são consumidos cerca de 495.636 toneladas de argila.

Portanto, a quantidade de minério explorado é muito maior do que o declarado para os órgãos governamentais, sem contar ainda, que parte do material extraído da Formação Corumbataí abastece outras indústrias não pertencentes a este Pólo.

Apesar da importância do Pólo, o poder público local ainda não tomou as devidas medidas para solucionar essa discrepância e até mesmo a legislação não está adaptada ao volume explorado.

Na atualidade, o Pólo aparenta ter atingido um patamar de demanda que está exigindo modificações no modelo existente, fato que tem levado algumas indústrias a abrirem filiais em outras regiões do país, estudos de diversificação de produtos e, conseqüentemente, inovações tecnológicas. Este aspecto é agravado pelo conflito de interesse no uso do solo e pelas crescentes exigências ambientais, especialmente em relação à secagem das argilas em pátios amplos, métodos de exploração e emissões gasosas, aspectos que vêm empurrando o Arranjo Produtivo Local no sentido de conhecer melhor a matéria-prima e, a partir daí, definir os rumos das inovações

referentes a prospecção, lavra, regularização dos empreendimentos, moagem, secagem, homogeneização, método de produção e diversificação dos produtos.

8.4.2. Problemas Ambientais

O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes passa por diversos problemas ambientais, sofrendo sanções, oriundas de diversas instituições estaduais e municipais. Os principais problemas observados na região são: material particulado em suspensão na atmosfera, que pode acarretar em problemas respiratórios para a comunidade; contaminação de águas e assoreamento de rios; rebaixamento do lençol freático; emissões gasosas de flúor e outros gases pelas chaminés das indústrias, que afetam, principalmente, a vegetação e geração de resíduos sólidos com metais pesados, provenientes do rejeito de esmaltes.

Estes problemas estão sendo estudados, tanto pelos órgãos ambientais, como pelas empresas e universidade, uma vez que, para alguns problemas, não existem normas reguladoras.

8.4.3. Tecnologia de Produção

A quase totalidade das indústrias do Pólo utiliza o processo denominado “via seca”, cujos corpos básicos (sem receber esmalte de recobrimento) são fabricados exclusivamente com as argilas da Formação Corumbataí produzidas na região.

A exceção fica por conta de poucas unidades (duas) que fabricam, por via úmida, placas convencionais e peças especiais, várias empresas de pequeno porte que por via plástica (extrusão, conformação por prensagem e torneamento) fabricam tijolos, lages, telhas e produtos artesanais (vasos). O processo via seca caracteriza-se pela utilização de massa simples, constituída exclusivamente de argila, que é moída em moinhos de martelo e pendulares e, então, segue para a umidificação, granulação e prensagem. Da prensagem às etapas finais de produção (decoração, queima e expedição), o processo é semelhante à via úmida. Na via úmida, se utiliza moinhos de bolas (comumente de alumina ou de seixos de quartzo arredondados), onde a argila é moída na forma de suspensão, denominada barbotina, com cerca de 70% de sólidos. Após esta etapa, a massa moída é seca em atomizadores verticais, que conferem às partículas formato esférico, facilitando a prensagem. Na Figura 24 se pode observar as diferenças existentes entre os dois processos.

8.4.4. Futuro do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes: Lavra e Tecnologia

O Pólo, apesar de um aparente estágio de estagnação tecnológica, em função do alto volume de vendas, vem se conscientizando que necessita conhecer melhor a matéria-prima, adequar-se a normas ambientais e de produto, além de investir em novas tecnologias. O objetivo disto é apresentar um diferencial marcante em relação a outros produtos existentes no mercado (sejam revestimentos cerâmicos oriundos de outras localidades, rochas ornamentais ou pisos de madeira). Em relação à lavra de argila, os sistemas de extração irregulares vêm sendo sistematicamente banidos, dando espaço a áreas regularizadas. Nos próximos anos, os números

divulgados relativos à mineração na região serão mais reais e as minas, com melhores condições de trabalho e segurança e maior número de geólogos e outros profissionais da área trabalhando (DNPM, 2005). Quanto aos aspectos tecnológicos, o melhor conhecimento da Formação Corumbataí levará ao desenvolvimento de novos produtos e/ou mudanças em processos produtivos, como por exemplo, o tipo e moagem. Até o final de 2006 todas as empresas da região instalaram filtros nas chaminés dos fornos e têm até 2010 para cessar as emissões de flúor provenientes destes (CETESB, 2007).

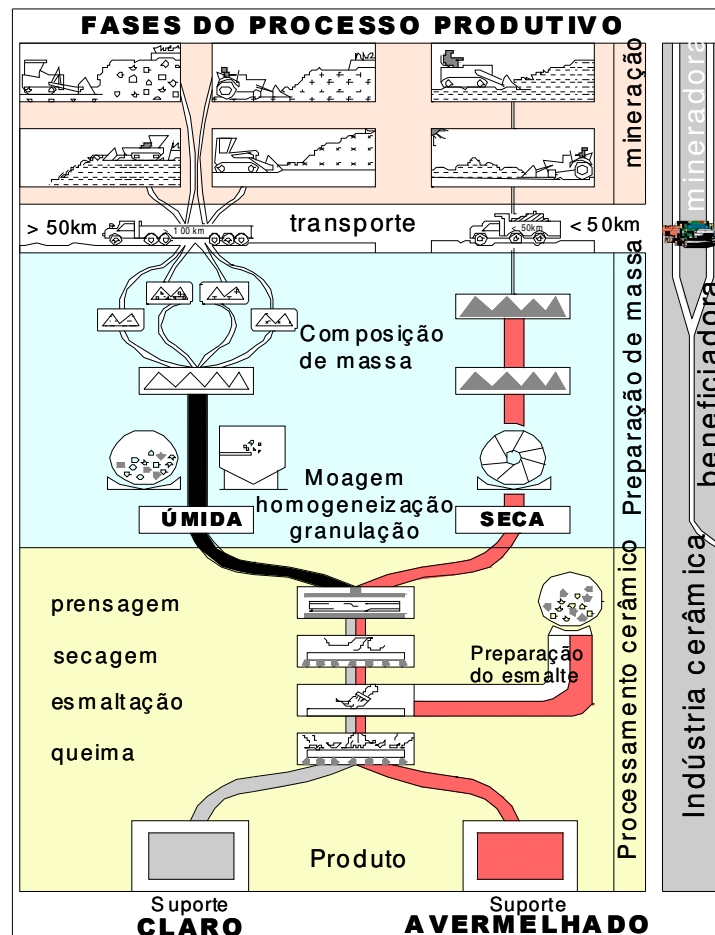


Figura 24: Fases do processo produtivo de revestimentos cerâmicos (IPT, 2002).

Poderá haver melhoria da moagem a seco, levando à diminuição da granulometria do pó obtido ou migração para a moagem via úmida, em função das questões ambientais, pois esta medida eliminaria os trabalhos de pátio na região.

O conhecimento da matéria-prima, aliado ao desenvolvimento tecnológico e observação de tendências internacionais estão impulsionando o Pólo a investir no desenvolvimento de produtos, como porcelanato via seca esmaltado, massas pigmentadas e produtos rústicos, o que levará a um aumento do poder de venda das empresas (ASPACER, 2007).

9. RESULTADOS E DISCUSSÕES

9.1. Geologia Local

O mapa geológico regional da área foi confeccionado em escala 1:100.000 (Apêndice 1), de forma a contemplar as principais estruturas encontradas, assim como as litologias e minas, onde buscou-se a determinação de áreas alvo para os levantamentos em escala de detalhe. Ainda no Apêndice 1 são apresentados: mapas de pontos e determinação esquemática da ocorrência de topo e base da Formação Corumbataí.

A unidade mais antiga, representada pelo Grupo Itararé ocorre na porção central na estrutura denominada de "Domo de Pitanga", localizada no sudoeste do mapa, e no extremo leste, no local mais baixo, justamente no perímetro urbano da cidade de Araras. Recobrimo esta unidade aparece a Formação Tatuí nas mesmas áreas de ocorrências da unidade anterior. A Formação Irati aparece contornando as áreas de afloramento das duas formações anteriores e outras ocorrências na porção centro sudeste (Figura 26 M). Esta unidade de um modo geral está muito alterada, sendo reconhecida apenas pela concentração de sílex associado a solo vermelho argiloso.

A unidade de interesse (Formação Corumbataí) aflora por toda a parte central do mapa, representando cerca de 40% da área (Figuras 25 A, B, C, D e F; 25 G, H, I, L e M; 27 S; 27 U, V, X e Z). A base desta Formação aflora na porção sul a sudeste da Cidade de Rio Claro, normalmente em contato com as unidades sotopostas, quando não com o diabásio, enquanto que as rochas do topo afloram a norte e noroeste desta região, fazendo contato com a unidade sobreposta.

A Formação Pirambóia aparece na porção oeste-noroeste, norte e uma ocorrência na parte centro-sudeste da área, onde ela normalmente é confundida com coberturas arenosas, unidade que aparece cobrindo parcialmente esta formação (Figuras 26 J; 27 O, P e Q; 28 W).

Outra unidade de expressão, e grande importância na região, é representada pelos corpos de diabásio (Figuras 25 C e E; 27 R; 28 T e U), que afloram distribuídos por toda a área, fazendo contato com todas as unidades mais antigas. Em escala de afloramento possuem formato de sill ou dique e em escala maior percebe-se que apresentam formas mais complexas, uma vez que em um local podem estar abaixo da Formação Irati e, em outro, estar aflorando em níveis mais altos que a Formação Corumbataí, ou ainda englobando arenitos da Formação Pirambóia.

Cobrindo em discordância erosiva todas as unidades referidas acima aparecem coberturas colúvio-aluvionares atribuídas a Formação Rio Claro e correlatas (Figura 27 N) e aluviões recentes associados às drenagens de maior expressão. As coberturas mais expressivas, do Terciário Superior a Quaternário, afloram na parte central do mapa, no perímetro urbano da cidade de Rio Claro e imediações, formando corpos alongados na direção norte-sul, em concordância com o encaixe do sistema de drenagem. Nas figuras seguintes há exemplos de afloramentos e rochas observados nas etapas de campo.



Figura 25: Fotografias de detalhes observados nas etapas de campo. (A) Leito composto por calcários e siltitos, no topo da primeira bancada (base) da Mina Tute, em Ajapi. O leito mais escuro é composto basicamente por carbonatos e os outros são formados basicamente por quartzo, calcita, illita e albita. Observa-se, na porção superior da foto, estrutura de desabamento, sugerindo deposição em leito salino sobre camada de carbonato. (B) Estrutura observada na segunda bancada da mesma mina. Os veios são formados basicamente por quartzo e feldspatos detriticos e albita neoformada, indicando que houve mobilização de material durante a diagênese. (C) Dique de diabásio, na entrada da Mina Tute. O dique arqueia as camadas mais próximas de siltitos, tornando sua coloração mais clara (metamorfismo de contato com mobilização de ferro). (D) Vista geral da Mina Granusso, em Santa Gertrudes, localizada na base da Formação Corumbataí. (E) Diabásio com amígdalas encontrado em drenagem, na porção nordeste da área, em contato discordante com a Formação Pirambóia. (F) Argilitos/Siltitos da Formação Corumbataí cortados por diques centimétricos de diabásio, em afloramento localizado no extremo norte da área de estudo.



Figura 26: Fotografias de detalhes observados em campo. (G) Frente de lavra da Mineração Pieroni, Assistência), onde se observa falha normal com rejeito de meio metro e material de cor esverdeada passando para cores arroxeadas. (H) Frente de lavra da Mina Estrela d’alva onde se observa fratura promovendo a percolação de água, que leva à em primeira instância a reação de redução e após oxidação (cor vermelha no centro da descontinuidade com difuso halo esverdeado). (I) Detalhe de siltito da terceira bancada da Mina Cruzeiro, em Limeira, onde se pode verificar venulação de quartzo, associada à hidrotermalismo. (J) Afloramento de arenitos da Formação Pirambóia, na porção nordeste da área. (L) Afloramento da Formação Corumbataí com leito de siltito arenoso, no extremo sul da área. (M) Frente de lavra da Mina Cruzeiro, em Limeira (mais de 60 m de exposição vertical), mostrando desde a bancada 1, onde é explorado calcário da Formação Irati, até a bancada 6 (bancadas 2 a 6, argilitos e siltitos da Fm. Corumbataí).



Figura 27: Fotografias de detalhes observados nas etapas de campo. (N) Cobertura cenozóica arenosa observada nas imediações da Rodovia Washington Luís. Na região esta cobertura ainda não foi satisfatoriamente delimitada, apesar de ocorrer em espessuras consideráveis. No afloramento mostrado na foto, ela apresenta cerca de 3 metros de espessura. (O) Detalhe de arenito da Fm. Pirambóia, na porção noroeste da área, em leito de estrada de terra. (P) Arenitos da Formação Pirambóia, a oeste de Ipeitina, em leito de estrada. (Q) Arenitos da Formação Pirambóia, observados no limite noroeste da área. Apesar de muito alterados, há conservação de estruturas sedimentares. (R) Diabásio parcialmente alterado, em corte de estrada (20 a 25 m de espessura), na porção noroeste da área de estudo. O diabásio apresenta fraturamento acentuado e marca toda a descida da estrada (cerca de 300 m). (S) Detalhe de amostra de siltito arenoso bandado, primeira bancada, Mina Morro Alto do Bosque, em Araras.

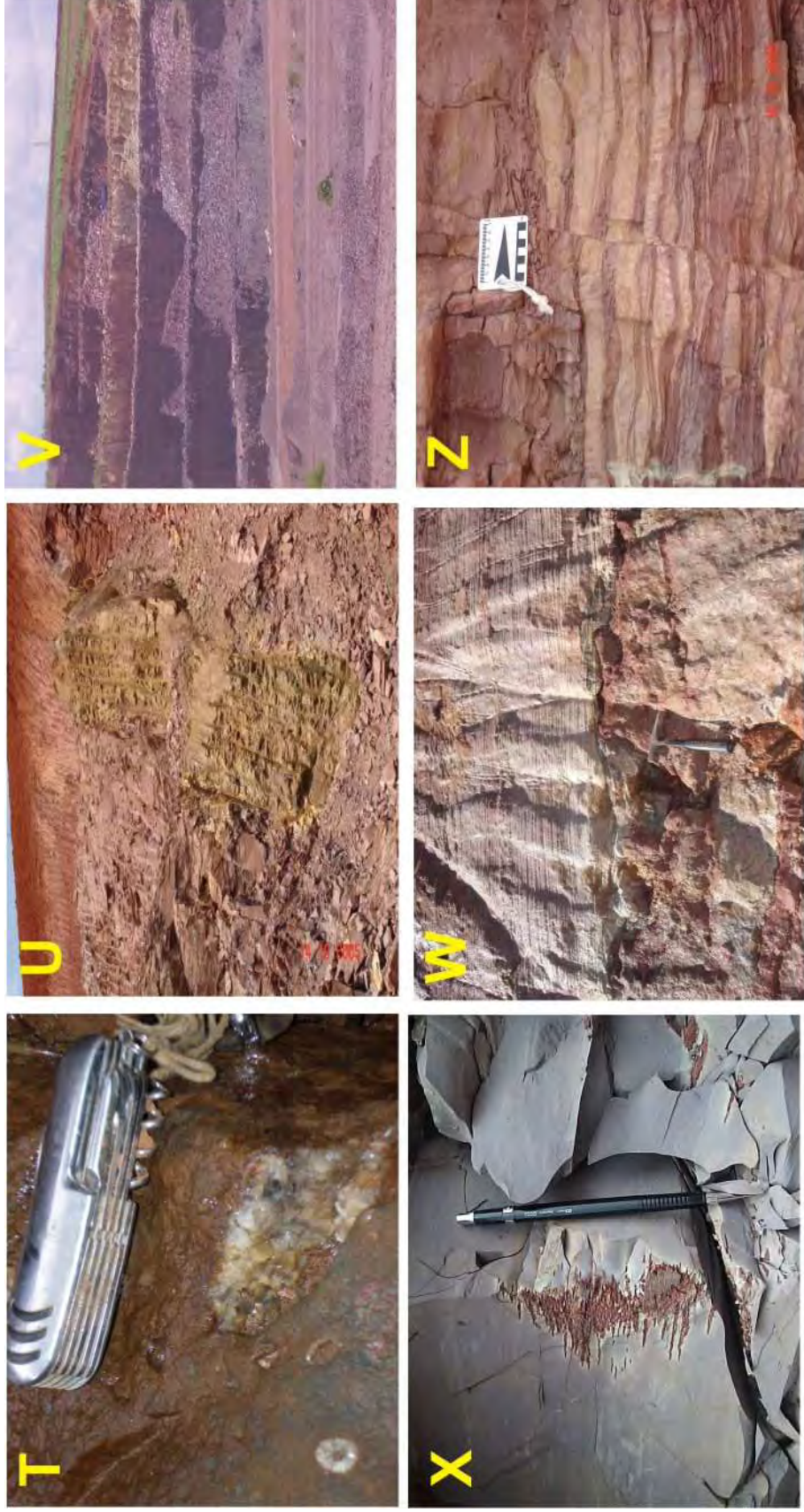


Figura 28: Fotografias de detalhes observados nas etapas de campo. (T) Detalhe de basalto com amígdalas preenchidas por zeólita e calcita, na porção nordeste da área. (U) Dique de diabásio alterado, cortando siltito argiloso da Formação Corumbataí, Mina Paganotti, em Araras. A atitude do dique é 285/60. (V) Outra visão da frente de lavra da Mina Cruzeiro, em Limeira, destacando a variação lateral e vertical do minério, observada pelas diferenças de textura, fraturamento e coloração. (X) Detalhe de porção rica em hematita, em siltito maciço da Formação Corumbataí, Mina Estrela d'alva. (W) Arenitos da Formação Pirambóia, com porções argilosas e conglomeráticas, porção centro oeste da área. (Z) Detalhe de falha normal em siltitos arenosos da Formação Corumbataí, Mina Morro Alto do Bosque, Araras. O rejeito é centimétrico, deslocando camadas arenosas dentro do pacote.

9.2. Descrição e Distribuição dos Litotipos

Com base nas atividades de campo realizadas no período pode-se confeccionar um empilhamento simplificado da Formação Corumbataí na área de estudo (Apêndice 2).

Não foi dada ênfase a estruturas sedimentares e presença de fósseis, mas sim, principalmente à litologia, buscando relacioná-la com a mineralogia presente e aspectos gerais que possam influenciar o comportamento cerâmico dos materiais.

A confecção desta coluna simplificada, aliada à sua descrição geral, permite um primeiro posicionamento das minas da região, em função da estratigrafia e da geomorfologia (aplicando o que é apresentado nesta tese sobre o assunto). As descrições da exposição da Formação Corumbataí na região estão baseadas em análises executadas em campo (descrições detalhada de frentes de lavra, afloramentos e levantamento de perfis), laboratório (análise de imagens e fotografias aéreas) e nos dados existentes na literatura, merecendo especial destaque os trabalhos de Christofolletti (2003), que detalhou o mapeamento das principais minas da região. Desde a publicação destes dados, já houve avanço (e em alguns casos, paralisação) destas frentes de lavra, porém ainda há como direcionar o empilhamento estratigráfico simplificado com base neles, motivo pelo qual não se apresenta seções das minas neste trabalho.

De modo geral, ao observar a base da exposição da unidade na região, verifica-se que, sobre um nível rítmico, de espessura da ordem de um metro, que marca a transição com a Formação Irati, aparece um pacote de estrutura maciça, com descontinuidades pouco destacadas ou bandamento pouco nítido.

O pacote basal apresenta espessura métrica (4 a 6 metros) e cor variando de cinza esverdeada, marrom avermelhada a marrom arroxeadas, variações que podem ser observadas em uma mesma cava, onde cores cinza a cinza esverdeadas são substituídas de forma gradativa e aleatória, ou com algum controle estratigráfico, gerando porções centimétricas a decamétricas de contatos gradativos, com cores marrom avermelhadas a marrom arroxeadas.

Na Mina Cruzeiro (Limeira), o pacote basal possui um bandamento pouco nítido, marcado por camadas de espessuras decimétricas de textura mais psamítica e mais pelítica, sendo que, especialmente, nos estratos mais psamíticos destacam-se clastos angulosos a subarredondados e/ou nódulos de material fosfático/carbonático, com dimensões submilimétricas a milimétricas.

A figura 29 mostra o aspecto nódulo de um estrato posicionado na base do pacote, anormalmente rico em restos fósseis.



Figura 29: Clastos angulosos a subarredondados de material orgânico, com dimensões submilimétricas a milimétricas gerando aspecto noduloso. Próximo ao contato com a Formação Irati, Mina Cruzeiro.

Na Mina Partezzani e arredores (Distrito de Assistência, Rio Claro) este mesmo pacote basal se apresenta mais homogêneo e possui textura síltico-argilosa. O primeiro pacote é coberto por outro, de espessura métrica a decamétrica (8 a 15 metros), também com estrutura maciça dominante, onde, porém, aparecem níveis milimétricos a centimétricos de cor mais clara e textura granular, representados por siltitos constituídos basicamente por quartzo, feldspato detrítico e albita neoformada. Estes níveis podem apresentar cores cinza esverdeadas, mostrando passagem para cores chocolate a marrom avermelhadas, a exemplo da Mina Cruzeiro, ou cor marrom arroxeadada a marrom avermelhada, que é bastante comum. A base desse pacote é constituída predominantemente por filossilicatos (illita), enquanto que, em direção ao topo (do citado pacote) verifica-se um enriquecimento de material granular, disposto na forma de leitos de espessura milimétrica a centimétrica ou vênulas tortuosas e descontínuas, podendo ser subdividido em pelo menos dois níveis principais. Na Figura 30 pode-se observar uma vista geral das duas bancadas que representam o primeiro pacote da Mina Partezzani.



Figura 30: Vista geral das duas bancadas que representam o primeiro pacote da Mina Partezzani. Na porção esquerda da imagem (destaque em amarelo) observa-se, parcialmente, um caminhão como escala.

Acima destes litotipos, observa-se que na porção leste da área de ocorrência da Formação Corumbataí, na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (minas Cruzeiro, Unicer e Granusso), ocorre um nível com espessura métrica (4 a 8 metros), de estrutura laminada a variegada. Esta camada é capeada por um nível centimétrico a decimétrico (5 a 40 centímetros), composto basicamente por carbonato e albita, denominado, informalmente, por seu aspecto pulverulento e escuro pigmentado por óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, quando parcialmente alterado, de nível “pó de café” (Figura 31). Nas minas abertas na região de Assistência (distrito de Rio Claro), porção centro-oeste da faixa de afloramentos da Formação Corumbataí, não se encontra o material variegado e também o leito composto basicamente por albita e carbonato. Em seu lugar, observa-se um material com bandamento/laminação descontínuo, com leitões granulares ricos em albita neoformada.



Figura 31: Visão Geral da Frente de Lavra da Mina Granusso, com destaque para a ocorrência do Nível “Pó de Café”.

Na parte leste da área, cobrindo o material variegado aparece um pacote com estratos maciço a laminado, predominantemente illítico, de cor marrom avermelhado a marrom arroxado, com intercalações de material de textura granular siltosa rico em albita neoformada. Estas intercalações são irregulares e constituem corpos tabulares a lenticulares, de espessuras milimétricas a centimétricas, podendo esporadicamente atingir espessuras decimétricas. Sua cor é creme, cinza esverdeada a marrom avermelhada, com tonalidades mais claras que o geral. Localmente, essas intercalações podem apresentar microlaminações cruzadas. A espessura deste pacote é da ordem de 20 metros, sendo comumente capeado por bancos de material predominantemente siltico-arenoso, com intercalações subordinadas e descontínuas de material pelítico, com microlaminações cruzadas e marcas de ondas. Estes estratos exibem espessura métrica, atingindo cerca de 2 metros na Mina Granusso (Figura 25 D) e cerca de 8 metros na Mina Cruzeiro, onde formam dois bancos, um de cor mais clara e outro marrom avermelhado, mais rico em matriz argilosa (Figuras 26 M e 27 V).

Nos níveis descritos acima, excetuado o estrato basal, é comum o aparecimento de veios dobrados (ptigmáticos), irregulares, às vezes, com estrutura de brecha, contendo fragmentos

angulosos das encaixantes. Esses veios são simples ou zonados, constituídos por carbonato, quartzo e filossilicatos de cor verde, gerando cores esverdeadas a cremes e mais raramente avermelhadas. Os tons avermelhados, comuns no centro dos veios zonados evidenciam origem tardia. Outro aspecto que chama a atenção é a freqüente presença de leitos descontínuos ou lentes, de espessura milimétrica a centimétrica, raramente atingindo mais de 10 centímetros, compostos basicamente por fragmentos fósseis (escamas, dentes, ossos, coprólitos, fosfatos, etc.), com grau de arredondamento variado, configurando os *bone beds*.

Acima do banco mais espesso de siltito arenoso referido acima (minas Cruzeiro e Granusso) observa-se intercalações de bancos mais ricos em filossilicatos de cor marrom avermelhada com leitos menos espessos, de texturas predominantemente síltico-arenosas, de cores mais claras, cremes, a marrom avermelhadas. Alguns destes leitos podem adquirir cores esverdeadas, em função da passagem de fluido quente e redutor, associável ao resfriamento dos diabásios.

Cerca de 20 metros acima dos espessos bancos de siltito (portanto, no terço superior da exposição da unidade na região) observa-se nível rico em diques e sills clásticos (Figuras 25 B e 32), além estruturas tubulares a semi-esférica constituída por material de textura síltico arenosa, com ou sem cimento carbonático (Figura 32), a exemplo do corte da Rodovia Bandeirantes nas imediações da cidade de Limeira e das Minas Tute (distrito de Ajapi) e Morro Alto do Bosque (Araras), que ocorrem na porção norte do Pólo Cerâmico. Essa duas minas estão posicionadas em flancos de elevações topográficas sustentadas por diabásio. Na Mina Tute, o diabásio aflora em contato com arenitos da Formação Pirambóia, inclusive chegando a englobar e cozer esses arenitos.



Figura 32: Corpo tubular constituído por material síltico-arenoso, com cimento carbonático, com evidencia de movimento de massa horizontal, observado na Mina Morro Alto do Bosque (Araras, SP).

A exposição na Mina Tute se inicia com um banco de cerca de 2 metros de material pelítico intercalado com leitos e lentes siltsosas de coloração mais clara, normalmente, contendo gretas de contração. Acima deste pacote ocorre um banco calcário com espessura centimétrica a decimétrica, de aspecto arenoso com cores creme a marrom avermelhadas. Este nível é sobreposto por um leito decimétrico de brecha, com fragmentos margosos, que apresentam sinais de pequena movimentação, com aspecto de brecha de desabamento por dissolução (Figuras 25 B e 33).



Figura 33: Nível mostrando estrutura de desabamento. Esta estrutura pode se tratar de um nível salino que sofreu dissolução durante a deposição. Mina Tute.

Nível de brecha idêntico também foi observado na mina Morro Alto do Bosque, aparentemente no mesmo nível estratigráfico (terço superior da Formação Corumbataí). Sobre esta brecha ocorre um banco com cerca de 15 metros de espessura, composto por intercalações de material pelítico de cor mais intensa (marrom avermelhada a arroxeadada) e material siltsoso rico em diques e sills, composto também por material siltsoso. Os diques apresentam espessura milimétrica a centimétrica e raramente atingem mais de 10 centímetros. Apresentam formas diversas, sendo as mais comuns do tipo tabular ondulada a “dobrada”, com eixo apresentando disposição subhorizontal (Figura 34). Os sills apresentam formas tabulares a lenticulares de espessuras centimétricas a decimétricas, chegando a atingir mais de 50 centímetros e terminações discordantes ou resultando em diques que podem cortar outros diques. Ao comparar o posicionamento da Mina Morro Alto do Bosque com a Mina Paganotti, respectivamente na porção de topo e base de mesma elevação, sem evidências de falhas entre elas (proximidades da cidade de Araras) conclui-se que a espessura da Formação Corumbataí, na região, atinge pouco mais de 100 metros. A porção intermediária aparece na Mina Paganotti e a porção superior na Mina Morro Alto do Bosque. Na base da Mina Morro Alto do Bosque é

observado material pelítico de cor vermelha com intercalações de níveis siltsos milimétricos a decimétricos de cores mais claras e freqüentes diques e sills clásticos, aparecendo próximo ao topo o nível de brecha referido acima. Sobre este conjunto, que apresenta cerca de 5 metros de espessura, aparece um banco métrico, de cor creme, predominantemente siltoso, muito rico em microlaminações cruzadas, que não exhibe empastilhamento, aspecto comum em materiais desta unidade geológica. Acima deste banco ocorre intercalação de material pelítico e siltoso, similar ao que ocorre na base da Formação, porém com cores mais claras, com alguns diques e sills clásticos e “bolas” ou tubos decimétricos a métricos de material siltico-arenoso.



Figura 34: Sill e dique (destacados por contorno amarelo) de material siltito, observado na Mina Morro Alto do Bosque.

De modo geral, verifica-se um nítido aumento da espessura e quantidade dos níveis mais siltico-arenosos para o topo da unidade, que é acompanhado pelo aumento no teor de carbonatos, sob a forma de cimento ou vênulas e veios. Essa estruturação também pode ser observada em diversas cavas, em decorrência dos níveis mais siltico-arenosos, apresentarem maior resistência ao intemperismo, sustentando ondulações topográficas, em cujas bases as cavas são iniciadas.

Outro aspecto marcante é a constante presença de concentração de restos orgânicos sob a forma de leitos descontínuos ou lentes de espessuras milimétricas a decimétricas (*bone beds*). Esse material, disperso por toda a coluna litoestratigráfica, é composto por fragmentos submilimétricos a centimétricos (até cerca de 5 cm de diâmetro ou comprimento), angulosos a bem arredondados, de ossos, escamas e dentes, conchas, coprólitos litificados, etc. Também podem ser encontrados nódulos de fosfato e coprólitos de coloração preta, com 2 a 3 cm de diâmetro, distribuídos de forma não ordenada nos planos do acamamento sedimentar e em níveis de material siltico-arenoso, juntamente com nódulos ferruginosos. Em bancos lamíticos de coloração cinza esverdeada, de estrutura bandada com níveis descontínuos arenosos,

posicionados na porção inferior da coluna estratigráfica, foi observada a presença de coprólitos fosfáticos tubulares (cerca de 1 centímetro de diâmetro e alguns centímetros de comprimento) com restos de escamas. A coloração é predominantemente avermelhada com diferentes tonalidades (arroxeadas, amarronzadas, alaranjadas e amareladas), sendo que nos estratos basais aparecem níveis de coloração cinza e por toda a coluna aparecem cores esverdeadas, também de diferentes tonalidades (acinzentadas a amareladas). As cores esverdeadas em alguns casos evidenciam ser primárias e em outros casos, nitidamente, substituem as cores avermelhadas ao longo de descontinuidades. No segundo caso estão associadas a processos supérgenos decorrente da lixiviação anaeróbica ao longo de descontinuidades com mergulhos altos a moderados (fratura, falhas e veios) e, em outros casos, aparentam estarem ligadas a processos hidrotermais, possivelmente, ligados ao resfriamento dos corpos intrusivos de magma básico. Nesse caso os bancos mais arenosos adquirem cores esverdeadas em decorrência de sua porosidade, sendo que a mudança de coloração pode estar acompanhada da deposição de carbonatos dispostos intersticialmente.

As principais descontinuidades são constituídas pelo acamamento que exhibe mergulho de até 10°, todavia pode atingir mais de 50° no flanco de algumas dobras assimétricas ou em blocos rotacionados por falhas; famílias de fraturas ou juntas; falhas normais, inversas e direcionais, às vezes, com dobras de arrastos ou configurando zonas de cisalhamento de espessuras centimétricas a decimétricas; diques e sills clásticos; veios de quartzo, normalmente, com estriação direcional e cristalização perpendicular à parede do veio; veios de carbonatos; leitos com carbonatos e planos de cisalhamento. Nos planos de acamamento e fraturas, freqüentemente observam-se películas dendríticas de manganês.

Os veios de quartzo com ou sem carbonatos, normalmente, em zonas brechadas, podem ou não estarem relacionados a planos de falhas e fraturas que canalizaram fluidos hidrotermais e, também ocorrem distribuídos mais ou menos homogeneamente ou formando difusas faixas de concentração, nos estratos mais competentes, sob a forma de *Tension Gashes*. Em algumas jazidas pode-se constatar que as vênulas e veios de quartzo menos expressivos ficam restritos aos estratos mais competentes. Nessas descontinuidades os cristais de quartzo estão dispostos com a maior dimensão, que coincide ou não com o eixo cristalográfico “c”, perpendicular à parede do veio, que normalmente, exibem ressaltos direcionais. Esses veios podem ocorrer isolados ou formando redes anastomosadas, chegando a atingir mais de 20 cm de espessura e, às vezes, provocando perturbação no acamamento sedimentar.

Na área de estudo há regiões onde o contato entre as formações Corumbataí e Pirambóia aparenta ser transicional, marcado pelo aparecimento de leitos arenosos intercalados com material argilo-siltoso. Porém, nos níveis de topo, o nível de coquina silicificada nem sempre está presente, indicando não deposição ou erosão.

Há evidências de discordância erosional entre as duas formações, como fragmentos angulosos de rochas da Formação Corumbataí dentro da Formação Pirambóia (alguns metros acima do contato), além da variação de espessura da Formação Corumbataí que, na região, chega a apresentar mais de 100 metros e em outras localidades, como nas proximidades de Saltinho (imediatamente a sul do Pólo), não apresenta 50 metros.

9.3. Constituição dos Litotipos

9.3.1. Petrografia

Através dos estudos com o auxílio de microscópios ópticos foi possível reconhecer as principais fases constituintes das rochas da Formação Corumbataí e visualizar as suas dimensões, porcentagens e relacionamentos, aspecto essencial para a compreensão das propriedades tecnológicas destes materiais, bem como para o estabelecimento de sua evolução petrográfica e genética.

Pode-se dividir, de forma preliminar, a mineralogia encontrada em materiais da Formação Corumbataí em dois grupos:

Grupo 1: minerais que ocorrem de maneira generalizada por toda a região e em toda a coluna da Formação Corumbataí. Os principais minerais são: illita, quartzo detrítico, feldspatos detríticos (feldspato potássico – microclínio e ortoclásio e secundariamente plagioclásio sódico a intermediário), micas detríticas (muscovita, biotita e subordinadamente clorita), restos fósseis fosfáticos e ou silicosos, hematita e outros óxidos e hidróxidos de ferro.

Grupo 2: minerais que ocorrem de forma localizada, em determinadas regiões da área de estudo e em porções específicas da Formação Corumbataí, como por exemplo: analcima, clorita, carbonatos (tanto série cálcica, como magnésiana e intermediários, além de siderita), feldspatos alcalinos autógenos (albita e adularia), quartzo e calcedônia autógeno e outros argilominerais, que não a illita e clorita (1:1 e 2:1, na dependência da composição da camada e grau de alteração).

De maneira geral, como constituintes essenciais foram reconhecidos: illita e outros filossilicatos, feldspato alcalino autógeno, quartzo e feldspatos detríticos, carbonatos, restos fósseis, hematita, identificados na Petrografia e também com auxílio da Difração de Raios X, que será apresentada posteriormente.

Como constituintes menores foram encontrados: biotita, muscovita e clorita detrítica, quartzo e calcedônia diagenética ou hidrotermal, zeólitas e minerais pesados detríticos.

As rochas da base da unidade são mais illíticas, apresentando estruturas bandadas a laminadas (Figura 35A), lenticulares ou *flaser* e às vezes com aspecto venoso. O limite entre os diferentes domínios, caracterizado por texturas e composições mineralógicas diferentes, é difuso a nítido, aparecendo leitos compostos basicamente por filossilicatos (mais de 90%), por vezes com aspecto filítico (pseudoclivagem ardosiana) (Figura 35B) e outros compostos quase que

exclusivamente por material granular (feldspatos detríticos e autógenos, quartzo e/ou carbonato) ou com diferentes proporções de material granular e filossilicáticos.

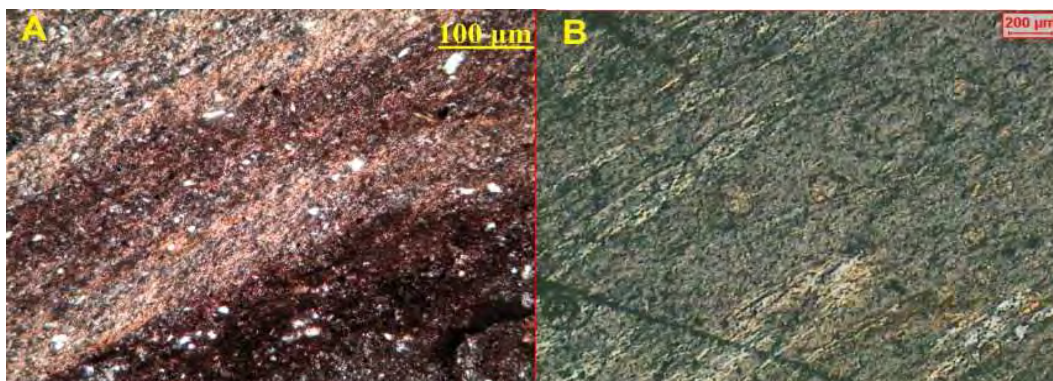


Figura 35: (A) Fotomicrografia obtida a nicóis cruzados de siltito arenoso da base da Formação Corumbataí (Mina Cruzeiro), mostrando bandamento composicional da rocha, que conta com menos de 20% de grãos detríticos em volume excluindo-se a illita, que exibe granulação silte muito fino. Observa-se também banda mais rica em hematita na porção inferior direita da foto. (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados de siltito argiloso da base da Formação Corumbataí (Mina Cruzeiro), mostrando bandamento/foliação da rocha, formada por mais de 80% por illita e cerca de 10% de clorita.

A illita, predominante, é representada por cristais incolores a levemente esverdeados com leve pleocroísmo, refração maior que o quartzo e birrefringência moderada, aspectos que permitem diferenciar dos outros filossilicatos, excetuando a muscovita detrítica de granulação muito fina. São observados outros argilominerais: filossilicatos micrométricos, esverdeados de birrefringência baixa (clorita) (Figura 36A) e filossilicatos verdes, de dimensões micrométricas (até 20µm) levemente pleocróicos, com birrefringência moderada.

Estes últimos não puderam ser determinados via microscopia óptica, sendo então identificados através da Difração de Raios X (apresentada posteriormente), que mostrou tratarem-se de interstratificado clorita/montmorillonita, junto a carbonatos.

Em algumas lâminas, dos diversos litotipos estudados, observou-se montmorillonita, como material microcristalino, de cor amarelada a lilás e relevo baixo, disposto nas discontinuidades, demonstrando ser produto de alteração supérgena.

É relativamente comum observar nas bordas das vênulas de carbonato e quartzo (Figura 36 B) a presença de montmorillonita associada ou não a clorita, neste caso pode ser hidrotermal de baixa temperatura ou de alteração supérgena, em função da alteração aproveitar as discontinuidades.

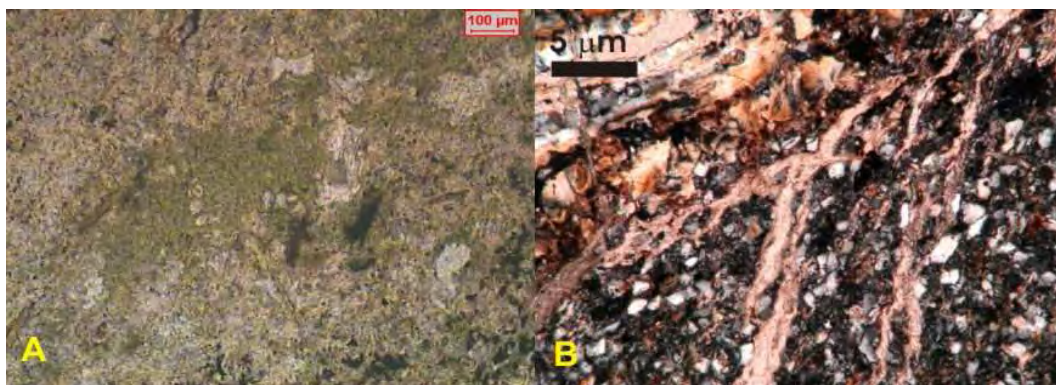


Figura 36: (A) Fotomicrografia a nicóis paralelos mostrando porção argilosa de pacote illítico contendo concentrações de clorita e interestratificados expansivos (Mina Partezani). (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando grãos detríticos (quartzo e feldspatos), illita, quartzo de veio (porção superior esquerda) e carbonatos preenchendo veio.

Intercrescido com a matriz illítica ocorre teor variado de microcristais (menores que 4 μm) de quartzo (pode tratar-se de calcedônia), feldspato sódico (albita) e hematita. Também constituindo a matriz argilosa, aparecem pontuações e palhetas de hematita e/ou goethita (normalmente menores que 10 μm), freqüentemente, formando minúsculas aglutinações esféricas a irregulares, formadas em parte por argilominerais. Estas minúsculas concentrações, especialmente as esféricas, possuem aspecto pulverulento, com formas ovaladas, lenticulares a irregulares e orientadas segundo o acamamento. Esse aspecto textural associado à natureza opaca destas fases minerais conduz a uma “superestimação” de teor.

A hematita não se distribui homogeneamente por toda a exposição da Formação Corumbataí. A média de teor em estratos mais illíticos é de 5% a 6%, enquanto que é, geralmente, inferior a 4% nos bancos de textura granular.

Nos estratos granulares de cor esverdeada, se observa a hematita na forma de cristais micrométricos maciços, que apresentam sinais de corrosão evidenciando que os cristais de menores dimensões foram dissolvidos por fluido redutor. Esporadicamente, a hematita é encontrada em maiores concentrações em leitos centimétricos ou lentes, alcançando teores superiores a 20% (Figura 37A), fato relacionado à desestabilização de carbonatos de ferro (ankerita ou siderita) e/ou de sulfetos (pirita).

Localmente (em especial nas proximidades dos sills de diabásio) ocorre a formação de magnetita disseminada ou sob a forma de vênulas. Nas porções mais afetadas pela alteração supérgena a goethita chega a ser o principal portador de ferro.

Os aspectos texturais evidenciam que a hematita é sin-diagenética, possivelmente associada à passagem de fluido quente (Figura 37B), responsável ainda pela formação de filetes de hematita compacta, normalmente dispostos no contato entre leitos de porosidade diferente. Em alguns locais, no nível basal da sequência observa-se a deposição de hematita preenchendo

espaços entre fragmentos de brecha ou disposta nos planos de laminação, chegando a gerar aspecto de formação ferrífera bandada.

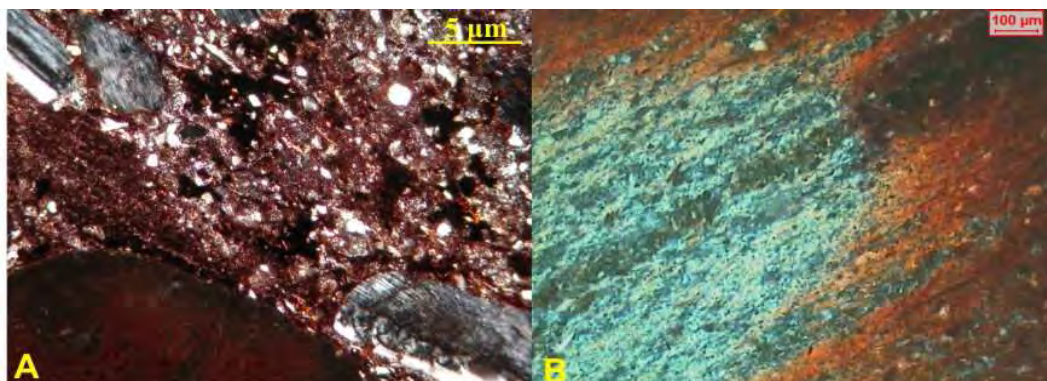


Figura 37: (A) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando região com alto teor de hematita. (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando leito rico em hematita (avermelhado), que ao ser reduzido pela passagem de fluidos perdeu a coloração (lavagem) (Mina Tute).

Os clastos de origem orgânica (fragmentos de ossos, escamas, dentes, coprólitos, fosforitas, etc.) exibem dimensões e teores muito mais variados que os clastos terrígenos, podendo constituir mais de 70% da rocha, formando assim, os *bone beds*. A grande maioria dos grãos apresenta natureza fosfática, porém, observa-se distribuído por toda a unidade, com maior concentração na base, um tipo de microfóssil representado por carapaças de sílica, ou silicificadas. Os restos fósseis puramente carbonáticos forma observados apenas no topo da unidade, não aparecem ou são extremamente raros na porção intermediária a inferior da coluna estratigráfica.

Os fragmentos exibem grau variável de mineralização em apatita, sendo que, em alguns, se observou a formação de pequenos cristais eudrais deste mineral, que, no geral, aparecem junto a uma massa, com a estrutura orgânica bem preservada.

A maioria dos fósseis constituídos por sílica são submilimétricos, possuem formas esféricas em cortes ortogonais, elípticas em cortes oblíquos e de nematóides em cortes longitudinais, ou seja, de “bastonete” com fino tubo central ou cavidades com saliências e reentrâncias com aspecto de anel ou espiras. Esses fósseis silicosos ocorrem dispersos por toda a coluna estratigráfica, porém em um banco de aspecto arenoso da base do pacote, que aflora na Mina Cruzeiro, chega a ser o constituinte dominante da rocha, que apresenta certa orientação (Figura 38A e B). Ao observar seções delgadas de diversos estratos da unidade, verifica-se que as dimensões destes fósseis, bem como a quantidade, diminuem em direção ao terço superior da Formação Corumbataí, sugerindo mudanças no ambiente de deposição, levando a algum tipo de estresse.

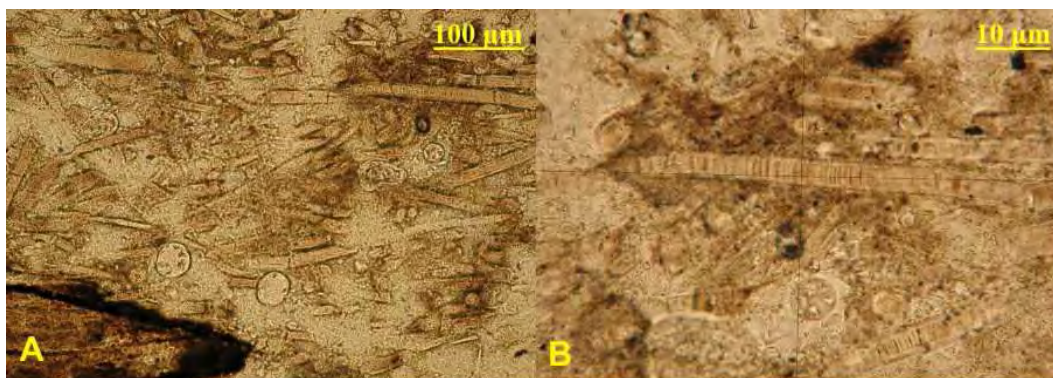


Figura 38: (A) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de *bone bed*, onde se pode observar fósfil constituído por sílica, com formas tubulares, em material da base da unidade (Mina Cruzeiro). (B) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de detalhe da seção longitudinal de um dos fósseis.

Nos *bone beds* e nas rochas mais ricas em restos orgânicos verifica-se a presença de fragmentos angulosos a subarredondados, que apresentam cor preta em amostras de mão, e marrom em seção delgada. Estes fragmentos são constituídos por fosfato de cálcio microcristalino com impregnações de ferro, argilominerais e pequenos clastos terrígenos ou fósseis inclusos (Figura 39). Esses materiais, na maioria dos casos, representam coprólitos mineralizados. Todavia, a textura de alguns fragmentos não permite excluir a possibilidade da presença de fragmentos de concentração química ou bioquímica de fosfato (fosforita). Nos fósseis, além da mineralização de apatita foi observada a formação de feldspato autógeno e quartzo/calcedônia, preenchendo cavidades ou mesmo substituindo a massa fosfática ou preenchendo cavidades resultantes da decomposição de tecido mais frágil.

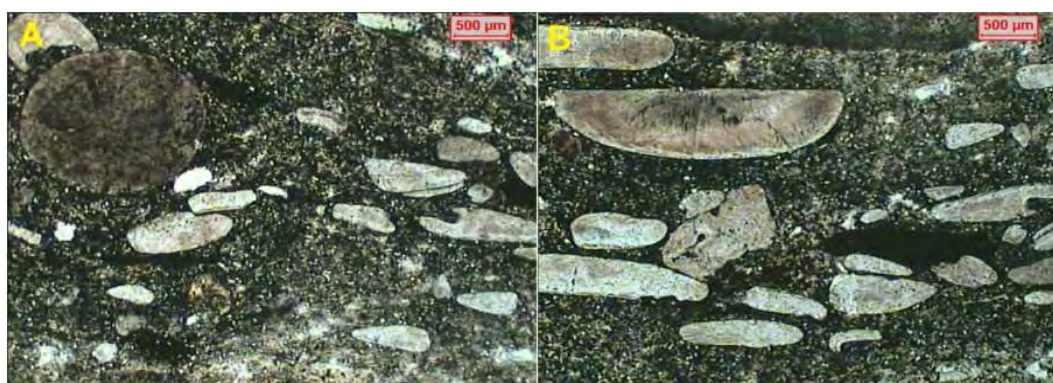


Figura 39: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados mostrando leito fossilífero proveniente de amostra do topo da Formação Corumbataí (Mina Tute), com destaque para o fragmento arredondado, que pode ser um coprólito ou fragmento arredondado de fosforita. (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando restos orgânicos encontrados em siltito carbonático do topo da Formação Corumbataí (Mina Tute).

Em alguns domínios aparecem grãos clásticos terrígenos anedrais, de baixa esfericidade e, normalmente menores que 100 µm, podendo esporadicamente atingir dimensões da ordem de 90 µm, sustentados por massa microcristalina ou espática (Figura 40A e 40B). Além dos clastos terrígenos ocorrem restos orgânicos que podem apresentar dimensões bem maiores e grau de

arredondamento bem superior. Com o aumento do teor de clastos para o topo da unidade (aumento do teor de feldspatos) a matriz tende a exibir menor grau de orientação para o topo e podem aparecer duas direções de orientações estatísticas de palhetas de argilominerais, dispostas obliquamente à orientação geral e ao bandamento, formando um “X”, devido à compactação.

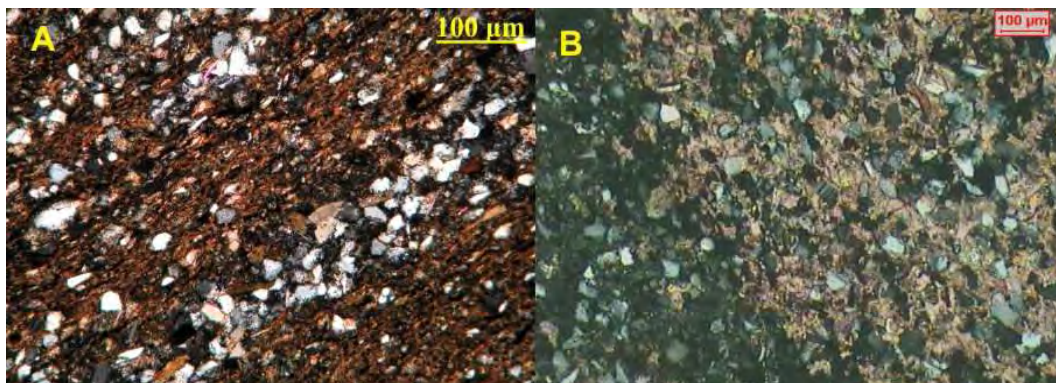


Figura 40: (A) Fotomicrografia a nicóis cruzados de siltito com níveis síltico arenoso marcando o bandamento composicional da rocha (Mina Granusso). Pode-se observar que os grãos detríticos, que formam as bandas acinzentadas são angulosos e apresentam baixa esfericidade. (B) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando leito rico em clastos terrígenos (quartzo e feldspatos), cimentados por calcita poiquilotópica onde se pode observar a angularidade e baixa esfericidade destes (lente síltico-arenosa encontrada em siltito arenoso, Mina Cruzeiro).

Nas lentes, leitos ou bandas mais claras (comuns em rochas das porções intermediárias e superiores da unidade) a textura é granular, com ou sem matriz filossilicática sustentada por grãos clásticos e cristais diagenéticos (feldspato alcalino, carbonato).

Na Mina Barreiro Rico (atualmente recuperada), foi observado um leito com cerca de 7 centímetros de espessura, constituído por carbonato ($\pm 50\%$) e analcima ($\pm 40\%$), que também foi observado em lâminas provenientes de outros locais (Figura 41A e B). O carbonato constitui cristais submilimétricos a milimétricos subtabulares arranjados em forma de treliça, enquanto a zeólita forma cristais anedrais a eudrais de dimensões submilimétricas, dispersos, aparecendo domínios onde as formas externas estão mais bem desenvolvidas. O nível em que foi coletada esta amostra aparenta corresponder ao constituído basicamente por albita e carbonatos, denominado informalmente de “pó de café” quando alterado e albitito quando inalterado, que aparece no topo da fácies denominada de variegado.

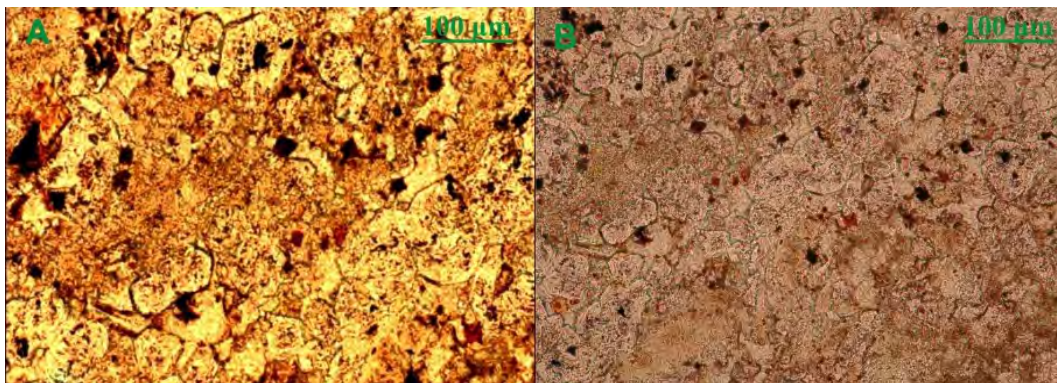


Figura 41: (A) Fotomicrografia, a nicóis paralelos mostrando leito rico em cristais de analcima, proveniente de litotipo da porção intermediária a inferior da Formação Corumbataí (Mina Barreiro Rico). (B) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, mostrando leito rico em analcima, com aspecto similar ao observado em material da Mina Barreiro Rico. Esta seção delgada foi confeccionada com material coletado no “Paredão do Bongue”, perímetro urbano de Piracicaba, SP.

As lentes e vênulas, que caracterizam o material variegado, são constituídas predominantemente por albita, na forma de cristais subtabulares a irregulares. Em cavidades de dissolução correspondente a restos fósseis ou não, e comum os cristais de albita aparecerem dispostos perpendicularmente às paredes (Figura 42A). Porém no geral no material variegado aparecem formando pequenas camadas descontínuas (lentes delgadas), que podem estar dobradas de forma desarmônica, em função de heterogeneidades do fluxo do material (movimento de massa) (Figura 42B). Os domínios albiticos possuem teores variados de quartzo e feldspatos detríticos, porém normalmente menos que 25% e são envoltos por material illítico, que também contém clastos detríticos (quartzo, feldspatos e micas), sendo que em média o teor de quartzo e feldspatos detríticos, nesse litotipo, corresponde a menos de 20% do volume. Capeando esse litotipo ocorre um leito concordante, com cerca de 10 cm a 30 centímetros de espessura e grande continuidade lateral, exibindo estado de alteração superior as rochas vizinhas, formando material argiloso vermelho rico em hematita, com aspecto de alteração de carbonato de ferro (siderita ou ankerita). A porção mais resistente à alteração (que exhibe cor clara com pontuações e máculas avermelhadas a marrom escuras) é composta basicamente por albita diagenética ou hidrotermal, com domínios subordinados de quartzo diagenético.

O material rico em albita (albitito) associado ao “pó de café” possui textura granular de aspecto hipidiomórfico, em função da presença de cristais de albita subtabulares. Nesse litotipo como em outros, o quartzo diagenético ocorre de duas maneiras, um límpido com ou sem inclusões sólidas e outro de aspecto “sujo” e índice de refração inferior. Nesse litotipo os cristais tipicamente detríticos perfazem menos de 5% do volume e apresentam dimensões menores que 100µm. A mineralogia presente no citado contexto (albita, siderita, quartzo e calcita) foi confirmada utilizando outras ferramentas de caracterização (cujos resultados são apresentados adiante). Observou-se que a alteração do carbonato de ferro é responsável pelo aparecimento do

material argiloso de cor vermelho forte (Figura 43 A e B) e que o teor de Na_2O chega a ultrapassar 7% em peso.

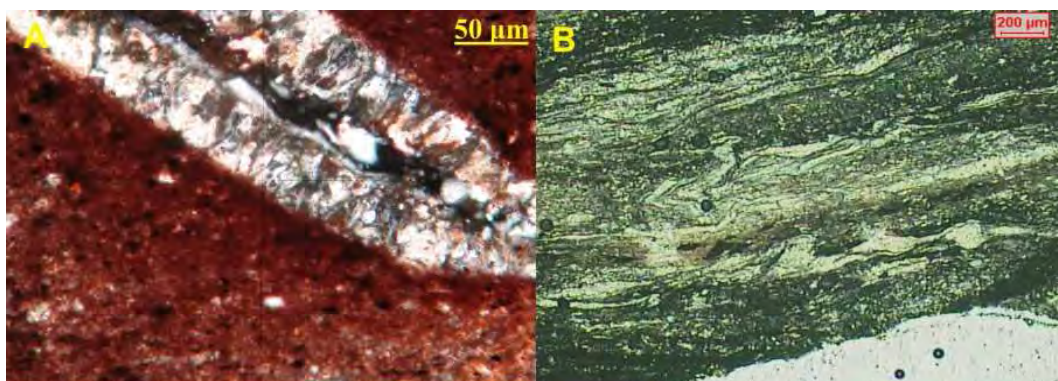


Figura 42: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados, mostrando corte de molde fóssil, onde a albita diagenética cresceu perpendicularmente às paredes. O material que envolve a albita é composto por illita e hematita (Mina Cruzeiro). (B) Fotomicrografia, a nicóis cruzados, mostrando estrato rico em albita diagenética (porções claras) desenhado dobras desarmônicas, fase mineral que chega a ultrapassar 40% do volume, em alguns leitos posicionados na porção intermediária a basal da coluna que representa a exposição da Formação Corumbataí na região (Mina Cruzeiro).

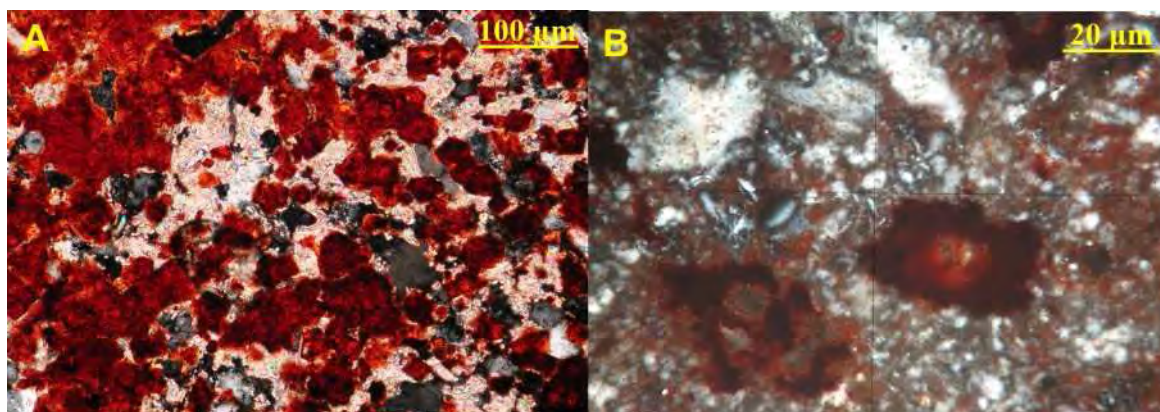


Figura 43: (A) Fotomicrografia a nicóis cruzados mostrando material micro a cripto cristalino avermelhado gerado na alteração de carbonatos com ferro (ankerita ou siderita) e calcita (cristais sem cor vermelha) (Mina Tute). (B) Detalhe de agregados argilosos oriundos da alteração de carbonatos, junto a grãos de quartzo com aspecto “sujo”.

Nos domínios de textura granular da porção intermediária a inferior da coluna, mesmo quando há ocorrência de estruturas como microestratificações cruzadas e ondulações, os grãos nitidamente detríticos não chegam a perfazer 30% do volume. Estes grãos possuem granulação média entre 50 e 60 μm , dimensões máximas da ordem de 130 μm , sendo angulosos a subangulosos. Ocorrem dispersos entre cristais diagenéticos.

O feldspato diagenético ou autógeno (Figura 44) é reconhecido por apresentar limite difuso em função de intercrescimento ou sobrecrescimento, birrefringência menor que a esperada (o que dificulta sua determinação) e aspecto “sujo” resultante de microinclusões de argilominerais, hematita e de fluidos. Constitui cristais anedrais a subtabulares, de dimensões

médias entre 40 a 50µm, raramente atinge 100 µm e sua organização espacial chega a gerar textura sacaroidal.

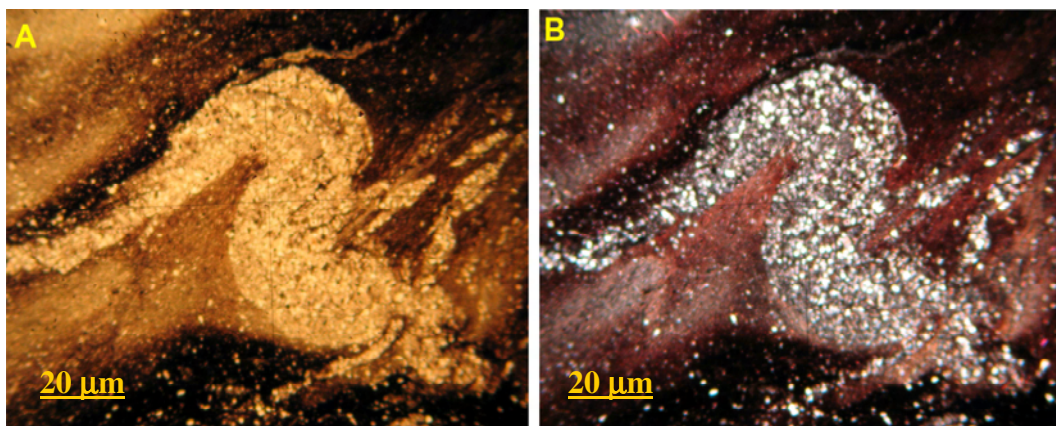


Figura 44: Fotomicrografia de banco siltico-arenoso (Mina Cruzeiro), encontrado desde a porção intermediária a topo da Formação Corumbataí, mostrando leito rico em albita neoformada, apresentando deformação que causa a formação de uma dobra. (A) Nicóis paralelos; (B) Nicóis cruzados.

As características ópticas mostram que alguns leitões, na porção intermediária a superior da unidade, são representados, predominantemente, por albita. Pode-se observar alguns cristais com geminação polissintética difusa, fato que fornece pouca informação. Todavia, foram observadas evidências de que, pelo menos localmente, parte dos cristais de feldspatos neoformados possam ser de adulária (mineral biaxial negativo e relevo mais baixo). A presença de adulária também é indicada pelo alto teor de potássio verificado em algumas análises químicas, que não podem ser sustentadas somente pela quantidade de illita e micas e feldspatos potássico detríticos.

Os clastos terrígenos são representados por quartzo, feldspatos, minerais opacos, muscovita, biotita e clorita, podendo aparecer esporadicamente grãos de turmalina, zircão, rutilo (Figura 45A e 45B), apatita, granada, leucoxênio e estauroólita.

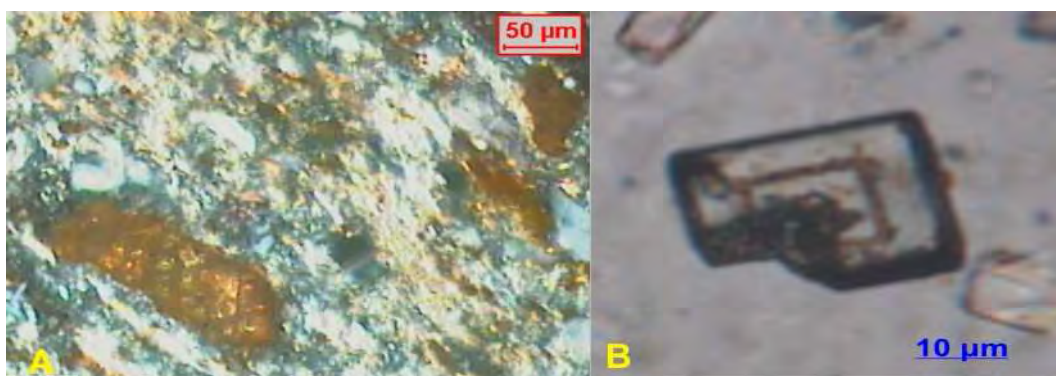


Figura 45: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados de leito siltoso da Formação Corumbataí (Mina Morro Alto do Bosque) destacando cristais de rutilo. (B) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de grãos de anatásio formado em vênula de carbonato por processo hidrotermal. A análise foi realizada pelo método do pó, em resíduo de dissolução por ácido de rocha moída.

De modo geral, o quartzo é o mais freqüente e exibe uma relação média de 5 para 2 a 5 para 3, em relação aos feldspatos, que estão representados predominantemente por microclínio. Em proporção volumétrica pouco inferior aos dos feldspatos aparecem palhetas de muscovita e biotita, sendo que em alguns estratos há o predomínio do primeiro e em outros, do segundo. Os minerais opacos detríticos que, normalmente, constituem bem menos de 1% do volume, confundem-se com as “concreções” submilimétricas a milimétricas de hematita e/ou goethita, que, freqüentemente, ocorrem englobando os grãos detríticos.

A muscovita e a biotita detríticas formam cristais delgados, bem orientados, que chegam a definir trilhas, podendo exibir deformações decorrentes da compactação e raramente constituem mais de 2% do volume.

A biotita exibe coloração que varia de marrom avermelhada a verde. Há cristais sem evidência de alteração e outros que exibem grau variado de cloritização pré-deposicional, ou de oxidação e alteração para argilominerais. A clorita pode ser observada intercrescida com biotita e, mais raramente, na forma de clastos isolados.

Os feldspatos detríticos, em contraste aos autógenos, exibem contornos nítidos, freqüentemente dados por planos de clivagem, birrefringência normal e aspecto límpido, excetuando alguns clastos de plagioclásio mais cálcico, que exibem aspecto sujo por sericitização e/ou argilização. Estes minerais, a exemplo do quartzo, ocorrem em quantidade pouco maior nas lâminas ou extratos de textura granular, que em função da natureza textural dos feldspatos autógenos e, principalmente, pelo aparecimento de carbonato poiquilotópicos, são denominados equivocadamente de arenitos.

Por outro lado, os minerais granulares, tipicamente detríticos, não mostram aumento significativo em suas dimensões, arredondamento e porcentagem volumétrica, de acordo com a diminuição da quantidade de argilominerais para a porção superior da unidade, mesmo naqueles leitões com estruturas tipo *hummocky*, excluindo-se os extratos mais próximos do contato com a Formação Pirambóia.

Nos estratos de textura granular, o quartzo autógeno constitui domínios irregulares a lenticulares, submilimétricos a milimétricos, resultantes de substituição de materiais preexistentes (carbonatos, sulfatos ou halogenetos) ou depositados em espaços gerados por distensão ou lixiviação. Nestes, o quartzo constitui cristais submilimétricos a milimétricos, dispostos de maneira interpenetrada exibindo dois tipos de textura: há grãos com aspecto límpido, índice de refração normal e freqüentes inclusões fluidas irregulares, que normalmente ocupam a porção central dos domínios irregulares e vênulas.

O outro tipo de quartzo apresenta aspecto “sujo” (em função de minúsculas inclusões de argilominerais e óxidos/hidróxidos de ferro), índice de refração nitidamente inferior (da magnitude da opala ou calcedônia), possivelmente por conter um volume apreciável de

criptocavidades preenchidas por água. Essa fase ocorre de maneira isolada (ou envolvendo o quartzo normal) e forma cristais de dimensões e arranjo similar ao normal, sendo as únicas diferenças detectadas o aspecto “sujo” e o índice de refração menor.

Outro aspecto petrográfico interessante é a ausência de evidências de que quartzo e os feldspatos detríticos tenham sido corroídos ou substituídos pelas fases autógenas, uma vez que os contornos dos mesmos (gerados por fragmentação e desgastes durante o transporte), não evidenciam modificações significativas, mesmos nos termos em que a neomineralização atinge mais de 80% do volume. O que se observa frequentemente é o sobrecrescimento de feldspato autógeno sobre os grãos detríticos, mantendo os limites deste.

Nos estratos da base da formação, bem como nos estratos superiores, foram observados fantasmas de micro-seixos de argila, com formas arredondadas a oclares, de dimensões micrométricas (normalmente menores que 100 μm), constituídos, predominantemente, por illita, o que sugere origem a partir de um processo de gretamento por ressecamento ou coagulação.

Em algumas lâminas também foi observada a presença de fragmentos arredondados a angulosos, submilimétricos a milimétricos, constituídos basicamente por argilominerais de coloração esverdeada a acastanhada e birrefringência baixa a moderada, que podem se tratar de glauconita e/ou clorita (Figura 46A e B). Alguns desses fragmentos podem ser minerais máficos ou fragmentos de vidro vulcânico (cinza) alterados.

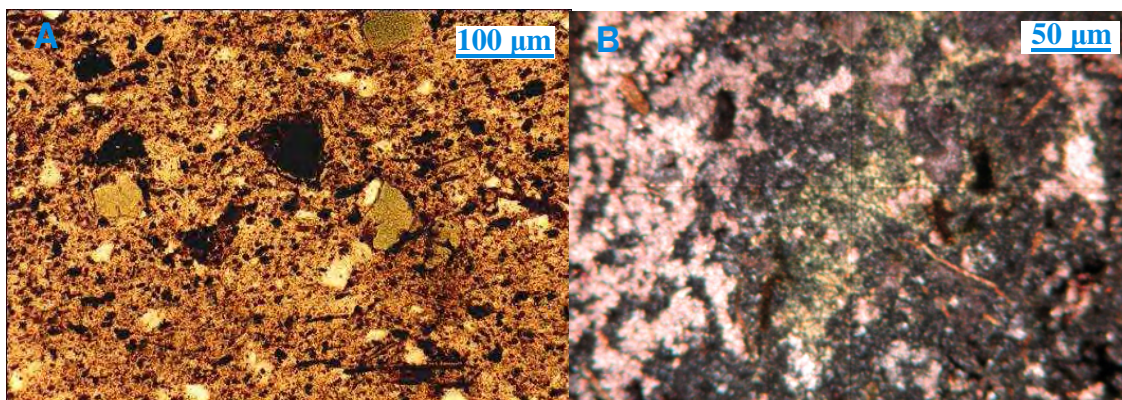


Figura 46: (A) Fotomicrografia, a nicóis paralelos, de leito silteoso rico em fragmentos arredondados que se tratam de filossilicatos microcristalinos de coloração esverdeada a acastanhada, que podem ser glauconita, clorita ou material de alteração de minerais máficos ou fragmentos de vidro vulcânico (cinza vulcânica). (B) Agregado esverdeado, em meio a material carbonático, que pode tratar-se de clorita, possivelmente, com intercrescimento de montmorillonita, em associação com albita neoformada (pontuações cinza) e carbonato (material brilhante branco a lilás).

Nos veios e vênulas discordantes (Figura 47A) (com ou sem estrutura brechada), os cristais de quartzo são bem desenvolvidos, podem ser alongados ou não (segundo o eixo C),

apresentam textura poiquilítica, formada por inclusões fluidas e cristalinas. Podem ser observados também intercrescidos com cristais submilimétricos a milimétricos de carbonato.

As inclusões fluidas são, normalmente, monofásicas e irregulares e chegam a atingir mais de 30µm enquanto que as sólidas são representadas por argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro e anidrita que chegam a formar cristais com até 30 µm (Figura 47B).

O quartzo ocorre intercrescido irregularmente, e, nas bordas e/ou superfícies de circulação de fluidos.

Localmente se pode observar calcedônia, com disposição fibro-radial, com coloração marrom-amarelada. Junto à calcedônia, nos interstícios e fraturas, ocorre a formação de argilominerais mal cristalizados, que podem ser illita, esmectitas, material amorfo e/ou ferro-argilãs, juntamente com goethita fibrosa e ferro coloidal (limonita).

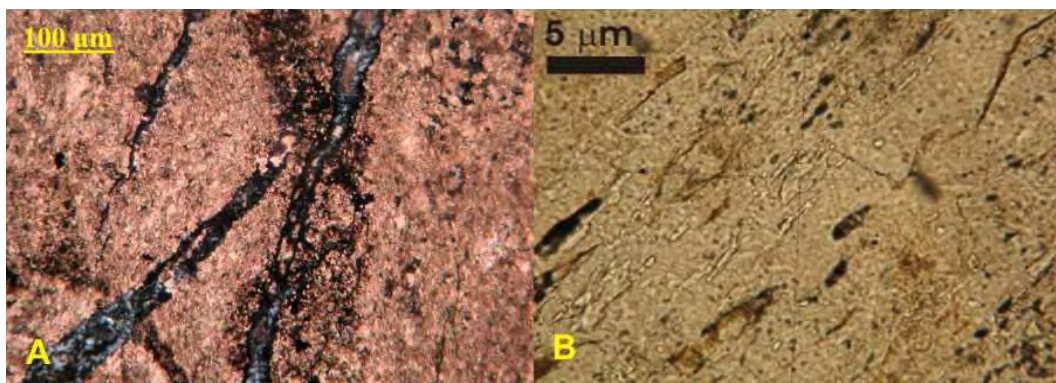


Figura 47: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados mostrando crescimento de cristais (calcita) e veios de quartzo, em leito carbonático (Mina Morro Alto do Bosque, topo da unidade). (B) Fotomicrografia a nicóis paralelos on inclusões se pode observar fluidas de anidrita, dentro de veio de quartzo. As inclusões são alongadas e orientadas, paralelamente ao veio (Mina Granusso, base da unidade).

Os carbonatos (calcita e dolomita) ocorrem como veios ou filetes discordantes a concordantes com a estruturação da rocha (Figura 48A), como matriz nos estratos arenosos, especialmente, nos de coloração creme a esverdeada, embora ocorram também nos de cor vermelha (Figura 48B) e como cristais ou micro-concreções nos leitos pelíticos. A sua disposição é controlada pela estratificação e evidencia terem sido depositados durante a sedimentação, diagênese ou passagem de fluídos, talvez, relacionada ao resfriamento dos diabásios no Cretáceo. Às vezes, em algumas vênulas observa-se dolomita romboédrica com dimensões submilimétricas, dispostas nas bordas dos veios envoltas por cristais maiores e anedrais de calcita. Nesses domínios também pode aparecer minúsculos cristais euédricos de albita.

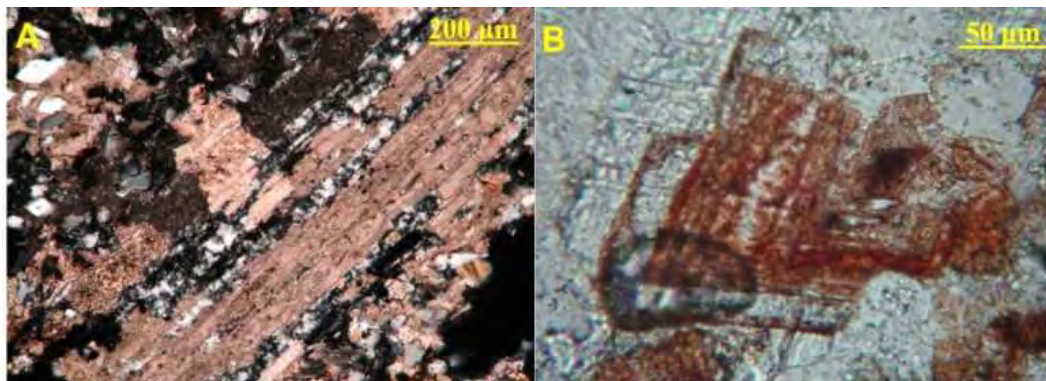


Figura 48: (A) Fotomicrografia, a nicóis cruzados mostrando borda de um veio discordante de carbonato e quartzo, onde se pode observar grandes cristais orientados de calcita e dolomita intercrescidos com lâminas de quartzo (Mina Cruzeiro, base da unidade). (B) Detalhe de cristal romboédrico de carbonato zonado (núcleo de ankerita ou dolomita ferrosa) envolto por calcita anedral, em veio carbonático (Mina Morro Alto do Bosque).

O carbonato como cimento, forma cristais submilimétricos a milimétricos, chegando a envolver e suportar grãos de quartzo e feldspato, podendo constituir mais de 20% do volume da rocha. Nesses níveis arcoseanos aparenta substituir ou ser substituído por feldspatos autígenos. Nos estratos mais argilosos forma cristais submilimétricos a milimétricos ou concreções policristalinas ricas em inclusões de argilominerais, gerando aspecto microcristalino em observações microscópicas com os polaróides descruzados. Na constituição das rochas dos níveis basais é raro o aparecimento de carbonato, tornando-se bem mais freqüente para o topo da coluna estratigráfica, onde aparecem camadas descontínuas de calcários micríticos a espáticos, com menos de 10% de impurezas. Os carbonatos que ocorrem disseminados nos estratos mais illíticos, de cor vermelha, podem apresentar pontuações e películas de óxidos de ferro, sugerindo tratar-se de dolomita ferruginosa ou ankerita.

Nas bordas, bem como no interior, dos veios e brechas compostas por carbonato e quartzo se pode observar filossilicatos de cor verde. Nas porções externas, o filossilicato dominante é illita, intercrescida com clorita e/ou material interestratificado. Já no interior dos veios, o material de cor verde (que forma domínios irregulares juntamente com calcita espática), exhibe dimensões médias de 0,1 mm, leve pleocroísmo, birrefringência moderada e relevo superior ao do quartzo. Este material deve tratar-se de interestratificado clorita-montmorillonita. Completando a mineralogia dos veios foi encontrado pirita (Figura 49 A), barita (Figura 49 B), anatásio (Figura 45B) e em alguns veios que exibem cores avermelhadas nas porções centrais, interestratificados vermiculita-montmorillonita.

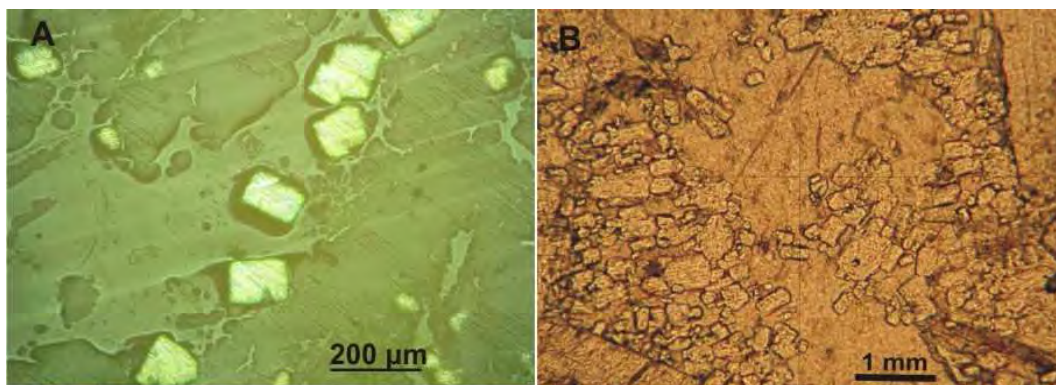


Figura 49: (A) Fotomicrografia, a luz refletida, mostrando cristais euédricos de pirita em meio a carbonatos (Mina Granusso). (B) Fotomicrografia a nicóis paralelos de veio carbonático contendo cristais de barita (Mina Cruzeiro).

A formação de montmorillonita pode ser observada microscopicamente, mesmo em rochas aparentemente sãs, ao longo dos planos de acamamento, onde aparece a formação de material micro a criptocristalino, de baixo índice de refração e coloração alaranjada, marrom ou arroxeadada.

Em função de suas diminutas dimensões, este material é difícil de ser fotografado. Os diques e sills clásticos apresentam estrutura maciça a difusamente laminada, sendo que nos termos estruturados pode ser observada evidente estrutura de fluxo, indicando forte movimento de massa na horizontal, aspecto que aparentemente não pode ser explicada por eventual achatamento dos diques, por compactação dos bancos.

Esses veios e bancos exibem textura granular (Figura 50) a psamo-pelítica, sendo idêntica à dos estratos mais siltosos ou siltico-arenosos, relativamente pobres em argilominerais, que ocorrem intercalados com siltitos argilosos, lamitos, argilitos, ritmitos ou folhelhos arroxeados que constituem a Formação Corumbataí.

A principal diferença reside no fato dos estratos intercalados, possuírem freqüente laminação, fitamento/bandamento deposicional, aspecto que tende a ser destruído e, às vezes, substituído por textura de fluxo plástico, nos “diques” e “sills”.

As poucas seções obtidas de forma orientada (cinco) mostraram que o fluxo plástico deu-se, predominantemente, na horizontal ou subhorizontal, umas de forma clara e outras com a orientação bastante variada, aparentemente decorrente de perturbação no fluxo.

São freqüentes as feições de rompimento das lâminas ou níveis mais argilosos, dando origem a delgadas lentes ou lentículas, dispostas de modo a definir difusas trilhas, ou dispersas e com grau de orientação variado, porém normalmente alto. Todavia, não raramente, aparecem fragmentos ângulos de material de granulação mais fina e mesmo de material siltoso, com ou sem orientação discordante (grãos rotacionados), definindo brechas de fluxo.

Os aspectos texturais sugerem um amplo predomínio de feldspatos alcalinos de aspecto “sujo”, sem limites bem definidos, justapostos ou interpenetrados entre si, que cimentam pequena porcentagem de grãos tipicamente detríticos. Cabe ressaltar que o crescimento de feldspato alcalino ao redor dos cristais detríticos pode atrapalhar a caracterização. A pequena porcentagem de quartzo é indicativa da pequena porcentagem de clastos terrígenos continentais.

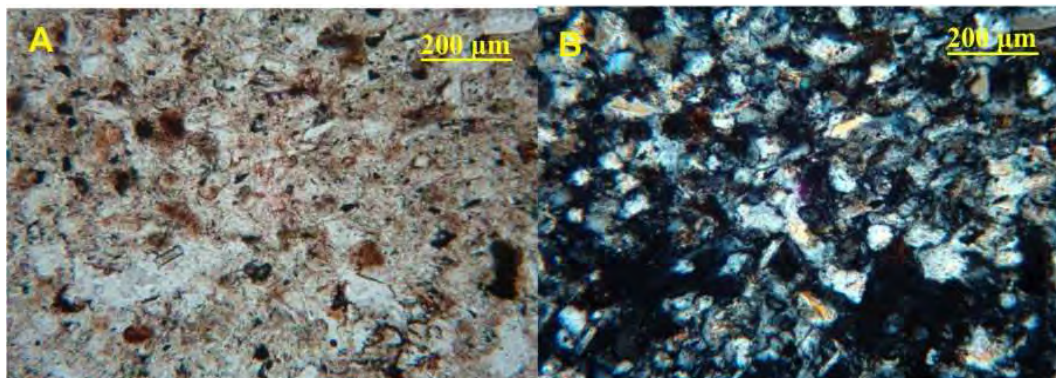


Figura 50: (A) Fotomicrografia, de material granular proveniente de dique clástico (Mina Tute, topo da unidade). (A) Imagem obtida com polaróides descruzados. A massa de aspecto sujo sem limite nítido entre os grãos, com aspecto afanítico, trata-se de feldspatos autígenos. As fases mais límpidas correspondem a cristais detríticos, que estão suspensos pelos autígenos, e buracos (porção centro sudoeste), demonstrando que os minerais tipicamente detríticos não chegam a constituir 30% do volume. (B) Mesma imagem da foto anterior evidenciando a granulometria e aspecto textural dos feldspatos autígenos, obtida com polaróides cruzados.

Outro aspecto marcante é o aparecimento de grãos arredondados a elípticos compostos quase que somente por filossilicatos microcristalinos (argilitos), que aparentam ser originados pelo retrabalhamento de fragmentos de lamito ou argilito, possivelmente, resultantes de ressecamento (gretas de contração).

Com domínios pelíticos a lamíticos, com ou sem nítida orientação dos filossilicatos, podendo apresentar aspecto filítico. Com a diminuição da temperatura e passagem de fluidos aparece clorita expansiva, interstratificado clorita-montmorillonita e finalmente montmorillonita/saponita e vermiculita como cristais independentes ou interstratificados com os que lhe deram origem (illitas e cloritas).

Estes domínios apresentam proporção e relação mineralógica e aspectos texturais similares aos das camadas de siltitos. Ou seja, aparecem cerca de 20 a 30% de clastos de quartzo, feldspatos e micas imersos em massa constituída por quantidades variadas de feldspatos autígenos, carbonato, illita, minerais opacos, clorita (Figura 51A), quartzo autígeno com estrutura bandada (Figura 51B) ou quartzina/calcedônia fibrosa e interstratificados (há necessidade de mais observações para confirmação).

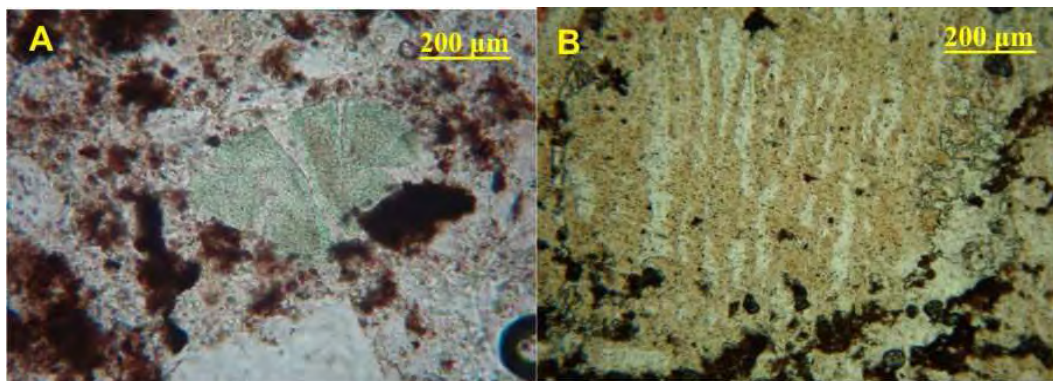


Figura 51: (A) Clasto de clorita em meio a carbonatos, em dique clástico (Mina Tute). (B) Quartzo com estrutura bandada e continuidade cristalina, com as barras mais claras com índice de refração maior envolto por material de aspecto sujo e índice de refração menor, porém com a mesma orientação cristalográfica (mesmo cristal), ocorrendo juntamente a carbonatos e opacos (Mina Cruzeiro).

A distribuição granulométrica e composição mineralógica, associadas à estrutura e textura, permitem classificar os diferentes leitos ou estratos da coluna estratigráfica da unidade em estudo como: argilitos siltosos, folhelhos siltosos, lamitos, siltitos arcoseanos, siltitos arcoseanos arenosos e conglomerados ou brechas, este último formado exclusivamente por seixos ou fragmentos de origem orgânica (*bone bed* e/ou coquina).

Os aspectos observados na petrografia foram complementados utilizando outras ferramentas, para refinar a identificação e caracterização dos minerais. Evidenciam, em associação com o contexto geológico, que a diagênese atingiu a interfaces com o anquimetamorfismo.

9.3.2. Difração de Raios X

A Difração de Raios X é uma ferramenta complementar à Microscopia Óptica, pois auxilia na identificação de minerais, que, muitas vezes, não pode ser realizada em seções delgadas, pelo tamanho diminuto de cristais ou dificuldade na determinação de propriedades.

Na Difração de Raios X a determinação de minerais é possível sempre que estes estejam presentes em mais de 5% em volume na amostra e na forma de grãos bem cristalizados.

A seguir, são apresentados alguns difratogramas de análises realizadas, referentes a diversos estratos da Formação Corumbataí, encontrados na região de estudo. Ao todo, foram analisadas 240 amostras.

Em todas as figuras, os difratogramas preto, azul, verde e vermelho tratam-se, respectivamente de análises realizadas com: amostra total, fração fina, fração fina glicolada e fração fina aquecida.

As siglas utilizadas para representar os minerais, em todos os difratogramas, correspondem a: I = Illita; Q = Quartzo; Hm = Hematita; Ab = Albita; K = Caulinita; Vm =

Vermiculita; Mo = Montmorillonita; Cl = Clorita; Cle = Clorita Expansiva; Pa = Palygorskita; An = Analcima; Ca = Calcita.

O difratograma a seguir (Figura 52) é referente a um estrato da porção basal da Formação Corumbataí (20 a 30 metros acima do contato com a Formação Iratí), coletado em uma mina abandonada, nos arredores de Rio Claro, próxima ao rio Corumbataí (Mina Bela Vista).

Pode-se verificar que os minerais encontrados correspondem à mineralogia básica da unidade (quartzo, illita, albita, microclínio, hematita e, em alguns níveis, carbonatos).

Os picos referentes ao quartzo são bastante marcados (principalmente o pico de 3,34 Å), mostrando que este mineral, além de bem cristalizado, ocorre em grande quantidade.

A illita ocorre também bem cristalizada, tendo como pico principal 10Å. Este difratograma é referente a um estrato rico em illita, que apresenta pequena quantidade de contaminantes. A hematita, observada claramente no difratograma, ocorre na forma de agregados e também recobrendo cristais de quartzo e massas de argilominerais.

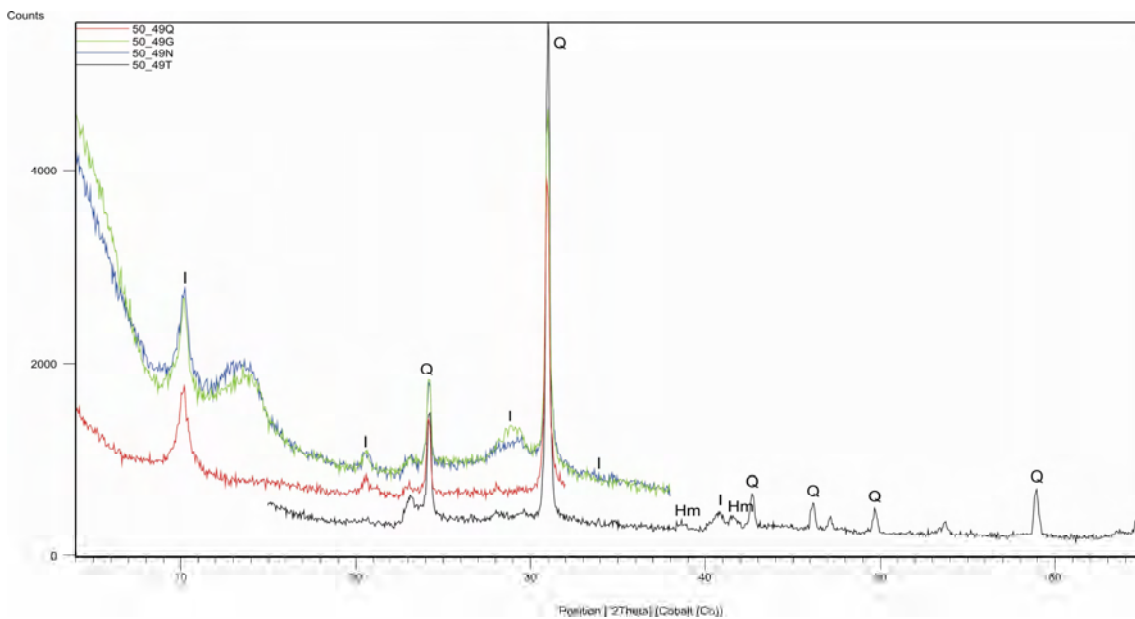


Figura 52: Difratograma de estrato proveniente da Mina Bela Vista.

A figura seguinte (Figura 53) mostra um estrato, proveniente da Mina Campo do Coxo, que também apresenta picos bem marcados de illita, além de quartzo e albita. Observa-se que há expansão em 15 Å quando a amostra é glicolada. Este comportamento se deve à presença de montmorillonita. Quartzo e illita ocorrem apresentando picos primários e secundários bem marcados, sendo que o pico da illita não sofre alteração frente ao tratamento térmico, mostrando sua estabilidade e a ausência de interstratificados. Observa-se a ocorrência de albita, num pico bastante ruim em 3,176 Å. Provavelmente, a análise da albita foi prejudicada pelo alto teor de quartzo ou por se tratar de pouca quantidade de cristais.

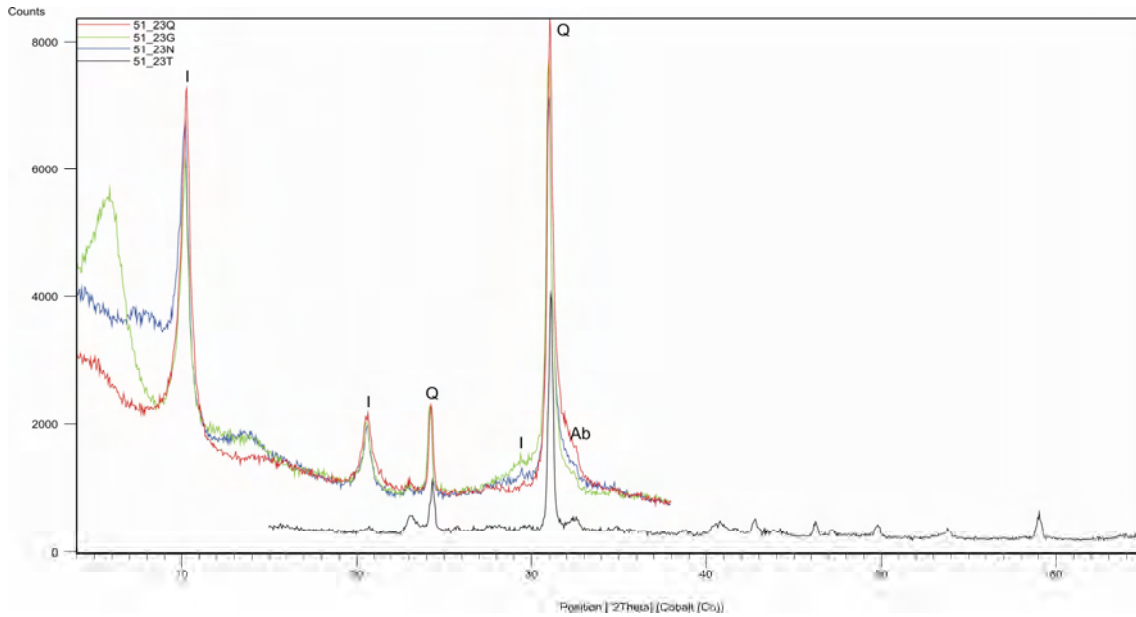


Figura 53: Difratoograma de amostra coletada na Mina Campo do Coxo.

Na figura 54, proveniente de outra amostra deste mesmo litotipo (mesmo banco da mesma mina), se pode observar que a albíta apresenta picos bastante definidos, com destaque para o pico principal. Trata-se de um leito (banco) de textura psamo-pelítica, onde grande parte dos grãos granulares é representada por cristais de albíta.

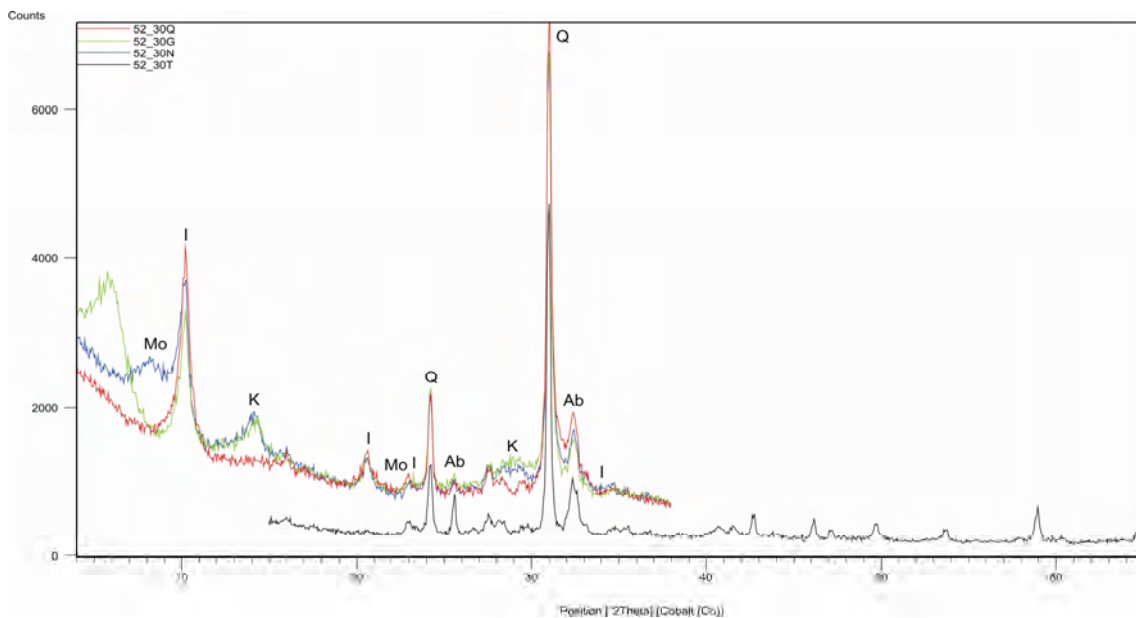


Figura 54: Leito da Mina Cocho, rico em albíta.

Em diversos estratos, é observada, muitas vezes, juntamente à albíta, cristais de microclínio, cujo pico principal é de 3,29 Å.

Muitas vezes, a interpretação isolada de cada um destes feldspatos é prejudicada, em função da proximidade de ocorrência de seus picos principais. Porém, de maneira geral, ocorrem concomitantemente.

A ocorrência dos argilominerais, além de relacionada à sedimentação e diagênese, também fornece informações quanto ao grau de alteração supérgena do material.

A ocorrência de picos de caulinita (bem ou mal cristalizados) comumente está relacionada aos estratos superiores em todas as minas (que apresentam maior grau de pedogênese).

Alguns exemplos da ocorrência deste mineral podem ser observados nas Figuras 55, 56, 57 e 58.

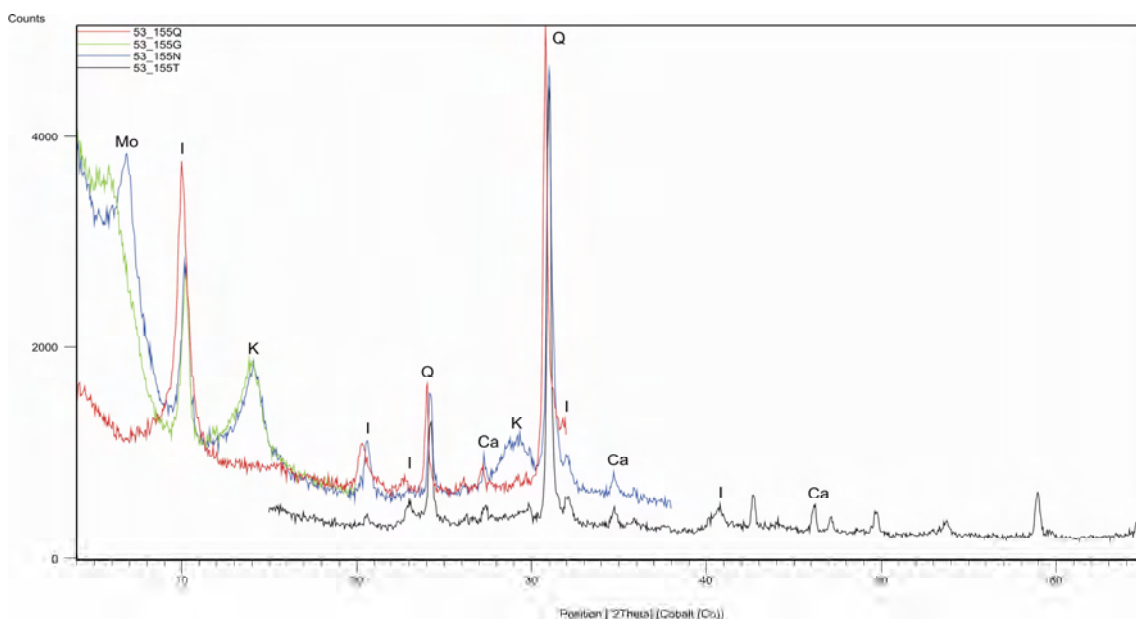


Figura 55: Amostra proveniente da Mina Cruzeiro, onde foi identificado microclínio. Observa-se também caulinita mal cristalizada (mais alto grau de alteração supérgena), montmorillonita (que expande no tratamento com etilenoglicol), illita e carbonatos.

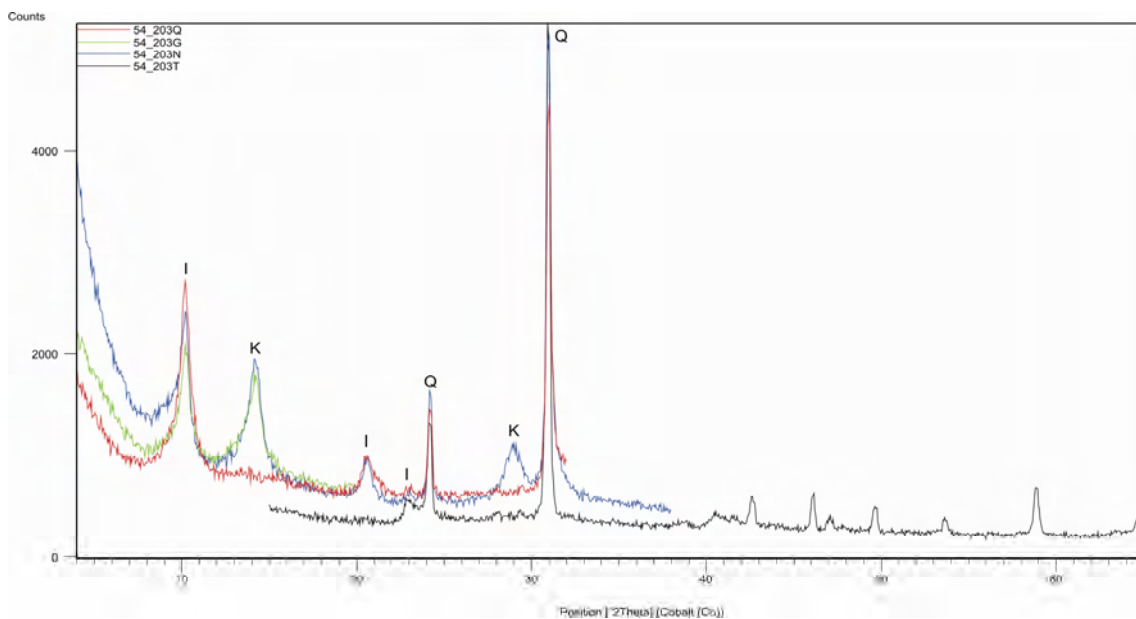


Figura 56: Amostra proveniente do topo da Mina Incefra, com picos bem formados de caulinita.

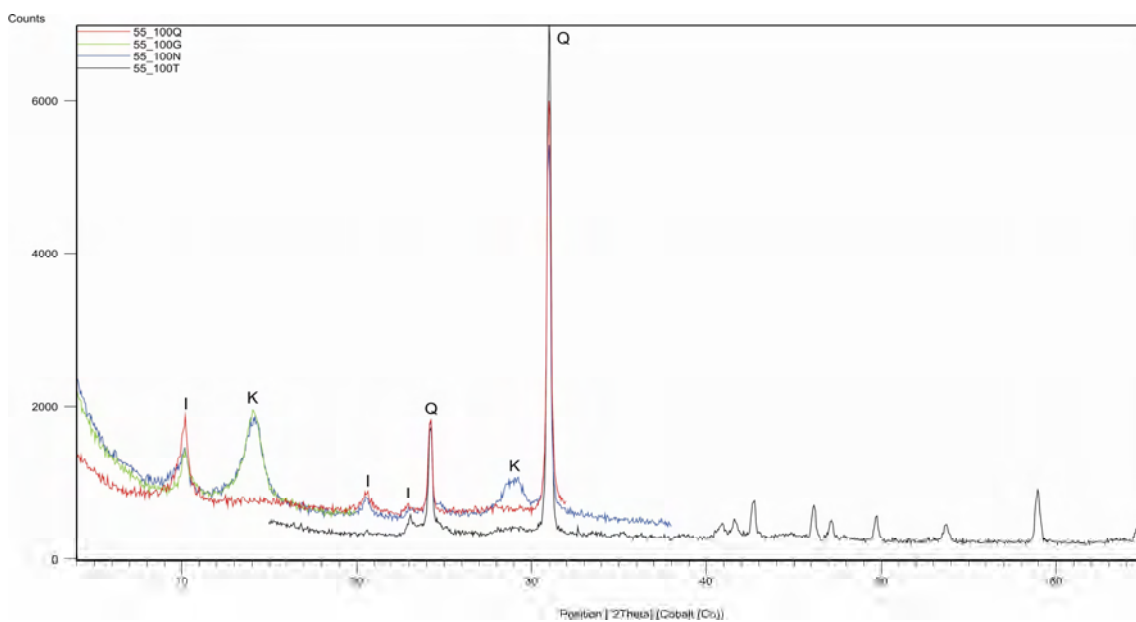


Figura 57: Análise de material, proveniente de uma ocorrência de siltitos da Formação Corumbataí na Fazenda Santa Maria (Rio Claro), apresentando picos de caulinita mal cristalizada.

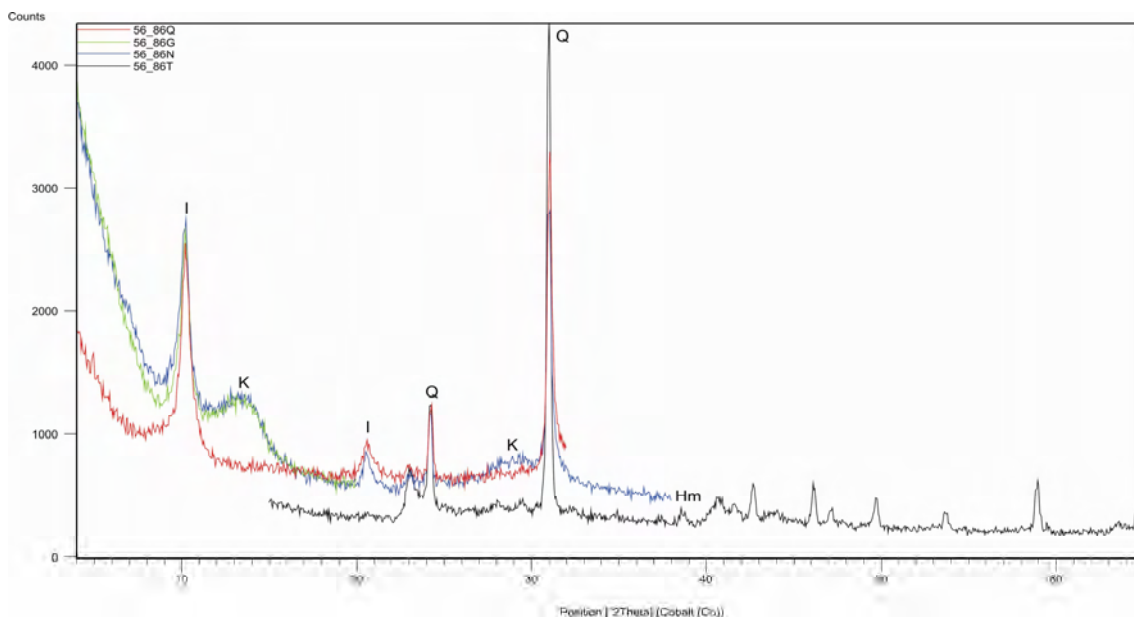


Figura 58: Material da área pertencente ao Haras Santa Gertrudes, onde ocorrem siltitos alterados da Formação Corumbataí, onde foi detectada caulinita mal formada.

A montmorillonita, juntamente aos interstratificados (e outros expansivos), ocorre em zonas fraturadas, onde houve intensa percolação de água, ou em zonas superficiais, de alteração intempérica, onde a drenagem não é boa em função da natureza do material e/ou relevo. Alguns picos, que podem ser atribuídos a minerais expansivos, podem ser observados no difratograma apresentado na figura seguinte. Os interstratificados regulares e irregulares são encontrados em picos de primeiro harmônico superior a 14 Å. Porém, não há muitos padrões disponibilizados no executável JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para estes minerais, o que dificulta sua determinação. Pode-se verificar que, na figura 59, há a presença de clorita e também de clorita expansiva (evidenciada pela expansão do pico 29, 10 Å para cerca de 32 Å). Isto sugere a existência de um interstratificado clorita-clorita expansiva, cujo padrão ICDD mais próximo seria o da corrensita. No caso da Figura 60, observa-se a ocorrência de montmorillonita, que expande para 15 Å, quando glicolada. Neste litotipo, não há presença de clorita, e a expansão é bastante definida quanto aos padrões conhecidos para este mineral. Na figura 61 observa-se, neste mesmo material, porém com maior grau de alteração, presença de vermiculita, que igualmente apresenta comportamento expansivo quando glicolada.

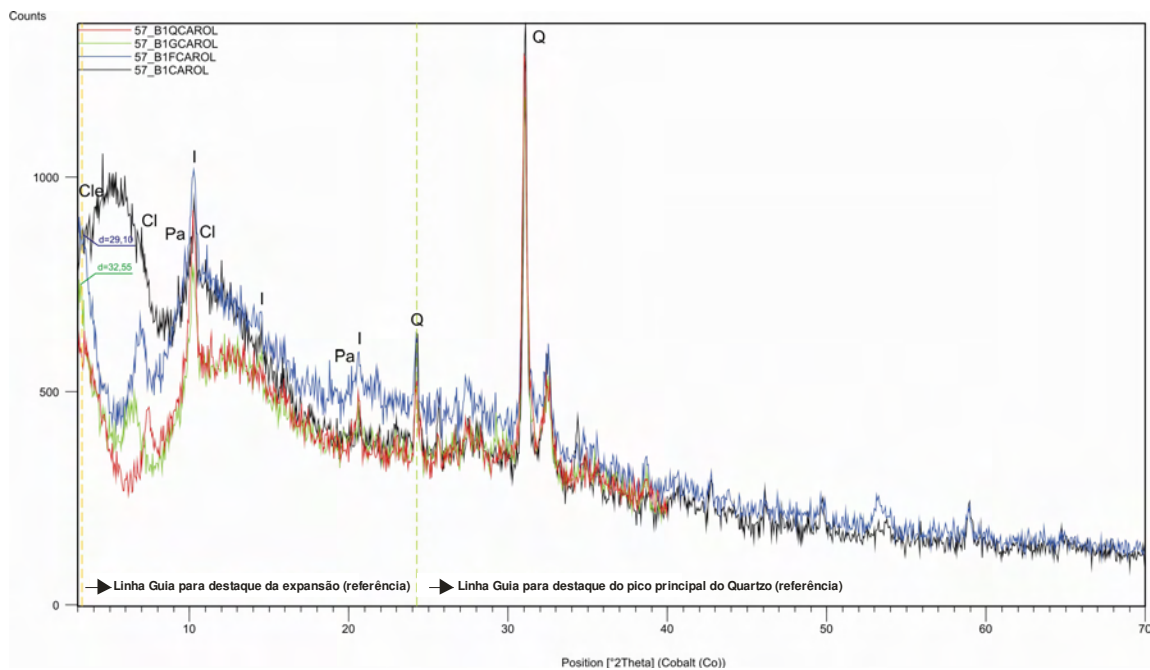


Figura 59: Difratoograma de material proveniente da Bancada 1 (Mina Tute), rico em interestratificados.

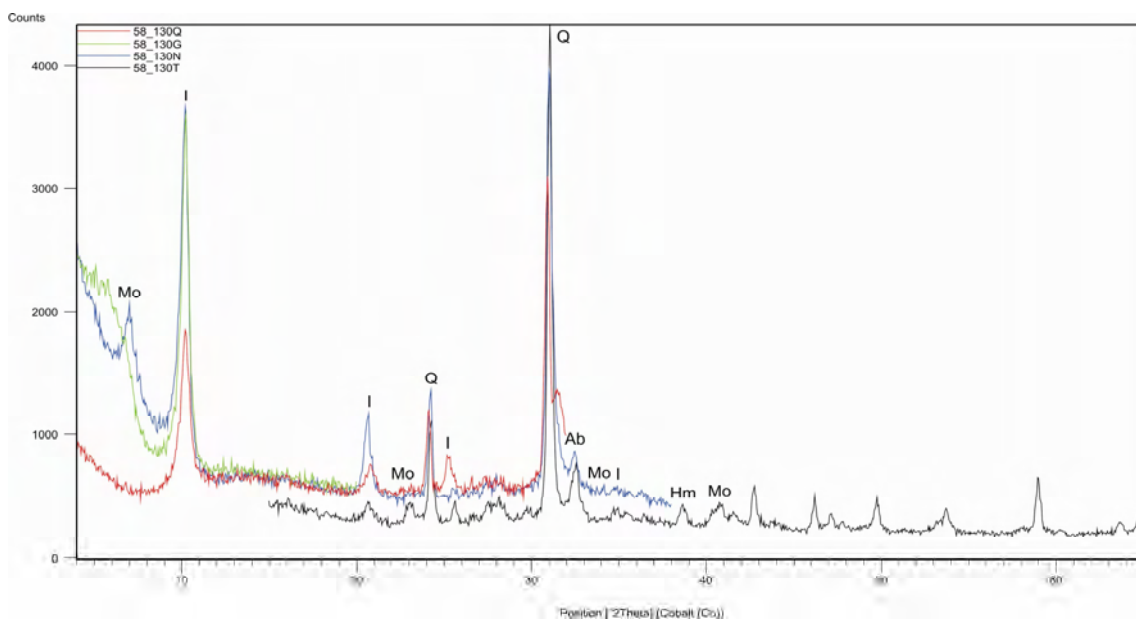


Figura 60: Material da Mina Partezzani, onde ocorre montmorillonita.

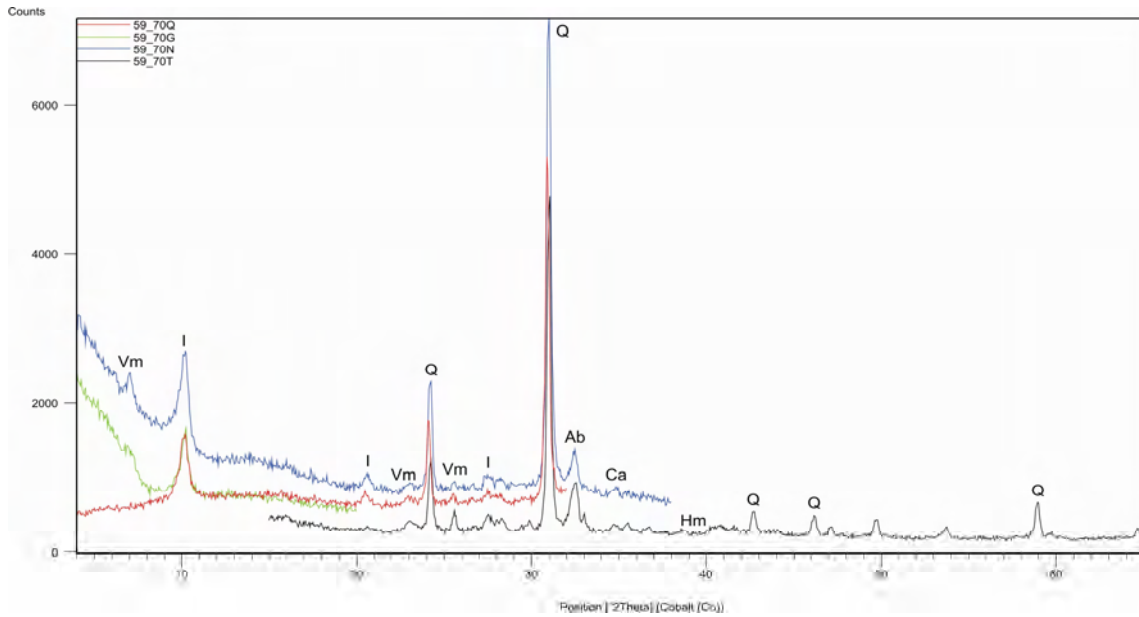


Figura 61: Material da Mina Partezzani, apresentando vermiculita.

Outros minerais, mesmo presentes em quantidades comumente inferiores a 15% em volume, podem ser determinados em litotipos provenientes da Formação Corumbataí.

Sua ocorrência é vinculada a situações mais restritas, como por exemplo, associação com veios ou circulação de fluidos, bancos ou fraturas preenchidas.

Os carbonatos ocorrem em materiais da base da unidade normalmente de maneira localizada: preenchendo fraturas ou dispersos localmente na matriz.

Em materiais das porções intermediárias a superiores da unidade, sua ocorrência é mais generalizada, chegando a formar bancos centimétricos de calcário.

O principal carbonato encontrado nas amostras é a calcita. Subordinadamente se encontra dolomita, dolomita ferrosa e ankerita, calcita magnesiana (termo intermediário) e siderita (mais rara).

Algumas amostras analisadas, que apresentam carbonatos são apresentadas nas figuras seguintes (Figuras 62, 63 e 64). De maneira geral, amostras que apresentam carbonatos bem cristalizados apresentarão também albita nestas condições.

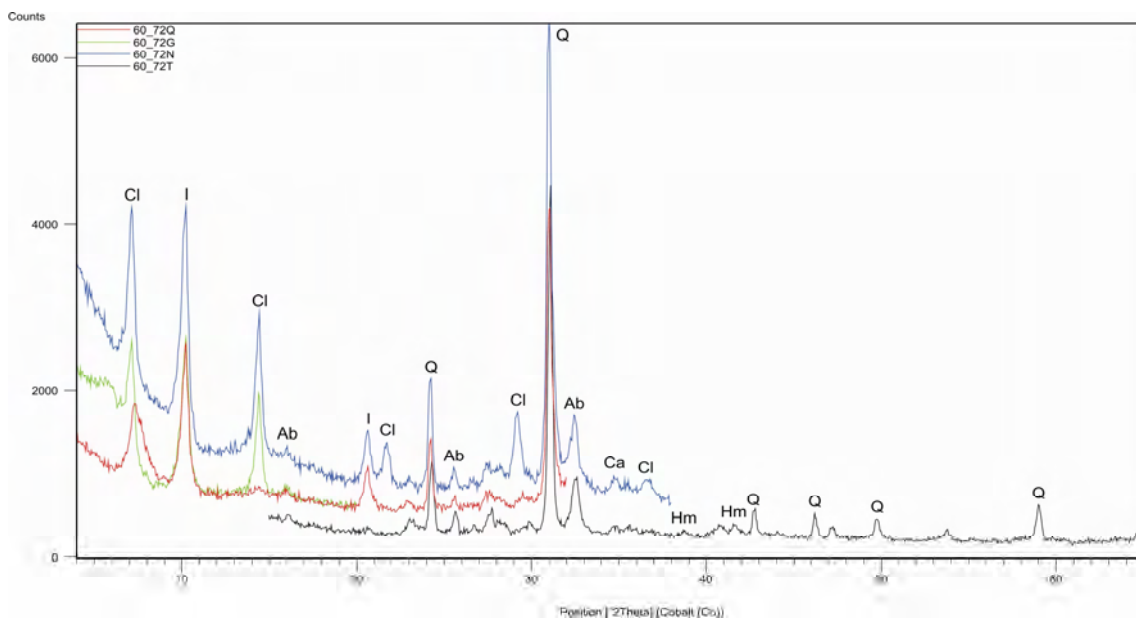


Figura 62: Amostra proveniente da Mina Cruzeiro, apresentando calcita magnésiana.

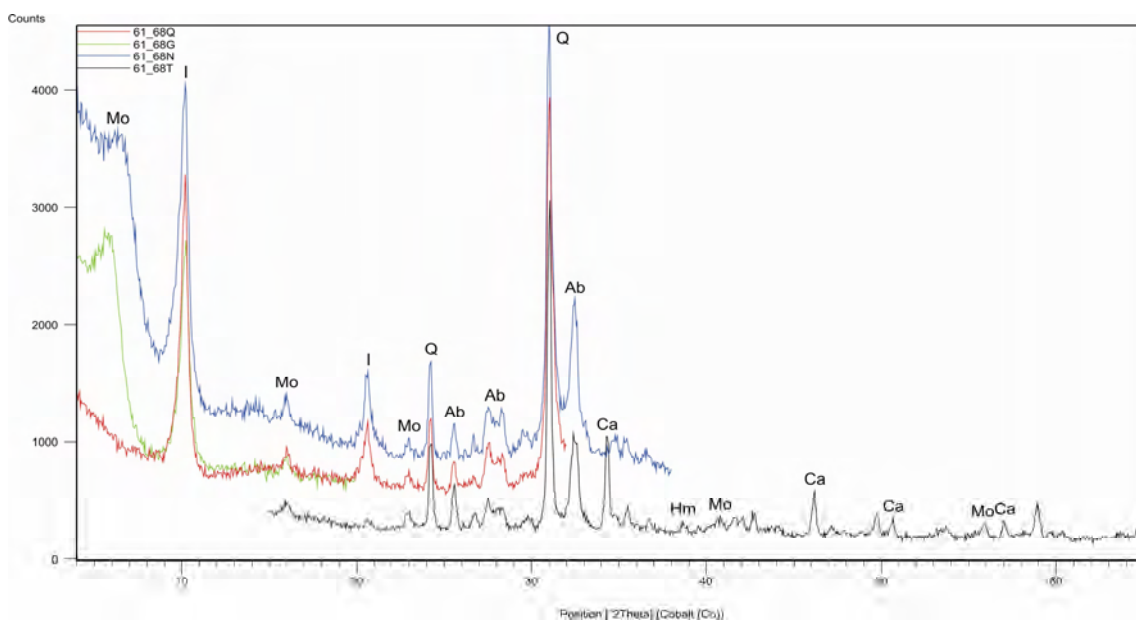


Figura 63: Amostra proveniente da bancada inferior da Mina Paganotti, onde foi identificada calcita.

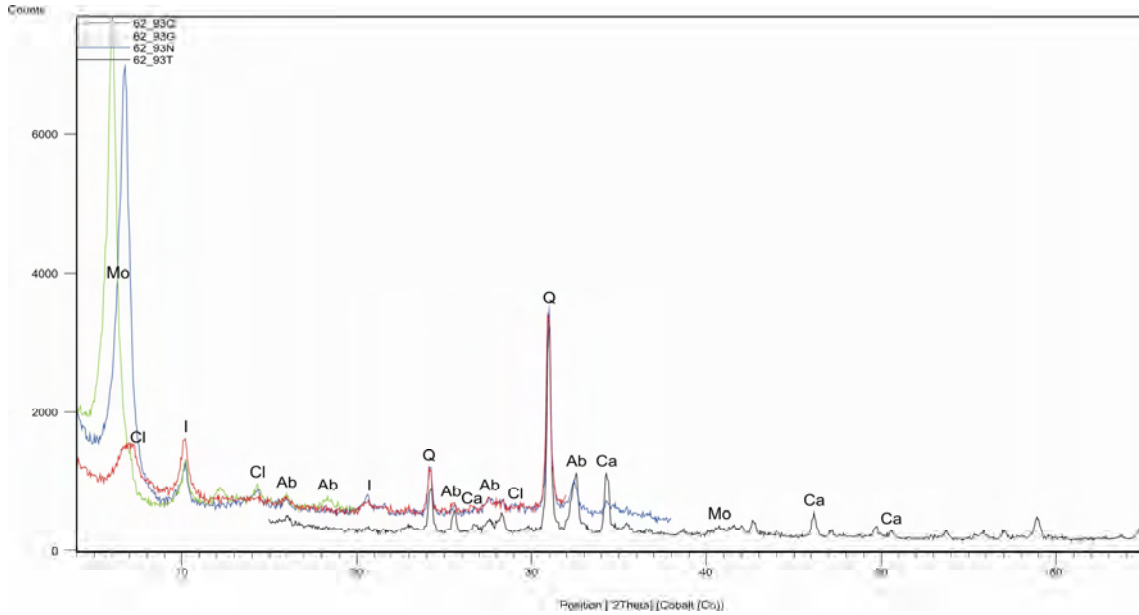


Figura 64: Amostra proveniente da Mina Tute, topo da Formação Corumbataí, onde foi identificado calcita.

Encerrando a mineralogia usualmente encontrada, é identificada, em diversas amostras, uma zeólita, comumente bem cristalizada, cujo melhor padrão é a analcima. Não foi possível, até este momento, determinar precisamente em quais condições ocorre este mineral, porém, normalmente acompanha carbonatos e níveis ricos em albita (Figuras 65 e 66). São ilustrados exemplos dos principais minerais encontrados nos litotipos estudados. Uma grande quantidade de amostras foi analisada, em todas as condições, buscando ampliar o número de informações a respeito das características cristalográficas das fases minerais observadas.

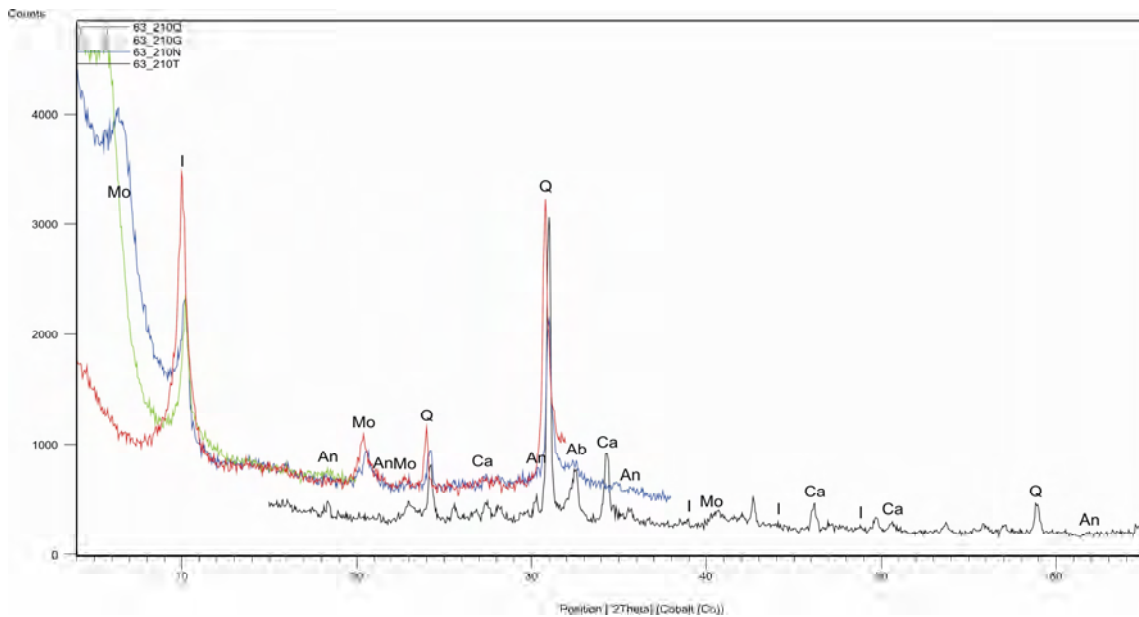


Figura 65: Difratoograma de siltito proveniente da Mina Christofolletti, onde pode-se observar a analcima, cujo pico principal é em 3,43.

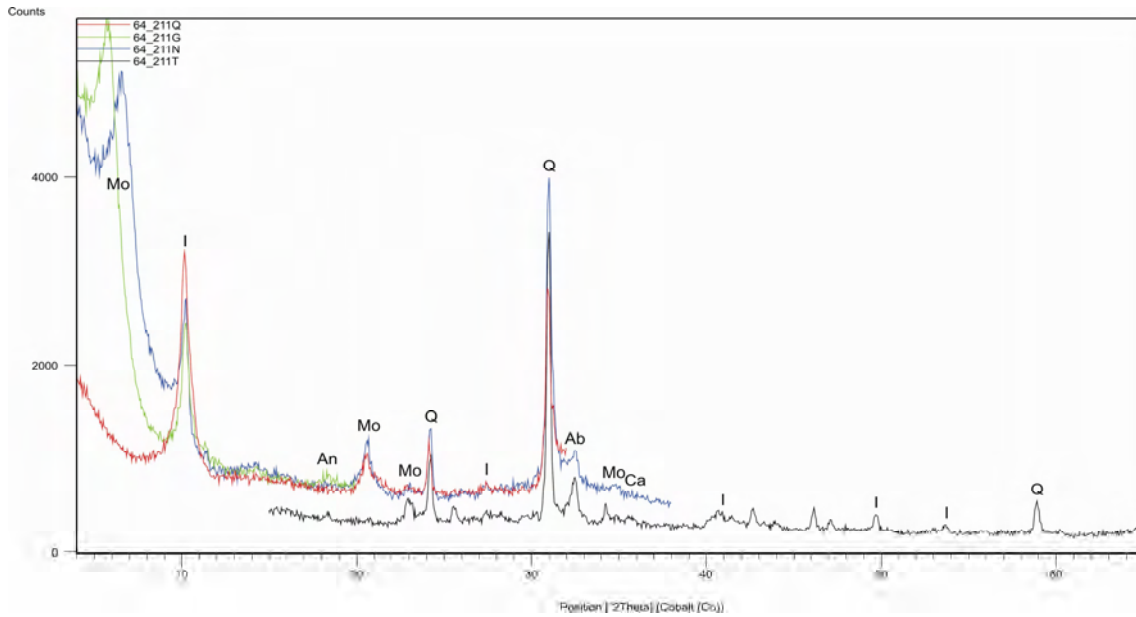


Figura 66: Difratoograma de material de outra bancada Mina Christofolletti, onde pode-se observar a analcima, cujo pico principal é em 3,43. Assim como na amostra anterior, esta apresenta a analcima acompanhando calcita e albita.

9.3.3. Microscopia Eletrônica

Para os estudos de Microscopia Eletrônica foram escolhidas 14 amostras de rocha, representativas dos mais diversos litotipos encontrados na Formação Corumbataí, contemplando sua ocorrência na região. Foi ainda analisada uma amostra, proveniente de um corpo de prova cerâmico confeccionado com um dos siltitos desta unidade, onde se estudou a evolução de defeitos provocados em função da presença de matéria orgânica. Esta análise, em função de seu caráter mais tecnológico, será apresentada junto aos ensaios cerâmicos, em seção posterior. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura observou-se o aspecto superficial de grãos e morfologia dos minerais, classificando-os entre minerais detríticos (quartzo, micas e alguns feldspatos) e neformados (clorita, illita, albita, esmectita, interestratificados, zeólita, calcita), dados que auxiliaram a interpretação geral do contexto geológico-geoquímico-mineralógico da área. De maneira geral, a análise microestrutural mostrou que cada rocha apresenta características específicas, relacionadas diretamente com a natureza química e textural de cada pacote estratigráfico da Formação Corumbataí: amostras oriundas da base da unidade apresentam maior teor de illita, enquanto que as provenientes do topo, maior teor de carbonatos, tanto na forma de bancos calcários, como disseminados pela matriz. A illita é observada em praticamente todas as amostras, em duas situações distintas: cristais detríticos, de hábito lamelar (Figura 67 A a C), de grandes dimensões (que chegam a apresentar cerca de 60 μm de comprimento) e cristais autógenos, lamelares e também fibrosos, de dimensões inferiores (fração argila e silte fino), que podem atingir comprimentos ao redor de 10 μm . Os cristais autógenos apresentam aspecto *honeycomb* (favo de mel), preenchendo os planos de clivagem de micas e

illitas detriticas. As fibras normalmente recobrem os agregados que apresentam a textura *honeycomb*. Os cristais detriticos destacam-se na matriz argilosa em função de seu tamanho (Figura 67D) e também por estarem recobertos por argilominerais neoformados e precipitados de hematita e hidróxidos de ferro (Figuras 69A e 69B), calcita e zeólita (analcima). Em algumas amostras, os cristais detriticos de illita apresentam acentuado grau de alteração, evidenciado pela “separação” de suas placas (Figura 68A e 68B). A palygorskita (ou illita fibrosa, não foi possível a determinação) é observada em diversas amostras, apresentando hábito fibroso, nas bordas alteradas de cristais de illita, e, também, recobrendo grãos de albita e microclínio. Suas dimensões são inferiores a 15 µm e, em alguns casos, formam fibras tão finas, que lembram acículas. Sua ocorrência como material de recobrimento pode indicar geração posterior, em relação aos demais argilominerais (Figuras 70 A e B).

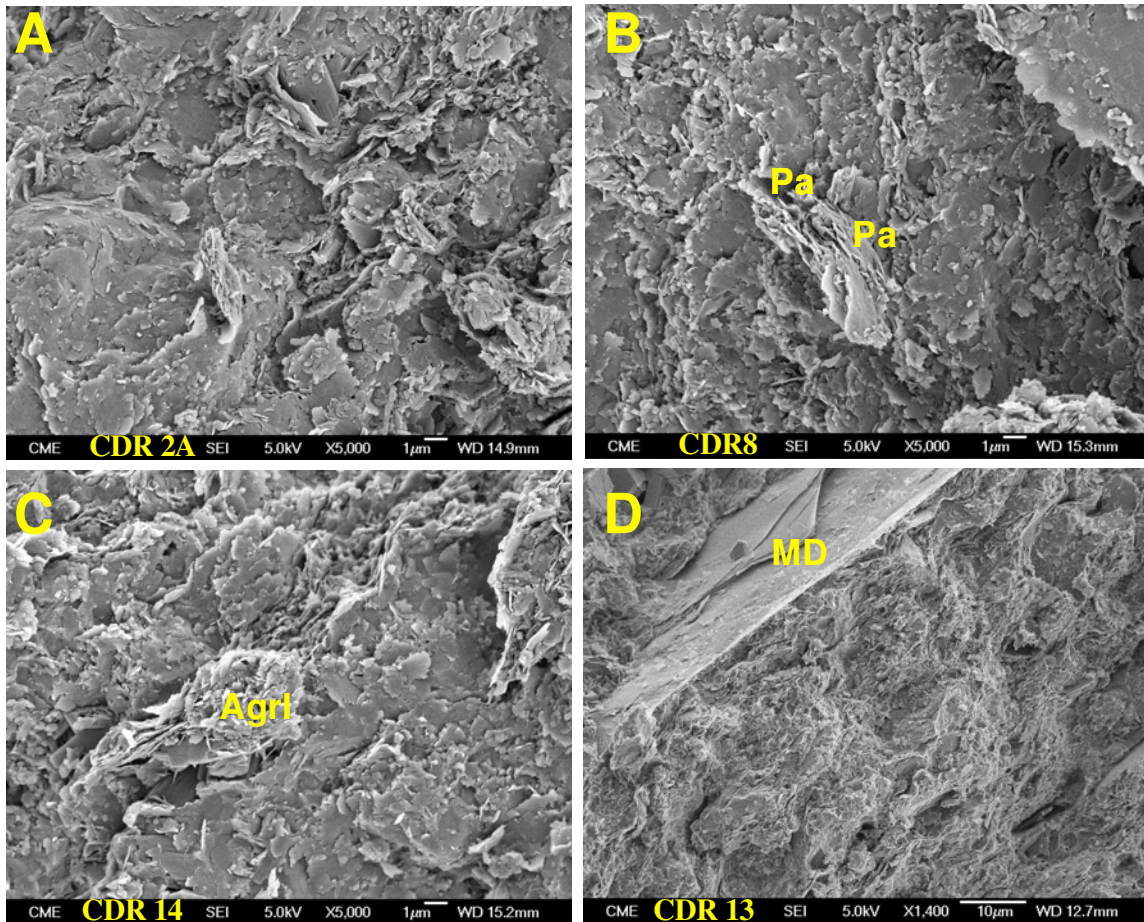


Figura 67: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de diversas amostras. (A) Região rica em illitas tabulares, que recobrem grãos detriticos de quartzo; (B) Cristais de illita tabulares junto a pequenas fibras de palygorskita (PA), em siltito arenoso da base da unidade; (C) Porção illítica (com a qual confeccionou-se a seção) em uma “bola de areia” (composição similar a de um dique clástico), com destaque para agregado (AgrI) de: illita, palygorskita e hematita; (D) Leito em siltito variegado formado por illita autógena, onde se destaca um cristal de mica detritica (MD), que, provavelmente, se trate de muscovita.

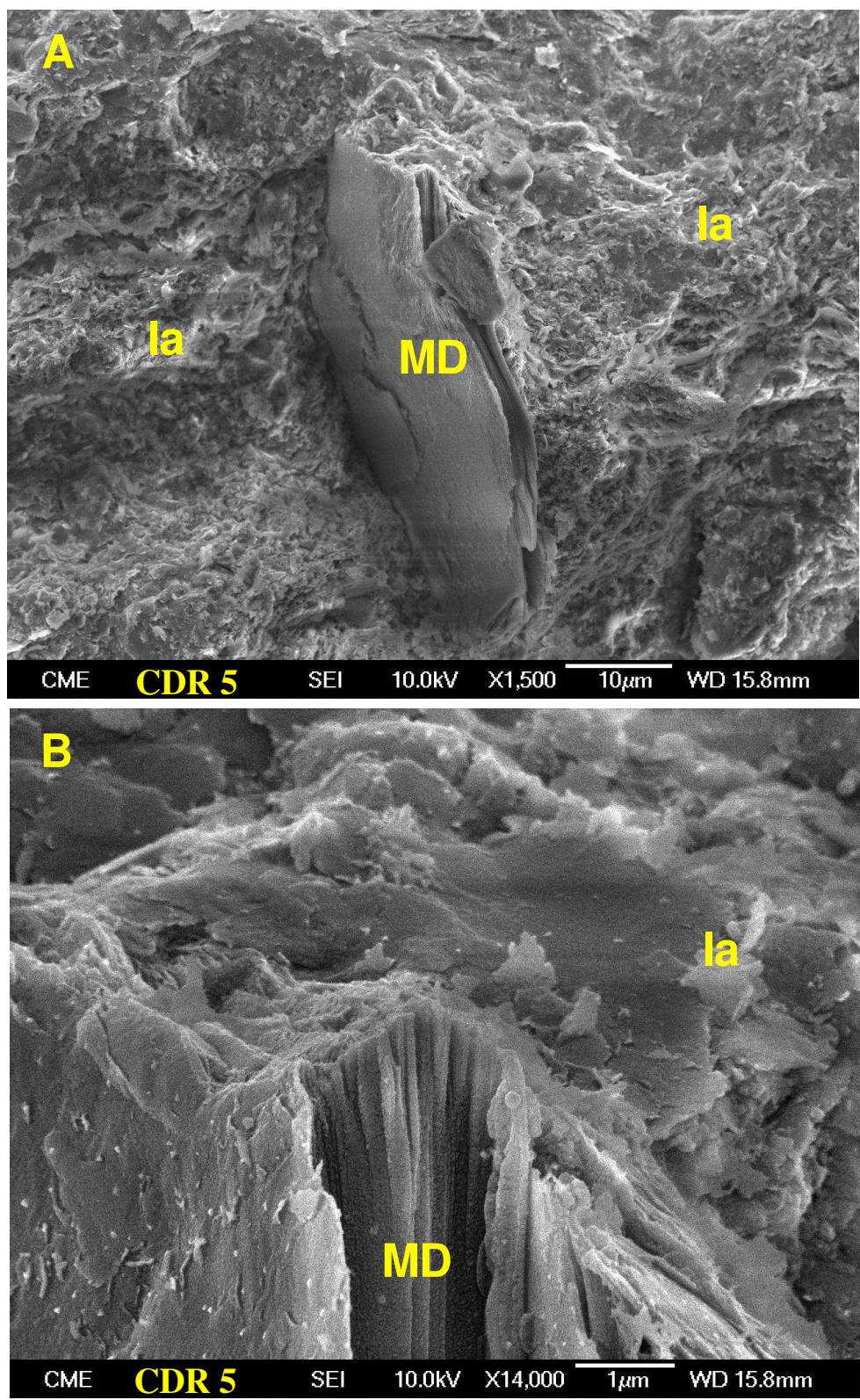


Figura 68: Micrografias geradas por Varredura de Elétron Secundários, de porção argilo-siltosa de siltito arenoso cinza, da base da unidade. (A) Em aumento de 1500 X, se observa cristal de mica detrítica (MD), em meio a illita autógena (Ia); (B) Em aumento de 14000 X, detalhe de material alterado entre placas, do mesmo grão detrítico mostrado em A.

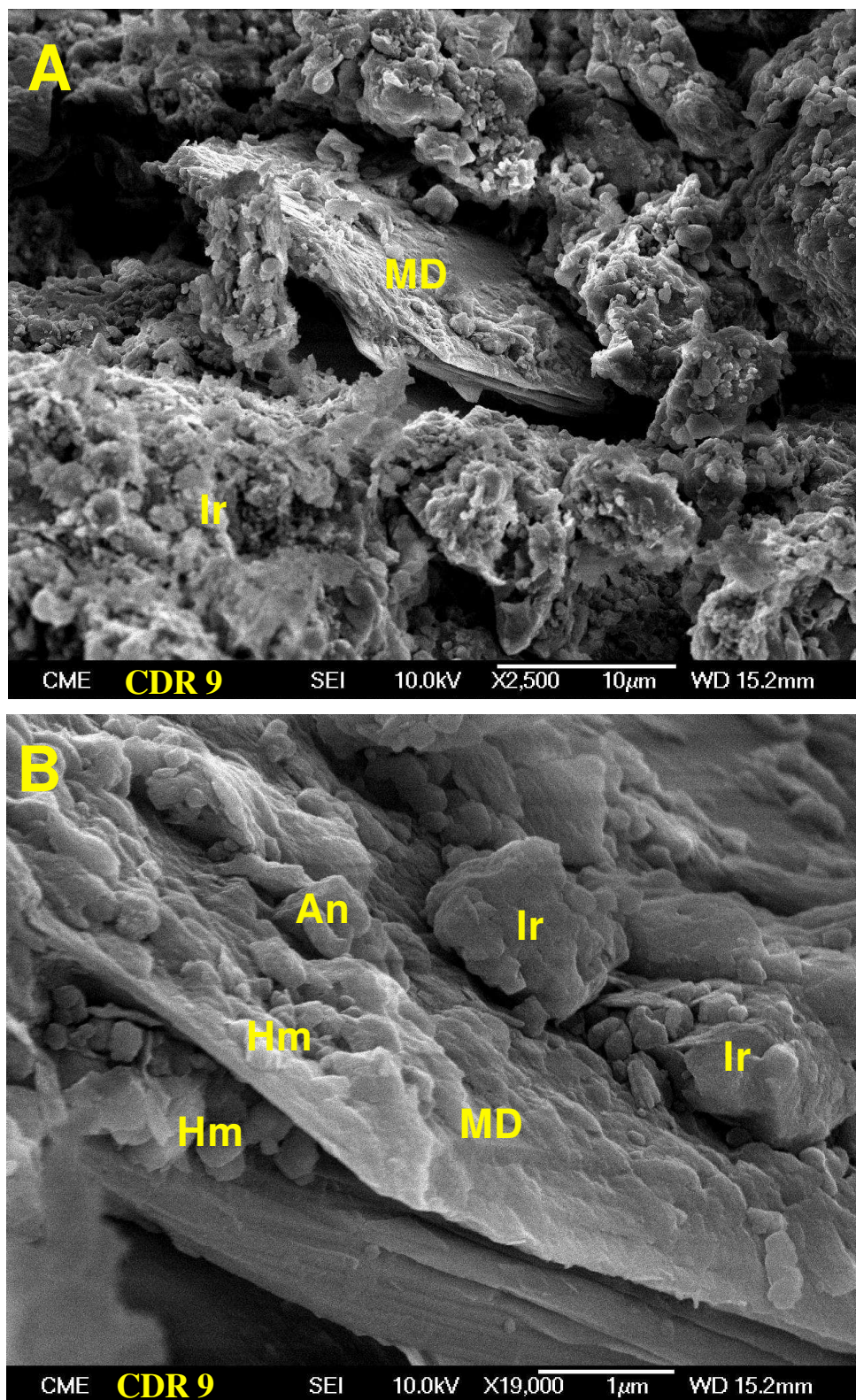


Figura 69: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de siltito arenoso do topo da Formação Corumbataí. (A) Região rica em illita recoberta por hematita (Ir), com destaque para mica detrítica (MD); (B) Detalhe, a 19000 X, de cristal de mica detrítica (MD). Se pode observar que diminutos cristais de hematita (Hm) preenchem os planos de clivagem do filossilicato, que é recoberto por grãos de hematita, analcima (Na) e illita (Ir) (já na forma de agregados recobertos).

Detectou-se a presença de argilominerais interestratificados, clorita/esmectita e esmectita/illita (com textura de roseta, aspecto de “folha de alface”) e também *honeycomb* (favo de mel) (Figuras 70 A e B), distribuídas por quase todas as rochas. Esta observação também reforça a hipótese da presença de illita trioctaédrica interestratificada com illita dioctaédrica, em virtude feições morfológicas observadas ao microscópio eletrônico (diferenças de granulação, morfologia e contatos). As dimensões médias destes agregados de minerais são de 15 a 20 μm , sendo que o aspecto superficial dos grãos é bastante irregulares, apresentando rugosidades. As bordas dos agregados são serrilhadas, indicando desequilíbrio superficial de cargas. Estes interestratificados ocorrem recobrimdo cristais de quartzo e feldspatos detríticos e também grãos de albita autógena. O quartzo é observado tanto na forma de grãos anedrais, angulares, por vezes com fratura conchoidal, detríticos (com cerca de 50 μm), como na forma de cristais eudrais (chegando a apresentar terminações em prisma e duplo prisma e geminações), neoformados (dimensões médias em torno de 20 μm). O quartzo autógeno está associado à ocorrência de veios ou vênulas, decorrentes da percolação de fluidos, crescendo perpendicularmente às paredes dessas estruturas. Quando detrítico é totalmente recoberto por argilominerais ou precipitado de hematita e/ou calcita. Juntamente a alguns grãos de quartzo detrítico, se pode observar a ocorrência de fragmentos fósseis (também de origem detrítica), de dimensões que chegam a 40 μm .

Estas feições podem ser observadas nas figuras: 71A, B e C, 72A e B e 73 A, B e C.

Foram coletados dados que corroboram com a interpretação de ocorrência de feldspatos alcalinos detríticos e autógenos, sendo o segundo tipo representado tanto por membros sódicos como potássicos. Os cristais autógenos, em especial de albita, são extremamente bem formados, com hábito tabular (alguns cristais apresentam geminação), sendo observados em tamanhos de grão tanto abaixo como acima de 10 μm . A quantidade de albita neoformada é bastante elevada em leitos carbonáticos, onde se observa calcita precipitada sobre os cristais de feldspato. Os cristais de feldspato detrítico são anedrais a subedrais, angulosos, com dimensões médias de 20 μm e são quase totalmente recobertos por carbonatos e zeólita (analcima). Tanto os grãos detríticos como os autógenos, por processo hidrotermal de baixa temperatura, podem apresentar grau acentuado de alteração, passando à illita e outros argilominerais, como palygorskita fibrosa. Além disso, algumas amostras evidenciam ocorrência de zeólitas (analcima) na base e terminação de cristais de albita, também associada a estes processos de percolação de fluidos.

Os minerais minoritários observados, de maneira geral são encontrados na forma de agregados pulverulentos, inferiores a 10 μm . Estes agregados (os mais comuns são os formados por calcita, hematita e analcima) ocorrem recobrimdo os demais cristais (tanto neoformados como detríticos).

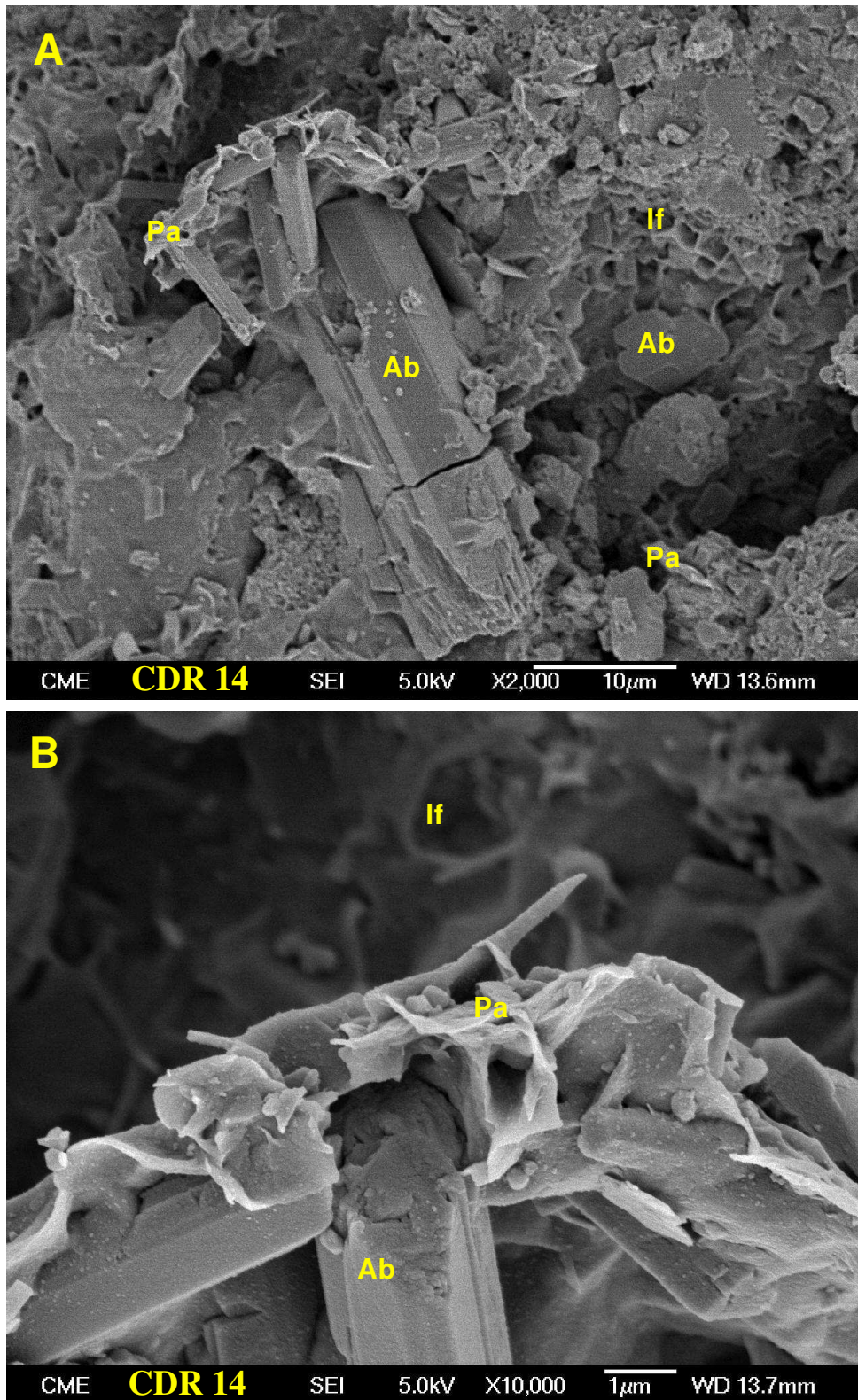


Figura 70: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de “Bola de areia”, similar a dique clástico. (A) Região formada por illitas fibrosas (If), que apresentam textura *honeycomb* (“favo de mel”), em meio a cristais autígenos de albita (Ab), corroídos, cujas terminações apresentam sobrecrecimento de palygorskita (Pa); (B) Detalhe, a 10000 X, do sobrecrecimento das fibras de palygorskita.

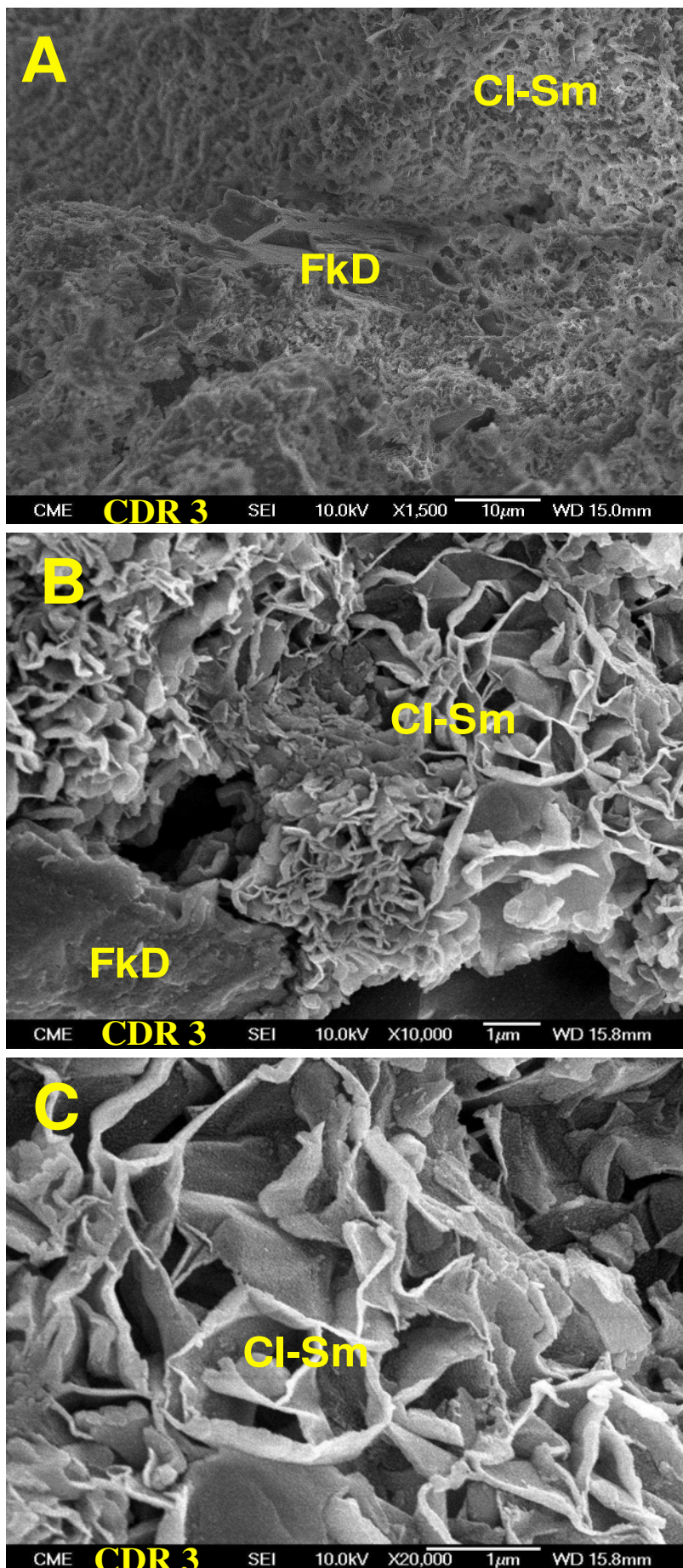


Figura 71: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários, de dique clástico. (A) Porção da rocha rica em interestratificados clorita-esmectita (Cl-Sm), recobrimdo parte de feldspato potássico detritico (FkD); (B) Detalhe, a 10000 aumentos, de aspecto “folha de alface”, onde os interestratificados apresentam as bordas retorcidas; (C) Mesma feição anterior, porém a 20000 X.

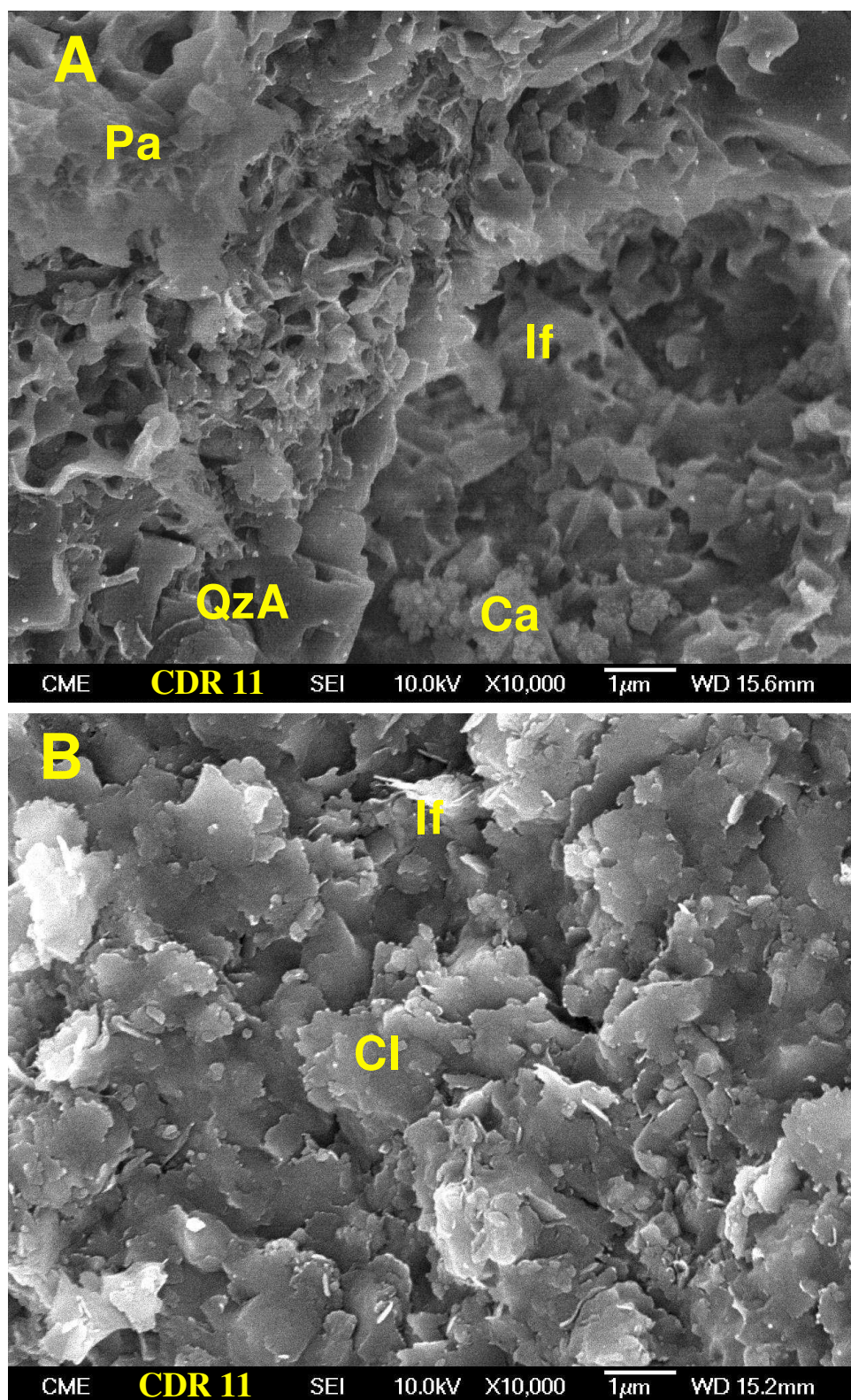


Figura 72: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários. (A) Siltito da base da unidade, onde se observa illita fibrosa (IF), localmente com textura *honeycomb* (“favo de mel”), recobrendo cristais detriticos (QzD) e autígenos (QzA) de quartzo corroído. Juntamente aos cristais de quartzo há microcristais de calcita, possivelmente oriundos da percolação de fluidos; (B) Leito argiloso composto por clorita.

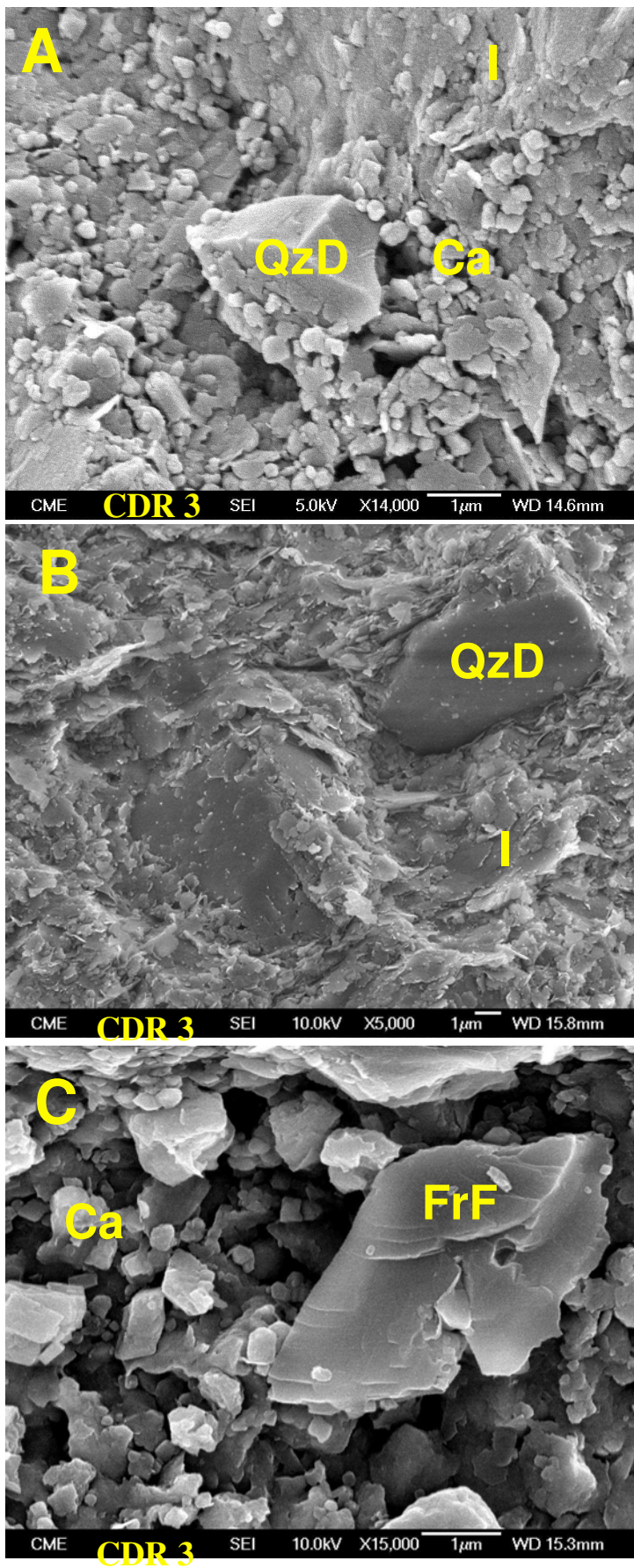


Figura 73: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários. (A) Dique clástico, onde se pode observar cristal detrítico de quartzo (QzD) e cristais de illita (I) recobertos por calcita (Ca); (B) Grãos detríticos de quartzo (QzD) recobertos por illita; (C) Agregados de illita (I) e calcita (Ca) e, em destaque, fragmento detrítico fóssil (FrF).

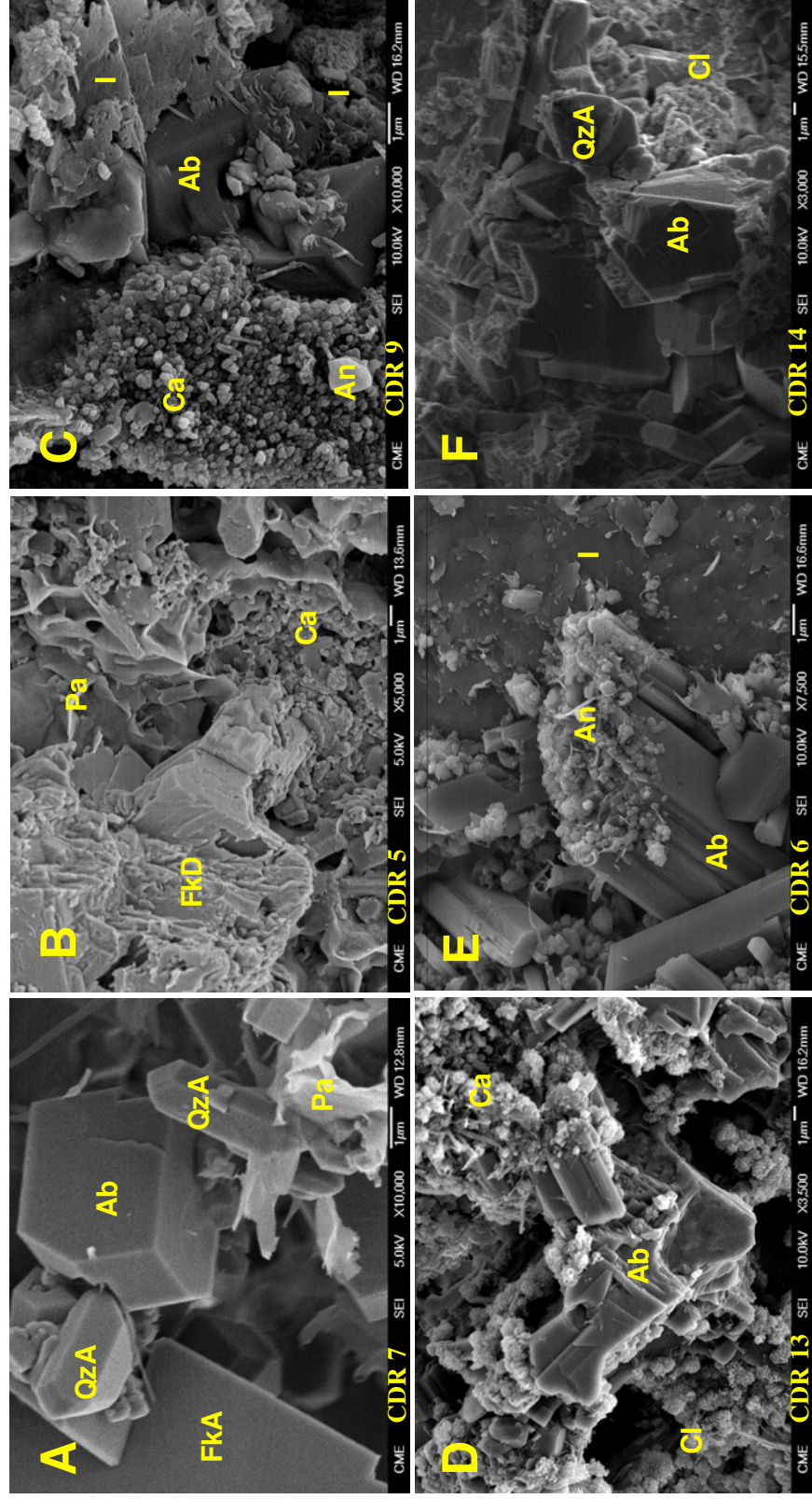


Figura 74: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários. (A) Assembléia de minerais autógenos (feldspato potássico (FkA), quartzo (QzA), albita (Ab) e palygorskita (Pa) em siltito arenoso da porção superior da unidade; (B) Feldspato detritico (FkD) coberto por palygorskita (Pa) e calcita (Ca); (C) Albita (Ab) neoformada, coberta por calcita (Ca) e analcima (An); (D) Albita (Ab) neoformada, coberta por clorita (Cl), calcita (Ca) e palygorskita (Pa); (E) Albita (Ab) com terminação do cristal recoberta por analcima (An). Pode tratar-se de uma alteração de albita para analcima, em função da circulação de fluidos; (F) Agregado de albita (Ab) e quartzo autógeno (QzA) coberto por clorita (Cl).

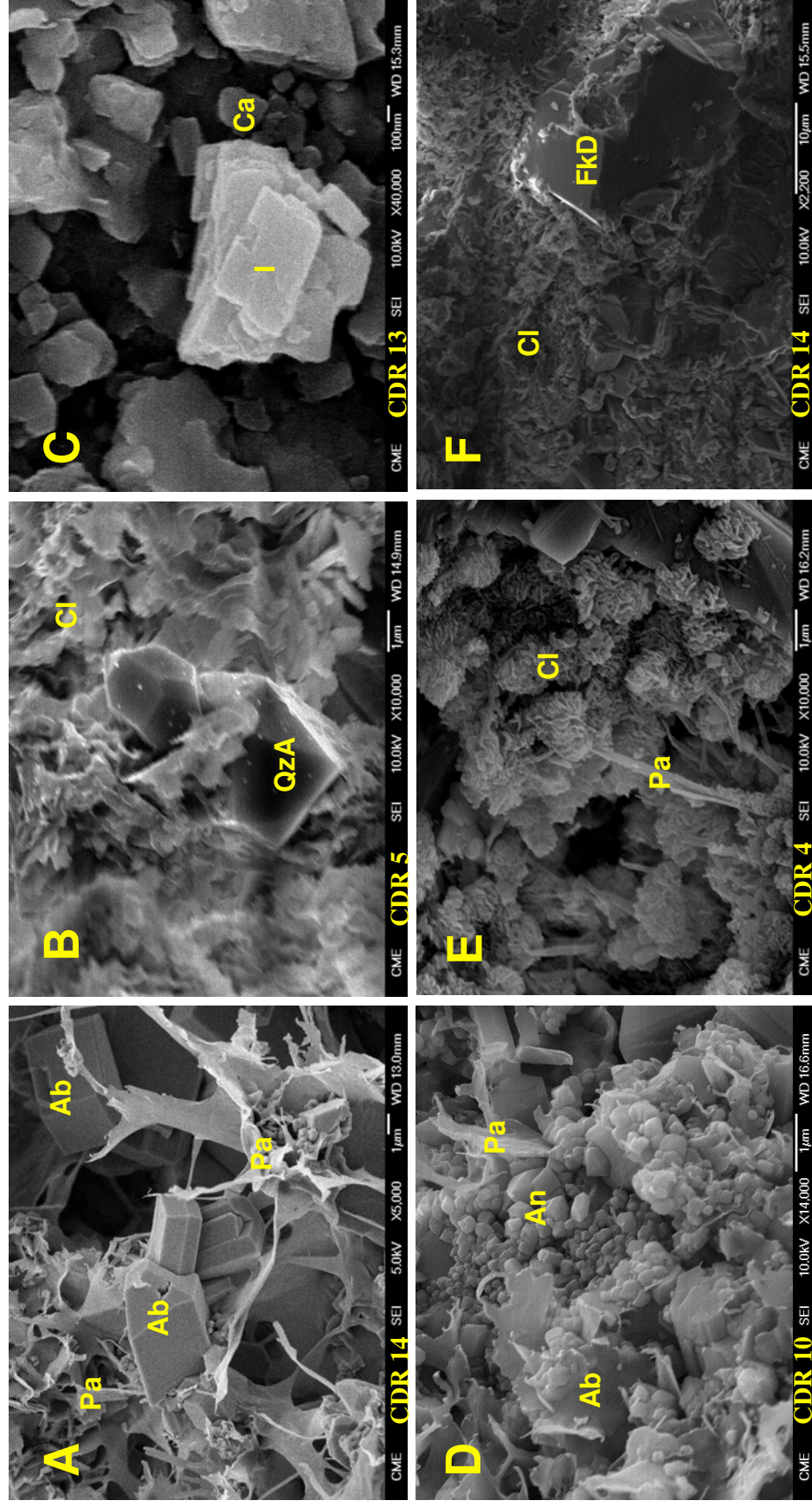


Figura 75: Micrografias geradas por Varredura de Elétrons Secundários.

(A) Região de "Bola de Areia" rica em albita (Ab), analcima (Na) e palygorskita (Pa); (B) Quartzo autígeno (QzA) coberto por clorita (Cl); (C) Cristais de illita (I) tabular cobertos por calcita (Ca); (D) Associação de albita (Ab), analcima (Na) e palygorskita (Pa) em siltito carbonático; (E) Agregados de clorita (Cl) e palygorskita (Pa); (F) feldspato potássico detrítico (FkD) coberto por clorita (Cl), em material oriundo de estrutura similar a dique clástico.

Foram realizadas algumas análises através de Microscopia Eletrônica de Transmissão, buscando quantificar quimicamente as fases minerais. Porém, em função da natureza pluriminerálica das amostras, a determinação de fórmulas químicas estruturais foi prejudicada, fato que foi remediado através das análises pontuais por microsonda. Algumas imagens foram obtidas através do MET, mostrando alguns aspectos interessantes de agregados de minerais.

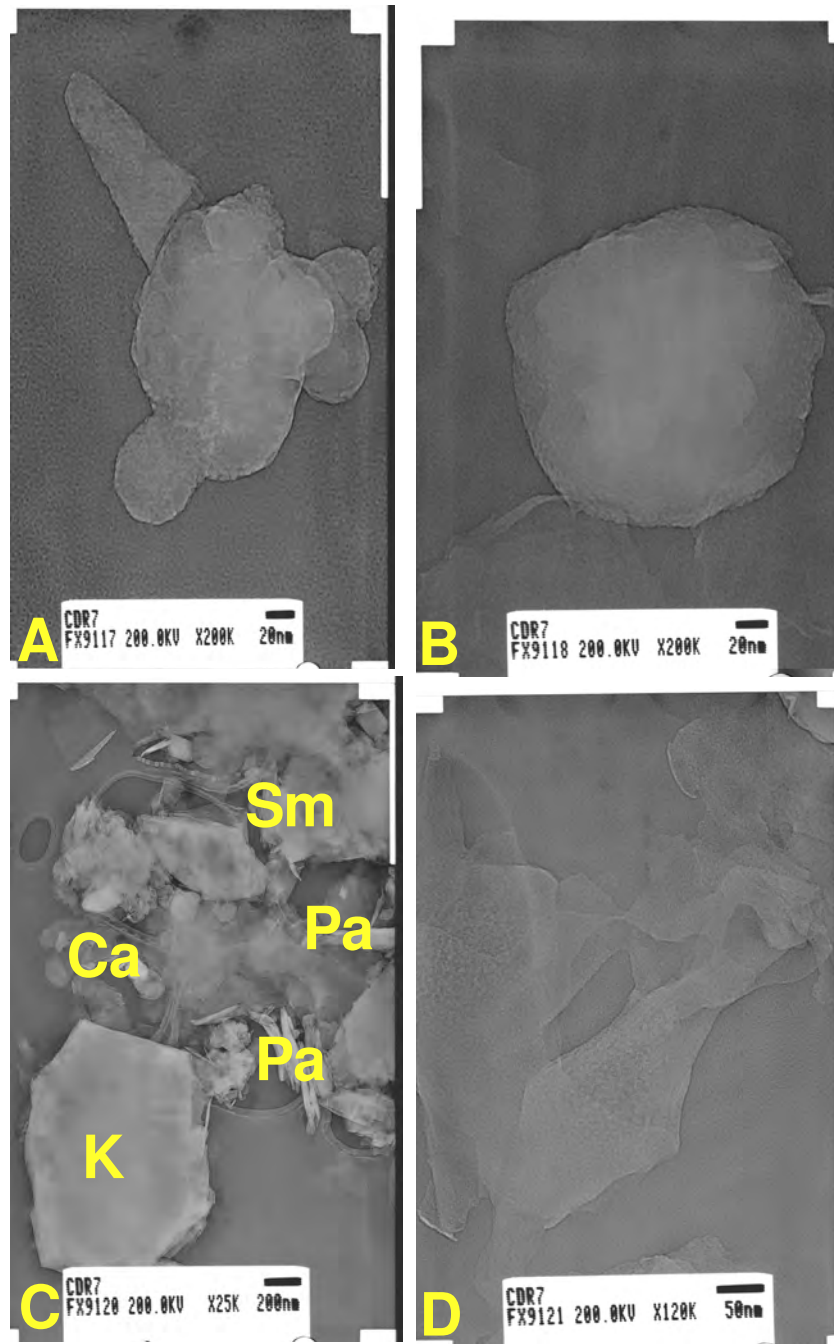


Figura 76: Micrografias geradas em análise na Microscopia Eletrônica de Transmissão, para a amostra CDR7. (A) Partículas de esmectita, formando agregado; (B) Partícula de Clorita, com aspecto globular; (C) Agregado de caulinita (K), palygorskita (Pa), calcita (Ca) e esmectita (Sm); (D) Illita fibrosa, alterada.

9.3.4. Conteúdo de Matéria Orgânica

Na figura 77 são apresentados os resultados relativos ao Conteúdo de Carbono Orgânico, para diversas amostras provenientes da Formação Corumbataí.

Se pode verificar que os materiais provenientes da base da unidade apresentam teores de matéria orgânica (o método de análise não distingue matéria orgânica recente ou pedogenética de carbono orgânico “antigo”, herança dos processos sedimentares e diagenéticos) superiores aos encontrados nas rochas da porção superior da unidade.

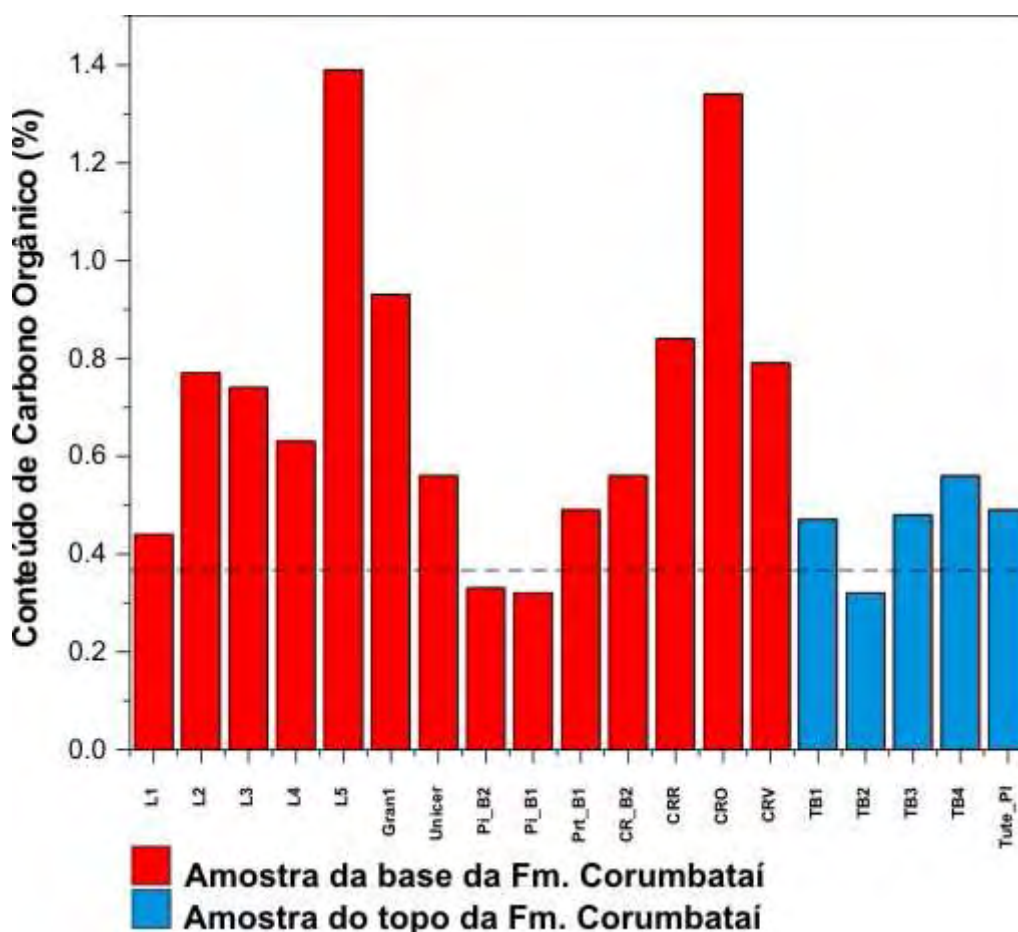


Figura 77: Conteúdo de Carbono Orgânico de diversas amostras da Formação Corumbataí. Alguns resultados fazem parte do Banco de Dados do Grupo “Qualidade em Cerâmica” (as amostras L1 a L5 e Gran1 e UNICER); amostras Pi_B2, Pi_B1, Prt_B1 e CR_B2, de Rocha et al. (2007); amostras CRR, CRO e CRV são de Prado et al. (2006). As amostras restantes foram caracterizadas no âmbito deste trabalho.

Dentre as amostras da base, L5 e CRO apresentaram os mais altos teores de carbono orgânico (superiores a 1%), associados à concentração de matéria orgânica em função do ambiente de deposição ter sido anóxico, na porção Basal da Formação Corumbataí, gerando cores primárias cinza a cinza esverdeadas.

Em função da colocação e homogeneidade encontrada nestes materiais alguns pesquisadores atribuem esta porção da coluna estratigráfica à Formação Serra Alta, inicialmente Membro Serra Alta (BIZZI et al., 2001). Também cabe ser mencionada a proximidade com níveis ricos em óleo da Formação Irati (unidade sotoposta à Formação Corumbataí, portadora de níveis de folhelho pirobetuminoso).

Neste contexto, o óleo presente nesta unidade pode ter migrado lateralmente e verticalmente para as rochas da Formação Corumbataí, através da circulação de fluidos, preenchendo fraturas e áreas de maior porosidade.

Ensaio cerâmicos realizados pelo Grupo de Pesquisa mostraram que esta matéria orgânica pode gerar defeitos na fabricação de peças cerâmicas (conforme apresentado por ROCHA et al., 2007), quando concentrada em teores superiores a 0,4 % na rocha illítica.

Isto ocorre pelo fato da riqueza de filossilicatos gerar produto com textura, que dificultar a saída dos gases, e a illita constituir-se em ótimo fundente.

Outro fato verificado foi de que as amostras que apresentaram os mais altos teores de carbono orgânico são representadas por rochas com bandas illíticas intercaladas com lentes arenosas.

Esta diferença de competência (porosidade), associada às fraturas e outros tipos de áreas de fraqueza facilitam a percolação da matéria orgânica, que localmente é encontrada preenchendo fraturas juntamente com calcita.

Algumas amostras desta matéria orgânica (fragmentos da argila com matéria orgânica) foram submetidas a aquecimento em mufla, onde a informação coletada foi apenas de que queimam em temperaturas acima de 500°C, principalmente entre 550°C e 600°C.

Cabe destacar que o nível estratigráfico correlacionável à Formação Serra alta, em diversos afloramentos (frente de lavra, cortes de estradas ou afloramentos naturais), apresenta coloração marrom avermelhada a lilás.

Em alguns locais é possível observar que ocorre a substituição da colocação acinzentada por tonalidades vermelhas a alaranjadas, por intemperismo.

Há algumas frentes de lavra onde há a mudança de coloração sem evidência alguma de pedogênese, existindo a substituição da cor cinza a cinza-esverdeada por marrom avermelhado a chocolate.

Os estudos mostram que esta mudança de coloração, em profundidade, está associada à queima da matéria orgânica pela passagem de fluidos oxidantes, movimentados pelo calor proveniente dos corpos de diabásio.

Os níveis intermediários e superiores da coluna estratigráficas, aparentemente já foram depositados em ambiente oxidante, com cores primárias avermelhadas, praticamente sem a preservação de matéria orgânica.

Dessa forma, nos níveis intermediários e de topo, em que aparece maior quantidade de lâminas e leitos granulares (siltico-arenosos), com maior porosidade e maior permeabilidade, a possibilidade de acúmulo ou aparecimento de estrato relativamente rico de matéria orgânica é muito restrita ou impossível, excluindo-se o acúmulo de matéria orgânica por processo pedogenético.

Utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura, buscou-se observar as características das camadas que possuem matéria orgânica suficiente para ser classificada como contaminação, e mostrar o impacto da formulação com este material na ocorrência dos defeitos mencionados.

Foram escolhidas matérias-primas onde já havia sido observada a presença de matéria orgânica.

As amostras são provenientes de minas fornecedoras de matéria-prima para as indústrias cerâmicas da região, que foram visitadas em trabalhos de campo para a realização de descrições “in situ”, coleta de amostras e observação e aspectos regionais, que colaborassem com a interpretação dos ensaios realizados.

Observou-se que a porosidade é maior (e mais irregular) no centro das peças, em função da maior concentração de gases oriundos da matéria orgânica, que não sofreram escape.

Este comportamento é diretamente relacionado com os tempos estabelecidos pela curva de queima do material, e à velocidade de reação.

Assim, a presença de matéria orgânica leva a formação de defeitos chamados de “verrugas” e coração negro. Algumas conseqüências que podem vir do aparecimento do coração são: inchamento das peças, deformação pirolástica, deterioração descaracterização técnica e estética de esmaltes aplicados e diminuição de resistência mecânica do produto final. As feições referentes à microestrutura de uma destas peças são apresentadas na Figura 78.

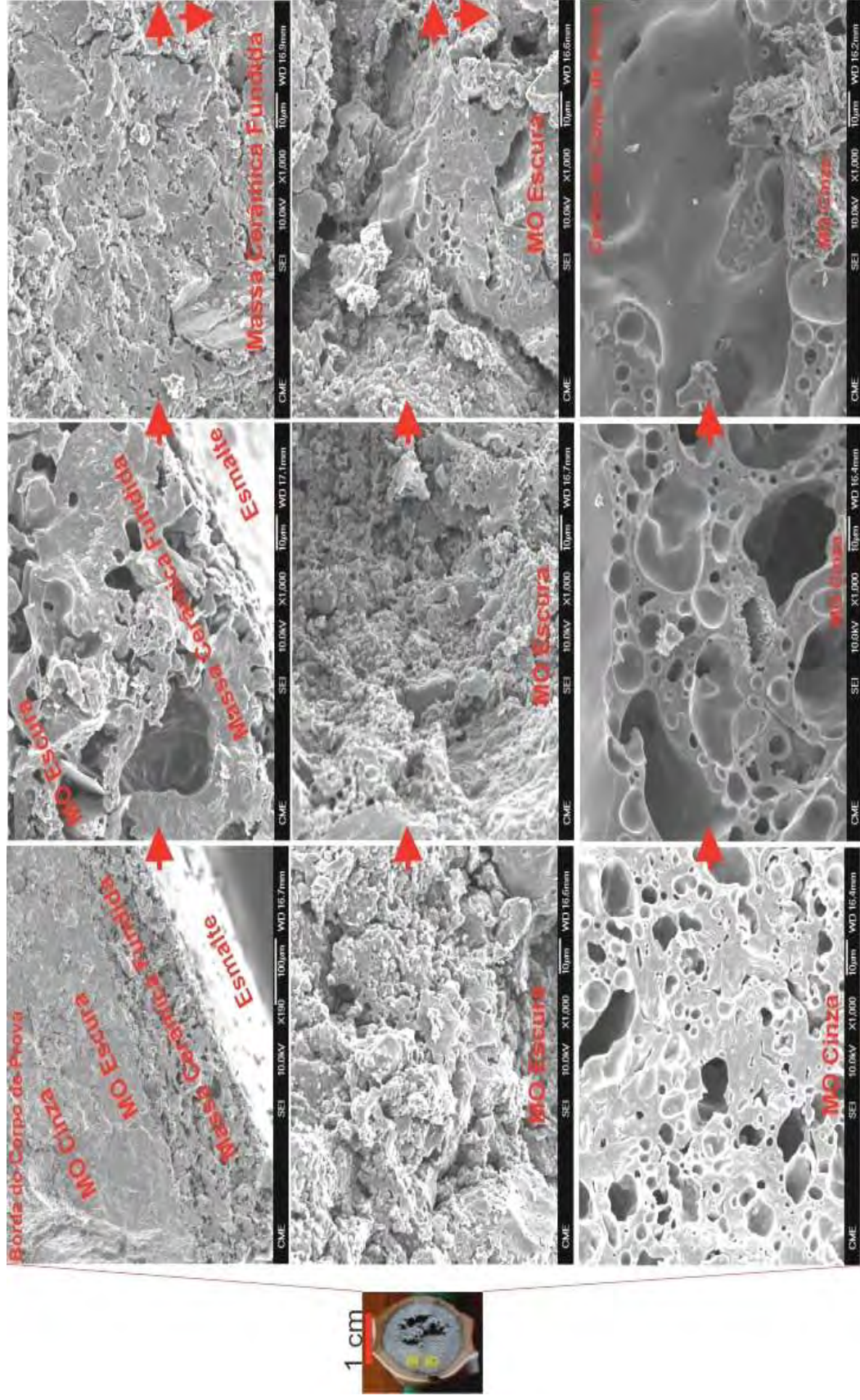


Figura 78: Exemplo de Imagens obtidas pela análise de corpos de prova com defeitos provocados em função da presença de matéria orgânica.

9.3.5. Granulometria

Alguns aspectos relacionados à granulometria foram apresentados e discutidos no item Petrografia, em função de sua relação direta com as observações realizadas ao microscópio óptico. A seguir, são apresentados alguns resultados de análises realizadas, respectivamente, por Peneiramento a Úmido (Figura 79), Via Difração de Raios X (Figura 80) e Via Difração a Laser (Figura 81). Foram analisadas e interpretadas amostras representativas de toda a coluna de exposição da Formação Corumbataí na área de estudo. Na Figura 79 se pode observar a Distribuição de Tamanho de Partículas de 10 amostras provenientes da base da unidade (amostras GrBV, Pi_B2, Pi_B1, Part_B1, CRUZ_B2, GrV, Ipeúna_Carb, Inc, AGS_b1, Alfagrês, CRUZ_b4 e Paganotti_bp) e do topo desta (amostras Tute_B1, Tute_B2, Tute_B3, Tute_b4, MA_VERM, PU_A1_13 e Ferraz_sond). Verifica-se que a distribuição é bimodal (quando consideradas as frações mensuráveis via peneiramento), concentrada nas frações areia fina e silte grosso. Grande parte dos materiais, em todas as amostras, é passante na peneira ABNT # 325, cuja abertura é de 44 μm , indicando que, numa interpretação geral, mais de 50% dos grãos encontra-se em faixas granulométricas de silte médio a argila (frações mais finas).

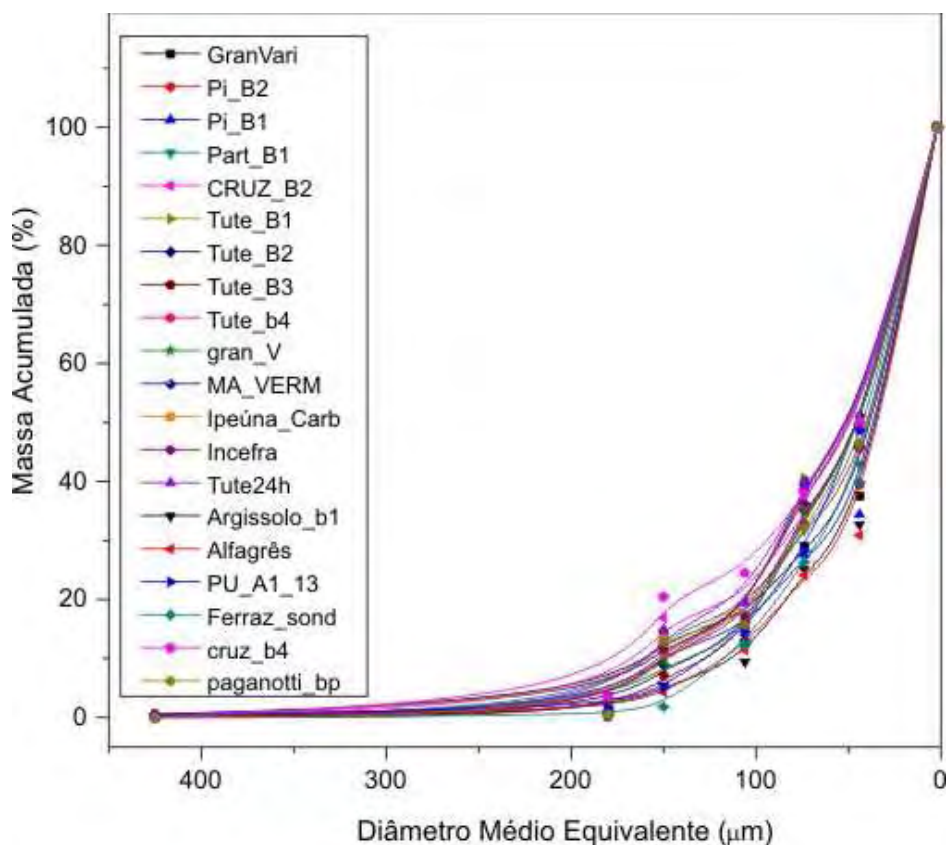


Figura 79: Distribuição Granulométrica via Peneiramento a Úmido de amostras provenientes da Formação Corumbataí.

Quando se realiza a Distribuição do Tamanho de Partículas Via Difração de Raios X (realizada para algumas dentre as 10 amostras citadas anteriormente), se confirma esta tendência na concentração de grãos finos, em frações silte e argila (Figura 80). Rocha (2007) realizou análises de amostras da base (CRUZ_B2 a CRUZ_B6, PART_B1 e PART_B2) e topo da unidade (ARA_F1 e ARA_F5), onde se observa a mesma situação (Figura 81).

Ao relacionar informações provenientes destes três tipos de análise verifica-se que as amostras analisadas coletadas no topo da unidade apresentam incremento nas faixas de granulometria silte grosso a areia média, relacionada com o acréscimo do teor de carbonatos (seja em bancos ou veios) e ocorrência dos diques e sills clásticos. Esta sutil mudança na granulometria promove maior dificuldade na moagem das matérias-primas em moinhos de martelos, em função da maior dureza dos grãos de carbonatos e quartzo.

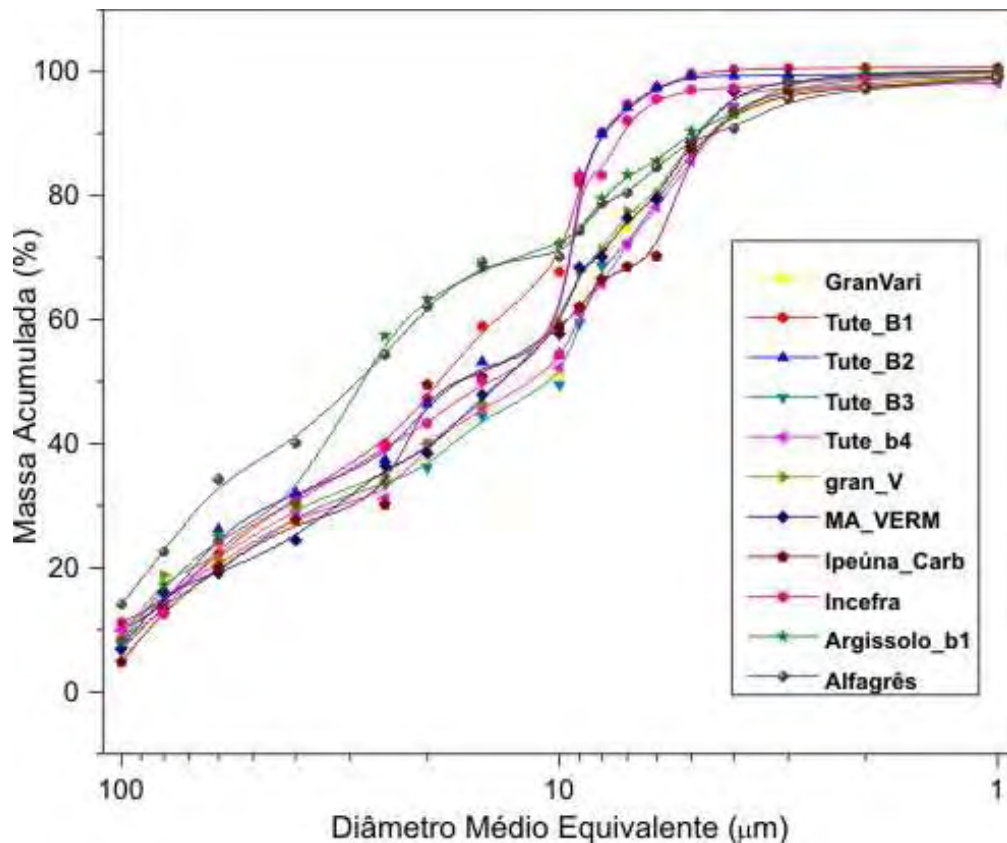


Figura 80: Distribuição Granulométrica via Difração de Raios X de amostras provenientes da Formação Corumbataí.

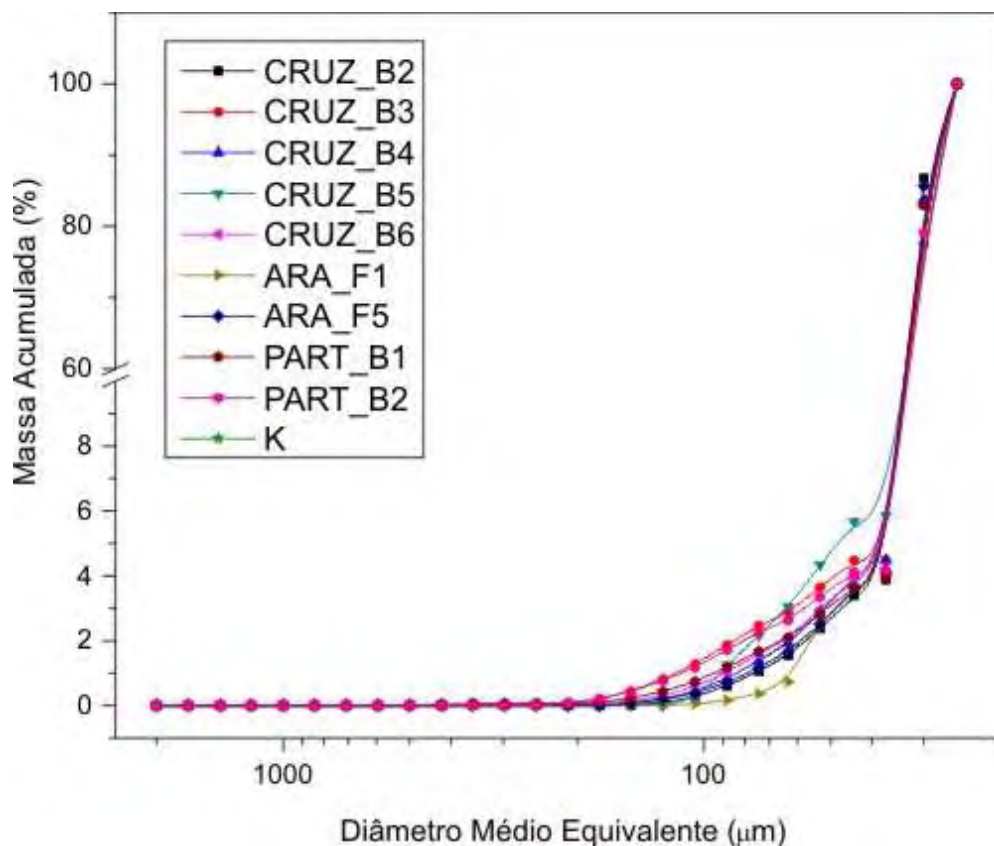


Figura 81: Distribuição Granulométrica via Difração a Laser de amostras provenientes da Formação Corumbataí (ROCHA, 2007).

Cabe destacar, que é muito difícil a liberação total das fases minerais presentes na Formação Corumbataí, resultando em quantidade significativa de grãos policristalinos (micro seixos de rocha), fato que eleva a granulação média observada por meios ópticos.

9.4. Litoquímica

9.4.1. Elementos Maiores e Traço: Relações Gerais de Amostras de Diversas Minas da Região.

Foi realizado o tratamento de dados geoquímicos provenientes, tanto de análises realizadas no âmbito desta tese, como do Projeto MASBAS e outros trabalhos citados anteriormente. Os dados referentes a estas análises são apresentados no Apêndice 3.

Foram avaliadas análises químicas de materiais provenientes de diversas minas da região, com destaque para a análise dos dados de uma mina representativa da seqüência basal (Mina Granusso) e uma mina da porção superior (Mina Tute). Amostras selecionadas foram analisadas quanto a Elementos Maiores e Menores e também caracterizadas quanto à Química Mineral, por Microsonda Eletrônica.

Na figura abaixo, que mostra diagramas binários de variação (Figura 81) pode-se observar os elementos maiores encontrados em rochas da Formação Corumbataí em toda a extensão de sua coluna, de maneira generalizada.

Verificou-se que as amostras geralmente apresentam teores de sílica que variam de 50 a 75% e, que estes diminuem quando há alto teor de carbonatos ou lixiviação (intemperismo), em amostras superficiais. Os óxidos de ferro são distribuídos de maneira bastante homogênea por toda a unidade, sendo que os picos de concentrações são verificados em leitos avermelhados a marrons. Estes leitos são ricos em hematita, possivelmente provenientes da alteração de sulfetos como a pirita, carbonatos com ferro (ankerita e siderita) e mesmo deposição química durante a diagênese, em certos níveis ou lâminas, pela passagem de fluidos movimentados pelo calor das intrusões. O óxido de cálcio está diretamente associado à presença de carbonatos, seja formando cimento em níveis mais porosos (siltitos arenosos), micro concreções nos níveis pelíticos, bancos calcários ou veios. Os mais altos teores de Perda ao Fogo (LOI) são também associados à presença de carbonatos. O óxido de magnésio pode estar associado tanto à formação de dolomita como de cloritas, montmorillonitas e/ou illita trioctaédrica. Os álcalis, óxidos de sódio e potássio, estão associados à presença de albita neoformada, analcima, illita feldspato potássico detrítico e possivelmente adularia neoformada, respectivamente (Figura 82). De maneira geral, nestas amostras, se observa teores superiores a 2% para os dois óxidos, relacionado a leitos com grande quantidade destes minerais. Óxidos como os de titânio, manganês e fósforo são verificados em baixos teores, associados com minerais detríticos e também restos fósseis. A figura 83 mostra a variação do teor de Al_2O_3 em relação ao Na_2O , para as amostras de toda a coluna estratigráfica, envolvendo material são e alterado. O teor de sódio está relacionado diretamente ao teor de albita e analcima, respectivamente fase predominantemente autógena e totalmente autógena, e o de alumina aos argilominerais e feldspatos. Dessa forma, os teores elevados de alumina associados aos baixos de sódio correspondem a produto de alteração supérgena, onde a caulinita aparece como fase principal. Todavia, para uma melhor visualização do grau de alteração é necessário considerar também os outros elementos alcalinos, em especial o K, que está relacionado principalmente a illita, Ca a carbonato e Mg relacionado a carbonato e filossilicatos (clorita, illita, esmectita e interestratificados).

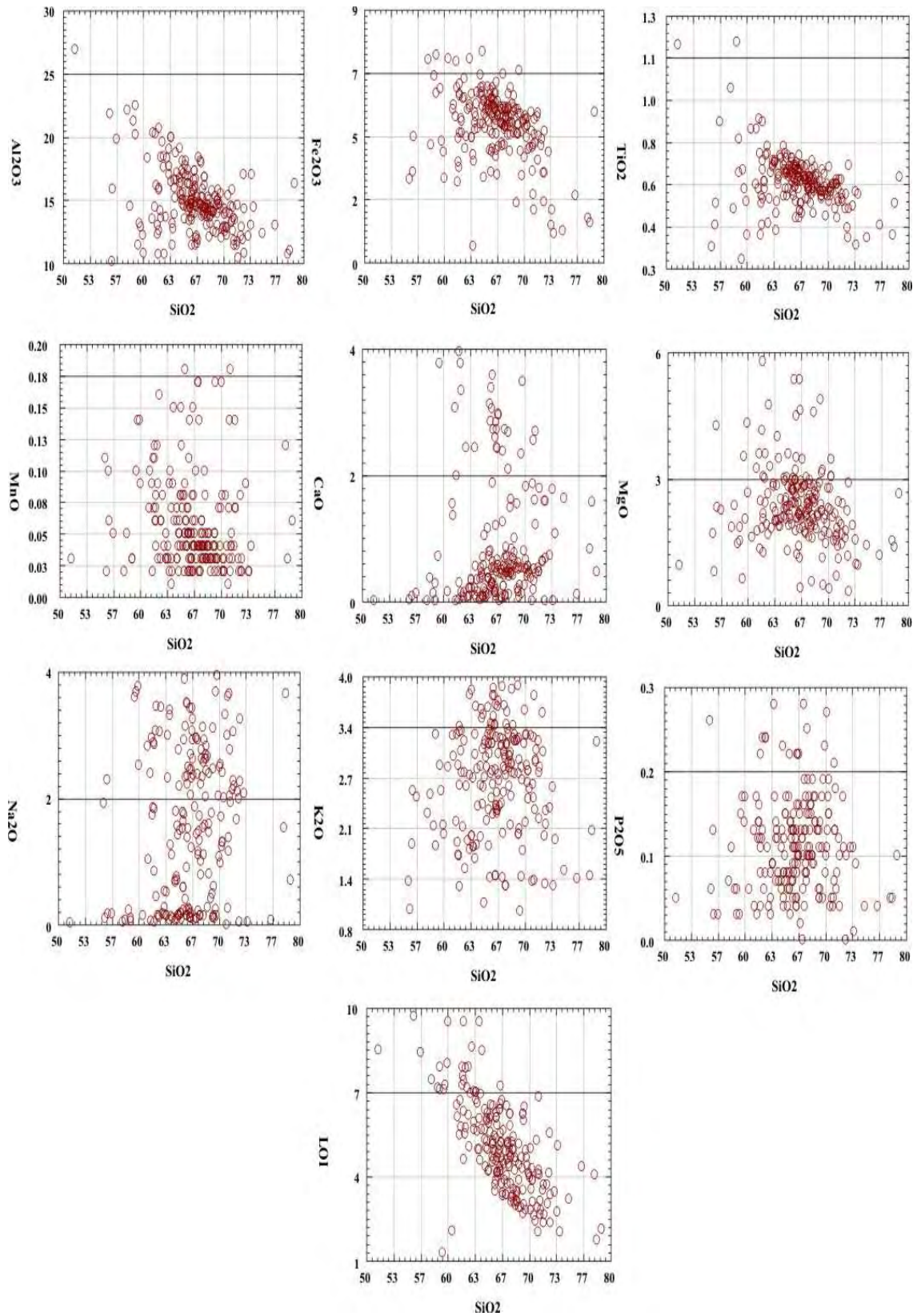


Figura 82: Diagramas de Variação para Elementos Maiores, em rochas da Formação Corumbataí. As linhas horizontais mais escuras delimitam o limite superior de valores mais próximos à média.

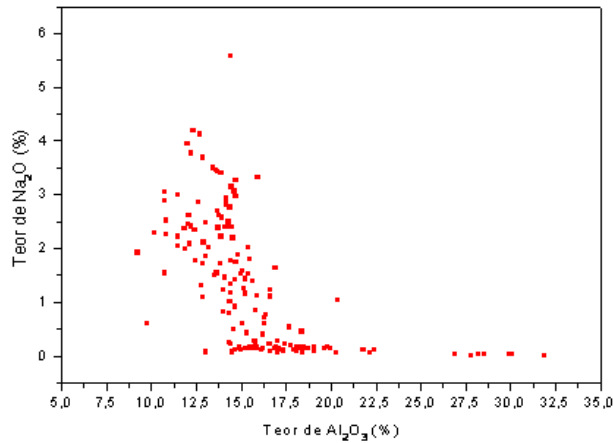


Figura 83: Teor de Al_2O_3 relacionado com teor de Na_2O , para as amostras. Os mais elevados teores de sódio são relacionados à presença de albita e analcima.

Quando se observa a relação entre teores de SiO_2 e Al_2O_3 , para amostras de diversas minas da área de estudo, verifica-se que a variação dos teores também podem se relacionar com o grau de alteração da amostra (alto teor de alumínio e baixo de sílica e álcalis). Por outro lado, alto teor de carbonatos nos diferentes litotipos leva a teores relativamente baixos de alumínio e sílica e altos de cálcio, magnésio e perda ao fogo. Desta forma, o grau de alteração da amostra está relacionado ao teor de K_2O , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , F_2O_3 e perda ao fogo. Amostras ricas em K_2O e Al_2O_3 mostram-se ricas em illita e não alteradas. As amostras que sofreram intemperismo apresentam baixos teores de K_2O e Na_2O , em função da lixiviação. Na Figura 84 é apresentado o Diagrama de Intemperismo de Nesbit & Young (1982), que utiliza estas relações para mostrar *trends* de alteração.

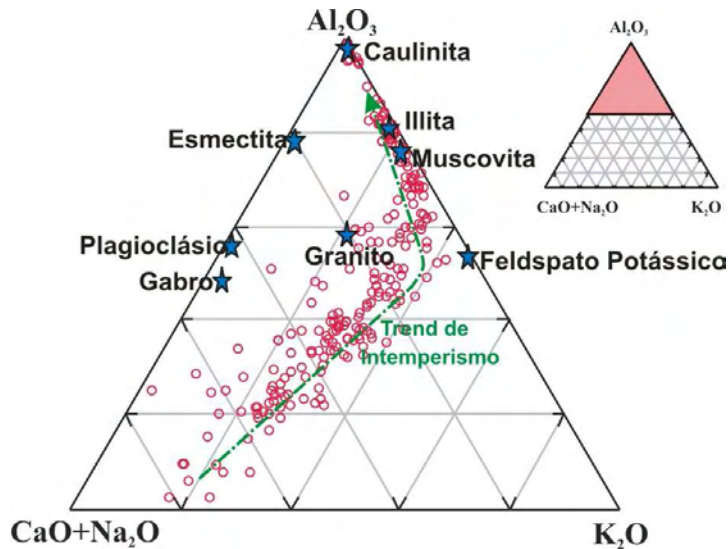


Figura 84: Diagrama de Nesbit & Young (1982), que mostra tendências de intemperismo. CaO representa o cálcio associado com a fração de silicatos na amostra. Todavia, no caso destas amostras, está associado dominantemente a carbonatos ou como recobrimento em feldspatos.

Utilizou-se o Diagrama de Ambientes Tectônicos (Figura 85) de Bathia (1983), para tecer algumas relações. Este diagrama foi utilizado, mesmo tendo sido desenvolvido para arenitos (não representando os litotipos principais em estudo), pois é um dos poucos diagramas voltados para rochas sedimentares. Verificou-se leve predominância das composições químicas correspondentes com os campos de Margem Passiva e Arco de Ilha Continental. Porém, a quantidade de amostras que se enquadram nos campos de arco de ilha oceânicos e margem continental ativa são significativos.

Já no gráfico proposto por Roser & Korsch (1986) (Figura 86), para arenitos e argilitos, verifica-se dados similares, ou seja: há amostras posicionadas nos três campos, com predominância, porém, nos campos de Margem Continental Passiva e Ativa.

Ambas as situações (mesmo que os tipos petrográficos utilizados não sejam adequados aos tipos de diagramas), indicam que a deposição não foi perfeitamente condizente com o contexto tectono-sedimentar do período de deposição (bacia intracratônica ou pericratônica do Megacontinente estável Gondwana). Podem indicar ainda, que os diagramas não funcionam para este tipo de classificação.

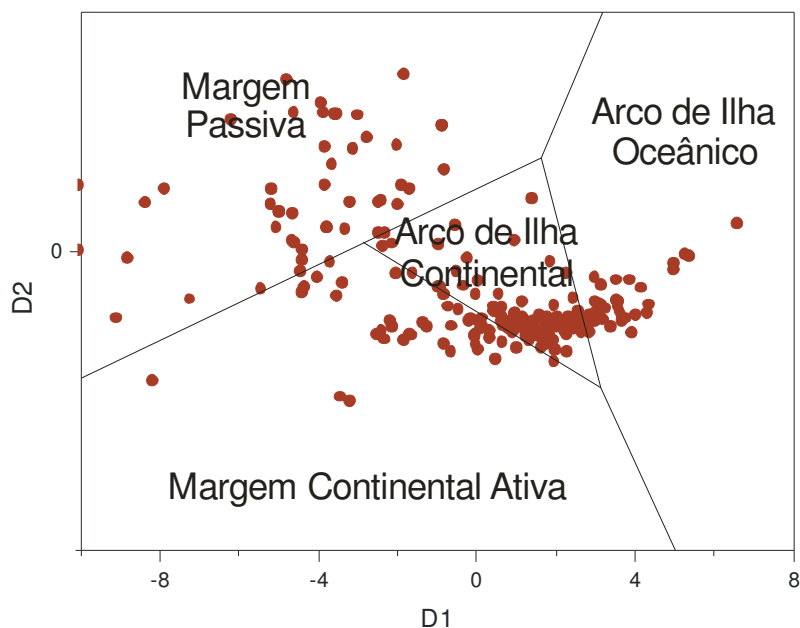


Figura 85: Diagrama de Funções Discriminantes de Bathia (1985) para arenitos, mostrando os campos de ambientes tectônicos.

*os discriminanes levam em consideração os teores em porcentagem de óxidos.

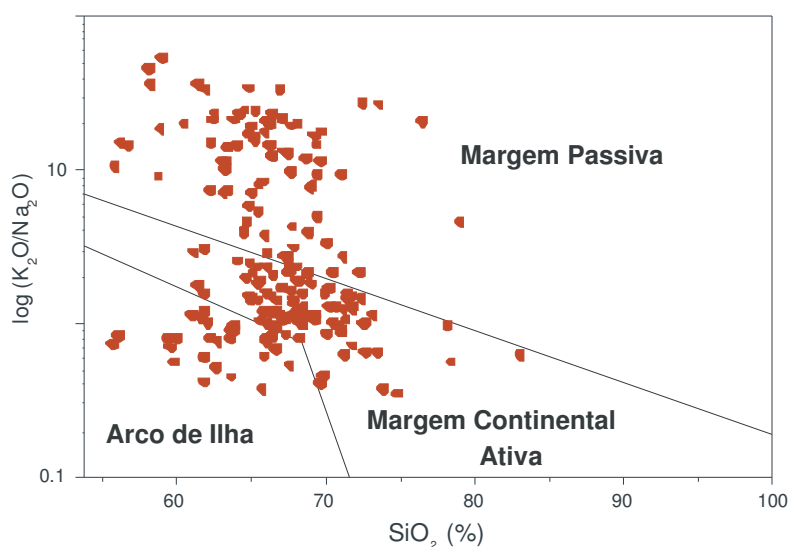


Figura 86: Diagrama de Roser & Korsch (1986) para arenitos e argilitos, mostrando os campos de ambientes tectônicos.

Ao lançar os dados geoquímicos no Diagrama de Herron (1988) (Figura 87), verificou-se predominância de folhelhos e ferro folhelhos, sendo que apenas uma análise se posicionou no campo das grauvacas. Constatação que não está em consonância com informações de campo e petrografia, por não se diferenciarem os siltitos-arenosos feldspáticos, com menos de 20% de filossilicatos detectados na petrografia. Isto ocorre em função do baixo teor de sílica livre e de não considerar os elementos Na, Ca e Mg, que ocorrem em quantidades significativas.

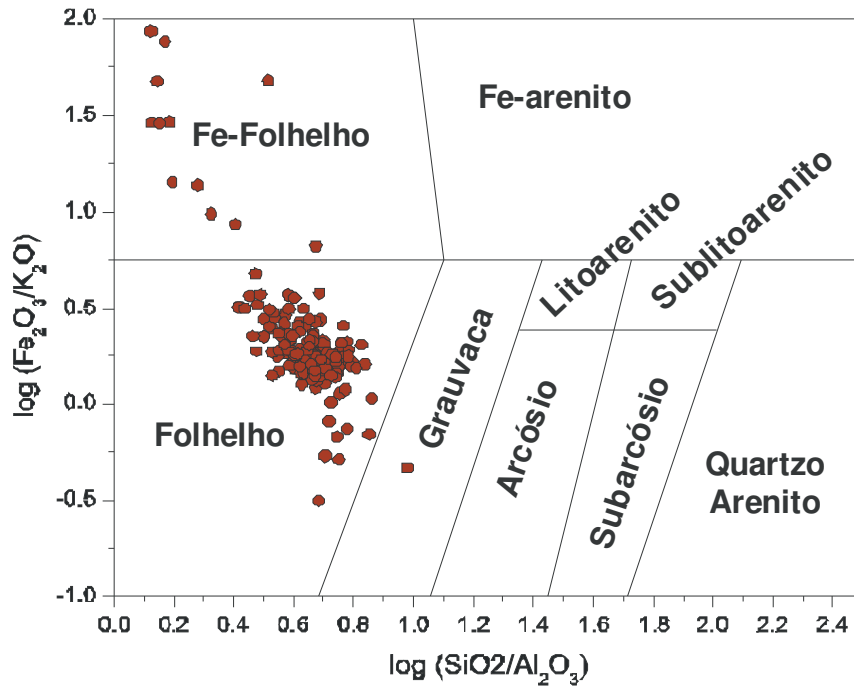


Figura 87: Classificação de Arenitos e folhelhos terrígenos utilizando relação de log entre óxidos (HERRON, 1988).

Ao observar os dados plotados no Diagrama de Proveniência proposto por Roser & Korsch (1988), verificou-se predominância de rochas fonte sedimentares, ricas em quartzo, com contribuição restrita de rochas ígneas félsicas e em menor quantidade máficas, sugerindo que os materiais originais são oriundos, predominantemente da própria bacia (Figura 88).

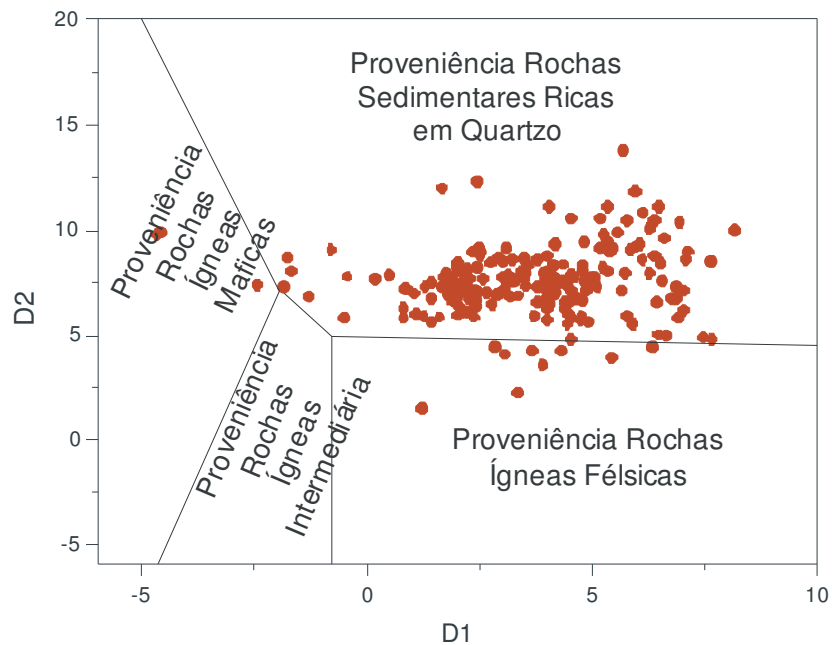


Figura 88: Diagrama de Funções Discriminantes para Assinaturas de Proveniência de arenitos-argilitos utilizando elementos maiores (ROSER & KORSCH, 1988).

Depois da caracterização geoquímica preliminar de diversos materiais da unidade, foram escolhidas amostras representativas de diferentes bancos da Formação Corumbataí, com o intuito de trazer informações de detalhe quanto à litoquímica, com a finalidade de auxiliar as interpretações sobre a diagênese, hidrotermalismo e comportamento dos materiais. Na tabela III pode ser observada uma descrição sucinta sobre cada amostra.

Tabela III: Amostras designadas para a caracterização geoquímica dirigida de elementos maiores e menores (análises realizadas por ICP-MS).

Amostra	Código
Arenito siltoso amarelo proveniente da Mina Morro Alto do Bosque, com alto teor de albита neoformada.	CDR-1
Siltito argiloso arroxeadado proveniente da Mina Granusso (G-4B)	CDR-2
Dique clástico coletado em afloramento da Rodovia dos Bandeirantes, com alto teor de albита neoformada.	CDR-3
Siltito argiloso esverdeado proveniente da bancada 3 da Mina Cruzeiro.	CDR-4
Siltito arenoso cinza proveniente da base da 1ª bancada da Mina Pieroni.	CDR-5
Siltito arenoso rico em analcima, amostra retirada do Paredão Bongue, Piracicaba.	CDR-6
Siltito arenoso, acima nível variegado, bancada 2, Mina Tute.	CDR-7
Siltito arenoso, bancada 4, Mina Cruzeiro.	CDR-8
Siltito arenoso, com albита neoformada, Mina Tute.	CDR-9
Siltito carbonático, base da Mina Tute.	CDR-10
Siltito arenoso, amostra proveniente do Paredão Bongue, Piracicaba.	CDR-11
Siltito arenoso avermelhado, Mina Morro Alto do Bosque.	CDR-12
Banco variegado, bancada 3, mina Tute.	CDR-13
“Bola de areia”, similar a diques clásticos, Mina Morro Alto do Bosque.	CDR-14

Na figura seguinte (Figura 89) são apresentados os diagramas de variação de elementos maiores, para as amostras citadas.

Pode-se observar que os teores de sílica são altos, corroborando com as análises apresentadas anteriormente. A amostra que apresenta mais baixo teor de sílica é rica em carbonatos, tendo teor de CaO alto e alto teor de Perda ao Fogo. Os teores de álcalis estão em torno de 4%, relacionados à presença de feldspatos neoformados e illita. Os teores de manganês estão ligados a formação de películas superficiais e os de óxido de fósforo, a presença de coquinas e *bone beds*.

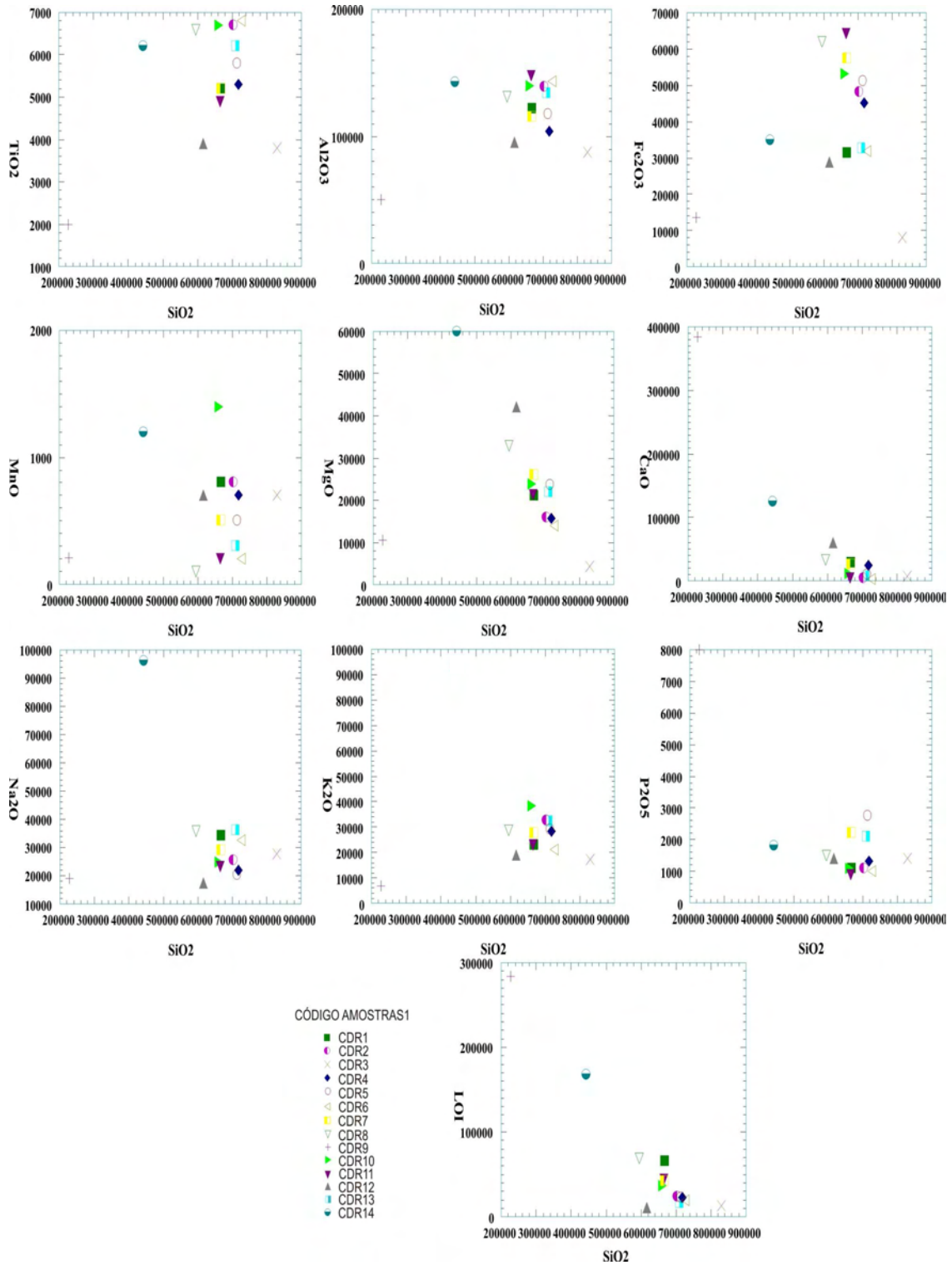


Figura 89: Elementos Maiores das Amostras Ensaçadas. A concentração dos Elementos foi apresentada em p.p.m. (partes por milhão).

Foram realizadas também análises de elementos menores para as mesmas amostras, que foram comparadas a análises pertencentes ao Banco de Dados do Grupo “Qualidade em Cerâmica”.

Na figura 90 podem ser observados os Elementos de Terras Raras (90A) e Diagrama *Spider* (90B), para as amostras analisadas e para a crosta superior, todos normalizados pelo condrito. Pode-se verificar o enriquecimento relativo em elementos de terras raras leves, em especial o lantânio. São observadas anomalias negativas discretas de Európio, o que condiz com o comportamento observado para rochas da crosta superior. Pode-se observar, inclusive, que os valores plotados para a crosta superior normalizados pelo condrito são praticamente a média dos valores das demais amostras.

Isto comprova que a proveniência dos minerais que formam estas rochas é realmente a crosta superior e que na maioria das amostras ocorre um enriquecimento proporcional para todos os elementos analisados em relação à crosta superior. Os elevados teores de Ce estão relacionados ao ambiente de deposição destas rochas (ambiente oceânico), assim como à circulação de fluidos.

Ao observar o Diagrama *Spider*, verifica-se que os teores de potássio e rubídio apresentam correlação, seguindo o comportamento normal para este tipo de rocha. De maneira geral, as terras raras, bem como os valores de urânio e tório são fornecidas pelos argilominerais e minerais detríticos pesados a exemplo do zircão. Os elevados teores de Ba e Ce, principalmente relacionados aos leitos ricos em albita, apóiam a sugestão de que houve a franca deposição de leitos salinos, em mar epicontinental e que ocorreu circulação de fluídos durante a diagênese (hidrotermalismo).

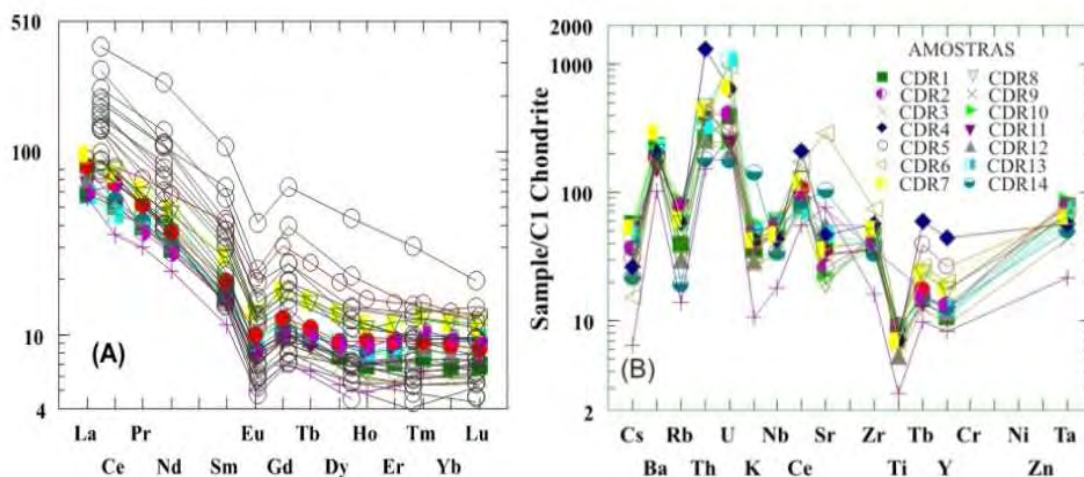


Figura 90: Diagramas de Variação: (A) Elementos de Terras Raras das Amostras Direcionadas normalizados segundo condrito de WAKITA et al (1971); (B) Diagrama *Spider* referentes às amostras segundo condrito de WAKITA et al (1971). A amostra de símbolo vermelho representa dos dados relativos à crosta terrestre, normalizados também pelo condrito. As linhas em cinza representam amostras da Fm. Corumbataí relativas ao Banco de Dados mantido pelo Grupo de Pesquisa "Qualidade em Cerâmica".

9.4.2. Relações Geoquímicas (Elementos Maiores) observadas para amostras da Mina Granusso (Base da Formação Corumbataí)

As análises químicas foram realizadas para os estratos mais representativos da mina, localizada na porção basal da unidade geológica. Os dados referentes a estes ensaios são provenientes de Ferrari et al. (2003).

Pode-se verificar nos dados apresentados na Tabela IV que o leito KG-E apresenta os menores valores de sílica e valores elevados de cálcio e ferro e fósforo. Isto indica a significativa presença de fosfato de cálcio, hematita/goethita/limonita, enquanto que, o teor relativamente alto de óxido de potássio (2,89%) e relativamente baixo de perda ao fogo (3,67%), sugere que o filossilicato está totalmente saturado em potássio (sericita) ou existe a formação de feldspato potássico autígeno (adulária).

O nível KG-D apresenta os mais elevados teores de sílica, tendo, em contrapartida, teor de cálcio quase nulo associado a altos teores de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} = 2,38\%$ e $\text{K}_2\text{O} = 3,50\%$) e baixo valor de perda ao fogo (2,95%).

Isso sugere significativa presença de albita e que o filossilicato presente está totalmente saturado em potássio (sericita) e a significativa presença de feldspato potássico. Como a microscopia mostra que o feldspato detrítico não ultrapassa 5% do volume da amostra, é provável que a rocha contenha adulária diagenética.

A amostra KG-F mostra os maiores valores de cálcio e magnésio, indicando a formação de calcita e/ou dolomita em grande quantidade, o que é confirmado pela elevada perda ao fogo. Há pouco ferro livre e o teor de titânio está ligado à presença de rutilo e possivelmente na estrutura das micas detríticas e nos minerais de argila.

A composição química da amostra KG-G sugere a presença de cerca de 8% de carbonato (calcita e dolomita), grande quantidade de albita, que a análise microscópica mostra ser diagenética, além de quantidade significativa de illita/sericita. O comportamento da amostra KG-F indica uma porcentagem pouco superior a 20% de carbonatos, com predomínio de calcita sobre dolomita, porcentagem relativamente pequena de illita, além de albita neoformada. A amostra KG-C mostra ser constituída predominantemente por illita, albita e quartzo, possuindo pequena porcentagem de carbonatos (menos de 3%) e a exemplo da amostra KG-E, pode apresentar adulária diagenética. A amostra KG-B destoa pelo alto teor de óxidos de sódio (7,39%), aspecto que é explicado pela grande quantidade de albita diagenética, demonstrada pelo estudo óptico. Em associação com os nódulos albiticos ocorre uma grande quantidade de hematita e hidróxidos de ferro, aparentemente resultantes de alteração de carbonato de ferro (siderita ou ankerita). Por fim, a composição química da amostra KG-A evidencia que esta contém significativa presença de fosfato de cálcio (restos fósseis), entre 11 e 12%, albita, illita e quartzo, por corresponder a um nível de *bone bed*, da base da mina Granusso, posicionado cerca de 20 metros do contato com a unidade sotoposta (Formação Iratí).

Tabela IV: Análise Química de Elementos Maiores das Amostras da 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	P.F.
KG-G	66,31	0,56	12,33	3,54	0,09	2,90	3,53	3,51	2,03	0,11	5,11
KG-F	59,26	0,23	5,51	2,66	0,33	4,63	10,62	1,69	1,08	0,05	14,02
KG-E	55,32	0,49	11,98	6,96	0,21	1,85	8,80	2,24	2,89	5,61	3,67
KG-D	68,84	0,62	13,80	5,11	0,04	1,95	0,63	2,38	3,50	0,21	2,95
KG-B	59,43	0,24	12,96	16,73	0,09	0,39	1,28	7,39	0,19	0,04	1,27
KG-C	68,62	0,66	13,90	4,98	0,03	1,80	0,95	2,89	3,19	0,47	2,53
KG-A	68,40	0,39	8,57	2,88	0,11	1,06	7,65	2,83	1,17	4,44	2,24

9.4.3. Relações Geoquímicas observadas para amostras da Mina Tute (Topo da Formação Corumbataí)

A mina Tute localiza-se leste do distrito de Ajapi, na imediação a sul da estrada não pavimentada que liga este distrito à cidade de Leme. A sua frente de lavra, chega a expor 40 metros de espessura da Formação Corumbataí e é cortada por dois diques de diabásio, um na entrada da mina e outro na porção norte desta. Ao nordeste e a leste afloram diabásio da Formação Serra Geral e arenitos da Formação Pirambóia, atestando que a exposição corresponde à porção superior da Formação Corumbataí. A base da mina, bancada 1, apresenta piso constituído por nível de folhelho arroxeadado, capeado por material siltoso, de aspecto arenoso, com estratificações cruzadas, seguido por intercalações centimétricas de siltito argiloso e siltito arenoso. Há concentrações de material neoformado, em lentes arenosas de coloração clara. Segue-se uma camada de calcário calcítico maciço, sobreposto por uma camada de cerca de 40 cm de brecha carbonática, com fragmentos milimétricos de argila e calcário, localmente com feições similares a de estromatólitos, que os dados de campo em associação com as análises microscópicas sugerem corresponder à brecha de colapso por dissolução de material solúvel, durante o processo deposicional. Na bancada 2, principal bancada de trabalho da mina, seguem-se camadas argilo-siltosas, com porções carbonáticas, com alguns bancos onde há concentração de material neoformado, na foram de diques e sills. Na bancada 3 há grande ocorrência de leitos sícticos-arenosos com cimento carbonático que se intercala em siltitos illíticos e argilitos avermelhados. No topo da cava (bancada 4) observa-se material alterado, formado com marcante presença de argilas expansivas. Toda a cava, e em especial a bancada 2, é cortada por diques e sills de siltitos de aspecto síltico-arenoso, feldspáticos (dominantemente albíta) e normalmente com cimento carbonático, como constatado pelas análises microscópicas. A estrutura é compacta ou com leve orientação subhorizontal, quando não intensamente cortado por filetes de carbonato, às vezes, em associação com calcedônia ou quartzo, que gera

orientação subvertical. A análise química por fluorescência de Raios X foi realizada em cinco amostras, representativas das respectivas bancadas, conforme tabela a seguir. A amostra Pátio corresponde à mistura das 4 bancadas, após etapa de trabalho de pátio.

Tabela V: Análise Química de Elementos Maiores das Amostras da Mina Tute.

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	P.F.
TB 1	61,44	0,58	14,46	5,19	0,09	3,60	2,68	2,39	4,16	0,17	5,23
TB2 2	61,96	0,54	12,60	4,63	0,08	3,05	4,57	2,86	3,37	0,22	6,13
TB3 3	60,05	0,39	10,82	3,01	0,09	2,66	8,81	2,52	2,00	0,17	9,50
TB 4	66,87	0,48	11,85	4,12	0,06	3,47	2,58	2,36	2,68	0,15	5,39
TPátio	63,68	0,48	11,48	3,84	0,09	2,84	5,20	2,99	2,71	0,28	6,43

Pode-se observar que a amostra Bancada 1 apresenta os mais elevados valores de óxidos de ferro, alumínio, manganês e potássio, indicando a existência de maior quantidade de illita e de óxidos de ferro, em relação aos outros níveis. O alto teor de potássio sugere que esse filossilicato deve estar praticamente saturado nesse elemento, ou seja, pode tratar-se de sericita.

O teor de óxido de magnésio superior ao de cálcio, em associação com a constatação da presença de calcita por teste com ácido, evidencia que a maior parte do magnésio está formando filossilicatos (illita, clorita e filossilicatos interestratificados) e não dolomita. Quase que a totalidade do cálcio está formando carbonatos, uma vez que o plagioclásio é albita. Como o teor de potássio é alto, pode haver a formação de feldspatos potássicos, como adularia.

A amostra Bancada 2 apresenta o segundo maior valor de alumina, seguida por ferro e potássio, indicando também elevada quantidade de illita. O alto teor de sódio indica a presença de feldspatos neoformados, como albita. A elevada perda ao fogo se deve à presença de carbonatos, confirmada pelo alto teor de cálcio e magnésio, formando-se calcita e dolomita.

Bancada 3 apresenta o mais baixo teor de sílica, assim como de alumina e de óxidos de ferro e potássio. Isto indica que a bancada é pobre em argilominerais da família das illitas. Apresenta ainda o mais elevado teor de cálcio, e a mais elevada perda ao fogo, sendo, assim, rica em carbonatos, predominantemente calcita. Em campo não foram observados leitos carbonáticos de espessuras significativas, e sim, leitos centimétricos e irregulares, porém que ocupam um volume menor que 2%, evidenciando que a maior parte do carbonato que é da ordem de 15% ocorre disseminado na rocha, sob a forma de cimento ou cristais poiquilótópicos.

A Bancada 4 localiza-se na mina em sua porção superior, onde o material mostra-se afetado pelo intemperismo (pedogênese), que grada para o topo. Apresenta os mais elevados valores de sílica, em função da lixiviação dos carbonatos, que ocorre continuamente no material em função do intemperismo químico. Os teores de óxidos de sódio, potássio, cálcio e magnésio são equilibrados, enquanto que o teor de ferro é elevado pela alteração ter ocorrido em ambiente

oxidante, acima do lençol freático, onde ocorre o acúmulo desse elemento e da alumina. O teor relativamente baixo em alumina evidencia que o argilomineral gerado no intemperismo, associado à dissolução de carbonato, não é a caulinita e sim argilomineral do tipo 2:1, do grupo da montmorillonita.

A amostra Pátio apresenta uma composição praticamente média, por ser a mistura das quatro bancadas, sendo que a maior quantidade de material é proveniente da bancada 2, mais espessa (a bancada 2, de maior espessura, é responsável por aproximadamente 45% da composição da massa, enquanto que B1, B3 e B4, por 20%, 20% e 15%, respectivamente). Destaca-se que o teor de cálcio é alto (5,20), valor que projeta o teor médio de carbonato para patamares acima de 10%, fato que pode acarretar em defeitos de queima, na dependência da granulometria de moagem, caso seja gerado grãos com mais de 300 µm, constituído predominantemente por carbonato pode aparecer defeitos no revestimento.

9.4.4. Química Mineral (Análise Química Pontual através de Microsonda Eletrônica).

Foram realizadas análises químicas pontuais através de Microsonda Eletrônica em lâminas confeccionadas com as mesmas 14 amostras caracterizadas quanto a Elementos Maiores e Traços, na etapa de estudos dirigidos. Os pontos de análise foram determinados com base na descrição petrográfica preliminar das seções delgadas ao microscópio óptico.

Ao todo, foram realizadas mais de 200 análises, onde foram contemplados os seguintes minerais (ou grupos, no caso de argilominerais, micas e interstratificados): argilominerais, clorita, feldspatos, zeólitas e carbonatos. Foram analisados os seguintes elementos químicos: Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, K, Na, F, Cl e P.

Porém, diversas análises foram prejudicadas pela granulometria fina das rochas analisadas, onde em uma mesma análise pontual houve caracterização de mais de uma fase mineral (em função da área e profundidade de incidência do feixe de elétrons, como parte do detector). Além disso, grande parte dos cristais apresenta recobrimento, seja por óxidos/hidróxidos de ferro, seja por carbonatos. Assim, para fins de cálculo, foram selecionadas somente amostras com baixa incidência de contaminação.

No caso dos argilominerais, não são apresentados resultados e discussões porque minerais como illita, clorita e esmectita, além dos interstratificados, não apresentaram fórmulas químicas calculadas satisfatórias, em função de contaminação, principalmente por feldspatos e óxidos de ferro.

Na seqüência, são apresentados os resultados referentes aos cálculos realizados para os feldspatos, zeólitas e carbonatos, fases minerais cujo “fechamento” das fórmulas foi bastante satisfatório. Os dados brutos, referentes às análises pontuais por Microsonda Eletrônica, assim como os cálculos, são apresentados no Apêndice 4.

9.4.4.1. Feldspatos

Foram analisados cerca de 50 cristais de feldspatos, provenientes das 14 amostras em estudo, dos quais 38 apresentaram fórmulas químicas com balanceamento satisfatório (sendo 17 cristais de feldspatos potássicos e 21 grãos de albita).

Para os cálculos estruturais, utilizou-se as fórmulas químicas apresentadas por Deer et al. (1966), considerando as substituições comuns para as posições tetraédricas e octaédricas. Os cálculos foram realizados utilizando 32 átomos de oxigênios.

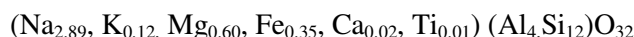
Os cristais apresentam composições variáveis, no que diz respeito ao teor de álcalis, levando a três situações distintas.

a) Feldspatos Potássicos: Foram denominados feldspatos potássicos os cristais analisados, com dimensões maiores, em que o potássio varia de 3,53 a 4,01 (análises consideradas).

A fórmula estrutural média calculada para este grupo (posições expressas na forma de resultado médio) é apresentada na seqüência. As substituições encontradas são diretamente relacionadas com texturas de intercrescimento, mesmo com as diferenças entre os raios iônicos do Potássio (1,33 Å) e do Sódio (0,97 Å). Estas diferenças levam a reações de ordem-desordem, gerando as texturas de intercrescimento (micro a criptopertitas). Pode-se observar que há substituições de Silício por Alumínio nos sítios tetraédricos, na proporção de 3:1.



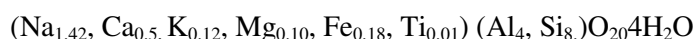
b) Feldspatos Sódicos Neoformados (Albita): foram denominados feldspatos sódicos autígenos os cristais com alto teor de sódio e feições microscópicas relacionadas à circulação de fluidos, como discutido anteriormente no item Petrografia. A fórmula estrutural média calculada para estes grãos é apresentada na seqüência.



9.4.4.2. Zeólitas

Considerando as 14 amostras, foram analisados cerca de 20 cristais de zeólita, dos quais 18 apresentaram proporções adequadas para a determinação da fórmula química.

Para os cálculos estruturais, foram utilizadas fórmulas químicas apresentadas por Pechar (1988). Os cálculos foram realizados utilizando 20 átomos de oxigênios, tendo como fórmula calculada:



Verificou-se, pela composição calculada, que as zeólitas encontradas nas amostras apresentam composição entre a Analcima e a Wairakita, representando um termo intermediário desta solução sólida, compostas por tetraedros e octaedros em estrutura de cadeia dupla.

9.4.4.3. *Cloritas, Illitas e Esmectitas*

A determinação da composição dos argilominerais não foi possível em função dos intercrescimentos e sobreposições de grãos ocorridos (grãos detríticos recobertos por argilominerais, recobrimento por carbonatos e zeólitas e interestratificados, conforme citado anteriormente). Assim, com base na relação com dados petrográficos, químicos, mineralogia obtida por Difração de Raios X e observações ao microscópio eletrônico, acredita-se que as cloritas se tratam dos termos férricos, com composição variando entre o clinocloro e a chamoisita. Esta composição é condizente com o contexto de alteração hidrotermal e diagênese elevada.

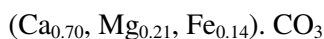
Quanto às illitas, acredita-se que há membros tanto di como trioctaédricos, onde o possível excesso de cátions no octaedro indica que há microinclusões nos filossilicatos, possivelmente de cristalitos de óxidos de ferro, assim como tendência à formação de minerais interestratificados ou presença de misturas de fases também ferro-magnesianas, como a clorita. O potássio ocupa a posição interlaminar, enquanto que os sítios octaédricos e tetraédricos são preenchidos, respectivamente, por cátions monovalentes e bivalentes e sílica e alumínio. Também não é possível descartar a possibilidade da presença de lamelas de estilpnomelano, fase cristalina que os estudos ópticos de luz transmitida, em função da cor, refringência e birrefringência permitem aventar a hipótese de que esteja presente, porém as dimensões diminutas não possibilitaram confirmar ou refutar esta hipótese.

No que diz respeito às esmectitas, apresentam caráter ferro-magnesiano, apresentando, possivelmente, recobrimento por óxidos e hidróxidos de ferro.

9.4.4.4. *Carbonatos*

Foram analisados cerca de 20 cristais de carbonatos, essencialmente trigonais, resultando na composição média apresentada a seguir. As fórmulas guia são provenientes de Deer et al. (1966).

A variação nos teores de cálcio, magnésio e ferro fazem com que haja composições que variam de calcita pura a siderita. Esta variação das fases é relacionada diretamente à disponibilidade dos elementos, na diagênese e alteração hidrotermal.



9.5. Ensaios Cerâmicos

Foram processados resultados de ensaios de amostras que compõem o Banco de Dados do Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”, assim como de amostras caracterizadas no âmbito desta tese. Para efeito de comparação, são apresentados resultados de amostras caracterizadas segundo as mesmas condições de preparação e queima.

Definiu-se, para a escolha de dados, buscar amostras com as seguintes características: umidade para granulação, na preparação da amostra, de 9%; pressão de prensagem de 250 Kgf/cm^2 ; temperaturas de queima de 1070°C e 1120°C, respectivamente.

Foram analisadas as principais propriedades utilizadas pelas indústrias cerâmicas em geral como controle, de modo a simplificar os ensaios preliminares. De maneira geral, se pode observar que as características encontradas relacionam-se mais a composição, textura, grau de alteração e granulometria dos litotipos, que à sua posição estratigráfica (topo e base da unidade).

9.5.1. Ensaios à Verde

9.5.1.1. Massa Específica Aparente após Prensagem (“Densidade à Verde”)

Na figura 91 são apresentados os dados referentes às medidas de massa específica aparente para as amostras estudadas. A granulometria influencia o comportamento destes materiais frente à plasticidade, modificando a resposta à compactação. Assim, amostras finas, de maior plasticidade, compactaram de maneira mais efetiva, enquanto amostras mais granulares apresentaram-se menos compactadas.

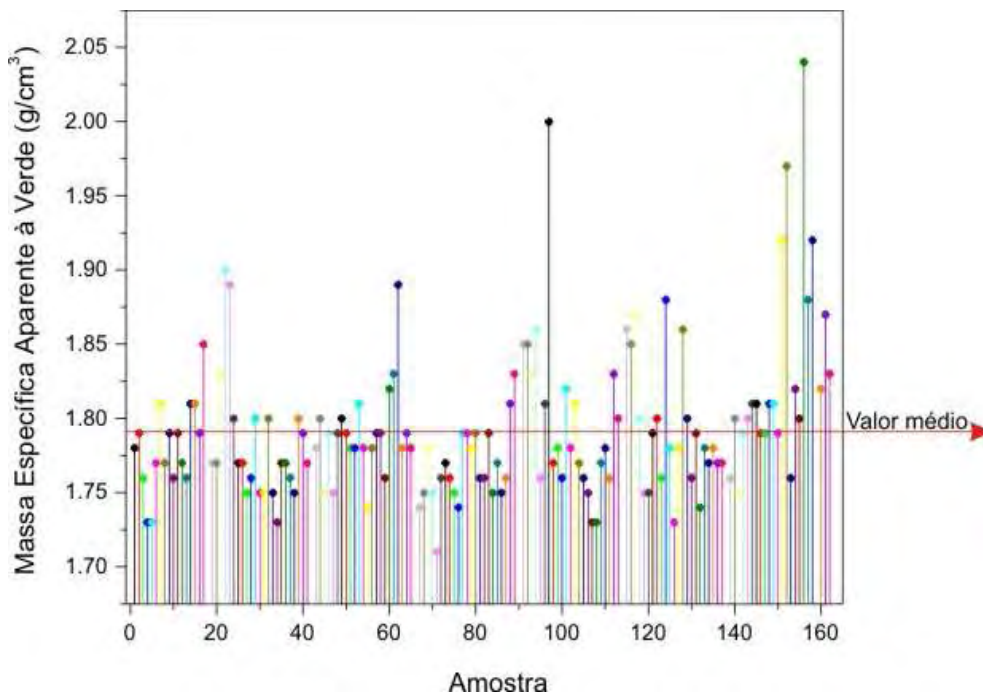


Figura 91: Valores de Massa Específica Aparente à Verde (g/cm^3), encontrados para as amostras estudadas.

9.5.1.2. Módulo de Resistência a Flexão (MRF) à verde (Kgf/cm²)

Na figura 92 são apresentados os resultados referentes à resistência mecânica dos siltitos e argilitos estudados. São observados basicamente dois grandes blocos de materiais, colocados acima ou abaixo da média. As amostras que apresentam o Módulo de Ruptura à Flexão acima da média se tratam de amostras de granulometria fina, predominantemente illíticas, pouco alteradas. Este contexto facilita sua compactação, resultando em corpos de prova bastante compactados. Porém, podem ocorrer problemas de compactação, caso os filossilicatos se orientem no momento da prensagem, acarretando em laminação das peças cerâmicas.

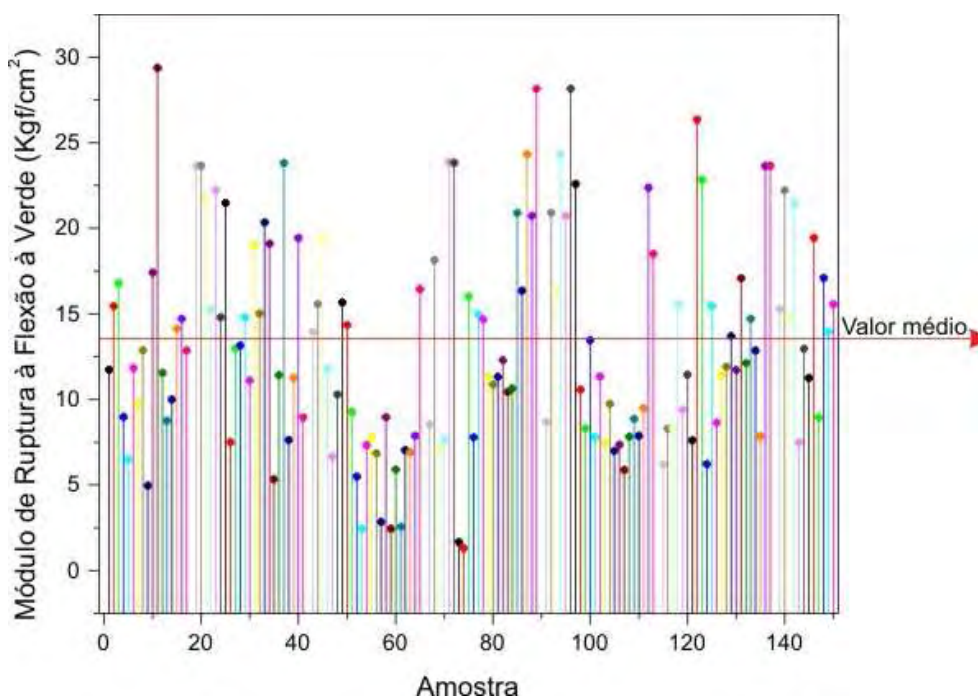


Figura 92: Módulo de Ruptura à Flexão à Verde (Kgf/cm²) dos corpos de prova.

9.5.2. Ensaios após Secagem a 110°C

9.5.2.1. Massa Específica Aparente após Secagem (“Densidade após Secagem”)

A figura 93 apresenta os dados referentes à Massa Específica Aparente dos corpos de prova após secagem em estufa a 110°C.

Assim como ocorre no caso das peças à verde (logo após a conformação), a densidade a seco é diretamente influenciada pela disposição das partículas que compõem as matérias-primas, que modifica o empacotamento.

Materiais que apresentem grãos finos (argila), médios (silte) e grossos (areia fina a média) apresentam melhor empacotamento, por gerar menor quantidade de vazios.

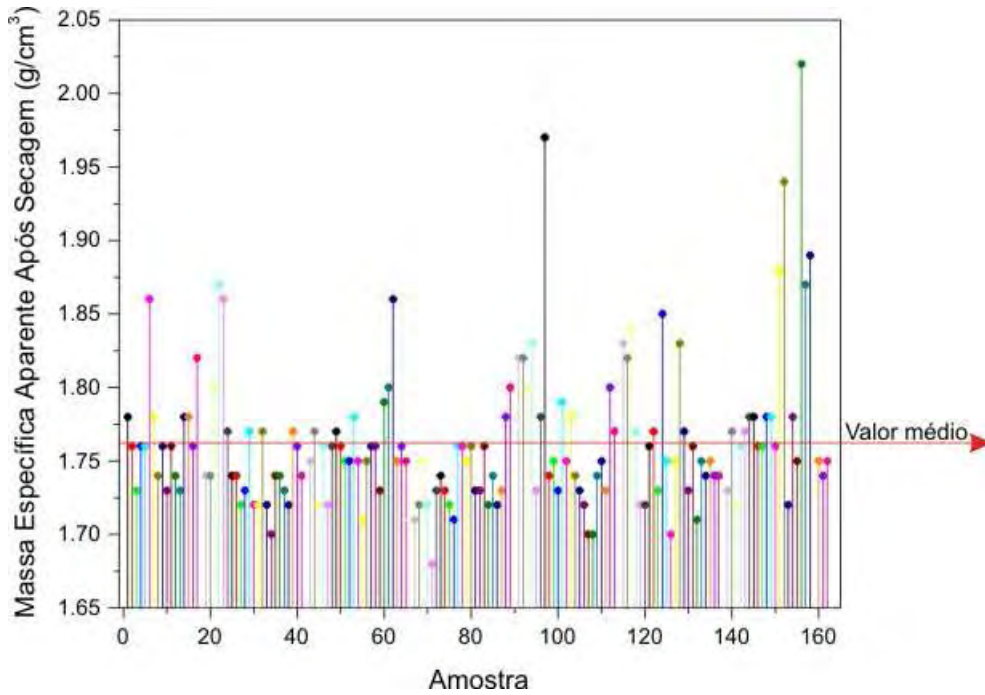


Figura 93: Massa Específica Aparente à Seco (g/cm^3), para as amostras estudadas.

9.5.2.2. Módulo de Resistência a Flexão (MRF) à Seco (Kg/cm^2)

A figura 94 mostra os resultados dos ensaios de resistência mecânica após secagem realizados com as amostras estudadas.

De modo geral, todas as amostras (salvo amostras que apresentam valores inferiores a 5 Kg/cm^2) apresentam resistência mecânica suficiente para o manuseio e transporte das peças durante o processo produtivo. As amostras que apresentam valores superiores à média são as de maior densidade aparente, e portanto, melhor distribuição granulométrica natural.

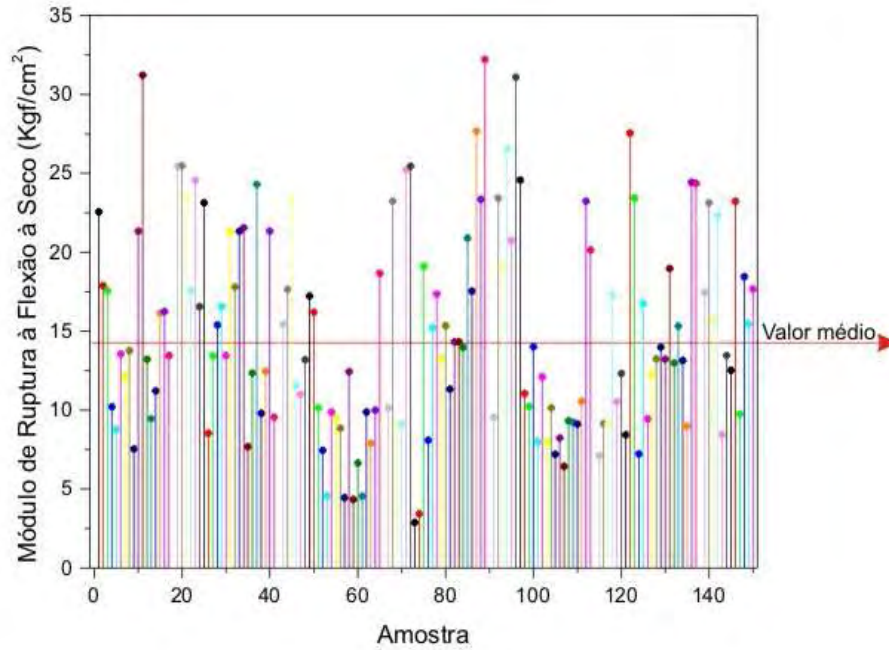


Figura 94: Módulo de Ruptura à Flexão à Seco (Kg/cm²) dos corpos de prova.

9.5.3. Propriedades após Queima

9.5.3.1. Massa Específica Aparente após Queima

Na figuras 95 e 96, respectivamente, são apresentados os resultados de determinação da Massa Específica Aparente dos corpos de prova das amostras estudadas, submetidos a queimas em forno tipo mufla, em temperaturas de 1070°C e 1120°C.

Observa-se que há aumento nos valores médios de Massa Específica Aparente para todas as amostras, conforme há incremento na temperatura de queima. Isto ocorre em função das transformações físico-químicas que ocorrem nos materiais que compõem os corpos cerâmicos, reagindo, primeiramente, em estado sólido e depois, em temperaturas acima de 1080°C, formando fases líquidas.

Estas fases líquidas fluem, ocupando os espaços vazios existentes nos poros intergrãos. Posteriormente, estas reagem com os grãos presentes, formando novas fases, fato que também pode contribuir com a densificação das peças.

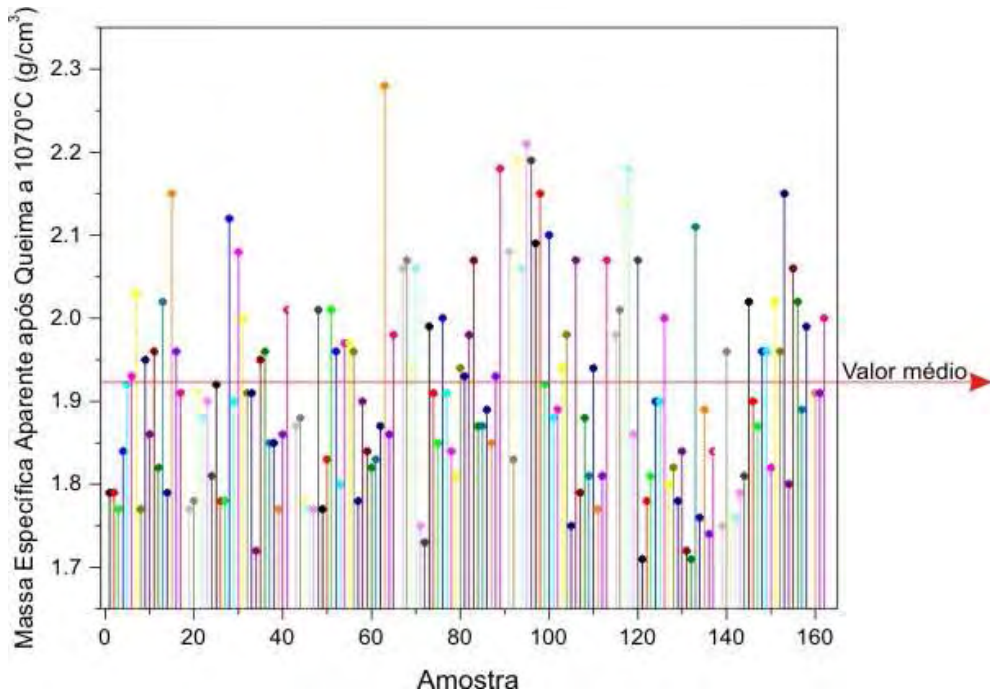


Figura 95: Massa Específica Aparente após queima a 1070° (g/cm³), para as amostras estudadas.

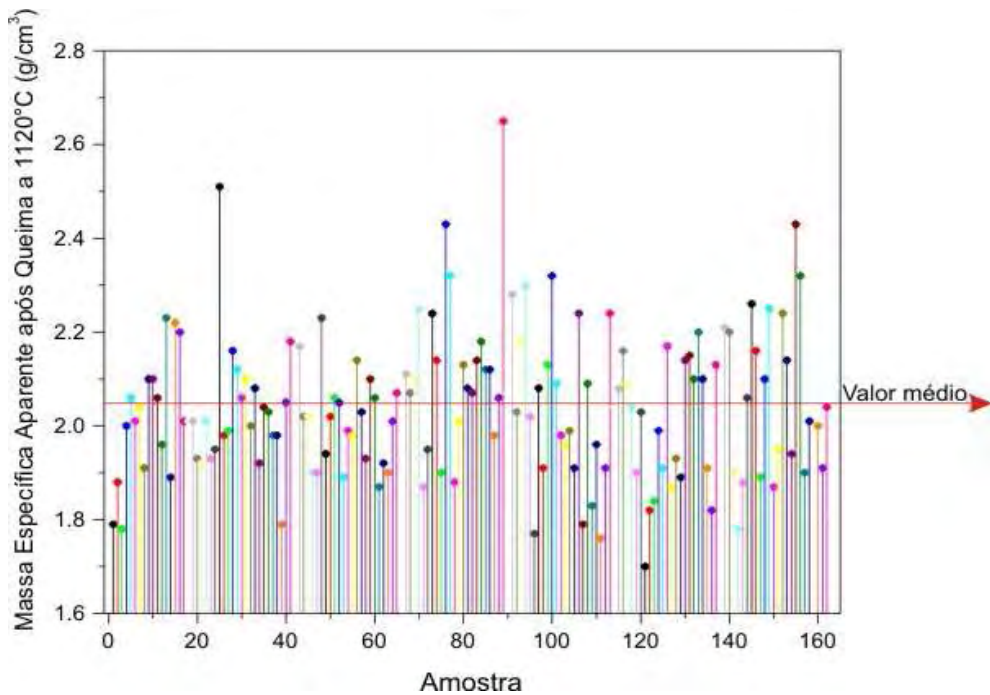


Figura 96: Massa Específica Aparente após queima a 1120° (g/cm³), para as amostras estudadas.

9.5.3.2. Absorção de Água (%)

As figuras 97 e 98 apresentam os resultados referentes à Absorção de Água das peças, queimadas a 1070°C e 1120°C, respectivamente.

Pode-se verificar que grande parte das amostras apresenta valores de absorção de água superiores a 5%, na temperatura de 1070°C. Isto ocorre porque muitas amostras já apresentam

certo teor de alteração, mostrando um comportamento um pouco mais refratário do que o esperado ou pelo fato de conterem menor quantidade de illita, principal fundente da matéria-prima que constitui a Formação Corumbataí.

A 1120°C verifica-se que há amostras com absorção inferior a 2,5%. Este comportamento é comum em corpos de prova confeccionados com litotipos ricos em minerais fundentes, como feldspatos e illita, que funcionam como um “catalisador” de reações na queima.

A evolução da queima de uma matéria-prima cerâmica da região pode ser verificada na figura 99, onde são apresentadas imagens geradas através de Microscopia de Calefação (ou Aquecimento). Observa-se que há um aumento no teor de fases líquidas e viscosas, que alteram o aspecto superficial dos corpos de prova, assim como seu volume.

Se estas mudanças ocorrerem de maneira brusca, em velocidade acentuada, não há tempo para estas novas fases se organizem, acarretando em deformações diversas, como a deformação pirolástica, deformações dimensionais, defeitos superficiais em esmalte, etc.

Grande parte dos litotipos encontrados na porção basal da Formação Corumbataí apresenta este comportamento, em função do alto teor de illita destes bancos.

Os albitos e outros leitos ricos em feldspatos apresentam comportamento similar, atingindo baixos valores de absorção de água, em função do desenvolvimento de grande quantidade de fases líquidas e viscosas.

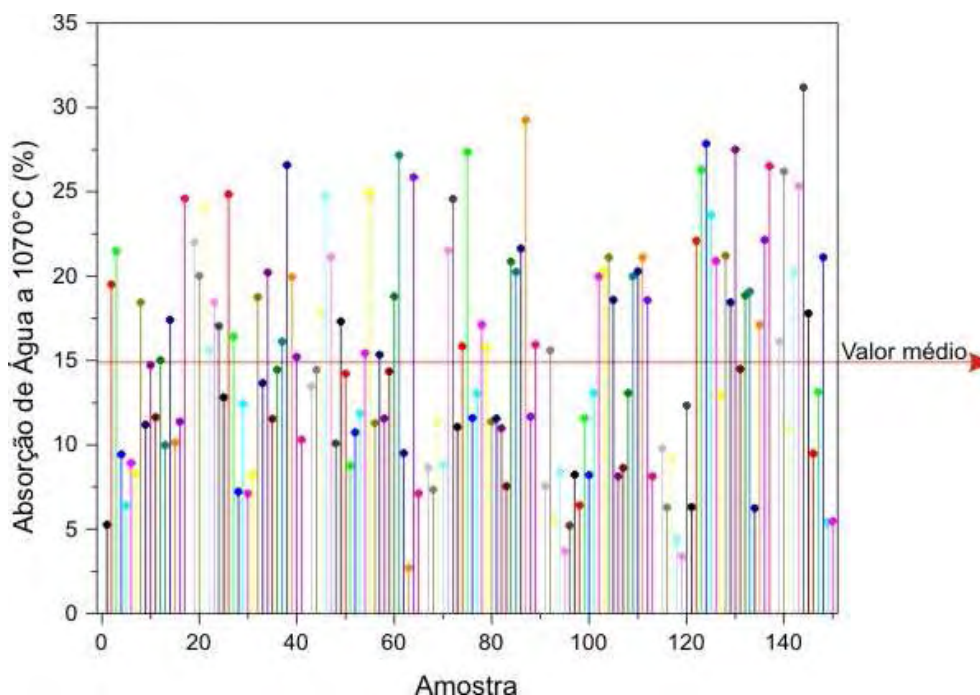


Figura 97: Absorção de Água após queima a 1070°C, para as amostras estudadas.

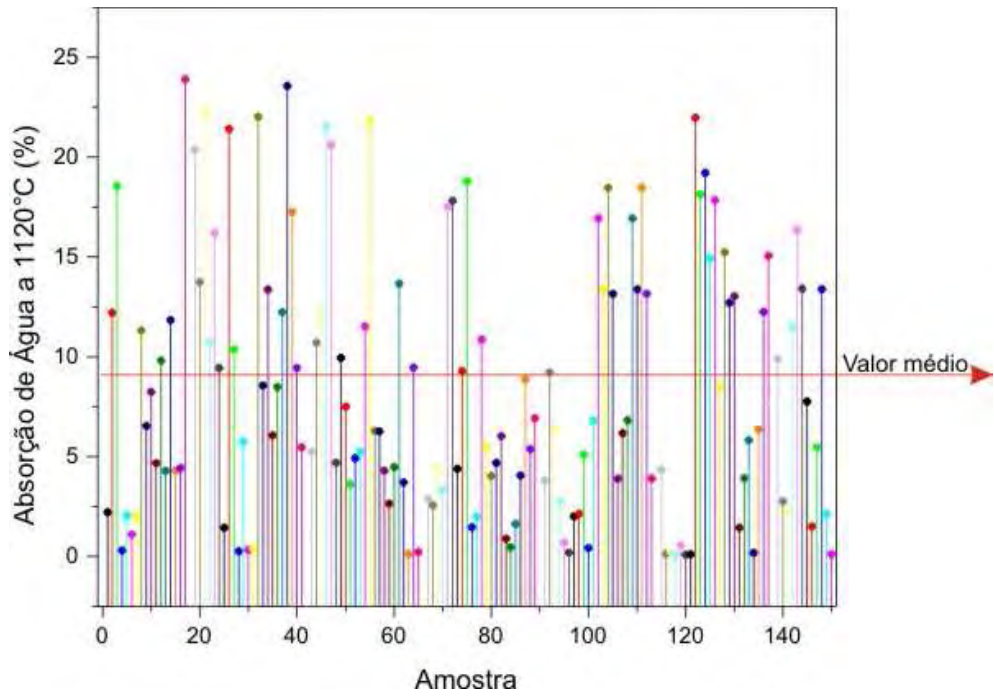


Figura 98: Absorção de Água após queima a 1120°C, para as amostras estudadas.

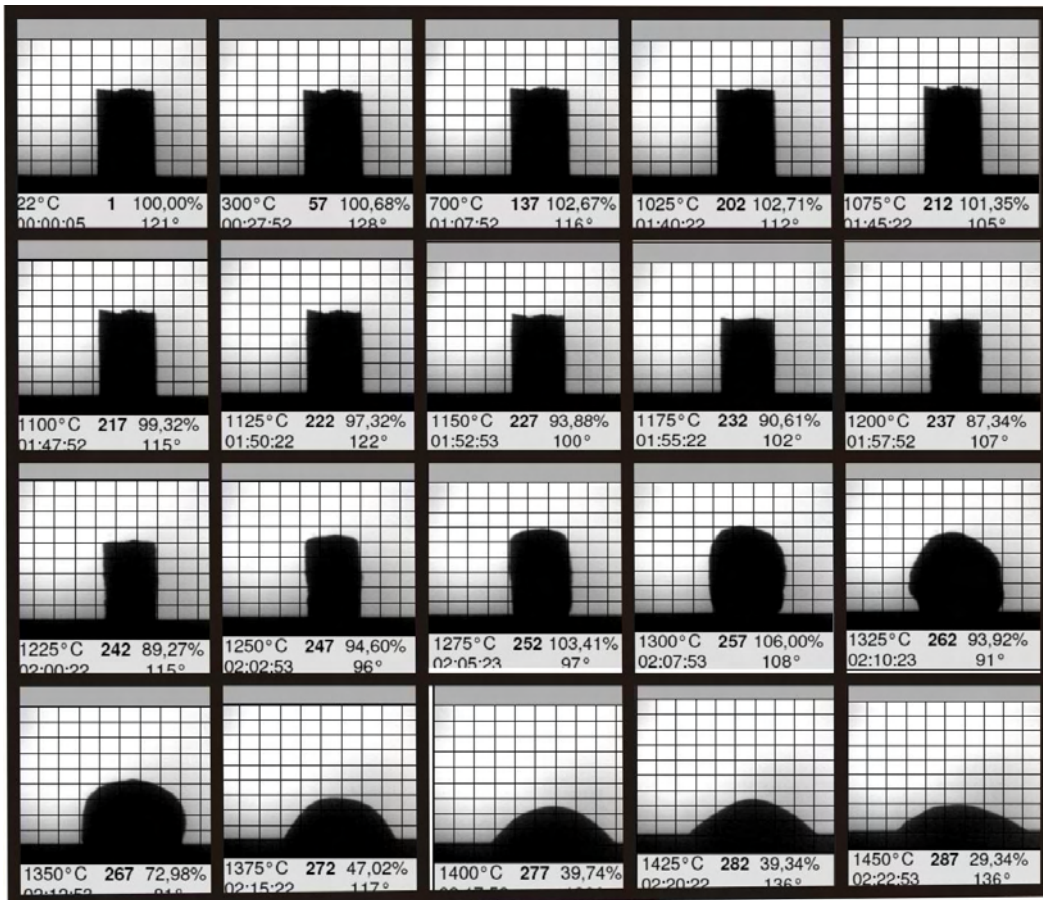


Figura 99: Imagens obtidas através de Microscopia de Calefação da Amostra CDR4.

9.5.3.3. Retração Linear de Queima (%)

Na medida em que começam as reações em estado sólido, e posteriormente, em estado viscoso e líquido, há uma aproximação das partículas, decorrente da diminuição da quantidade de espaços vazios, saída de água e gases, acomodação de fases minerais.

Esta aproximação causa a diminuição (na maioria dos casos, para este tipo de amostra) das dimensões das peças cerâmicas.

Assim, quanto maior a temperatura de queima, maior a retração linear, conforme observado nas figuras 100 e 101.

Cabe ressaltar que com o aumento da temperatura de queima, os corpos de prova diminuem suas dimensões até um limite mínimo, que é característico para cada amostra em função sua composição/textura (refratariedade) e, após esta temperatura limite, aumentam de volume, devido à formação de bolhas (superqueima) no fundido gerado.

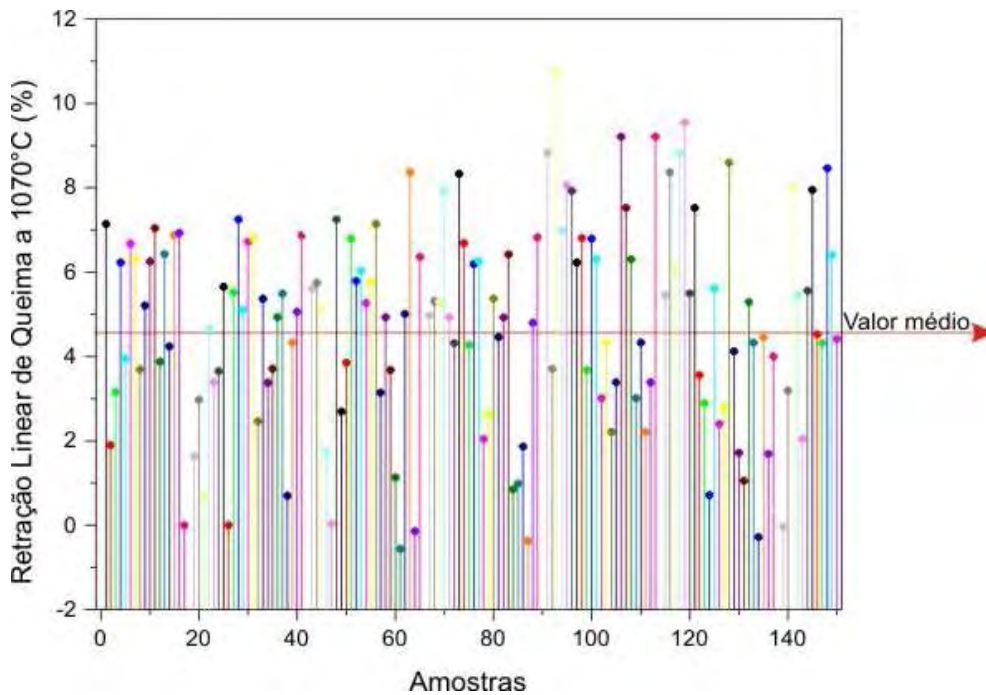


Figura 100: Retração Linear de Queima, a 1070°C, para as amostras estudadas.

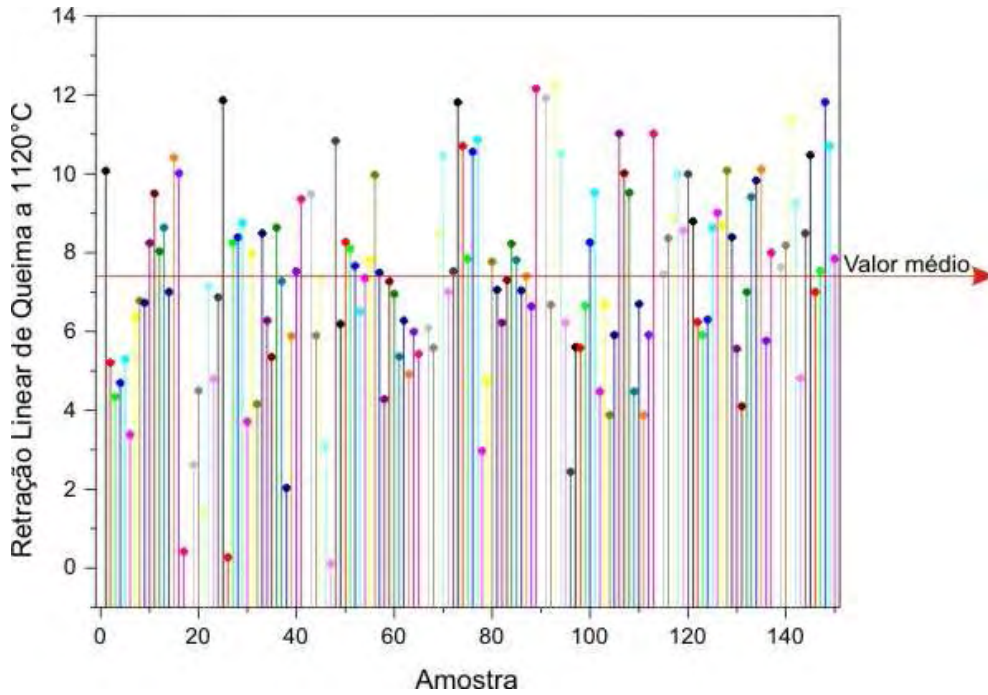


Figura 101: Retração Linear de Queima, a 1120°C, para as amostras estudadas.

9.5.3.4. Porosidade Aparente (%)

A porosidade dos corpos de prova confeccionados com as amostras estudadas pode ser observada nas figuras 102 (queima a 1070°C) e 103 (queima a 1120°C).

Verifica-se que ela é diretamente relacionada à Absorção de Água: com o aumento da temperatura, há uma diminuição da Absorção de Água e, conseqüentemente, da Porosidade, em função da diminuição de poros na peça, em função do preenchimento por fases líquidas e viscosas.

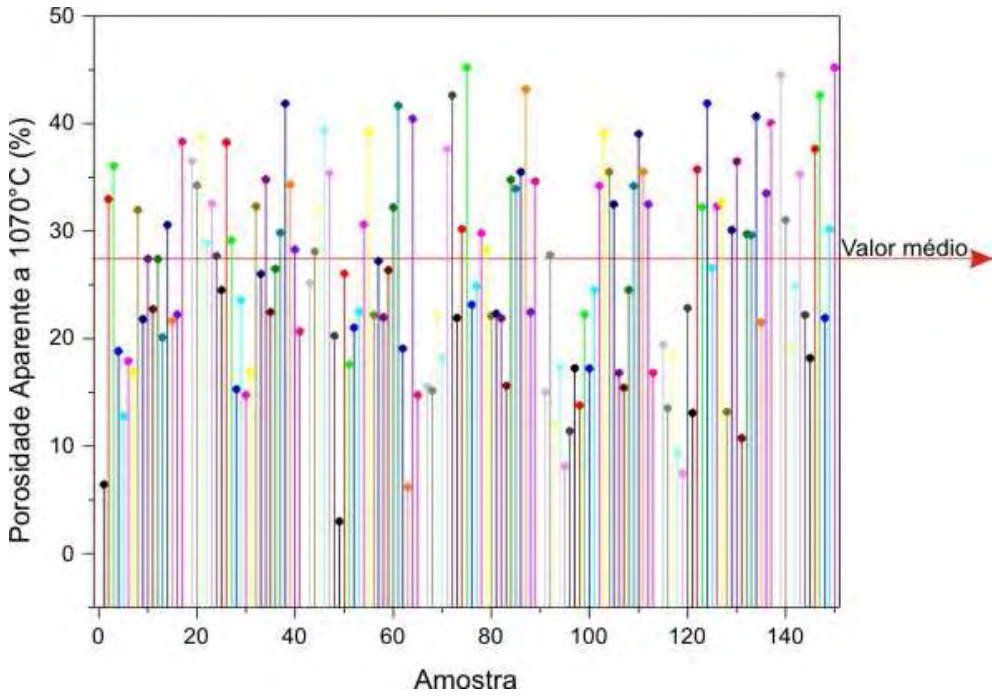


Figura 102: Porosidade Aparente de peças queimadas a 1070°C, para as amostras estudadas.

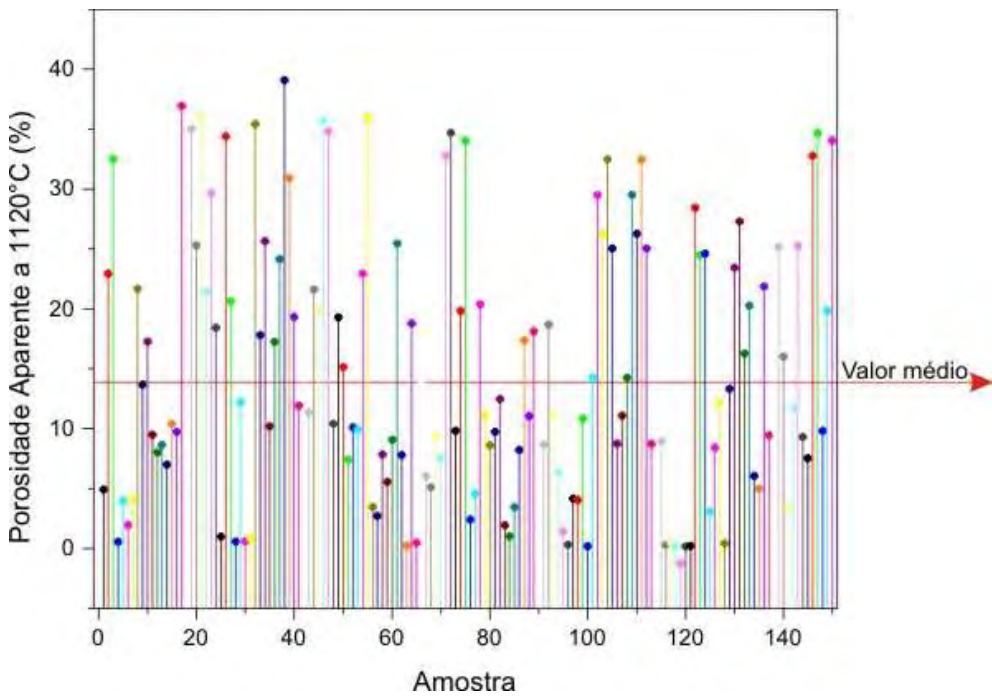


Figura 103: Porosidade Aparente de peças queimadas a 1120°C, para as amostras estudadas.

9.5.3.5. Módulo de Resistência a Flexão (MRF) Pós Queima (Kgf/cm^2)

Nas figuras 104 e 105 é possível verificar os resultados obtidos para os ensaios de avaliação da resistência mecânica dos corpos de prova queimados, nas duas temperaturas de estudo. Verifica-se um aumento significativo nos valores do Módulo de Ruptura à Flexão das

amostras, relacionado diretamente à sinterização dos corpos de prova, mais completa na temperatura de 1120°C.

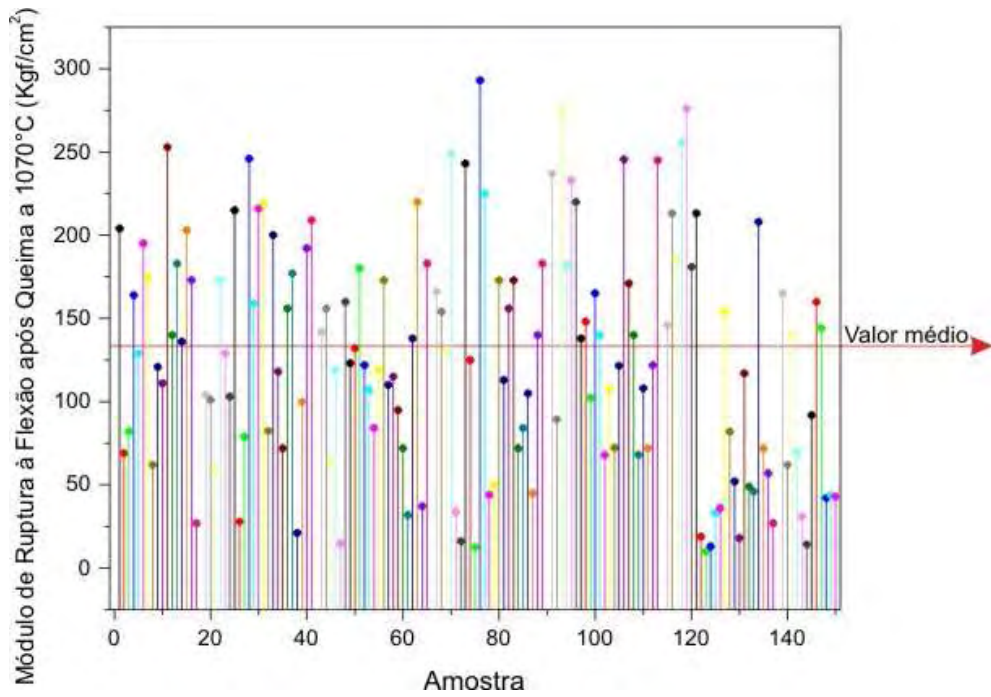


Figura 104: Módulo de Ruptura à Flexão após queima a 1070°C (Kgf/cm²) dos corpos de prova.

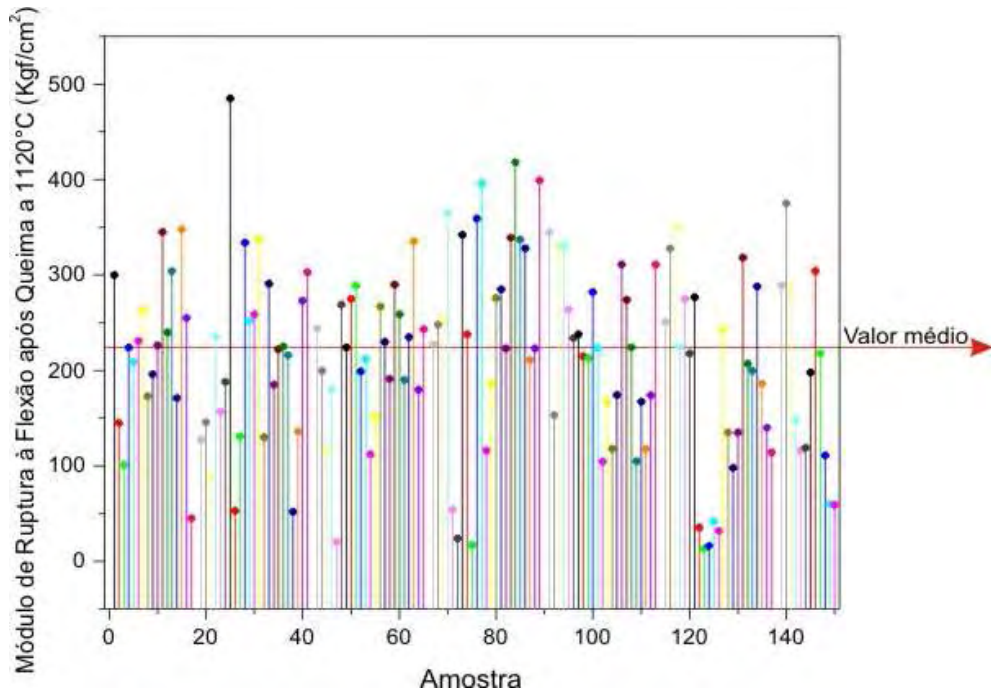


Figura 105: Módulo de Ruptura à Flexão após queima a 1120°C (Kgf/cm²) dos corpos de prova.

9.5.3.6. Aspectos relacionados a Reações que ocorrem na Queima

Diversos aspectos podem ser relacionados às reações que ocorrem na etapa de queima.

A coloração que os corpos de prova (ou peças cerâmicas, como produto final) apresentam após queima é um destes aspectos, podendo ser relacionada à quantidade de ferro presente na matéria-prima, assim como grau de sinterização. Na figura 106 são apresentados diversos corpos de prova, queimados nos intervalos de estudo.

Pode-se verificar que a gama de cores apresentada pelos corpos de prova é grande, indo do creme claro até o marrom escuro, sendo que as peças mais escuras, neste caso, apresentam maior grau de sinterização que as mais claras.

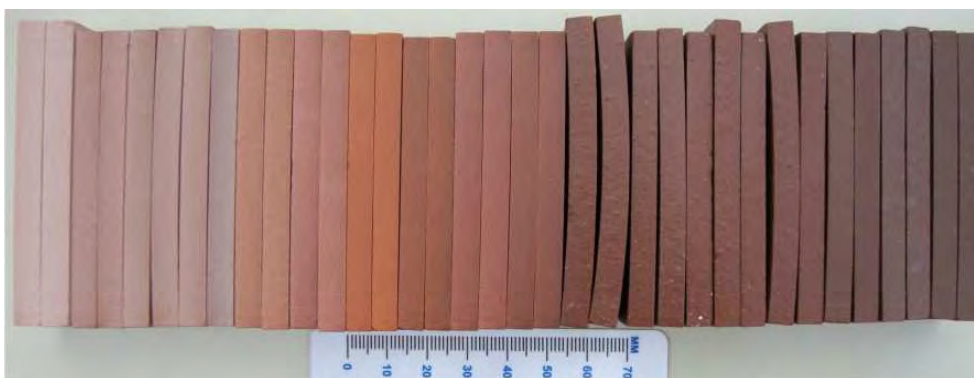


Figura 106: Exemplos da variedade de cores apresentadas pelos corpos de prova, no intervalo de 1070°C a 1120°C.

Outro aspecto importante é a formação de fases ocorrida nestes corpos de prova.

As argilas da região em estudo são predominantemente illíticas, e apresentam um comportamento fundente bastante acentuado.

Ao contrário do que ocorre no caso de argilas caulíníticas e halloysíticas (SANTOS, 1975), as argilas da Formação Corumbataí não propiciam a formação de mullita durante a queima, em função da presença significativa de óxidos de ferro, teor relativamente baixo de alumina e teor relativamente alto de álcalis (illita, feldspatos potássicos e sódicos, além de carbonatos).

Neste tipo de material pode ocorrer, na dependência da velocidade de queima, a formação de fases como piroxênios e espinélios, o que leva a uma estrutura na queima menos organizada que a apresentada pela mullita.

Um exemplo das fases formadas na sinterização de matérias-primas da região pode ser observado na caracterização através de Difração de Raios X, apresentada na figura 107.

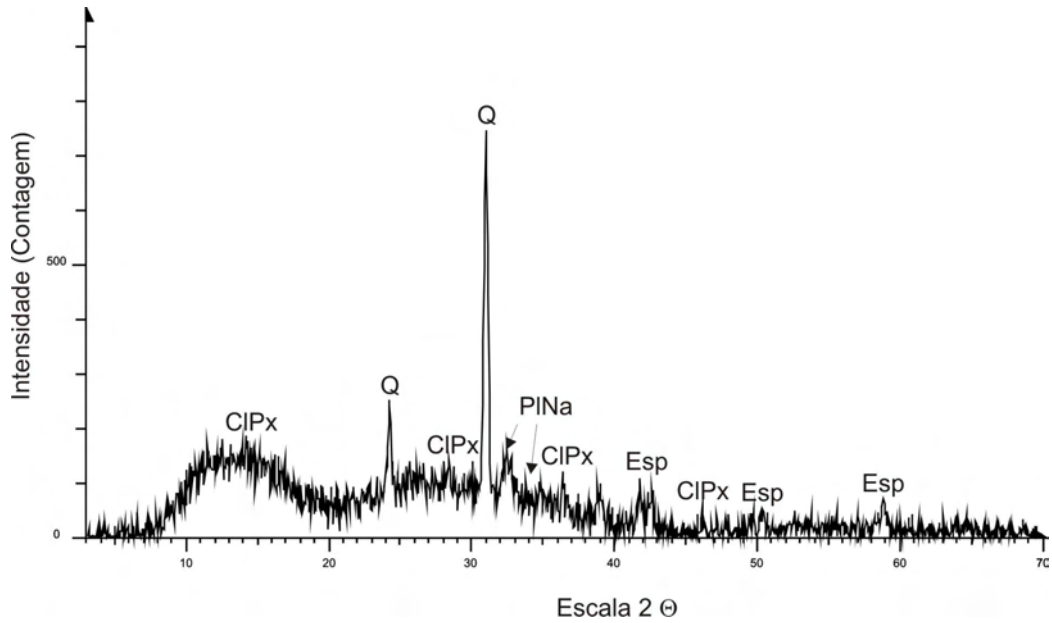


Figura 107: Difratograma de um corpo de prova queimado.

(Códigos: CIPx = clinopiroxênio; Q = quartzo; PINa = plagioclásio sódico; Esp = espinélio ferroso). A banda observada de 10 θ a 20 θ pode indicar material amorfo.

9.6. Caracterização Preliminar de Propriedades Reológicas

A seguir são apresentados alguns resultados de Curvas de Consumo de Defloculante, para algumas amostras, provenientes da base e topo da Formação Corumbataí, visando fomentar a discussão deste aspecto, que vem sendo estudado pelo Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”.

9.6.1. Curva de Defloculação

São apresentados a seguir os resultados referentes às curvas de defloculação das amostras B1, B2, B3, B4 e Pátio, respectivamente Bancada 1, Bancada 2, Bancada 3, Bancada 4 e Amostra Coletada no Pátio, realizadas em viscosímetro Brookfield.

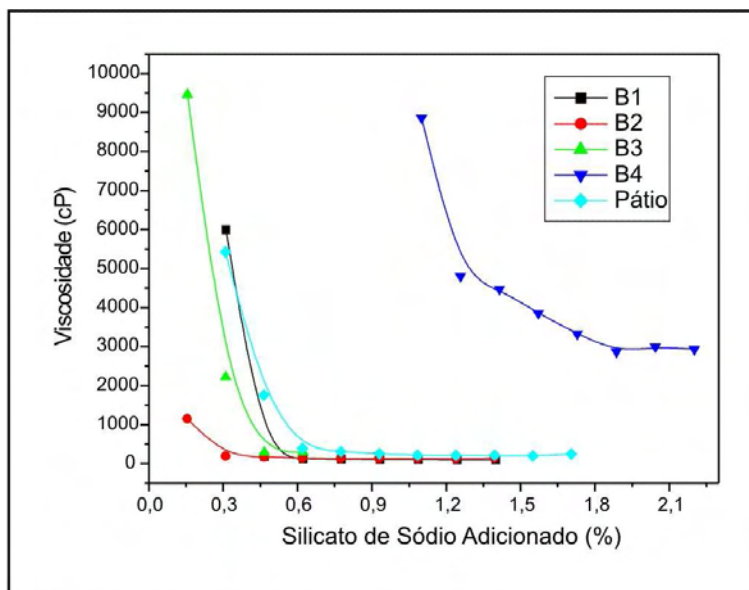


Figura 108: Curvas de Consumo de Defloculante para as amostras estudadas.

Pode-se observar que a amostra B2 apresentou menores valores de viscosidade aparente¹, utilizando pequena quantidade de defloculante. Isso se deve ao fato da illita não ter perdido cátions (K^+) por alteração, por minerais do grupo da montmorillonita estarem praticamente ausentes e por possuir teor relativamente alto de feldspato, que, segundo a literatura (BARBA et al, 1997), pode auxiliar nos mecanismos de defloculação.

A amostra B3, portadora de teor significativo de montmorillonita apresentou viscosidade elevada no início do ensaio, que diminuiu à medida que se elevou a quantidade de silicato de sódio na barbotina, chegando a valores próximos aos obtidos em B2. A amostra B1 que possui a maior quantidade de illita apresentou altos valores de leitura, até atingir a quantidade de defloculante de 0,6%, quando dispersou efetivamente.

A amostra Pátio apresentou comportamento muito próximo ao de B1, defloculando praticamente com a mesma porcentagem de silicato de sódio.

A amostra B4, porção superior, mais alterada da mina não respondeu bem à adição de defloculante. Foi utilizado praticamente o dobro do dispersante na amostra, e sua viscosidade não diminuiu. Isto ocorreu pela elevada quantidade de argilominerais expansivos encontrada, e pelo fato da illita ter perdido íons de potássio com a alteração supérgena (estar eletricamente desestabilizada), gerando um excesso de cargas livres, fato que provoca a atração entre as partículas, difícil de ser quebrada pela ação do silicato de sódio.

¹ Viscosidade Aparente é aquela medida em um único ponto e através de cisalhamento constante. É expressa em Poise ou centiPoise (mPa/s). Utilizada na leitura de viscosidade de fluidos pseudo-plásticos.

Na tabela a seguir, são apresentados os resultados referentes à quantidade ótima de defloculante, para os menores valores de viscosidade aparente possíveis.

Pode-se verificar que as amostras B1, B2, B3 e Pátio precisam de menos de 0,6% de defloculante, para obter leituras inferiores a 600 cP. A amostra B4 necessita de 1,81% de silicato de sódio, e mesmo assim, a viscosidade é elevada, não havendo possibilidade do uso deste material puro em moagem via úmida.

Na mistura esta bancada pode ser utilizada, sem promover perda de eficiência na moagem, conforme observado nos resultados da amostra Pátio.

Tabela VI: Quantidade Ótima de Defloculante para as Amostras.

Amostra	% Ótima de Defloculante	Viscosidade (cP)
Bancada 1	0,47	303,9
Bancada 2	0,28	205,1
Bancada 3	0,34	533,3
Bancada 4	1,81	3083,2
Pátio	0,55	502,9

A discussão dos dados reológicos da Mina Granusso são baseados em dados de Coutinho Jr (2005) e Prado (2007). Nas figuras abaixo são apresentados resultados de ensaios realizados em dois bancos de maior expressão na Mina Granusso, realizados por Prado (2007), sob as mesmas condições utilizadas para a Mina Tute.

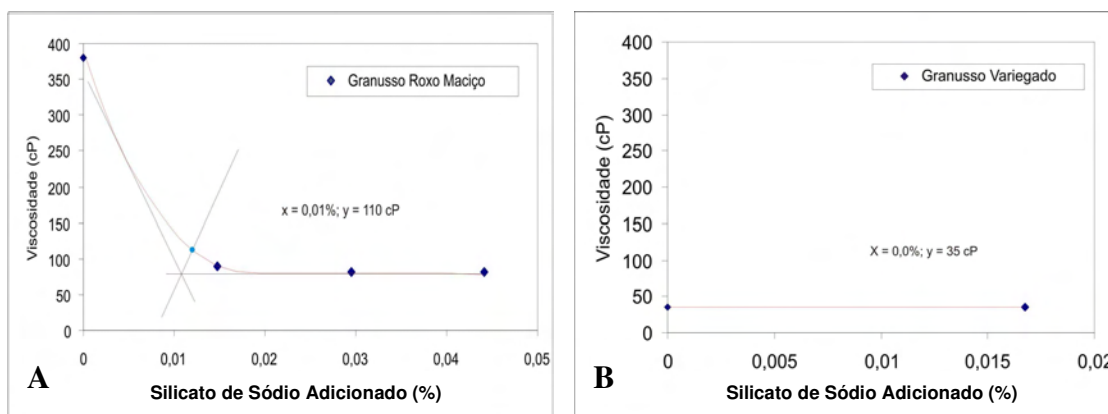


Figura 109: Curvas de Defloculação das amostras Roxo Maciço e Variegado, segundo Prado (2007).

Pode-se observar que ambas as amostras apresentam baixo consumo de defloculante, utilizando, para chegar à viscosidade mínima, porcentagens de silicato de sódio inferiores a 0,5%. A amostra Granusso Variegado apresentou praticamente viscosidade constante e bastante baixa, fato que aliado ao baixo consumo de defloculante é interessante para o processo industrial. Este baixo consumo pode estar relacionado ao baixo teor de argilominerais expansivos encontrado no nível estudado, ou a presença de feldspatos. A amostra Roxo Maciço apresentou viscosidade mais elevada no início do ensaio, sendo esta diminuída com praticamente uma gota de silicato de sódio. Para a amostra Roxo Maciço (A), a quantidade ótima de defloculante foi de 0,01%, a uma viscosidade de 110 cP. Para a amostra Variegado, praticamente não se utiliza defloculante, fornecendo viscosidade de 35 cP. Assim, verifica-se que a quantidade de defloculante a ser utilizada é irrisória.

9.6.2. Concentração Crítica de Sólidos

Na figura adiante se pode observar os ensaios de concentração crítica de sólidos, realizado em viscosímetro Brookfield e Copo Ford. Este ensaio é realizado para determinar a quantidade máxima de material sólido que pode ser utilizada, mantendo a barbotina defloculada, com a porcentagem de silicato de sódio determinada no ensaio anterior. Foi realizado o mesmo ensaio nos dois tipos de viscosímetro em função de as pesquisas normalmente utilizarem o aparelho Brookfield e de as empresas se valerem do segundo método, de análise em Copo Ford, para a utilização no dia-a-dia, pela sua simplicidade e facilidade de realização. Enquanto o primeiro mede a viscosidade aparente da barbotina, citada anteriormente, o segundo mede a viscosidade cinemática².

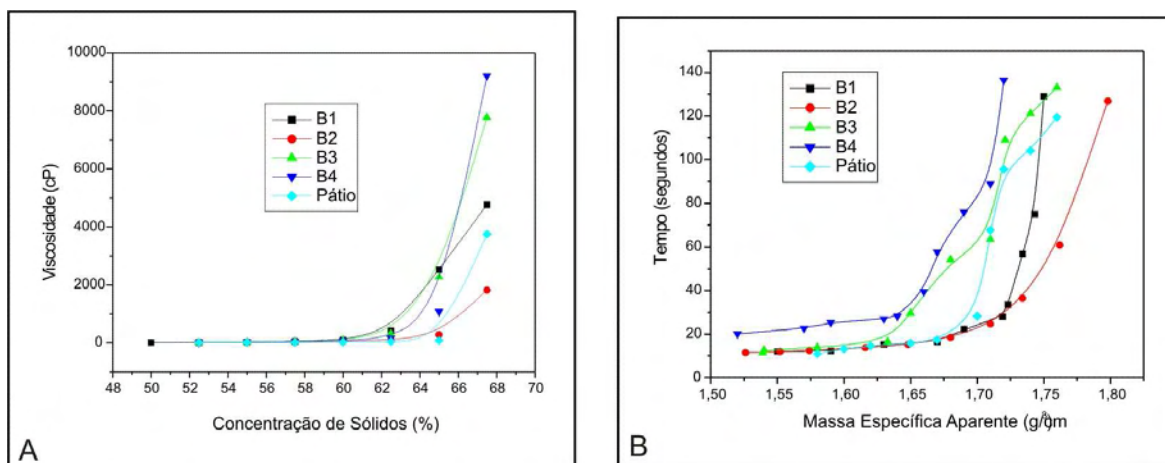


Figura 110: Curva de Concentração Crítica de Sólidos. (A) Ensaio realizado em viscosímetro Brookfield, resultados em concentração de sólidos. (B) Ensaio realizado em viscosímetro Copo Ford, resultados em massa específica aparente.

² Viscosidade Cinemática é aquela medida por um sistema de geometria que se utiliza da gravidade para a obtenção da medida. Medida em copos tem como método de contagem, através de um cronômetro, do tempo gasto para o fluido escorrer pelo orifício inferior destes copos.

De modo geral, todas as amostras chegam a concentrações críticas de sólidos em torno de 66% de sólidos, chegando a viscosidades na faixa de 3000 cP. Seguindo o comportamento observado nas curvas de defloculação, a amostra B4 apresentou os piores resultados neste ensaio. B4 chega às mesmas quantidades de sólidos que as outras amostras, porém apresentando valores de viscosidade três vezes maiores que nas outras amostras. Pode-se chegar a densidades em torno de $1,75 \text{ g/cm}^3$, o que seria economicamente viável para uso em moagem via úmida, em função de não haver alto gasto com a energia utilizada para secar o material.

Cabe ressaltar que as amostras testadas são da mina Tute, posicionada no topo da sequência estratigráfica, que sistematicamente apresenta comportamento um pouco prejudicado em relação à base. Isto pode ser verificado comparando os dados da Mina Tute, com os das amostras estudadas por Prado (2007), obtidos para material da base da sequência.

Para materiais similares ao estudados por Prado (2007) pode-se utilizar concentrações de sólidos e densidade da barbotina (superior a $1,75 \text{ g/cm}^3$) mais elevadas, sem que ocorra a perda de estabilidade por parte da suspensão.

10. INTEGRAÇÃO DE DADOS E INTERPRETAÇÃO

10.1. Sedimentação/Diagênese/ Hidrotermalismo

10.1.1. Ambiente Depositional

De maneira geral, encontra-se, em materiais da Formação Corumbataí, grãos detríticos representados por quartzo, feldspatos, minerais opacos (pirita, magnetita, hematita), muscovita, biotita, clorita, aparecendo, como minerais traços, grãos de turmalina, zircão, rutilo, anatásio, hidróxidos de ferro amorfo e cristalino, apatita, granada, titanita e estauroлита.

Observando-se seções delgadas, de toda a coluna de exposição da Formação Corumbataí na região, verifica-se que o quartzo detrítico ocorre em uma proporção de 4:1 a 1:1 em relação aos feldspatos detríticos, dependendo da camada analisada.

Dentre os feldspatos detríticos ocorre um amplo predomínio do feldspato potássico (microclínio e secundariamente o ortoclásio), os plagioclásios são mais raros e exibem e os mais cálcicos normalmente foram parcial ou totalmente substituídos por filossilicatos finos.

Filossilicatos como muscovita, biotita e illita detríticos aparecem em volume inferior ou praticamente igual ao dos feldspatos. As maiores palhetas de mica atingem comprimento da ordem de 300µm, enquanto os clastos granulares de quartzo e feldspatos raramente atingem diâmetro superior a 120 µm.

Como feldspato autógeno aparece predominantemente albita, que chega a constituir mais de 50% do volume da rocha. Também existem evidências microscópicas, químicas e difratométricas da presença de adulária como constituinte neoformado. Estas fases exibem granulação média inferior a 50 µm e raramente atingem mais de 100 µm de diâmetro, são menos arredondados e esféricos que o quartzo e na maioria dos grãos não se observa geminações.

Em função das observações de campo, microscópicas, do ambiente de sedimentação e evolução diagenética deduzida, com base na mineralogia presente, acredita-se que o principal argilomineral primário trata-se de mineral do grupo da montmorillonita ou esmectita, que sofreu illitização e/ou cloritização com o decorrer da diagênese.

A illita apresenta variação na coloração, facilmente observável ao microscópio óptico, sugerindo variação na composição de estrato para estrato, aspecto comprovado pela caracterização através de Difração de Raios X e por estudos litoquímicos, que mostram que esta fase mineral contém quantidades apreciáveis de magnésio e ferro.

Observa-se que ocorreu o desenvolvimento de interestratificados regulares (similares à corrensita), observados em diversos estratos desta unidade. Esta classe de interestratificados, segundo Hillier (1993) surge quando a diagênese atinge temperaturas de 60°C a 160°C e nunca foi reconhecido em sedimentos recentes. Além disso, Bodine & Madsen (1985) colocam que dados como estes indicam que o aparecimento da corrensita é comum em fácies hipersalinas,

como produto da diagênese de esmectitas primárias, corroborando com as idéias aqui apresentadas.

Alguns autores, como Chau & Peacor (1992) colocam ainda que a corrensite pode surgir em sistemas hidrotermais, sejam subaéreos ou submarinos, entre 150 °C a 200°C. É observada forte influência hidrotermal nos materiais da Formação Corumbataí, assim como corrensite, em concordância com estes autores.

As temperaturas mencionadas, assim como as texturas e estruturas observadas nas rochas levam á hipótese de uma diagênese profunda ou transição para metamorfismo de baixo grau, conforme pode ser observado na figura abaixo:

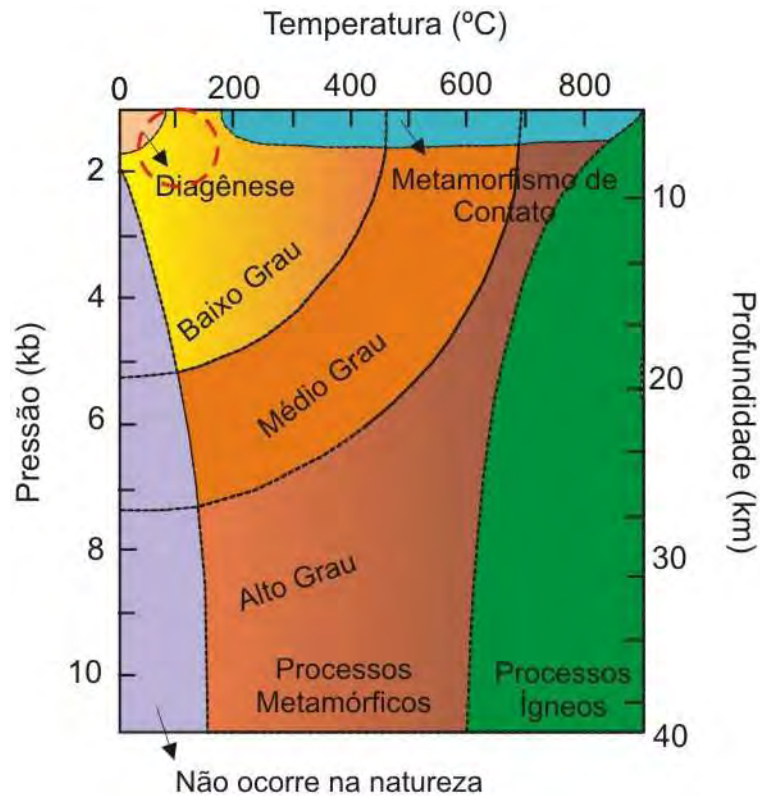


Figura 111: Diagrama mostrando classificação de processos evolutivos de rochas, em função de pressão, temperatura e profundidade de alocação (PETERS, 1978). O círculo em vermelho indica a região de transição entre diagênese e metamorfismo de baixo grau.

A proporção entre quartzo e feldspatos detríticos aliados ao grau de alteração da biotita sugere clima desértico para a área fonte, ao passo que a granulometria dos clastos terrígenos associada com a distribuição granulométrica dos mesmos permite levantar a hipótese da ausência de rio caudaloso e/ou com alta energia, mesmo esporádica em função de tempestades, para o abastecimento da bacia e que o aporte deu-se predominantemente por via aérea. Na bacia existem evidências de tempestades registradas pelos *bone beds* e estruturas tipo hummocky, aspecto que projeta uma área fonte plana e rebaixada para a fonte dos minerais detríticos.

A distribuição dos litotipos associada à composição mineralógica, estrutural e textural sugere que o sítio deposicional tratava-se de um extenso mar raso, com indícios de exposições aéreas já nos estratos basais (evidências de gretas de contração), em consonância com a literatura.

Neste contexto de mar raso e extenso (possível ligação com o oceano ou mar mais profundo), atestado pela presença de possíveis fragmentos ricos em glauconita e de fosforita, aventa-se que a evaporação deveria ser maior que o aporte de água doce e que a velocidade de homogeneização salina deveria ser menor que a evaporação (em razão de extensa plataforma rasa).

Este ambiente possibilitaria a deposição de sais de sódio, potássio e magnésio (meio aquoso rico em cátions alcalinos, água salgada a super salgada), com provável deposição química de carbonatos e sulfatos.

As grandes tempestades provocariam a homogeneização rápida da salinidade e dissolução dos sais depositados, além de formar os *bone bed*.

No Apêndice 5 pode ser observado um croqui esquemático sem escala com a sugestão do ambiente deposicional da Formação Corumbataí na região de estudo.

Pela ocorrência de bancos ricos em albita diagenética, estruturas de desabamento e colapso, “diques clásticos”, anidrita como inclusões em quartzo de veio, entre outros, acredita-se que ocorreu a deposição de sais em muitos estratos. No topo da coluna estratigráfica, houve a formação de camadas compostas basicamente por sais de sódio, que localmente foram dissolvidas durante a sedimentação, em função de diminuição brusca da salinidade decorrente de grandes tempestades. Os sais não dissolvidos presentes como camadas ou constituintes dos estratos possibilitaram a neoformação de albita, possivelmente de adulária, analcima, illitas e argilominerais interestratificados. Neste contexto, os diques e *sills* de siltitos (“clásticos”), que são atribuídos a sismitos (RICCOMINI, 1992 e PERINOTTO et al., 2009), resultariam da migração, predominantemente lateral, de sedimentos granulares ricos em sais, em função de compactação diferencial, resultante da estrutura lenticular dos estratos ou de outro fenômeno geológico. Estas estruturas foram observadas em diversas minas da porção superior da Formação Corumbataí.

10.1.2. Feições Diagenéticas/ Hidrotermalismo

10.1.2.1. Veios de quartzo e carbonatos, inclusões fluidas e sólidas

Vênulas e filetes de calcita, de diversas gerações, podem ser observados por toda a coluna, apresentando espessuras submilimétricas a centimétricas. Porém, os veios e vênulas poliminerálicas concentram-se nas porções basais a intermediárias da coluna, segmento com maior riqueza de filossilicatos. Da porção intermediária para o topo é mais comum a presença

dos “diques” e “*sills* clásticos” e vênulas e filetes de calcita. Os veios chegam a ultrapassar 30 centímetros de espessura e apresentam formas tabulares a tortuosas (tipo ptigmático), com ou sem espessuras variáveis, contendo ou não ramificações irregulares e anastomosadas. Estes veios, em plano, são iniciados em um determinado estrato ou entre estratos e, normalmente, terminam em um nível de textura granular (siltito), sendo que na mina Granusso, alguns deles terminam em um leito de espessura variando entre 10 e 30 centímetros, composto basicamente por albita e carbonato (siderita, dolomita/ankerita e calcita). As estruturas de brecha (Figura 112) são bastante comuns nos veios de maior espessura, podendo-se observar fragmentos angulosos da encaixante, com evidências de movimentação mínima ou significativa, emersos em material de preenchimento. Também são observadas estruturas: laminada/bandada, fibrosas, maciça e zonada. Localmente, observa-se veios de quartzo brechados cimentados por quartzo e/ou calcita evidenciando que ocorreu fraturamento hidráulico.



Figura 112: Amostra de veio com estrutura brechada. (Mina Cruzeiro).

Ao longo dos veios, filetes e vênulas observam-se feições de redução nas encaixantes, caracterizada pela mudança da coloração avermelhada para verde claro, cinza esverdeado a creme (Figura 113).



Figura 113: Feições de redução observadas ao redor de dique clástico (Mina Morro Alto do Bosque).

O halo formado é bastante irregular se expandindo nos estratos mais granulares (mais porosos) e estreitando-se nos mais ricos em filossilicatos, ressaltando o bandamento da seqüência, uma vez que alguns estratos siltosos apresentam redução por dezenas a centenas de metros.

A diferença entre o material original e o reduzido está no crescimento dos cristais de hematita e/ou formação de magnetita e a remoção dos minúsculos cristais de hematita e/ou goethita, ocorrendo uma pequena diminuição no teor de ferro no material reduzido e, às vezes também o aumento do teor de carbonato e/ou albita e aparecimento de “máculas” de quartzo microporoso.

Em algumas minas a estruturação ressaltada pela redução é cortada por filetes/bandas, normalmente tabulares, de cor vermelha que possuem no centro uma descontinuidade (fratura).

Os filetes mais finos e tardios são preenchidos apenas por calcita e os mais espessos são poliminerálicos, contendo como fases principais o quartzo, dolomita, clorita, argilominerais interestratificados e a calcita.

O quartzo aparece sob duas formas: uma de aspecto sujo (turvo), com índice de refração menor, aparentemente, em função de grande quantidade de microporos preenchidos por fluido aquoso com colóides não determinados; a outra exibe aspecto limpo, maciço, com índice de refração característico e inclusões sólidas (basicamente de anidrita) e fluídas (dominantemente monofásicas, sendo raras as bi e ainda mais as trifásicas). Estas duas fases exibem limites nítidos entre si, formam cristais micrométricos a submilimétricos, podendo atingir dimensões milimétricas, em especial à fase normal, e ocorrem dispostas de forma concêntrica, com a fase turva envolvendo a límpida e, principalmente, de maneira a definir laminação ou bandamento, com disposição retilínea a ondulada. A fase límpida aparenta ser posterior.

O carbonato é representado por dolomita/ankerita e calcita, onde o primeiro, normalmente, ocorre nas bordas dos veios formando cristais romboédricos, submilimétricos, às

vezes, com alteração liberando óxidos/hidróxidos de ferro evidenciando tratar-se de ankerita ou siderita.

A calcita ocorre cortando o quartzo, muito raramente é cortado por este, exibe textura sacaroidal e dimensões micrométricas a milimétrica, podendo atingir até mais de 1 centímetro.

Completando a mineralogia dos filetes ou veios aparecem cristais micrométricos, euédricos a subeuédricos (tabulares) de albita, normalmente, com geminação de carlsbad mal desenvolvida emersos em carbonatos; pirita euédrica a anédrica; magnetita/hematita; clorita e interestratificados clorita/esmectita; goethita (normalmente por alteração supérgena); anidrita; e mais raramente barita e anatásio.

Na Formação Irati (porém no contexto das amostras caracterizadas) foi detectada, por microscopia e difração de raios X, a presença de talco (Figura 114) e serpentina, em diversos locais, bem afastados dos corpos de diabásio, como nas minas Cruzeiro e Sartori. Estes minerais mostram que a influência do calor proveniente destas rochas (assim como da circulação de fluidos), atinge uma extensão bastante ampla, sendo responsável por diversas modificações químico-texturais observadas nas matérias-primas. Nessa unidade, próximo ao contato com o diabásio, na pedreira do distrito de Assistência observou-se a formação de diopsídio e a alteração deste para serpentina.



Figura 114: Fotomicrografia a nicóis paralelos mostrando talco crescido na borda de veio de calcita e disseminado no calcário dolomítico do topo da Formação Irati, próximo ao contato com a Formação Corumbataí.

Em um filete discordante, de espessura submilimétrica, no estrato extrato basal que exibem cor cinza esverdeado, observou a associação calcita anatásio, onde este último forma cristais micrométricos (normalmente menores que 10 μ m).

A paragênese mineral presente nos veios sugere que estes foram depositados a partir de solução hidrotermal e a disposição sugere que ocorreu uma diminuição da temperatura durante o preenchimento, com a temperatura final ficando entre 80 e 120°C, com base na presença dos filossilicatos interestratificados e da analcima. Por outro lado, a disposição associada à estrutura brechóide, sugere que estes resultaram de “brechação” hidráulica.

A fonte de calor para a brechação e hidrotermalismo, certamente é relacionada às intrusivas básicas, que além de terem gerado metamorfismo de contato (GIRARDI et al., 1978), de espessura métrica, em alguns litotipos impermeáveis, geraram um aquecimento generalizado nas formações Irati e Corumbataí, quando em contato com estas, fato comum na região de Rio Claro, em função da natureza impermeável destas.

Considerando que o nível que contém os veios brechados, estava coberto por rochas sedimentares e magmáticas (perfazendo uma espessura mínima da ordem de quatrocentos metros, constando rochas da parte superior da Formação Corumbataí e as formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral), estima-se (com base em gráficos de pressão ocorrência de corrensite) que a temperatura mínima, atingida localmente, para causar brechação hidráulica foi da ordem de 250°C a 300°C, em consonância com os dados apresentados por Costa (2006).

Para atender a essas condições, a temperatura atingida pelos *sills* precisaria chegar a temperaturas mais elevadas que as apresentadas por Hurter & Pollack (1994).

10.2. Aspectos litológicos e texturais da Formação Corumbataí e Propriedades Tecnológicas

Uma das maiores dificuldades em realizar o empilhamento da Formação Corumbataí é que não existem horizontes guias significativos ou com grande continuidade lateral para correlação. Muitas vezes, minas posicionadas em um mesmo nível estratigráfico apresentam coloração, granulometria e até litologias diferentes.

Isso é observado porque a faixa de ocorrência da Formação Corumbataí é muito extensa e o ambiente de sedimentação (e posteriormente de diagênese) poderia ter características diferentes, em função de sua localização, promovendo esta variação observada no produto atual.

De maneira geral, pode-se dividir a unidade em duas porções bastante distintas: base e topo. A porção de base, representada pelos primeiros vinte metros de exposição, se trata de bancos mais homogêneos, de granulação fina, predominantemente illíticos (por vezes intercalados com leitões mais feldspáticos) e colorações que variam de cinza a marrom, cuja variação lateral quanto à coloração é bastante marcante.

Estes materiais, pela maior compactação (gerada pelos processos naturais de sedimentação e diagênese), assim como granulação fina dos minerais e cimentação, apresentam maior dureza, fato que dificulta a cominuição, através de moagem via seca em moinhos de martelos e pendulares, nos moldes utilizados atualmente no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

A porção intermediária da unidade (entre 25 m e 40 m) mostra a presença de veios, vênulas, diques clásticos e concentrações carbonáticas, gerando litotipos mais porosos, mais susceptíveis à percolação de águas, porém, de desagregação mais fácil.

A porção superior, representada pelos últimos vinte a trinta metros da unidade, trata-se dos materiais mais heterogêneos encontrados na unidade. Esta heterogeneidade é litológica (há desde lamitos até bancos calcários), quanto à coloração (leitos esverdeados a marrons), granulométrica e textural-estrutural, associada aos processos diagenéticos e hidrotermais.

Estes materiais necessitam de grande controle de moagem em função da quantidade significativa de carbonato como cimento e mesmo raros leitos (uma vez que há heterogeneidade de dureza dos componentes das rochas), assim como de queima, pela variação do comportamento fundente na sinterização.

A porção superficial de toda a unidade sofre processos intempéricos, condicionados não só a percolação de água em si, como também à posição destas rochas no relevo.

Quando estes materiais são encontrados sob a Formação Rio Claro (que forma colinas amplas com topos aplainados), apresentam maior grau de alteração. Isto é função de a Formação Rio Claro constituir um importante aquífero livre, com águas ácidas (pH entre 4,6 e 5), e da porosidade possibilitar que a água percole com facilidade pelos arenitos desta unidade, que se comporta como uma esponja sempre embebida com água sobre a Formação Corumbataí. A pressão da coluna da água aliada ao relevo faz com que o líquido ácido penetre e percole lentamente pelas discontinuidades da Formação Corumbataí (fraturas, falhas, planos deposicionais e mesmo intersticialmente), dissolvendo o carbonato, aumentando a porosidade e acelerando as reações minerais de alteração, promovendo assim, o intemperismo (ROVERI, 2008).

A água ácida age dissolvendo e removendo carbonatos e álcalis dos filossilicatos e feldspatos, promovendo um intemperismo lento e contínuo, com baixa velocidade de percolação sobre os argilitos e siltitos da Formação Corumbataí, gerando principalmente montmorillonitas, illitas desequilibradas, interestratificados illita-montmorillonitas e clorita-montmorillonitas e muito raramente caulinita, em locais em que a drenagem é mais efetiva.

Nas etapas de campo observou-se que a alteração inicial é marcada pelo empastilhamento nos bancos e leitos de granulação mais fina e dissolução do carbonato intersticial nos leitos síltico-arenosos das porções intermediárias e de topo da seqüência. O empastilhamento resulta da descompressão associada presença de microporos fechados preenchidos por fluidos sob pressão superior a uma atmosfera e alteração da illita para minerais do grupo da montmorillonita. Com a evolução do processo ocorrem a dissolução e argilização dos feldspatos, alteração da illita e clorita para argilominerais interestratificados, esmectita e em casos de lixiviação mais intensa para caulinita, em paralelo com a destruição parcial a total da laminação e bandamento, bem como das pastilhas geradas nos estágios iniciais. Isto gera um

material de granulação fina, cor vermelha a arroxeada, facilmente desagregável, com ótima plasticidade e aparência similar sobre as três zonas mencionadas. Constitui camada irregular, com forma e espessura variada (menos de um metro até cerca de 10 metros), dependente da evolução geomorfológica, com contato gradacional com a porção menos alterada que ainda apresenta laminação e bandamento bem definidos.

Este produto de alteração constitui-se em matéria-prima de ótima qualidade para fabricação de cerâmica estrutural, aspecto demonstrado tanto pela história da indústria cerâmica na região de estudo como por suas propriedades tecnológicas. Além disso, é necessário, ou desejável, na fabricação de pisos e revestimentos, pois pode incrementar a resistência mecânica a seco e após queima das peças obtidas por prensagem, com umidade ao redor de 8%.

Cabe ressaltar que a alteração aumenta a refratariedade do material, aspecto que muitas vezes, pode levar a seu descarte em muitas minas ou por várias empresas.

Outros tipos de alteração superficial encontradas são: degradação de carbonatos e formação de argilas expansivas por percolação de água. Essa alteração influencia diretamente a sinterização das peças cerâmicas, uma vez que se relaciona com a retração linear de queima e absorção de água.

Como já mencionado, o material alterado gera maior refratariedade, que em misturas adequadas, pode contribuir para retardar a fusão intersticial do material mais fino, possibilitando estabilidade dimensional em ciclos rápidos de queima.

Como inconveniente para a produção por via seca cita-se a geração de uma quantidade muito grande de finos, que dificulta o processo de conformação. Na via úmida a granulação fina em associação com filossilicatos interestratificados, minerais do grupo das esmectitas e, principalmente, o desbalanceamento das cargas de illitas pela lixiviação de parte dos álcalis intercadas, aumenta de forma excessiva a viscosidade, chegando a impossibilitar a formação de barbotina estável, com densidade superior a $1,6\text{g/cm}^3$.

Os estudos (realizados pela doutoranda desde sua graduação, aliados aos trabalhos realizados pelos demais membros do Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”) mostraram que o enorme sucesso das matérias-primas para a produção de revestimentos cerâmicos, pelo processo de via seca, no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, reside basicamente na composição mineralógica e textural dos litotipos. Neste conjunto, destaca-se a quantidade de quartzo detrítico inferior a 25%, com dimensões normalmente inferiores a $120\mu\text{m}$, amplo predomínio de illita entre os filossilicatos (média ao redor de 50%) e a significativa presença de albita diagenética (média ao redor de 30%).

A montmorillonita que poderia acarretar problemas aparece como constituinte essencial apenas nos níveis alterados e mais plásticos. O carbonato aparece como mineral essencial apenas nos estratos da parte superior da coluna estratigráfica e em veios, que podem ser evitados na lavra, realizando lavra seletiva.

O carbono orgânico (antigo, oriundo do ambiente de sedimentação), foi quase todo oxidado durante a diagênese, em especial pela ação térmica do diabásio, modificando assim algumas características tecnológicas das matérias-primas que o contêm. Porém, somente em concentrações excepcionalmente altas (acima de 0,5%) podem acarretar em defeitos nas peças cerâmicas, como coração negro, pintas verrugas e “bolinhas”, especialmente nos termos mais illíticos.

A presença de matéria orgânica deve estar aliada a outros fatores para fomentar o aparecimento de defeitos, como ciclos de queima muito rápidos, densidade aparente elevada e uso de esmaltes de baixa temperatura, que sinterizam antes que todas as reações de “expulsão de gases” sejam realizadas.

No que diz respeito ao uso destas argilas em moagem utilizando via úmida é possível verificar que o posicionamento geomorfológico das minas é um fator determinante de comportamento.

Minas localizadas em situações como as observadas no Campo do Coxo (como as Minas Barra do Tietê, Pieroni e Estrela d’Alva) ou no platô de Rio Claro (algumas minas que retiram argila para cerâmica estrutural) explotam materiais que não irão deflocular, em função da cobertura de areia que ocorre nestes locais e da alta percolação de água, que gera grande quantidade de material expansivo e desequilíbrio de cargas superficiais na illita.

Em contrapartida, minas ou pontos localizados em altos topográficos, como nos casos das minerações Tute, Granusso, Cruzeiro e Morro Alto do Bosque, e alvo Rocha Ferraz (e todas as ocorrências circunvizinhas a estas), têm disponibilidade de materiais que apresentarão bom comportamento quando moídas em meio aquoso. O principal motivo é a colocação destas minas no relevo, fazendo com que as rochas apresentem-se mais frescas. Minas como Bela Vista, Ferreira, Alfagrês e Christolfoletti apresentaram comportamento reológico ruim, em função da presença de interestratificados e pelo contexto similar ao do platô de Rio Claro.

Além do uso para a fabricação de pisos e revestimentos, os materiais da Formação Corumbataí, quando executada lavra seletiva, podem ser utilizados para diversas aplicações cerâmicas.

As porções superficiais da unidade (já na condição de manto intempérico, previamente discutidas) são utilizadas, na região, para a fabricação de tijolos e lajotas.

Gomes (2007), em trabalho realizado em parceria com a ASCER (Associação das Cerâmicas Vermelhas de Rio Claro e Região), mostrou que a regularização das lavras, assim como a reestruturação destas, pode auxiliar no processo de melhoria tecnológica das olarias, buscando o aumento de qualidade e diversificação de produto.

Outros tipos de produto podem ser fabricados utilizando os processos de fabricação por via plástica (essencialmente conformação através de extrusão), como telhas (onde é agregado o processo de prensagem), blocos estruturais, blocos solo-cimento e peças especiais. Prado (2007)

mostrou resultados positivos sobre a produção de porcelanato e pisos de baixa porosidade, utilizando essencialmente matérias-primas da Formação Corumbataí como base.

Alguns estudos foram realizados (MORENO et. al., 2009) buscando a viabilidade de utilização de alguns leitos expansivos da Formação Corumbataí na fabricação de argilas expandidas, mercado bastante promissor no Brasil.

Além disso, utilizando toda a tecnologia envolvida na fabricação de pisos e revestimentos, podem ser desenvolvidas e implantadas inovações tecnológicas, decorrentes da melhor caracterização das matérias-primas, que fomentarão a formulação de massas, buscando características específicas, visando à diversificação de mercado, assim como a agregação de valor ao produto final.

11. COLOCAÇÕES FINAIS

Ao realizar a integração e interpretação de dados foi possível concluir:

Os trabalhos de campo e integração de dados fomentaram a elaboração de mapas em escalas 1:100.000. A elaboração de mapas de detalhe, com sobreposição de informações químico-mineralógicas e cerâmicas mostrou-se extremamente complexa, uma vez que é relacionada a diversos tipos de influência como geomorfologia, grau de alteração dos materiais, proximidade com intrusões, etc.;

As tentativas de elaboração de mapas em escalas mais detalhadas mostraram a necessidade de estudar melhor diversos aspectos, referentes à petrologia e estratigrafia da unidade em estudo, para uma representação com fins tecnológicos mais precisa e mais simples de ser interpretada por profissionais das mais diferentes formações. Em virtude do tempo utilizado para processar o volume de dados gerados e interpretados neste trabalho e da necessidade de refletir e discutir mais a respeito da representação cartográfica, estes mapas não foram confeccionados;

O uso já consagrado dos materiais da Formação Corumbataí se deve basicamente a aspectos relacionados à composição mineralógica e textural dos litotipos da unidade, além de sua natureza poliminerálica;

A exposição da Formação Corumbataí na região de Rio Claro - SP mostra nítido aumento de espessura e quantidade de níveis mais arenosos (siltico-arenosos), em direção ao topo, acompanhado pelo aumento do teor de carbonatos e de feldspatos alcalinos diagenéticos, sob a forma de cimento ou veios;

A proporção entre quartzo e feldspatos detríticos, aliada ao grau de alteração dos filossilicatos ricos em ferro, sugere clima desértico para a área fonte, ao passo de que a granulometria dos clastos terrígenos (associada com a distribuição granulométrica dos mesmos) permite levantar a hipótese da ausência de rio caudaloso para o abastecimento da bacia. Sugere-se ainda, com base nos mesmos dados, que aporte deu-se predominantemente por via aérea;

A distribuição dos litotipos associada à composição mineralógica, estrutural e textural sugere que o sítio deposicional tratava-se de um extenso mar raso, com indícios de exposições aéreas já nos estratos basais (evidências de gretas de contração);

Em função das estruturas diversas (interpretadas como feições de desabamento) encontradas nos materiais da porção superior da unidade, sugere-se que houve deposição de sais (cuja dissolução gerou meio aquoso rico em cátions alcalinos), com provável deposição química de carbonatos, sulfatos e outros sais de sódio, potássio e magnésio;

Os processos de diagênese e circulação de fluídos, principalmente relacionados à colocação e resfriamentos dos corpos de diabásio, levaram à ocorrência de reações químicas

que resultaram na geração de illitas (di e trioctaédricas), interestratificados, feldspatos, zeólitas, mobilização de carbonato e ferro nos mais diversos litotipos e o aparecimento localizado de fraturamento hidráulico. Estas reações provocaram mudanças nas propriedades das rochas, influenciando processos de moagem (pela diferença de competência dos materiais), prensagem (possível geração de finos), secagem (presença de minerais expansivos) e queima (influência na coloração final do produto, mecanismos de sinterização e geração de defeitos);

No contexto exposto nos itens anteriores, os diques e sills de siltitos (“diques clásticos”) resultariam da migração, predominantemente lateral, de sedimentos granulares ricos em sais, em função de compactação diferencial de estratos de competência diferentes, resultante da estrutura lenticular dos estratos e/ou de outro fenômeno geológico;

A evolução geomorfológica tem extrema importância no grau de alteração dos materiais da Formação Corumbataí, principalmente aliada ao calor e percolação de fluidos oriundos das intrusões básicas (que geram brechas hidráulicas e zonas de metamorfismo de contato), que modificam as características gerais das rochas e assim, das propriedades tecnológicas;

As matérias-primas provenientes da base e do topo da Formação Corumbataí apresentam comportamentos químico-mineralógicos distintos, acarretando assim em propriedades cerâmicas igualmente distintas, fazendo com que a generalização destas qualidades pelos mineradores seja completamente errônea;

O conhecimento sobre as características texturais, químico-mineralógicas e petrográficas dos materiais, pelas mais diversas técnicas de estudos, auxiliam muito a compreensão dos fenômenos geológicos que envolvem toda a pesquisa, prospecção e exploração relacionadas aos depósitos de argila. Este conhecimento integrado deve ser aplicado ao planejamento e exploração das lavras, assim como no controle das matérias-primas frente os processos produtivos;

É possível a confecção de mapas de detalhes contendo as características tecnológicas gerais dos materiais, como base na faciologia e grau de alteração supérgena, porém para isto;

O conhecimento sistemático da matéria-prima da região leva à retirada do estigma de “matéria-prima” homogênea, promovendo trabalhos direcionados ao desenvolvimento deste grande empreendimento mineiro regional, que abastece o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, assim como fomenta estudos de viabilidade e implementação de novas tecnologias, de maneira a utilizar as matérias-primas cerâmicas locais de forma racional;

O conhecimento das matérias-primas, aliado aos procedimentos de lavra seletiva e implementação de novas tecnologias, pode levar ao desenvolvimento de novos produtos, diversificando a produção do Pólo, podendo, inclusive, auxiliar as políticas de exportação das empresas.

O perfeito conhecimento geológico e propriedades tecnológicas das camadas, que constituem a Formação Corumbataí, possibilitam o aproveitamento completo da unidade, praticamente sem descartes: a porção mais alterada (com ou sem aditivos) pode ser empregada na fabricação de produtos cerâmicos por extrusão; as porções illíticas mais ricas em matéria orgânica (da base da seqüência), podem ser utilizadas para a produção de cerâmica com densidade da ordem de $0,5\text{g/cm}^3$ (argila expandida); os “bancos arenosos” (atualmente descartados), podem ser utilizados na composição de massas para fabricação de pisos de baixa porosidade, porcelanato, monoporosa ou mesmo nos produtos atualmente fabricados pelo pólo, desempenhando as mais diversas funções, em função da formulação empregada.

12. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como ocorre em todo trabalho relacionado à pesquisa e evolução de conhecimento, existem limites, fato que deixa aspectos, questões e idéias por desenvolver.

Estes fatos não representam defeitos. São inevitáveis conseqüências que, consideradas como tais podem dar abertura à criação de diversos temas para pesquisas posteriores.

Neste sentido, a finalização deste trabalho deixa em aberto algumas interrogações, susceptíveis de serem respondidas no futuro:

- elaboração de mapas geológicos de detalhe;
- elaboração de modelos 3D, das propriedades tecnológicas dos litotipos, nos moldes utilizados na avaliação mineral de bens metálicos;
- coleta de maior número de amostras, principalmente nas regiões norte e sul da área;
- estudo detalhado dos interestratificados, buscando sua relação com as questões diagenéticas;
- detalhamento dos estudos mineralógicos;
- investigação mais detalhada dos materiais atualmente descartados, em especial o nível basal que pode ser utilizado na fabricação de argila expandida e dos níveis mais arenosos, que são feldspáticos e, às vezes ricos em analcima, que podem ser utilizados para fabricação de porcelanato e monoporosa;
- investigar o comportamento de moagem dos diferentes estratos com o intuito de melhorar o sistema de moagem com custos menores;
- entender de forma detalhada o comportamento das matérias-primas frente a secagem natural e forçada, visando melhorar as condições de moagem sem a perda de qualidades tecnológicas;
- avançar no entendimento do comportamento reológico do material;
- realização de trabalhos direcionados de caracterização por microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de transmissão, visando o estudo de argilominerais.

“Por mais humilde que seja, um trabalho realizado com prazer inspira uma sensação de vitória.”

Jack Kemp

13. BIBLIOGRAFIA

- AB'SABER, A.N. Summit Surfaces in Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.3, n. 30, p. 515-516. 1969.
- ACKERMANN, E. Geometry and subsurface lithology of southern Death Valley basin, California, based on refraction analysis of multichannel seismic data. **Geology**, New York, n.7, p. 1159-1162, 1951.
- ALMEIDA, F.F.M. Os fundamentos geológicos do relevo paulista. **Boletim Instituto Geológico e Geográfico**, São Paulo, v. único, n. 41, p. 169-263. 1964.
- ALMEIDA, F.F.M.; BARBOSA, O. Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro. **Boletim Divisão de Geologia e Mineralogia - Departamento Nacional de Produção Mineral**, Rio de Janeiro, v. 143, p. 1-97. 1953.
- AMARAL, S. E. Geologia e Petrologia da Formação Irati (Permiano) no Estado de São Paulo. **Bol. Instit. Geociências e Astronomia**, São Paulo, n.2, p.3-81. 1971.
- AMORÓS, J.L. et al. La extracción de la pieza del molde durante la fase de prensado. Influencia de algunas variables de operación. **Boletim de la Sociedad Española Cerámica y Vidrio**, Castellón, v. 33, n.4, p. 207-211. 1994.
- AMORÓS, J.L. et al. **Manual para el control de la calidad de las materias primas arcillosas**. 1. ed. Castellón: AICE, 1998. 220 p.
- ANJOS, C.W.D., GUIMARÃES, E.M. Evidências de Metamorfismo de Contato nas Rochas da Formação Irati, em Goiás. In: IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, Belém, PA. **Anais...** p.587-589, 2002.
- ASSINE, M.L. et al. Paleocorrentes, paleogeografia e seqüências deposicionais da Formação Tatuí, centro-leste do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 33-40, 2003.
- ASSINE, M.L. et al. Seqüências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, sul do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 221-225, 1994.
- ASSINE, M.L.; SOARES, P.C. Interação Flúvio-Eólica na Formação Pirambóia. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 4, Águas de São Pedro. **Boletim do Simpósio de Geologia do Sudeste, 4**. Águas de São Pedro: SBG, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABC. **Informações Técnicas**. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp>. Acesso em 12 mar. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA – ABC. **Panorama Cerâmico Brasileiro 2006**. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em 21 nov. 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 13816: Placas Cerâmicas para Revestimento - Terminologia - (Abril/1997). Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 13817: Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação - (Abril/1997). Rio de Janeiro.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. 1997. NBR 13818: Placas Cerâmicas para Revestimento - Especificação e Métodos de Ensaio (Abril/1997). Rio de Janeiro
- ASSOCIAÇÃO DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO DO ESTADO DE SP – ASPACER. **O mercado cerâmico no país e no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**. Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br>>. Acesso em 30 mai. 2007.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA - ANFACER. **Perspectivas para o Setor Cerâmico Brasileiro**. 2008. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em: 20 jul. 2008.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO-ANFACER. **Panorama Econômico no Setor Cerâmico Brasileiro**. <<http://www.anfacer.com.br>>. Acesso em: 15 out. 2007.
- BAILEY, S.W. Micas. **Rev. Mineral**, Mineralogical Society of America, Washington, v.1, n. 13, 1980.
- BAILEY, S.W. Nomenclature for regular interstratifications. **American Mineralogist**, New York, n.67, p. 394–398, 1982.
- BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO - BNDES. **Mercado Brasileiro de Construção Civil**. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>> Acesso em 21 mai. 2007.
- BARBA, A., et al. **Matérias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. 3.d. Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997. 200p.
- BARBERENA, M.C. et al. Contribuição à estratigrafia e bioestratigrafia do Grupo Passa Dois na Serra do Cadeado, nordeste do Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.1, n.4, p. 268-275, 1980.

- BARBOSA, O.; GOMES, F.A. Pesquisa de petróleo na Bacia do Rio Corumbataí, Estado de São Paulo. **Boletim da Divisão de Geologia e Minas - DNPM**, Rio de Janeiro, n.171, p.1-40, 1958.
- BATEZELLI, A. **Análise da sedimentação cretácea no Triângulo Mineiro e sua correlação com áreas adjacentes**. 2003. 183 p. Tese (Doutorado em Geociências) – IGCE/UNESP, Rio Claro, 2003.
- BENLLOCH, A. et al. Estudio de pastas de gres para pavimentos. **Boletín Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Castellón, v. 20, n.1, p. 17-24. 1981.
- BERGAMASCHI, S. **Análise sedimentológica da Formação Furnas na faixa de afloramentos do flanco norte do arco estrutural de Ponta Grossa, Bacia do Paraná, Brasil**. 1992. 76p. Dissertação (Mestrado em Geociências), IG - UERJ, Rio de Janeiro, 1992.
- BERNARDES, E.S. **Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani, Rio Claro – SP**. 2005. 127p. Tese (Doutorado em Geologia Regional), IGCE/UNESP, Rio Claro, 2005.
- BHATIA, M.R. Plate tectonics and geochemical compositions of sandstones. **Journal of Geology**, London, n. 91, p. 611-627, 1983.
- BHATIA, M.R.; CROOK, K.A.W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. **Contr. Mineral. Petrol.**, n. 92, p. 181-193, 1986.
- BIZZI, L. A. et al. **Geologia, Tectônica e recursos Minerais do Brasil : sistema de informações geográficas - SIG**. Rio de Janeiro: CPRM, 2001. Mapas Escala 1:2.500.000. 4 CDs ROM. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).
- BJORNBERG, A.; LANDIM, P.M.B. Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (Neocenoico). **Boletim Sociedade Brasileira Geologia**, São Paulo, v.15, n.4, p. 43-67, 1966.
- BODINE, M.W. JR.; MADSEN, B.M. Mixed-layer chlorite/smectites from a Pennsylvanian evaporite cycle, Grand County, Utah. In: International Clay Conference, 8, 1985, Denver. **Proceedings...Denver: International Clay Society**, 1985, p. 85-93.
- BOLES, J. R.; FRANKS, S. G. Clay diagenesis in Wilcox Sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. **Journal of Sedimentary Petrology**, n. 49, p. 55-70, 1979.
- BOLES, J.R. Active albitization of plagioclase, Gulf Coast Tertiary. **American Journal of Science**, Washington, v.282, p.165-180, 1982.
- BORGHETTI, B. et al. A market-pressure-based performance evaluator for TAC-SCM. In: AAMAS-06 workshop on trading agent design and analysis (TADA/AMEC), 2006, Paris. **Notes from AAMAS-06 workshop**. Paris: TADA/AMEC, 2006, 25p.
- BRAVO, J. **Arcabouço cronoestratigráfico da Formação Aquidauana na região de Monte Santo de Minas - Minas Gerais**. 1997. 90p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE/UNESP, Rio Claro, 1997.
- BRAY, R.H.; BRADLEY, W.F. Mica in Argillaceous sediments. **Am. Mineralogist**, v. 22, p. 813-29. 1937.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. X-Ray Diffraction Procedure for Clay Mineral Identification. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G., **Crystal structures of clays minerals and their x-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980, p. 294-303.
- BRITO, I.M.; BERTINI, R.J. Estratigrafia da Bacia do Paraná: II. O Grupo Tubarão. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, n. 54, p. 399-412, 1982.
- CABRAL, M. Jr. et al. **Minerais Industriais: orientação para regularização e implantação de empreendimentos**. 1.ed. São Paulo: IPT, 2005. 96p.
- CABRAL, M. Jr. Geologia e principais aplicações dos minerais industriais do Estado de São Paulo. In: ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES, 7, 1999, Rio Claro. Atas... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1991, p.1-3.
- CAETANO-CHANG, M.R. Estado d'arte dos Conhecimentos Sedimentológicos/Estratigráficos das Formações Pirambóia e Botucatu no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO CRONOESTRATIGRÁFICO DA BACIA DO PARANÁ, 1, 1993, Rio Claro. **Resumos Simpósio Cronoestratigráfico da Bacia do Paraná**, 1, Rio Claro: SBG, 1993. p. 84-85.
- CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering – An Introduction**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1991. 590 p.
- CAMPOS, L.F.G. de. Relatório da Comissão Geográfica e Geológica da Província de São Paulo. **Comissão Geográfica e Geológica da Província de São Paulo**, São Paulo, n.1, p. 21-34. 1889. (Seção Geológica).
- CARROLL, D. Clay Minerals: a Guide to their X-Ray Identification. **The Geological Society of America: Special Paper**, n. 126, 80 p. 1970.
- CENTRO CERÂMICO DO BRASIL - CCB. **Como escolher e aplicar placas cerâmicas**. 1.ed. São Paulo: CCB, 1999, 20 p.

- CHILINGARIAN, G. V., VORABUTR, P. **Drilling and Drilling Fluids**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1983, 765 p.
- CHRISTOFOLETTI, S. R. **Estudos mineralógicos, químicos e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí Jazida Cruzeiro e suas implicações nos processos e produtos cerâmicos**. 1999. 119p. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 1999.
- CHRISTOFOLETTI, S. R. **Um Modelo de Classificação Geológico/Tecnológico das Argilas da Formação Corumbataí Utilizadas no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**. 2003. 187p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2003.
- CHRISTOFOLETTI, S.R. et al. Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos. Parte II: Caracterização tecnológica e sua correlação com a geologia. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 6, n.1, p. 24-31, 2001.
- CLARKE, J.M. New Paleozoic crustaceans, II. Crustácea of the permian of SP, Brazil. **Bulletin of New York State Museum**, Albany, v. 1, n.219, p.135-137, 1919.
- Claro, Rio Claro: 1968.
- COELHO, J.M.; SUSLICK, S B. A abertura da economia brasileira e a balança comercial de minerais industriais. In: 42º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1998, Poços de Caldas. **Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, v. 1. 1999.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Diretrizes para a administração de finos na região de Rio Claro – Notícias**. Disponível em: <<http://www.cetesb.gov.br>>. Acesso em 05 ago.2007.
- COMPANHIA BAIANA DE PESQUISA MINERAL - CBPM. **Matérias-primas cerâmicas da Bahia**. Disponível em: <<http://www.cbpm.com.br>>. Acesso em 15 mai. 2008.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM/SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapeamento Geológico das Folhas São Carlos do Pinhal e São Pedro - Escala 1:100.000**. Convênio CPRM/UNESP. No prelo. 2008.
- CORDANI, H.G. et al. Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. **Ciência-Técnica-PETROBRAS**, Rio de Janeiro, n. 15, 70p. 1984.
- COSTA, M.N.S. **Diagênese e alteração hidrotermal em rochas sedimentares da formação Corumbataí, Permiano Superior, Mina Granusso, Cordeirópolis/SP**. 2006. 140p. Tese (Doutorado em Geologia Regional), IGCE/UNESP, Rio Claro, 2006.
- COUTINHO JÚNIOR, T. **Estudo da Reologia das argilas da Mina Granusso no município de Santa Gertrudes/SP, visando a formulação de massas cerâmicas para a fabricação de pisos e revestimentos pelo processo via úmida**. 2005. 100p. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional), IGCE/UNESP, Rio Claro, 2005.
- DAEMON, R.F. et al. **Biopaleogeografia do Bacia do Paraná**. Curitiba, Petrobrás. Relatório interno. 1991.
- DAEMON, R.F.; QUADROS, L.P. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 24, 1970, Brasília. **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**, 24. Brasília: SBG, 1970, p. 355-412.
- DANA, E.S.; HURLBUT, C.S. **Manual de Mineralogia**. 2.ed. New York: Editora Reverté, 1960, 600p.
- DEER, W.A. et al. **Minerais Constituintes das Rochas: Uma Introdução**. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1966, 358 p.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL - DNPM. **Anuário de mineral 2005: argila**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2005/substancia%20a-e.pdf>>. Acesso em 12 jul. 2008.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL - DNPM. **Anuário de Pesquisa Mineral 2007**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/AMB2007/substancia%20a-e.pdf>>. Acesso em 30 mai. 2009.
- DOS ANJOS, C. W. D. ; GUIMARAES, E. M. . Química Mineral dos Filossilicatos associados a Intrusões Ígneas na Formação Irati, em Goiás. In: XLI Congresso Brasileiro de Geologia, 2002, João Pessoa. **Anais...**, João Pessoa: SBG, 2002. p. 376.
- ELLIS, A . B. et al. **Teaching General Chemistry**. 1. ed. Washington: American Chemical Society/John Wiley and Sons, 1995.12p.
- ENRIQUE, J. et al. **Controles e fabricación en Pavimentos y revestimentos cerámicos**. 1. ed. Castellón: AICE, 1989. 200p.
- FACINCANI, E.M. **Morfotectônica da Depressão Periférica e Cuesta Basáltica: Regiões de São Carlos, Rio Claro e Piracicaba, SP**. 2000. 100p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2000.
- FAIRBRIDGE, R. W. Phases of diagenesis and authigenesis. In: LARSEN, G. & CHILINGAR, G. V., **Diagenesis in Sediments: Developments in Sedimentology** 8, 1967, 19-89.

- FAURE, G. **Principles of geology and geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1991, 586p.
- FERRARI, K.R. et al. Estudo da emissão Laboratorial de Flúor em Massas Cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes para proposição de medidas preventivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47, 2003, João Pessoa. **Anais do Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 47, João Pessoa: ABC, 2003. v. I, p. versão digital.
- FIORI, A.P. Associações litológicas do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, n. 7, p. 131-149, 1977.
- FRACI, I.M.R., THURGATE, S.M. **A Miraculous Microscope: Minerals Chemistry**. 1. ed. Australia: ETDE, 1997. 64 p.
- FÚLFARO, V.J. et al. A Formação Tatuí (P) no Estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro. **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**, 33, Rio de Janeiro: SBG, 1984, v.2, p. 711-724.
- FÚLFARO, V.J. et al. Os depósitos de cascalhos na bacia hidrográfica do alto Paraná. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 4, São Paulo. **Atas do Simpósio Regional de Geologia**, 4, São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia/Núcleo de São Paulo, 1983, p. 267-273.
- FÚLFARO, V.J. et al. Os depósitos de cascalhos na bacia hidrográfica do alto Paraná. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 4, 1983, São Paulo. **Atas...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia/Núcleo de São Paulo, 1983, p. 267-273.
- FÚLFARO, V.J. et al. Paraná Basin: Mineral resources potentials in Brazil, Uruguay and Paraguay. **International Geological Review**, v. 39, p. 703-722, 1997.
- FÚLFARO, V.J. The Paraná Basin Upper Permian and Lower Mesozoic stratigraphic succession. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 44 (suplemento), 1972. p. 147-148.
- FULFARO, V.J.; BJORNBERG, A. **Solos do Interior de São Paulo**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 1993. p.1-39.
- FULFARO, V.J.; SUGUIO, K. A Formação Rio Claro (Neo-cenozóico) e seu ambiente de deposição. **Boletim Instituto Geográfico e Geológico**, v. 20, p. 45-60, 1974.
- GAMA JR, E. A sedimentação do Grupo Passa Dois (exclusive Formação Irati) – um modelo geomórfico. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.9, n.º1, p. 1-16, 1979.
- GASPAR JR, L.A. **Estudo mineralógico, químico e textural das rochas sedimentares da Formação Corumbataí (Jazida Peruchi) e suas implicações como matéria prima para cerâmica vermelha**. 1999. 152 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE/UNESP, Rio Claro, 1999.
- GIANNINI, P.C.F. A bone fragment of a probable aquatic vertebrate in the Serra Alta Formation (upper permian of Paraná Basin). **An. Acad. Bras. Ciênc.**, Rio de Janeiro, v. 74, n. 3, p. 223-229, 2002.
- GIRARDI V.A.V. et al. Efeitos Termiais Associados aos Diabásios Mesozóicos da Bacia do Paraná. **Boletim do Instituto de Geociências USP**, v.9, p. 47-55, 1978.
- GOLDSTEIN, J. I. **Scanning Electron Microscopy and x-ray microanalysis**. 1. ed., New York and London: Plenum Press. 1992. 20p.
- GOMES, F. **Minerais Industriais - Matérias-primas Cerâmicas**. 1.ed. Aveiro :Instituto Nacional de Investigação Científica. 1989, 274p.
- GOMES, J.R.S. **Apoio Técnico às atividades de extração de matéria-prima executadas pela indústria oleira de Rio Claro, SP**. 2007, 60p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). IGCE/UNESP, 2007.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill. 1968. 230p.
- GRIMSHAW, R.W. **The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials**. 4.ed. New York: Ernest Benn Ltd., 1977.
- GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. Definition of clay an clay minerals. Joint Report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, 44, 5, p. 713-715, 1995.
- GUINIER, A. Nomenclature of Polytype Structures. **Acta Cryst.** n. A40, p. 399-404, 1984.
- GUIRRO, A. S. **Análise de Fácies dos Sedimentos da Formação Aquidauana (Neocarbonífero) no sudoeste de Mato Grosso e nos poços da Borda Norte da Bacia do Paraná**. 1991. 187 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 1991.
- HACHIRO, J. et al. O Caráter cronoestratigráfico da Unidade Irati. In: Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná, 1, 1993, Rio Claro. **Resumos**, IG-UNESP, 1993, p. 62-63.
- HACHIRO, J. **O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná**. 1996. 174p. Tese (Doutorado em Geologia). IG/USP, São Paulo, 1996.
- HASUI, Y. et al. 1989. Compartimentação **estrutural e evolução tectônica do Estado de São Paulo (Pró - Minério)**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. (Relatório IPT, 27394).
- HERRON, M. M. Geochemical classification of terrigenous sediments using log or core data. **J. Sediment. Petrol.**, v.58, p. 820-829, 1988.

- HILLIER, S. Origin, diagenesis, and mineralogy of chlorite minerals in Devonian lacustrine mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, p. 240–259, 1993.
- HILLIER, S.; RYAN, P.C. Berthierine/chamosite, corrensite, and discrete chlorite from evolved verdine and evaporite-associated facies in the Jurassic Sundance Formation, Wyoming. **American Mineralogist**, n. 87, p.1607-1615, 2002.
- HOWER, J. et al. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: mineralogical and chemical evidence. **Geological Society of America Bulletin**, v. 87, n.1, p. 1725 – 737, 1976.
- HURTER, S.J., POLLACK, H.N. Effect of the Cretaceous Serra Geral igneous event on the temperatures and heat flow of the Paraná Basin, southern Brazil. **Basin Research**, v. 7, p. 215-220, 1994.
- INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo** 1:250.000. Relatório IPT, n° 28.545. 1981.
- INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Avaliação da Potencialidade Mineral do Município de Rio Claro e Sugestões de Aproveitamento. Relatório IPT**, n° 35.434. 1997.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP. IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.444). 92 p. 2004.**
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Bases técnicas para o desenvolvimento da indústria mineral do pólo cerâmico de Santa Gertrudes – SP. IPT/SCTDET (Rel. IPT 64.402). 92 p. 2002.**
- INSTITUTO GEOLÓGICO – IG. **Formações Geológicas de Superfície – Folha Geológica de Rio Claro (SF-23-M-I-4). 1: 50.000. 1986.**
- INSTITUTO GEOLÓGICO – IG. **Formações Geológicas de Superfície – Folha Geológica de Araras (SF-23-M-II-3). 1: 50.000. 1987.**
- IZAWA, E. **Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration.** The Society of Economic Resources. Japan: Spec. Publication, 1986, 15 p.
- JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis.** Advanced Course. 2.ed., Published by the Author, Madison, Wis. 53705, 150p, 1979.
- JIMÉNEZ-RUEDA, J.R. **Caracterização das coberturas de alteração intempéricas e suas múltiplas aplicações na região centro oeste do Estado de São Paulo.** Rio Claro, Relatório Final de projeto auxílio a pesquisa FAPESP (n° 89/3495-0), 1993.
- LANDIM, P.M.B. O Grupo Passa Dois (P) na Bacia do Rio Corumbataí (SP). **Boletim. Divisão Geologia e Mineralogia/DNPM**, São Paulo, 252, 103 p, 1970.
- LANDIM, P.M.B., SOARES, P.C. Estratigrafia da Formação Caiuá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1976, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: SBG, 1976, v.2, p. 195-206.
- LARSEN, G.; CHIUNGAR, G. V. **Diagenesis in Sediments: Developments in Sedimentology 8**, Amsterdam: Elsevier, 1976, 551 p.
- LAVINA, E.L.; LOPES, R.C. A transgressão marinha do Permiano Inferior e a evolução paleogeográfica do Supergrupo Tubarão no Estado do Rio Grande do Sul. **Paula Coutiana**, Porto Alegre, n.1, p. 51-103, 1986.
- LEEDER, M. R. **Sedimentology, process and product: diagenesis, general considerations.** London: Allen & Unwin, 1982, 280p.
- LUZ, A. B. et al. **Tratamento de Minérios.** CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 2003, 300p.
- MACHADO, F.B. **Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas de parte da borda leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo.** 2005. 194 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – IGCE/UNESP, Rio Claro, 2005.
- MACKENZIE, F. **Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks: Treatise on Geochemistry**, London: Elsevier Science, 1997, 445p.
- MAKHLouFA, M. et al. Depositional facies and environments in the Permian Umm Irna formation, Dead Sea area, Jordan. **Sedimentary Geology**, v. 73, n.1-2, p. 117-139, 1991.
- MASBAS - MELHORIA DA QUALIDADE DAS MASSAS CERÂMICAS BÁSICAS DA UNICER. **BANCO DE DADOS.** Relatório Interno CNPQ/RHAE. 2000.
- MASSON, M.R. **Caracterização de Jazidas visando a Garantia de Qualidade de Matérias Primas para a Indústria Cerâmica de Revestimentos.** 2002. 267 p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE / UNESP. Rio Claro, 2002.
- MASSON, M.R. **Rochas da Formação Corumbataí como matéria prima para indústria cerâmica de revestimentos: sua influência na qualidade dos produtos.** 1998. 143 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE/UNESP. Rio Claro, 1998.

- MASSONI, F. **Levantamento de Frentes de Lavra com destaque para as descontinuidades e suas influências na qualidade da matéria prima para as cerâmicas da região de Rio Claro – SP.** 2001. 105 p. Trabalho de Conclusão de Curso. IGCE-UNESP. Rio Claro, 2001.
- MATOS, S.L.F. **O contato entre o Grupo Passa Dois e a Formação Pirambóia na Borda Leste da Bacia do Paraná, no Estado de São Paulo.** 1995. 191 p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IG/USP. São Paulo, 1995.
- MELCHIADES, F.G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte I. **Cerâmica Industrial**, v.1, n.4, p. 30 - 31. 1999.
- MELCHIADES, F.G., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A. O. A Curva de Gresificação: Parte II. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 1 - 2, p. 23 – 26. 1999.
- MELCHIADES, F.G.; ROVERI, C.D.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L.L.; BOSCHI, A.O. "Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões". **Rev. Cerâmica Industrial**, v.6, n.5, p. 27-33. 2001.
- MELO, M.S. **A Formação Rio Claro e depósitos associados: sedimentação neocenoica da Depressão Periférica Paulista.** 1995, 100p. Tese (Doutorado em Geociências). IG/USP. São Paulo, 1995.
- MENDES J.C. A Formação Corumbataí na região do Rio Corumbataí: Estratigrafia e descrição dos lamelibrânquios. **Bol. Fac. Cienc. e Letras**, São Paulo, n.145, p.1-19. 1952.
- MENDES, J.C. et al. A Formação Irati (Permiano) e Fácies associadas. **Bol Soc. Bras. Geol.**, São Paulo, v.15 n.3, p. 23-43. 1966.
- MEZZALIRA, S. Nota Preliminar sobre as recentes descobertas paleontológicas no Estado de São Paulo, no período de 1958 a 1959. **Notas Prev. Inst. Geogr. Geol.**, São Paulo, (27). 1959.
- MEZZALIRA, S. Ocorrências Fossilíferas novas na série Passa Dois na Região de Limeira, Rio Claro, Piracicaba, São Paulo, **Notas Prev. Inst. Geogr. Geol.**, v. 6, n.2, p.37-58. 1957.
- MICHALIK, M. Diagenetic albite in Rotliegendes sandstones from the Intrasudetic basin (Poland). **Ann. Soc. Geol. Pol.**, n. 68, p. 85-93. 1998.
- MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana Sul-Occidental.** 1997. 2 v. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- MILANI, E.J. et al. Bacia do Paraná, **B. Geoci. Petrobrás**, v. 8, p. 69-82. 1994.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.** Oxford: Oxford University Press, 1989, 200 p.
- MORAD, S. et al. Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre field, Norwegian North Sea. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 60, p. 411–425, 1991.
- MORAD, S. et al. Oxygen and hydrogen isotopic composition of diagenetic clay minerals in sandstones: a review of the data and controls. In: Clay Mineral Cements in Sandstones (Eds R.H. Worden and S. Morad), IAS Special Publication, 34, pp. 63-92. International Association of Sedimentologists - Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1990.
- MORAD, S. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. **Sedimentology**, v. 47, p. 95–120, 2000.
- MORENO, M. M. T. et al. Matéria-Prima da Formação Corumbataí na Região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP) com características Naturais para Fabricação de argila Expandida. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2009, Guarujá. 53 congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo : Associação Brasileira de Cerâmica, 2009. v. 1. p. 01-10.
- MOTTA, J.F.M. et al. Minerais Industriais no Estado de São Paulo. **Geociências** **20**, 1-2 (2001) 105.
- MOTTA, J.F.M. et al. Turfa – a experiência do IPT nos campos geológico e tecnológico. **Energia**, v. 4, p. 32-43, 1982.
- MURAD, E.; WAGNER, U. Clays and clays minerals. **Hyperfine Interact**, n.117, p. 337-356, 1998.
- NARDY, A.J.R. et al. Determinação de Elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios x: resultados preliminares. Congresso Brasileiro de Geoquímica, 6. **Anais...** Salvador: Sociedade Brasileira de Geoquímica, v.2, p. 346-348, 1997.
- NASSETTI, G. **Fundamentos e Últimos Desenvolvimentos da Tecnologia de Fabricação de Pisos e Azulejos por Via Seca.** Curso. Centro Cerâmico – Bologna. 100p. 2000
- NASSETTI, G. Preparazione a Secco Degli Impasti Ceramici – Dry Grinding Ceramic Floor and Wall Tile Mixes. **Ceramica Acta**, n. 5 - 6, p. 5 - 9. 2000.
- NESBIT, H.W.; YOUNG, G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element geochemistry of lutites. **Nature**, n. 299, p. 715–717, 1982.
- NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

- OLIVEIRA SOUSA, M.H. **Caracterização das rochas sedimentares da Formação Irati e seus produtos intempéricos para utilização como aditivo no pólo cerâmico de Santa Gertrudes (SP)**. 1998. 138p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE-UNESP. Rio Claro, 1998.
- OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Carta pedológica Semi-detalhada do Estado de São Paulo. Folha de Piracicaba**. Campinas: Instituto Agrônomo; Instituto Geográfico e Cartográfico. Escala 1:100.000.1989.
- PEACOR, R. First-principles study of illite–smectite and implications for clay mineral systems. *Nature*, v. 420, n.6912, p. 165-168, 2002.
- PECHAR, F. The crystal structure of natural monoclinic analcime (NaAlSi₂O₆ · 2H₂O). *Zeits. Krist.*, n.184, p. 63-69, 1988.
- PENNER, D; SEILER, S. Influencia de Los Aniones em Las Propriedades Reológicas De Las Suspensiones de Arcillas. Castellón: Qualicer, *Anais*, 2002.Pos: 173-176.
- PENTEADO, M. M. Geomorfologia do setor centro-ocidental da depressão periférica paulista. 1968. 86 f. Tese (Doutorado em Geografia Física) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Rio
- PENTEADO, M. M. **Geomorfologia do setor centro-ocidental da depressão periférica paulista**. 1976. 86 p. Série Monografias - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Rio Claro, Rio Claro, 1976.
- PERINOTTO, J. A. J. et al. Diques Clásticos na Formação Corumbataí (P) no Nordeste da Bacia do Paraná, SP: Análise Sistemática e Significações Estratigráficas e Tectônicas. *Geociências*. São Paulo, v. 27, p. 469-491, 2009.
- PERINOTTO, J. A. J. et al. **Diques Clásticos na Formação Corumbataí (P), Nordeste da Bacia do Paraná: Análise Sistemática e Significações Estratigráfico-Sedimentológicas**. Relatório Interno FAPESP. 2007.
- PERINOTTO, J. A. J.; ZAINÉ, M. F. **Patrimônios Naturais e História Geológica da Região de Rio Claro-SP**. Rio Claro: Arquivo Público e Histórico do Município de Rio Claro, 2008. v. 1.
- PERINOTTO, J.A.J. **Análise Estratigráfica da Formação Palermo (P) na Bacia do Paraná, Brasil**. 1992. 400p. Tese (Doutorado em Geociências). IGCE/UNESP. Rio Claro, 1992.
- PETERS, G. **Diagrams in Geology**. Oxford: Oxford University Press, v.1, 1978. 400p.
- PETRI, S.; FÚLFARO, V.J. **Geologia do Brasil (Fanerozóico)**. São Paulo : USP, 1983. 631 p.
- PIRES NETO, A.G. **Estudo Morfotectônico das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari, Jundiá e áreas adjacentes no Planalto Atlântico e Depressão Periférica**. 1996. 71p. Relatório (Pós-Doutorado em Geociências). IGCE/UNESP, Rio Claro, 1996.
- POZZI, P. et al. Estudio Comparativo de Los Mecanismos de Desfloculación de Suspensiones Coloidales de Arcillas. Castellón: Qualicer, *Anais*, P.GI: 283-300. 2002
- PRADO, A. C. A. **Argilas da Formação Corumbataí como base para obtenção de grês porcelanato por via seca**. 2002, 114p. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional). IGCE/UNESP. Rio Claro, 2002.
- PRADO, A.C.A. **Placas Cerâmicas para Revestimento de Baixa Absorção de Água e Estabilidade Dimensional Confeccionadas por Moagem a Seco Usando o Material da Formação Corumbataí**. 2007, 111p. Tese (Doutorado em Geologia Regional). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2007.
- PRADO, A.C.A.; ZANARDO, A.. Argilas da Formação Corumbataí como base para obtenção de grês porcelanato por via seca. In: VIII Simpósio de Geologia do Sudeste, São Pedro, *Anais...*, São Pedro: SBG, 2003, p.182.
- QUINTAS, M.C.L. et al. Contribuição ao estudo da evolução mecânica da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 29, n. 2, p. 217-226, 1997.
- RAGONHA, E.W. **Condrihtiyes do Membro Taquaral, Formação Irati, Estado de São Paulo**. 1978, 200p. Dissertação (Mestrado em Geologia) Instituto de Geociências, USP. São Paulo, 1978.
- RAMASESHA, S. An explanation of the phenomenon of polytypism. *Pramana*, v. 23, n. 6, p. 745-749, 1984.
- RAMSDELL, L. S. Polytypes Mineralogy. *Am. Mineral*. 32, 64-82, 1947.
- REED, J.S. Principles of Ceramics Processing, 2.ed., New York:John Wiley & Sons, , 1995. 596p..
- RICCOMINI, C. Estilos Estruturais da Região do Domo de Pitanga, Bacia do Paraná, SP. *Boletim do Instituto de Geociências*, São Paulo, n.12, 93 p.,1992
- RICCOMINI, C. et al. Reativação de falha do embasamento causa sismicidade no Permtriássico da Bacia do Paraná. In: X Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos e IV International Symposium on Tectonics of the Brazilian Geological Society, 2005, Curitiba, PR. **Boletim de Resumos Expandidos**. Curitiba, PR: Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Paraná, 2005. v. único. p. 18-20.
- RICCOMINI, C. **Tectonismo gerador e deformador dos depósitos sedimentares pós-gondwânicos da porção centro-oriental do Estado de São Paulo e áreas vizinhas**. 1995. 200p. Tese (Livre Docência). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

- ROCHA, R. R. et al. Caracterização da Matéria Orgânica Presente nas Argilas da Formação Corumbataí. In: 52 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. **Anais do 52 Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: Tec Art Editora Ltda, 2008. v. Único.
- ROCHA, R.R. **Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da Formação Corumbataí**. 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE/UNESP, Rio Claro, 2007.
- ROCHA, R.R. et al. Panorama Mineral-econômico do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, SP. In: X SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 2007, DIAMANTINA. **ANAIS DO X SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE**. BELO HORIZONTE: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA - MG, 2007. v. ÚNICO. p. 135-135.
- ROLLINSON, H. **Using Geochemical data (evaluation, presentation, interpretation)**. London: Longman Group, 1993, 102-170.
- ROSER, B.P.; KORSCH, R.J. Determination of tectonic setting of sandstone–mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. **Journal of Geology**, n. 94, p. 635–650, 1986.
- ROSER, B.P.; KORSCH, R.J. Provenance signatures of sandstone–mudstone suites determined using discriminant function analysis of major element data. **Chemical Geology**, n. 67, p. 119–139, 1988.
- ROVERI, C.D. **Caracterização Geológica das Minas Tute e Granusso (região de Rio Claro-SP) e Arredores visando o estudo de argilas para a Produção de Revestimentos Cerâmicos Via úmida**. 2005. 90p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). UNESP/IGCE. Rio Claro, 2005.
- ROVERI, C.D. et al. Deflocação de Argilas Provenientes de Minas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes. In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2004, ARAXÁ. **Anais do 42º CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA**. Araxá: SBG, 2004.
- ROVERI, C.D. et al. Diagénesis de la Formación Corumbataí (Pérmico de la Cuenca del Paraná) en la región de Río Claro, São Paulo, Brasil. In: XII Reunión Argentina de Sedimentología, 2008, Buenos Aires. **Anais de la XII Reunión Argentina de Sedimentología**. Buenos Aires: Asociación Argentina de Sedimentología, 2008. v. 1. p. 67-67.
- ROVERI, C.D. et al. Estudo do Comportamento Reológico de Argilas provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro/SP) – Resultados Preliminares. **SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE**, VIII, 2003, São Pedro, p. 188, 2003.
- ROVERI, C.D.; ZANARDO, A. Estudo do Comportamento Reológico de Argilas provenientes da Formação Corumbataí (região de Rio Claro/SP) – Resultados Preliminares. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, VIII, São Pedro, 2003. **Anais...** São Pedro: SBG, 2003. p. 188.
- SAAD, A.R. **Estratigrafia do Subgrupo Itararé no centro e sul do estado de São Paulo**. 1977, 102p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IG/USP. São Paulo, 1977.
- SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CASTELLÓ, J.B.C. **Enciclopedia Cerámica: Materias Primas**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, S.L., 2003, 400p.
- SANFORD, R.M.; LANGE, F.W. Basin Study approach to oil evaluation of Paraná miogeosyncline, South Brazil. **AAPG Bull.**, Tulsa, v. 44, n. 8, p. 1316-1370, 1960.
- SANT'ANNA L.G. et al. Origin and migration timing of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Paraná Basin, South America. **Chemical Geology**, n. 230, p.1-21, 2006.
- SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda & Editora da Universidade de São Paulo, 1975, v 1 e 2., 600p.
- SCHNEIDER, R.L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. **Anais ...** Porto Alegre : SBG , 1974. v. 1, p.41-65.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM. Mapa geológico preliminar das Folhas São Carlos do Pinhal e São Pedro**. São Paulo: CPRM. Escala 1:100.000. No prelo. (Programa Geologia do Brasil).
- SHAU, Y.H.; PEACOR, D.R. Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP Hole 504B, Leg 83 - a TEM and AEM study. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, n. 112, 119–133, 1992..
- SIMÕES, M.G.; FITTIPALDI, F.C. **Fósseis da Região de Rio Claro**. Arquivo do Município de Rio Claro, Rio Claro, 1992. 77 p.
- SOARES, P.C. Elementos Estruturais da parte nordeste da Bacia do Paraná: Classificação e Gênese. In: Cong.Bras. Geol, 28, Porto Alegre, 1974. **Anais...**, Porto Alegre:SBG, 1974, v.4, p.121.
- SOARES, P.C. **O Mesozóico Gondwânico no Estado de São Paulo**. 1973, 260 p. Tese (Doutorado em Geociências). IGCE-UNESP, Rio Claro, 1973.
- SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B. Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, v. 1, Aracaju. **Anais**. Aracaju: SBG, 1973, p. 243-256.
- SOLANA, V.S. **Comportamiento reológico de las suspensiones arcillosas concentradas**. 2001. 150p. Tese (Doutorado em Tecnologia Cerâmica). ITC- Spain, 2001.

- SOUSA, M.O.L. **Caracterização Estrutural do Domo de Pitanga, SP.** 1997. 121p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE-UNESP, Rio Claro, 1997.
- SOUZA, M.H.O. et al. Caracterização do Folhelho Negro Pirobetuminoso da Formação Irati da Região de Rio Claro (SP) para possível utilização como aditivo na indústria de tijolos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, Florianópolis. **Anais...**, Florianópolis: ABC, 2001. v. I, p. versão digital.
- ŠRODONJ, J. Nature of Mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, n. 27, p.19-53, 1999.
- STEVAUX, J.C. et al. Trato Depositional da Formação Tatuí (P) na Área Aflorante do NE da Bacia do Paraná, estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, Goiânia. **Anais...** Goiânia: SBG, 1986, v.1, p. 219-228.
- TAIOLI, F. Recursos Energéticos. In: TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra.** São Paulo: Oficina de Textos, 2000, 140p.
- THIRY, M. **Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse aux rayons X.** Strasbourg: Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Centre de Sedimentologie et Géochimie de la Surface, 1974, 25 p.
- THOMAZELLA, H.B. **A influência do sazonalidade nas características mineralógicas, físico-químicas e tecnológicas das argilas para cerâmica vermelha na região de Rio Claro – SP.** 1999. 98p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE-UNESP. Rio Claro, 1999.
- THOMAZELLA, H.B. **Estudo de um depósito de argila plástica na região de Tambaú (SP) para cerâmica de revestimentos e outras aplicações.** 2003. 78p. Tese (Doutorado em Geociências). IGCE-UNESP. Rio Claro, 2003.
- THOMAZELLA, H.R. et al. O desempenho dos pelitos da Formação Corumbataí para cerâmica via úmida. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 6, São Pedro. **Boletim de Resumos.** São Pedro, SBG, 1999, p. 130.
- TURRA, B.B. **Diques clásticos da Formação Corumbataí, Bacia do Paraná, no contexto da tectônica permotriássica do Gondwana Ocidental.** 2009, 160p. Dissertação (Mestrado em Geociências). USP/IG. São Paulo, 2009.
- TURRA, B.B. et al. Significado tectônico dos sismitos permotriássicos da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, 2006, Aracaju. **Resumos...** Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia, 2006, p. 111.
- VALI H.; HESSE R. Alkylammonium ion treatment of clay minerals in ultrathin section: A new method for HRTEM examination of expandable layers. **Am Mineral**, n.75, p.1443-1446, 1990.
- VAN VLACK, L.H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1964, 370 p.
- VELDE, B. **Clay Minerals: A Physico-chemical Explanation of Their Occurrence.** Amsterdam: Elsevier, 1985, 427 p.
- VELOSO, H. P.; GÓES-FILHO, L. **Fitogeografia Brasileira: classificação fisionômica-ecológica da vegetação neotropical.** PROJETO RADAMBRASIL, 1982, Salvador. 85 p. (Bol. Téc. Série Vegetação, 1).
- VERMA, A. R.; KRISHNA, P. **Polymorphism and Polytypism in Crystals.** New York: Wiley, 1966, 83p.
- VERMA, S.; TRIGUNAYAT; G.C. A survey of the phenomenon of polytypism in crystals. **Solid State Ionics**, v. 48, n.3, p.70, 1974.
- WAKITA H. et al. Elemental abundances of major, minor, and trace elements in Apollo 11 lunar rocks, soil and core samples. **Proc. Apollo 11 Lunar Sci.**, v.1, p.1685-1717, 1971.
- WALKELY, A.; BLACK, I.A. Organic Matter Test. **Soil Science**, n.37, p. 29-38, 1934.
- WALKER, R.G. **Facies models.** 2. ed. Canada: Geological Association of Canada, 1984, 319p.
- WASHBURNE, C.W. Petroleum geology of the state of São Paulo, Brazil. **Bol. Com. Geogr. Geol.**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 1- 282, 1934.
- WHITE, I.C. **Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil.** Rio de Janeiro: Biblioteca Nacional, 1908, 100p.
- WILSON M.J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods.** New York: Division of Soils, FRSE, 2002, 49p.
- WORRALL, W.E. **Clays and Ceramic Raw Materials.** 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 1986, p. 270.
- ZAINE, J.E. **Geologia da Formação Rio Claro, na Folha Rio Claro (SP).** 1994, 105p. Dissertação (Mestrado em Geociências). IGCE-UNESP. Rio Claro, 1994.
- ZAINE, J.E. **Mapeamento Geológico – Geotécnico por meio do detalhamento progressivo: ensaio de aplicação na área urbana do município de Rio Claro (SP).** 2000, 120p. Tese (Doutorado em Geociências). IGCE-UNESP. Rio Claro, 2000.

- ZALÁN, P. et al. **Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná**. Rio de Janeiro: ANP, 1990, v.1, p.1-5.
- ZALÁN, P. et al. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3, Curitiba. **Resumos...**, Curitiba: SBG, 1987, p. 441.
- ZANARDO, A. et al. Critérios de Avaliação de Intemperismo e sua Relação com as Propriedades Tecnológicas das Matérias-Primas Cerâmicas da Formação Corumbataí (Região de Rio Claro - SP). In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2009, Guarujá. **Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2009. v. 1. p. 1-12.
- ZANARDO, A. et al. Diagênese da Formação Corumbataí na região de Rio Claro – SP. In: X SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 2007, DIAMANTINA. **ANAIS DO X SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE**. BELO HORIZONTE : SBG - MG, 2007. v. ÚNICO. p. 64-64.
- ZANARDO, A. et al. Mineralogical and Textural Characteristics of the Raw Material used in Dry Milling in the Ceramic Pole of Santa Gertrudes-Brazil. In: IX World Congress on Ceramic Tile Quality - Qualicer, 2006, Castellón. **Proceedings Qualicer 2006**. Castellón: CÁMARA CASTELLÓN E COLÉGIO OFICIAL DE INGENIEROS SUPERIORES INDUSTRIALES, 2006. v. 3. p. 181-184.
- ZANARDO, A. et al. Petrografia da Formação Corumbataí na Região de Rio Claro -SP”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42, 2004, Araxá. **Anais do Congresso Brasileiro de Geologia**, 2004, v. I, p. versão digital.
- ZANARDO, A. **Pesquisa Geológica e de Matérias Primas Cerâmicas do Centro Nordeste do Estado de São Paulo e Vizinhanças - Sistematização Crítica da Produção Técnico – Científica**. 2003, 300p. Tese (Livre Docência). IGCE/UNESP. Rio Claro, 2003.
- ZANARDO, A.; SANTOS, M.V. Metamorfismo de contato na Borda Nordeste da Bacia do Paraná. In: VI Simpósio de Geologia do Sudeste, São Pedro. **Boletim de Resumos**, São Pedro: SBG, 1999, p.58.

14. ANEXOS

14.1. Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná

14.2. Tabela de Recursos Minerais da Bacia do Paraná

15. APÊNDICES

15.1. Mapas geológico e de pontos e mapa de topo e base da Formação Corumbataí (1:100.000)

15.2. Coluna Estratigráfica Simplificada da Formação Corumbataí

15.3. Análises Químicas de Elementos Maiores e Traço das Amostras

15.4. Dados de Análise Pontual por Microsonda e Cálculos

15.5. Esboço do Ambiente Depositional

15.6. Atualização do Banco de Dados do Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”