

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

ARGILOMINERAIS DA PORÇÃO BASAL DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ (BACIA DO PARANÁ)
NA REGIÃO DE RIO CLARO/SP

LILIANE IBRAHIM

Orientador: Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

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

Rio Claro (SP)
2008

549
I14a

Ibrahim, Liliane
Argilominerais da porção basal da Formação
Corumbataí (Bacia do Paraná) na região de Rio
Claro/SP / Liliane Ibrahim – Rio Claro: [s.n.], 2008
136 f.: il., figs.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Maria Margarita Torres Moreno

1. Mineralogia. 2. Difração de raios X. 3. Rochas
sedimentares. 4. Geoquímica. I. Título.

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Prof. Dr. Antenor Zanardo

Prof. Dr. André Sampaio Mexias

Dra. Viviane Carillo Ferrari

Dr. Sérgio Ricardo Christofolletti

Liliane Ibrahim
- aluna -

Rio Claro, 28 de março de 2008.

Resultado: APROVADA

Dedico este trabalho aos
meus filhos Pedro e Karime
e à minha mãe Marlene João Ibrahim.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece às seguintes pessoas e instituições:

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno, Prof. Dr. Antenor Zanardo e demais participantes do Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica”.

Prof. Dr. Norberto Morales e Prof. Dr. Daniel M. Bonotto, coordenador e ex-coordenador do Curso de Pós-Graduação em Geologia Regional deste Instituto.

Prof. Dr. Jairo Roberto J. Rueda, Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade e Profa. Dra. Rosemarie Rohn Davies.

Pesquisadores Eduardo Silveira Bernardes, Sérgio Luis de Jesus e Flávio Machado de Souza Carvalho.

Valter A. Mariano, técnico responsável pelo Laboratório de Cerâmica do Departamento de Materiais, UFSCAR; Vladimir Barbosa Júnior, técnico responsável pelo Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP; Nelson P. Lopes Júnior, técnico responsável pelo Laboratório de Laminação do Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP e Leandro G. Marques, técnico responsável pelo Laboratório de Cerâmica do Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP.

Geólogos Otávio Galembeck, do Departamento de Água e Energia Elétrica, Rio Claro e Joyce Barrancos.

Estagiários do Laboratório de Geomodelagem 3D do Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP e Prof. Dr. Hans Dirk Ebert (in memoriam).

Amigos e companheiros da pós-graduação Rodrigo Neregato, Cláudia L. Moura, César D. Martinelli, Mayra F. Nobre, Simone A. Diniz, Diego Sardinha, Fabrício Coradini, Márcia E. Longhim, Júlio César P. Arrais, Jesué Silva, Mirna A. Neves, Ana Cândida A. Prado, Maurício Santos, Eymar Lopes, Clayton Janoni, Adriana F. Gumiere, Agnaldo Silva e Raimundo Humberto Cavalcanti Lima.

Familiares Sônia M. Hellmeister, Zilda O. Hellmeister, Zara Miguel Laicine e Débora L. Francisco.

CNPq pela bolsa de estudos concedida durante 48 meses.

SUMÁRIO

Índice	i
Índice de figuras.....	iii
Índice de Quadros.....	v
Lista de abreviações	vi
Resumo.....	vii
Abstract	viii
I - Introdução	10
II - Material e Métodos	12
III – Argilominerais e ambientes de formação.....	21
IV – Contexto geológico.....	46
V – Resultados.....	58
VI – Discussão e conclusões.....	110
VII - Referências Bibliográficas.....	127

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Introdução e justificativa.....	10
1.2 - Objetivo.....	11
1.3 - Hipótese.....	11
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS	
2.1 - Seleção da área de estudos.....	12
2.2 - Mapeamento geológico	12
2.3 - Análise por microscopia ótica.....	14
2.4 - Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X.....	14
2.5 - Análise granulométrica.....	15
2.6 - Análise por difratometria de raios X (DRX).....	15
2.6.1 - Separação das fases granulométricas.....	16
2.6.2 – Métodos auxiliares de interpretação de dados de DRX.....	18
2.6.2.1 - Decomposição de picos.....	18
2.6.2.2 – Simulação de difratogramas.....	18
2.6.2.3 – Medida da largura à meia-altura da reflexão 001 da illita.....	19
CAPÍTULO 3 – ARGILOMINERAIS E AMBIENTES DE FORMAÇÃO	
3.1 – Estrutura dos filossilicatos	21
3.2 – Definições.....	22
3.3 – Classificação	22
3.4 - Polítipismo nos argilominerais.....	23
3.5 - Argilominerais interestratificados.....	24
3.6 – Grupo das Illitas.....	27
3.6.1 – Polítipos de illita.....	28
3.6.2 - Índice de cristalinidade.....	29
3.6.3 – Formação e transformação de illitas.....	30
3.6.4 – Illita/ esmectita.....	31
3.6.5 – Illita/ clorita.....	33
3.7 – Grupo das cloritas.....	34
3.7.1 – Clorita/esmectita.....	36
3.8 – Grupo das Esmectitas.....	37
3.9 – Rochas Pelíticas e Argilominerais	38
3.10 – Diagênese.....	39
3.10.1 – Evolução diagenética.....	40
3.10.1.1 – Sindia gênese.....	40
3.10.1.2 – Anadia gênese.....	41
3.10.1.3 – Epidia gênese.....	42
3.1.1 – Intemperismo.....	43
3.1.2 – Ambientes hidrotermais.....	44
CAPÍTULO 4 – CONTEXTO GEOLÓGICO	
4.1 – Geologia regional.....	46
4.1.1 - Caracterização geral e compartimentação estratigráfica da Bacia do Paraná.....	46
4.2 – Caracterização regional e local da Formação Corumbataí.....	45
4.2.1 - Aspectos litoestratigráficos	45

4.2.2 - Aspectos paleoambientais da Formação Corumbataí.....	51
4.2.3 - Aspectos mineralógicos e geoquímicos das unidades paleozóicas da Bacia do Paraná.....	53
4.2.4 - Relações de contato entre a Formação Corumbataí e formações Irati, Pirambóia, Serra Geral e Rio Claro.....	55
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS	
5.1 – Avaliações preliminares.....	58
5.2 – Apresentação da área de estudos e dos litotipos amostrados.....	60
5.3 – Análises granulométricas.....	62
5.4 – Difratomogramas das amostras totais.....	64
5.5 – Análises químicas.....	65
5.6 – Mineração Estrela Dalva.....	66
5.6.1 - Argilito siltoso marrom maciço (ED4).....	66
5.6.1.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	67
5.6.2 – Siltito argiloso cinza maciço (ED5).....	72
5.6.2.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	73
5.6.3 - Argilito siltoso tigrado (ED3).....	78
5.6.3.1 – Difração de raios X	79
5.6.4 - Argilito siltoso amarelo maciço (ED7).....	84
5.6.4.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	84
5.6.5 - Argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6).....	88
5.6.5.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	89
5.7 – Mineração Pieroni.....	93
5.7.1 - Argilito siltoso cinza maciço (PRB).....	93
5.7.1.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	94
5.7.2 - Argilito siltoso amarelado maciço (PR3).....	99
5.7.2.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	99
5.7.3 - Argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1).....	103
5.7.3.1 – Difração de raios X da fração argilosa.....	104
5.8 - Sedimentos inconsolidados relacionados à Formação Rio Claro.....	108
CAPÍTULO 6 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.	
6.1 – Caracterização química.....	110
6.2 – Caracterização granulométrica, petrográfica, química e difratométrica das amostras totais das rochas dos perfis Estrela Dalva e Pieroni.....	116
6.3 – Illitas na fração argila.....	117
6.4 - Ausência de argilominerais interestratificados illita/esmectita.....	118
6.5 – Caracterização geral dos perfis Estrela Dalva e Pieroni.....	121
6.6 – Conclusões finais.....	125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa de localização da área e das minerações Estrela Dalva e Pieroni.....	13
Figura 2 - Representação da medida da largura à meia-altura da reflexão (FWHM) na posição indicada por $^{\circ}2\theta$	20
Figura 3 – Coluna litoestratigráfica da Bacia do Paraná.....	47
Figura 4 – a)Folha Rio Claro com localização dos poços cadastrados; b) visualização em 3D dos poços plotados e das relações de contato entre Formação Corumbataí e rochas básicas associadas à Formação Serra Geral.....	59
Figura 5 – a) Mapa geológico da área com localização das minerações e da seção AB; b) Seção geológica AB.....	61
Figura 6 – Seções colunares das minerações Estrela Dalva e Pieroni.....	62
Figura 7 – Gráficos da distribuição granulométrica dos litotipos das minerações Estrela Dalva e Pieroni.....	63
Figura 8 – Difratomogramas das amostras de rocha total dos litotipos das minerações Estrela Dalva e Pieroni com valores dos picos e minerais identificados.....	64
Figura 9 - Argilito siltoso marrom maciço (ED4): a) observar o aspecto maciço do litotipo; b) fotomicrografia mostrando arranjo de grãos suportados pela matriz; observar a sub-angularidade dos minerais detríticos quartzo (qz) e feldspato (FK) que predominam na fração silte e a birrefringência da matriz illítica (luz polarizada).....	66
Figura 10 – Difratomogramas do argilito siltoso marrom maciço (ED4) das amostras natural,glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	69
Figura 11 – Decomposições dos difratogramas do argilito siltoso marrom maciço (ED4).....	70
Figura 12 – Amostra ED4, $<2\mu\text{m}$: índice de cristalinidade da illita nas amostras natural e calcinada sem decomposição.....	71
Figura 13 – a) Relações de contato entre os litotipos do perfil Estrela Dalva; b) detalhe do siltito cinza maciço (ED5).....	72
Figura 14 – Fotomicrografias da amostra ED5.....	73
Figura 15 – Difratomogramas do siltito argiloso cinza maciço (ED5) das amostras natural,glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	74
Figura 16 – Decomposições dos difratogramas do siltito argiloso cinza maciço (ED5).....	75
Figura 17– Amostra ED5, $<2\mu\text{m}$: índice de cristalinidade da illita nas amostras natural e calcinada sem decomposição.....	77
Figura 18 – Argilito siltoso tigrado maciço (ED3): a) aspecto do litotipo no perfil; b) fotomicrografia mostrando predomínio da matriz illítica.....	78
Figura 19 – Difratomogramas do argilito siltoso tigrado maciço (ED3): fração $< 53\mu\text{m}$, amostras naturais.....	79
Figura 20 – Difratomogramas do argilito siltoso tigrado maciço (ED3) das amostras natural, glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	81
Figura 21 – Decomposições dos difratogramas do argilito siltoso tigrado maciço (ED3).....	82
Figura 22– Amostra ED3, $<2\mu\text{m}$: índice de cristalinidade da illita nas amostras natural e calcinada sem decomposição.....	83
Figura 23 – Fotomicrografias de ED7: Zona com predomínio de matéria argilosa e grãos detríticos dispersos, em petrofábrica de grãos suportados pela matriz; luz natural e polarizada.....	84
Figura 24 – Difratomogramas do argilito siltoso amarelo maciço (ED7) das amostras natural, glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	85
Figura 25 – Amostra ED7, fração $<2\mu\text{m}$: a) índice de cristalinidade da illita das amostras	

natural, glicolada e calcinada; b) decomposição da reflexão 001 da illita.....	87
Figura 26 – Vista geral do argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6); a) e b): observar o acamamento plano-paralelo e a variação superficial da coloração.....	88
Figura 27 – Fotomicrografias da amostra ED6: zona com predomínio de minerais detríticos na matriz argilosa, originando petrofábrica de matriz suportada pelos grãos. a) nicóis paralelos; b) nicóis cruzados. Eixo maior das fotos = 0.8 mm.....	89
Figura 28 – Difrátogramas do argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6) das amostras natural, glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	90
Figura 29 – Amostra ED6, fração <2 µm: a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; b) decomposição das reflexões entre 8.30°2θ e 16.30°2θ.....	92
Figura 30 - Birrefringência da matriz illítica observada ao rotacionar a platina 45° da posição a para b (nicóis cruzados).....	94
Figura 31 – Difrátogramas do argilito siltoso cinza maciço (PRB) das amostras natural, glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	96
Figura 32 - Decomposição argilito siltoso cinza maciço (PRB) entre 2 e 8°2θ.....	97
Figura 33 – Amostra PRB, fração <2µm: a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural, glicolada e calcinada; b) decomposição da reflexão 001 da illita.....	98
Figura 34: (a) Relações de contato entre argilito siltoso amarelado maciço (PR3), argilito siltoso cinza maciço (PRB) e argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1); (b) detalhe de PR3.....	99
Figura 35 – Difrátogramas do argilito siltoso amarelado maciço (PR3) das amostras natural, glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	101
Figura 36 – Amostra PR3, fração <2µm: a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; b) decomposição entre 2 e 8°2θ.....	102
Figura 37 – Frente de lavra do argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) da mineração Pieroni.....	103
Figura 38 – Difrátogramas do argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) das amostras natural, glicolada e calcinada e difratograma calculado.....	105
Figura 39 - Decomposição argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) entre 2 e 7.5°2θ.....	106
Figura 40 – Amostra PR1, fração <2µm: a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; b) decomposição da reflexão 001 da illita.....	107
Figura 41 – a) Contato entre Fm. Rio Claro e Fm. Corumbataí na mineração Pieroni; b) detalhe do contato das formações na mineração Estrela Dalva, com zona de hidromorfia de cor ocre.....	108
Figura 42 – Trends da evolução química dos principais óxidos em função da idade e valores das amostras dos litotipos dos perfis Pieroni e Estrela Dalva.....	111
Figura 43 – Solubilidade de sílica em função da temperatura e do pH a 25°C.....	113
Figura 44 – Solubilidade de Al e Fe em função do pH.....	114
Figura 45 – Valores de FWHM encontrados nos litotipos analisados, obtidos após a decomposição da reflexão 001 da illita. A tabela mostra os valores que foram lançados nos gráficos.....	117
Figura 46 – Variações nas porcentagens relativas de argilominerais em rochas pelíticas em função do tempo (modificado de Weaver, 1967). A linha vermelha indica a idade aproximada da Formação Corumbataí.....	120
Figura 47 – Difrátogramas das amostras naturais da fração <2 µm dos litotipos dos perfis Estrela Dalva e Pieroni.....	123
Figura 48 – Séries de reações entre os argilominerais presentes nos litotipos da porção basal da Formação Corumbataí. As linhas pontilhadas correspondem às reações que ainda ocorrerão.....	124

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Análises químicas dos constituintes maiores dos litotipos das minerações Estrela Dalva (ED) e Pieroni (PR).....	65
Quadro 2 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo argilito siltoso marrom maciço (ED4) através do programa Newmod.....	68
Quadro 3 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo siltito argiloso cinza maciço (ED5) através do programa Newmod.....	76
Quadro 4 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração <2µm do litotipo argilito siltoso tigrado maciço (ED3) através do programa Newmod.....	80
Quadro 5 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo argilito siltoso amarelo maciço (ED7) através do programa Newmod.....	86
Quadro 6 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração <2µm do litotipo argilito siltoso arroxeado laminado (ED6) através do programa Newmod.....	91
Quadro 7 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo argilito siltoso cinza maciço (PRB) através do programa Newmod.....	95
Quadro 8 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração <2µm do litotipo argilito siltoso amarelado maciço (PR3) através do programa Newmod.....	100
Quadro 9 – Valores das razões dos principais óxidos sobre Al ₂ O ₃ dos perfis Estrela Dalva (ED) e Pieroni (PR) plotados na figura 42.....	112

LISTA DE ABREVIACÕES

DRX – difração de raios X

N – amostra natural

G – amostra glicolada

C – amostra calcinada

R – reichweite

N – espessura do cristalito

FWHM – índice de cristalinidade

I/S – argilomineral interestratificado illita/esmectita

C/S – argilomineral interestratificado clorita/esmectita

I/C – argilomineral interestratificado illita/clorita

C/C – argilomineral interestratificado clorita/clorita

ED – mineração Estrela Dalva

PR – mineração Pieroni

EDn – amostra relativa a determinado litotipo (n) do perfil Estrela Dalva

PRn – amostra relativa a determinado litotipo (n) do perfil Pieroni

il – illita

ch – clorita

sm – esmectita

ab – albita

qz – quartzo

hm – hematita

FK – feldspato potássico

RESUMO

As rochas sedimentares da Formação Corumbataí (Neopermiano) afloram próximas à borda leste da Bacia do Paraná e na região de Rio Claro (SP) constituem importante fonte de matéria-prima para a indústria cerâmica regional. O objetivo deste trabalho foi estudar a gênese e a evolução dos argilominerais presentes nos litotipos de dois perfis posicionados estratigraficamente na porção basal da Formação Corumbataí. As amostras foram coletadas nas frentes de lavra das minerações Pieroni e Estrela Dalva, localizadas no Distrito de Assistência, município de Rio Claro (SP) e analisadas através de difração de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X, microscopia ótica e granulometria por absorção de raios X. A aplicação de técnicas complementares na interpretação dos difratogramas, como decomposição de picos e elaboração de difratogramas calculados, permitiu a identificação dos argilominerais individualizados e interestratificados e associá-los aos processos deposicional, diagenético, hidrotermal e intempérico que atuaram ao longo da evolução geológica da Bacia do Paraná. A assembléia dos argilominerais é constituída por illita 2M1, illita 1Md, clorita, illita/clorita, clorita/esmectita e esmectita. O politipo illita 2M1 dioctaédrico é predominante e constitui o único argilomineral detrítico. Os argilominerais illita 1Md, clorita e illita/clorita resultam de transformações provocadas pela atuação de fluidos termais originados a partir da intrusão dos magmas básicos na forma de diques e sills correlatos à Formação Serra Geral, de idade Eocretácea. O interestratificado clorita/esmectita constitui o registro do início da fase pós-hidrotermal. A presença de esmectita nos litotipos das porções superiores dos perfis deve-se à atuação do intemperismo, que é controlado pelos sedimentos cenozóicos que recobrem as rochas da Formação Corumbataí na área de estudos. Os resultados obtidos indicam que o hidrotermalismo superimposto aos argilitos e siltitos da porção basal da Formação Corumbataí constituiu o principal processo geológico ao longo da evolução destas rochas, pois mascarou grande parte das características mineralógicas diagenéticas e condicionou todos os mecanismos posteriores, inclusive a alteração intempérica.

Palavras-chave: Formação Corumbataí, Bacia do Paraná, argilominerais, difração de raios X, hidrotermalismo, intemperismo.

ABSTRACT

Corumbataí Formation (Neopermian) sedimentary rocks arise near of the East edge of Parana Basin and in Rio Claro region (SP) constitute important raw material source for the regional ceramic industry. The aim of this work is to show genesis and evolution of clay minerals of the litotypes of two minings stratigraphically located in Corumbatai Formation basal zone. The samples were collected from Pieroni and Estrela Dalva minings, in Assistencia District, Rio Claro city (SP) and analysed by techniques of X-ray diffraction, chemical analysis, optical microscopy and grain-size distribution. Application of complementary techniques in diffractograms analysis as peak decomposition and calculated patterns diffractograms allowed individualized and interstratified clay minerals identification and associate them with depositional, diagenetic, hidrothermal and weathering processes during Parana Basin geological evolution. Clay minerals assemblage includes illite 2M1, illite 1Md, chlorite, illite/chlorite, chlorite/smectite and smectite. The polytype illite 2M1dioctahedral is the predominant detritic clay mineral. Illite 1Md, chlorite and illite/chlorite are the result of transformation due to basic magmas intrusions as sills and dykes associated to Serra Geral Formation (Eocretaceous). The presence of smectite at the top litotypes is due to weathering processes, conditioned for Cenozoic sediments that recover Corumbatai Formation rocks. The results suggest that the superimposed hidrothermalism on these pelitic rocks from the eocretaceous intrusions related to Serra Geral Formation constitutes the main geologic process during pelitic rocks evolution, changing the previous features and preparing all the posterior mechanisms, including the weathering alteration.

Key-words: Corumbataí Formation, Permian, Paraná Basin, clay minerals, hidrothermalism, weathering.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução e justificativa

As rochas pelíticas da Formação Corumbataí (Neopermiano da Bacia do Paraná) são alvo de estudos desde o final do século XIX sob a ótica de diversas áreas das Geociências, notadamente em sedimentologia e bioestratigrafia.

Atualmente, grande parte destas pesquisas é desenvolvida na área de Ciências dos Materiais devido à utilização destas rochas como única matéria-prima para a produção de revestimentos cerâmicos, que se tornou uma das principais atividades econômicas da região centro-leste do Estado de São Paulo.

Organizada através do Arranjo Produtivo Local (APL) denominado Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, a cadeia de produção de revestimentos cerâmicos na região de Rio Claro engloba 42 plantas industriais e dezenas de minerações, é responsável por 59% da produção nacional (ASPACER, 2007) e abrange os municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Limeira, Ipeúna, Araras, Americana e Piracicaba.

Este cenário foi alcançado principalmente devido à qualidade, abundância e fácil obtenção da matéria-prima na região; porém, não é a totalidade da coluna litológica pertencente à Formação Corumbataí que apresenta as características físicas e químicas necessárias para seu uso imediato pela indústria cerâmica local.

A partir da década de 90, impulsionados pela grande expansão da cadeia produtiva, instituições de pesquisa do Estado de São Paulo, como o Grupo Qualidade em Cerâmica da Universidade Estadual Paulista – Rio Claro, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo e Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, deram início a estudos sistemáticos relacionados ao Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, direcionados para três grandes vertentes: caracterização tecnológica dos produtos acabados, caracterização da matéria-prima e estudos de minimização dos impactos ambientais causados ao longo da cadeia produtiva.

O presente estudo teve como ponto de partida o aprofundamento da pesquisa sobre as propriedades e atributos das rochas sedimentares da Formação Corumbataí na área de influência da indústria cerâmica e foi direcionado para a gênese e evolução dos principais constituintes destas rochas: os argilominerais.

Reações que envolvem neoformação e transformação de argilominerais em bacias sedimentares tem sido utilizadas como importantes ferramentas para a interpretação dos processos geológicos ao longo da evolução destes ambientes, sendo a diagênese o domínio mais intensamente estudado (SRODON, 1999b).

Estudos desta natureza foram desenvolvidos na Bacia do Paraná na década de 70 com as pesquisas para prospecção de petróleo pela Petrobrás e Paulipetro e retomados atualmente, devido à carência de conhecimentos específicos relativos às diferentes unidades estratigráficas que compõem esta Bacia de enormes proporções, tanto em área quanto em espessura de sedimentos.

Portanto, esta pesquisa tem por finalidade contribuir para o conhecimento da evolução diagenética da Formação Corumbataí através da identificação e análise dos mecanismos de formação e transformação de argilominerais. O estudo foi efetuado através da aplicação de diferentes métodos analíticos aos litotipos de dois perfis da Formação Corumbataí na região de Rio Claro.

1.2- Objetivo

O objetivo geral consiste na identificação e distribuição espacial/ temporal dos processos geológicos responsáveis pela formação e neoformação dos argilominerais presentes nas rochas da Formação Corumbataí na área de abrangência do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Os objetivos específicos são:

- caracterização petrográfica, textural, mineralógica e química dos litotipos de dois perfis representativos da Formação Corumbataí na área de interesse;
- identificação das fases dos argilominerais presentes nas frações granulométricas argilosas;
- associar cada fase da assembléia de argilominerais ao mecanismo gerador e definir aspectos da evolução geoquímica das rochas na área estudada;

1.3- Hipótese

Os processos geológicos atuantes na evolução diagenética e intempérica das rochas da Formação Corumbataí foram registrados através da neoformação e transformação da assembléia de argilominerais sendo as intrusões de rochas básicas associadas à Formação Serra Geral um dos eventos mais marcantes ao longo desta evolução.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Seleção da área de estudos

Para o estudo dos argilominerais das rochas pelíticas da Formação Corumbataí foram selecionados perfis litológicos das minerações Estrela Dalva e Pieroni, sendo ambas localizadas no distrito de Assistência, município de Rio Claro (SP), podendo ser acessadas pelo km 7 da Rodovia Fausto Santomauro (SP 127), que liga os municípios de Rio Claro e Piracicaba (Figura 1).

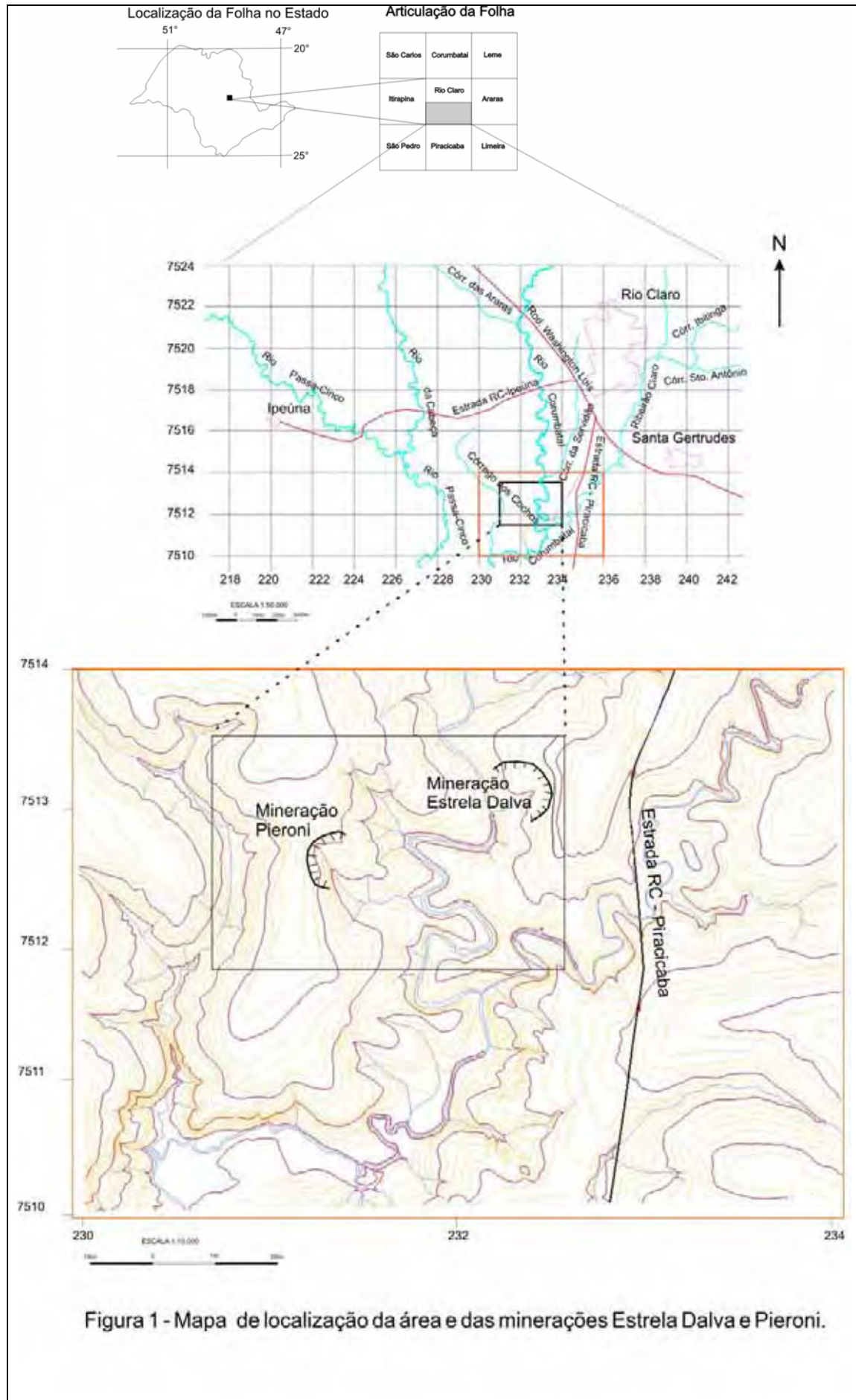
2. 2 - Mapeamento geológico

Na primeira etapa de trabalho, foram mapeadas outras áreas de afloramento da Formação Corumbataí na região de Rio Claro já estudadas por pesquisadores do Grupo Qualidade em Cerâmica, objetivando o conhecimento das características gerais sobre esta unidade estratigráfica.

Os trabalhos de detalhe nas minerações Estrela Dalva e Pieroni tiveram início através da coleta de amostras em seções colunares perpendiculares ao acamamento, sendo representativas de cada litotipo definido em campo; toda variação lateral observada em qualquer dos critérios propostos gerou a coleta de novas amostras. Este procedimento foi adotado para que todas as variações entre os perfis pudessem ser analisadas.

Os critérios utilizados para descrição dos litotipos em campo foram: cor/ estruturas primárias/ textura/ presença de fraturas e juntas/ presença de carbonato/ espessura/ grau de alteração intempélica e relações de contato, conforme propostos por Pettijohn (1957), sendo que a nomenclatura foi definida após os resultados da análise granulométrica.

O termo litotipo, apesar de não estar formalmente definido no Código Brasileiro de Nomenclatura Estratigráfica (PETRI et al., 1986), pode ser utilizado “quando se caracteriza um fácies litológico como uma rocha ou associação de rochas para distinguir de outras rochas ou associações litológicas em estudo, considerando qualquer aspecto genético, composicional, químico ou mineralógico, morfológico, estrutural ou textural distintivo para fins de referência em um estudo geológico”, segundo o Glossário Geológico Ilustrado (WINGE et al., 2001).



As primeiras coletas foram realizadas ao longo de aproximadamente 6 meses, porém a expansão das frentes de lavra induziu visitas constantes às minerações, objetivando a coleta de amostras complementares e observação das relações de contato entre os litotipos analisados.

Para o levantamento geológico de detalhe foi utilizada como base a Folha Bairro Assistência, escala 1:10.000 (SÃO PAULO, 1979) digitalizada com uso do programa Autocad Map 2000.

2.3 – Análise através de microscopia ótica

A análise petrográfica por microscopia ótica é uma importante ferramenta na análise de rochas sedimentares de granulometria fina. As amostras foram coletadas preferencialmente em bancadas recém expostas, onde a rocha apresentou maior grau de preservação mas, mesmo assim, devido à fissilidade do material analisado, nem todas as amostras coletadas tiveram condições de corte para a confecção de seções delgadas.

Foram elaboradas 8 seções delgadas no Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP/Rio Claro.

Inicialmente, a rocha é cortada com disco diamantado refrigerado com água, uma face desta placa é lixada em politriz com carbetto de silício e colada em lâmina de vidro, sendo novamente lixada e desgastada até 30 µm de espessura.

A análise petrográfica foi realizada segundo as recomendações propostas por Harwood (1988) e abrangeu os seguintes aspectos: definição da petrofábrica; caracterização de microestratificações quando presentes (espessura e composição); identificação e quantificação dos componentes detríticos, autigênicos e porosidade; descrição dos minerais detríticos quanto à mineralogia, morfologia, tamanho, arredondamento, esfericidade, aspectos de superfície, seleção, orientação e proporções relativas; descrição da matriz quanto à composição, determinada pelas propriedades óticas e proporção relativa;

2.4 – Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X

Foram analisadas amostras totais de 5 litotipos da mineração Estrela Dalva e 3 litotipos da Pieroni para identificação e quantificação dos elementos maiores em formas de óxidos.

As análises foram conduzidas no espectrômetro de fluorescência de raios X de marca Phillips PW 2510, instalado no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia do IGCE - UNESP/ Rio Claro, através de pastilhas fundidas da amostra moída com mistura de tetra e metaborato de lítio, segundo rotina do laboratório.

A caracterização química através dos teores dos elementos maiores tem como objetivo identificar possíveis variações tanto entre os litotipos, quanto entre os dois perfis analisados, assim como associar estes valores aos processos geológicos envolvidos nas rochas da área em questão.

2.5 – Análise granulométrica

Para análise granulométrica foi selecionada a amostra mais representativa de cada litotipo, totalizando 8 amostras. Foram processados 20 gramas da amostra total de cada litotipo conforme as etapas a seguir: desagregação manual em almofariz com pistilo de borracha e água; adição de 200 ml de água deionizada; três etapas de lavagem por centrifugação e agitação por três minutos em ultra-som (JACKSON, 1964). Dessa forma é obtida a representatividade das amostras com adequada dispersão e individualização das partículas analisadas.

O material foi submetido à análise granulométrica por absorção de raios X através do equipamento Sedigraph, marca Micromeritics, modelo 5000 ET, do Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Os valores totais foram plotados no diagrama de Shepard (1954 apud PETTIJOHN, 1957) para a representação dos atributos granulométricos, assim como as características mineralógicas dos litotipos.

2.6– Análise por difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X também é conhecida como “método do pó”, pois o material a ser analisado deve estar pulverizado e as partículas podem ou não estar orientadas entre si, conforme o objetivo da análise. O limite mínimo de detecção através desta técnica é em torno de 5% do volume de material analisado; valores até 3% podem produzir padrões detectáveis para minerais com grande densidade eletrônica (ENERGLYN; BREALEY, 1971).

A maior parte das amostras foi analisada no Difratorômetro Siemens D5000 instalado no Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista/ UNESP, equipado com tubo de cobalto (radiação $K\alpha$ 1.7902 Å), filtro de ferro e condições de tensão de 35 kV e corrente de 25mA,.

Algumas análises foram conduzidas no Laboratório de Difração de Raios X no Instituto de Geociências/ USP e no Laboratório de Mineralogia do Núcleo de Pesquisas em Geoquímica e Geofísica da Litosfera - NUPEGEL / USP, onde os difratômetros são equipados com ânodo de cobre (radiação $K\alpha$ 1,542Å) e filtro de níquel.

As condições de análise de rotina foram passo de $0,04^\circ 2\theta$, 1s de tempo de contagem e varredura de 2 a $70^\circ 2\theta$. Estas condições foram alteradas conforme objetivos específicos de cada análise.

Para a interpretação dos difratogramas foi utilizado o programa de EVA 2.0 (1997)

Além do banco de dados do programa citado, foi utilizado o arquivo de padrões de DRX (Powder Diffraction File) do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (International Center for Diffraction Data, 1976) por consulta manual.

A preparação das amostras para a montagem das lâminas, da desagregação à disposição nos porta-amostras, constituiu uma etapa fundamental e influenciou diretamente os resultados das análises por DRX, conforme descrito a seguir.

2.6.1 – Preparação das amostras

Foram selecionadas amostras representativas de cada litotipo para a DRX, sendo analisadas a amostra total e as frações granulométricas de interesse.

Para análise da amostra total, foram moídos 20 gramas de material em moinho oscilante até a granulometria de 60 μm .

A separação das frações granulométricas seguiu o proposto por Jackson (1964) e de modo geral compreendeu as seguintes etapas:

1. Desagregação de 20 g da amostra com pistilo de borracha e almofariz de ágata. Esta desagregação foi efetuada lentamente de modo a evitar a quebra dos minerais micáceos detríticos de maior granulometria e a alteração da assembléia dos minerais da fração argilosa.

2. O material desagregado foi colocado em recipiente com 1 litro de água deionizada e submetida a pelo menos 3 ciclos de lavagem, que consistiu na decantação por centrifugação (2000 rpm durante 5 minutos e 2500 rpm durante 10 minutos), descarte do líquido sobrenadante, seguida por agitação mecânica durante 1 minuto. O objetivo desta lavagem é eliminar o excesso de sais solúveis e favorecer a defloculação da suspensão até que esta se torne estável, cuja condição é atingida quando a sedimentação das partículas argilosas não é total após 12 horas em repouso ou após centrifugação à 2500 rpm durante 10 minutos.

3. Após a lavagem foi efetuada a sedimentação total com centrifugação à 3000 rpm durante 30 minutos e eliminação da água de lavagem.

4. A pasta obtida foi colocada em proveta e adicionada água deionizada até atingir 1 litro de suspensão.

5. As frações granulométricas foram extraídas da suspensão baseadas na Lei de Stokes, de onde foi deduzido o tempo (t) para uma partícula de diâmetro (d) descer até a profundidade (h), admitindo-se a densidade de $2,6 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade de 0.01 cP para o material analisado, conforme a equação simplificada:

$$t = h / d^2 \cdot 87,2$$

unidades: t (horas); h(cm); d(μm);

6. As fases granulométricas foram recuperadas através de sifonagem após o tempo e profundidade indicados.

7. A suspensão separada foi centrifugada a 3500 rpm durante 40 minutos para obtenção da pasta a ser analisada.

8. As amostras em forma de pasta foram dispostas sobre lâmina de vidro com auxílio de espátula de inox, de modo que os filossilicatos se mantivessem orientados segundo seu eixo de maior achatamento (eixo c).

Cada lâmina foi analisada em três condições: após secagem ao ar, saturada com etilenoglicol e calcinada a 500°C por 2 horas (JACKSON, 1964). Foram confeccionadas 2 lâminas para análise de cada fração granulométrica, sendo ambas submetidas aos mesmos tratamentos. A apresentação dos difratogramas conforme o tratamento que a amostra foi submetida seguiu as indicações: natural (N), glicolada (G) e calcinada (A).

O tratamento com etilenoglicol se deu mantendo as amostras em atmosfera saturada com etilenoglicol por no mínimo 48 horas, de modo que as reflexões basais dos argilominerais expansivos atingissem o deslocamento máximo. Para estas amostras, os difratogramas foram obtidos na faixa de 2° a 40° (2θ).

A calcinação a 500°C é o tratamento padrão para a destruição da caulinita e preservação da clorita, além da desidratação dos minerais expansivos (JACKSON, 1964; BRINDEY; BROWN; 1984).

2.6.2 – Métodos auxiliares de interpretação de dados de DRX

2.6.2.1 - Decomposição de picos

A decomposição de picos é uma técnica muito utilizada para o estudo das diferentes fases de argilominerais em assembléias complexas, pois permite separar a partir do difratograma, picos que se sobrepõem em suas respectivas fases cristalográficas.

O programa para decomposição de picos utilizado foi o DecompXR (LANSON, 1997), cuja rotina de decomposição gera informações quanto à posição, largura e intensidade dos picos associados a todas as fases presentes numa amostra.

2.6.2.2 - Simulação de difratogramas

Para corroborar a interpretação das fases de argilominerais presentes nos difratogramas, diversos padrões foram simulados através do programa NEWMOD (REYNOLDS, 1985) e comparados com os difratogramas reais.

Este programa é utilizado principalmente para auxiliar a identificação de argilominerais interestratificados, pois permite a manipulação das seguintes variáveis:

1. tipos de camadas envolvidas: é possível escolher até 2 tipos de camadas para empilhamento, a porcentagem de cada uma e o tipo de empilhamento ($R = \text{reichweite}$). Ainda permite manipular, dependendo do tipo de camada, a quantidade do principal cátion intercamada e a quantidade de ferro por tetraedro, por cada 3 octaedros e no plano intercamada. Por exemplo, para todos os tipos de camadas com exceção das cloritas, foram adotados 0.1 átomos de Fe por tetraedro; para as illitas foi adotado 0.7 átomos de K intercamada

(MOORE;REYNOLDS, 1994). Também podem ser simulados argilominerais simples, optando pelo mesmo tipo de camada e empilhamento $R=0$.

2. parâmetros de ajuste: é possível ajustar alguns parâmetros relativos ao equipamento que sejam mais próximos do utilizado, como por exemplo escolher o comprimento de onda do tubo e o raio do goniômetro. Todos os difratogramas calculados foram obtidos selecionando-se tudo de Co ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$).
3. espessura do cristalito: é definida pelo número de células unitárias em exposição coerente à varredura (N), baixo N e alto N são, respectivamente o mais fino e o mais espesso cristal numa distribuição de tamanho de partículas hipotética.

A partir destes parâmetros, é gerado o difratograma calculado do argilomineral. O programa permite que se faça um mixer a partir de diferentes difratogramas, com a proporção relativa de cada argilomineral, originando o difratograma final que será utilizado para comparação.

A associação do DecompXR com o programa NEWMOD permite uma resposta mais segura quanto ao tipo e proporção relativa dos constituintes, principalmente nos difratogramas onde estão presentes tanto argilominerais interestratificados quanto argilominerais individualizados, como é o caso das rochas da Formação Corumbataí.

2.6.2.3 – Medida da largura à meia-altura da reflexão 001 da illita

A medida da largura à meia altura da reflexão do pico 001 da illita é chamada índice de cristalinidade. Esta medida, expressa em $^{\circ}2\theta$ é obtida a partir de amostra orientada seca ao ar da fração $<2\mu\text{m}$ e sua sigla é FWHM é originada de “full-width half-maximum”.

Sua medida é feita graficamente através da conexão entre os 2 lados do pico 001 da illita sobre a interpolação do background situado sob este pico (KUBLER, 1964) (Figura 2).

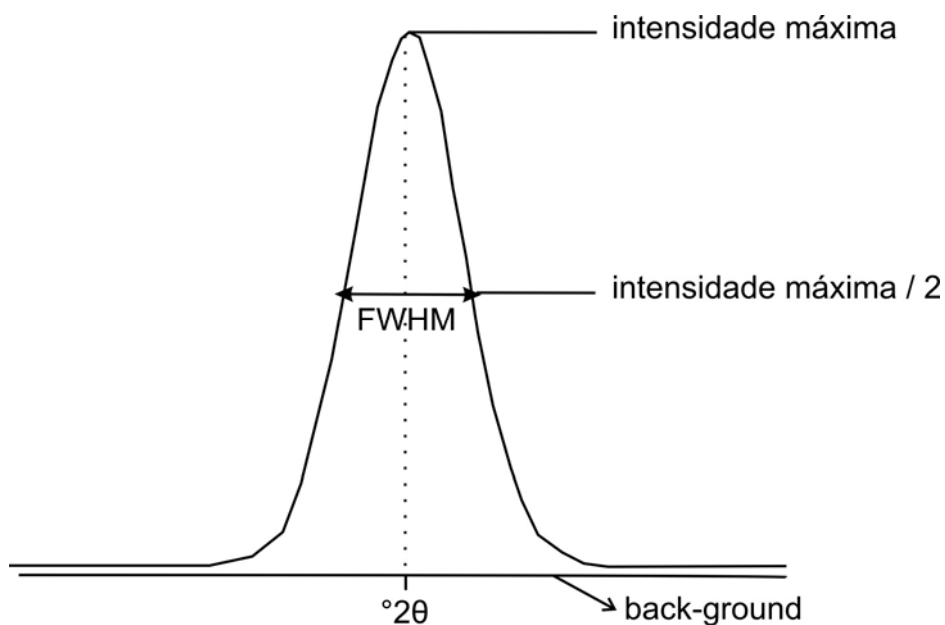


Figura 2 – Representação da medida da largura à meia-altura da reflexão (FWHM) na posição indicada por $^{\circ}2\theta$.

Este índice é aplicado para a reflexão 001 da illita, porém ao longo da apresentação dos resultados, aparecem alguns valores de FWHM relativos a outros argilominerais, cujo significado não é abordado ao longo da discussão por serem de valor inócuo.

São apresentados valores de FWHM da reflexão 001 da illita antes e depois da decomposição deste pico, objetivando relacionar as diferentes fases de illitas à presença de camadas expansivas (MEUNIER; VELDE, 2004).

Todos os valores de FWHM foram obtidos a partir de difratogramas da fração $< 2\mu\text{m}$ de amostras orientadas (KUBLER, 1964).

CAPÍTULO 3 - ARGILOMINERAIS E AMBIENTES DE FORMAÇÃO

3.1 - Estrutura dos Filossilicatos

Filossilicatos são minerais com estruturas fortemente anisotrópicas e grande variabilidade composicional; a maioria tem sistema cristalino monoclinico e hábito prismático, sendo alguns triclinicos (DANA; HURLBUT, 1960).

Sua denominação de silicatos em forma de “folhas” advém da principal característica destes minerais: as ligações mais fortes entre seus átomos constituintes têm arranjo bidimensional, segundo as direções x e y; a terceira direção z tem ligações mais fracas, originando planos de quebra perpendiculares a esta direção.

Estas ligações fortemente covalentes formam uma rede constituída de poliedros compostos por íons de oxigênio, silício e, frequentemente alumínio, denominados de folhas tetraédricas ou tetraedros (BAILEY, 1984).

A folha tetraédrica tem composição tipo T_2O_5 , onde T é um cátion de silício (Si^{+4}), podendo ser parcialmente substituído por alumínio (Al^{+3}) ou ferro (Fe^{+3}) (BAILEY, 1984). Cada tetraedro é ligado a outro tetraedro através do compartilhamento de três oxigênios (oxigênios basais) nas direções x e y, originando padrão hexagonal. O quarto oxigênio (oxigênio apical), que se encontra na direção z normal à estrutura hexagonal, está ligado ao mesmo tempo a uma estrutura octaédrica adjacente, denominada folha octaédrica ou octaedro. Cada octaedro está ligado lateralmente a outro, através do compartilhamento das arestas octaedrais.

A folha octaédrica tem como cátions octaedrais normalmente Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} e Fe^{+3} , podendo ocorrer Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn em algumas espécies (BAILEY, 1984). A menor unidade estrutural octaédrica pode conter dois ou três cátions, que estão coordenados a seis oxigênios. Para satisfazer o balanço de seis cargas negativas, os sítios podem estar ocupados por dois cátions de valência +3 ou por três cátions de valência +2. Quando dois cátions estão presentes, a estrutura é denominada dioctaédrica e um sítio fica desocupado; quando três cátions estão presentes, ocupando todos os sítios, a estrutura é denominada trioctaédrica; estes dois tipos de ocupação nos octaedros são fundamentais para a classificação dos argilominerais.

O plano de junção entre as folhas tetraédricas e octaédricas se dá através de oxigênios apicais que ocupam a posição de hidroxilas (OH) nos octaedros, sendo

que dos três (OH) que compõem a base do octaedro, dois são substituídos por dois oxigênios apicais dos tetraedros adjacentes.(BAILEY, 1984).

Argilominerais são estruturas constituídas pelo empilhamento de folhas de tetraedros (T) e octaedros (O). A ligação de uma folha de tetraedro a uma folha de octaedro origina o grupo de argilominerais com camadas 1:1 (tipo T-O). Nestas camadas, o plano não compartilhado de ânions da folha de octaedro, consiste inteiramente de grupos de OH.

A ligação de duas folhas de tetraedro a uma folha de octaedro origina o grupo dos argilominerais com camadas 2:1 (tipo T-O-T). Para que a ligação tipo 2:1 se realize, o tetraedro superior deve ser invertido, para que os oxigênios apicais possam ser compartilhados com o octaedro situado abaixo.

Se as camadas 1:1 ou 2:1 não forem eletrostaticamente neutras, o excesso de cargas negativas é neutralizado por diferentes constituintes intercamadas, que podem ser cátions individuais, cátions hidratados ou folhas hidroxiladas octaédricas (BAILEY, 1984).

3.2 - Definições

As estruturas tetraédricas e octaédricas são denominadas de folha tetraédrica ou tetraedro e folha octaédrica ou octaedro, respectivamente. Camada é o conjunto das folhas, que podem ser tipo 1:1 (um tetraedro + um octaedro) ou tipo 2:1 (dois tetraedros + um octaedro). Plano intercamada é o espaço ocupado pelos constituintes intercamada. O conjunto total da camada mais os constituintes intercamada é chamado de unidade estrutural (BAILEY et al., 1977).

3.3 - Classificação

Os filossilicatos são classificados em grandes grupos, de acordo com o tipo de camada (1:1 ou 2:1), a carga da camada e o tipo do constituinte intercamada. A subdivisão em subgrupos e espécies é feita com base no tipo de preenchimento do octaedro (dioctaedral ou trioctaedral), na composição química e na geometria da superposição de camadas individuais e intercamadas (BAILEY, 1984).

A classificação dos argilominerais utilizada no presente trabalho é a de Moore; Reynolds (1997), baseada na classificação do Comitê de Nomenclatura da Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) (BAILEY, 1980; 1984) e tem como única diferença a individualização de illita como grupo (Tabela 1).

Tabela 1. Esquema de classificação de Filossilicatos (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Tipo de camada	Grupo (x = carga por fórmula unitária)	Subgrupo	Exemplos de espécies
1:1	caulinita-serpentina (x ~ 0)	caulinita serpentina	caulinita, dickita, halloysita crisotila, lizardita, amesita berthierina
	pirofilita-talco (x ~ 0)	pirofilita talco	pirofilita talco
	esmectita (x ~ 0.2 - 0.6)	esmectita dioctaédrica esmectita trioctaédrica	montmorillonita, beidellita saponita, hectorita, sauconita
	vermiculita (x ~ 0.6 - 0.9)	vermiculita dioctaédrica vermiculita trioctaédrica	vermiculita dioctaédrica vermiculita trioctaédrica
2:1	illita (x ~ 0.6 - 0.9)	illita trioctaédrica * illita dioctaédrica	illita, glaucomita
	mica (x ~ 1) 50% cátions monovalentes	mica dioctaédrica mica trioctaédrica	muscovita, paragonita flogopita, biotita, lepidolita
	mica quebradiça (x ~ 2) >50% cátions divalentes	mica quebradiça dioctaédrica mica quebradiça trioctaédrica	margarita clintonita, anandita
	clorita (x variável)	clorita dioctaédrica clorita di, trioctaédrica clorita trioctaédrica	donbassita cookeita, sudoita clinochloro, chamosita, nimita
	sepiolita-paligorskita (x variável)	sepiolita paligorskita	sepiolita, loughlinita paligorskita
	(*) mineral reconhecido pela AIPEA em 2006, pertencente ao Grupo das Micas com deficiência intercamada (GUGGENHEIN et al., 2006).		

3.4 - Politipismo nos argilominerais

Dentro de um mesmo grupo de argilominerais, pode ocorrer variação no posicionamento de camadas adjacentes e no padrão de ocupação dos cátions octaédricos dentro de cada camada, possibilitando diferentes seqüências de empilhamento de camadas. Quando estas variações são sistemáticas, são originadas estruturas chamadas politipos ou polimorfos.

Politipismo é definido como “o fenômeno da existência de um elemento ou composto em duas ou mais estruturas cristalinas que diferem na seqüência de empilhamento das camadas”. Politipismo difere de polimorfismo em permitir pequenas diferenças na composição química entre as estruturas, não excedendo

0.25 átomos por fórmula unitária de nenhum elemento constituinte; quando a diferença entre as estruturas em camadas excederem este valor, são chamadas politipóides (BAILEY et al., 1977).

Cada politipo é expresso através de um símbolo de Ramsdell, composto por um número, que indica o número de camadas na unidade estrutural que se repete ao longo de z e por uma letra, que indica a simetria resultante da rede cristalográfica (M-monoclínico, T-trigonal, H-hexagonal, R-romboédrico, Or-ortorrômbico e Tc-triclínico).

Um dos fatores condicionante da estabilidade estrutural de cada politipo está relacionado à direção de rotação do tetraedro em resposta ao desencaixe entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Ou seja, para que ocorra o encaixe perfeito entre tetraedro e octaedro, estes teriam que ter as mesmas dimensões laterais; porém, normalmente, a folha tetraédrica é maior de que a folha octaédrica, devido à rede dioctaédrica do octaedro (brucita $b=8.64\text{\AA}$) e/ou ao resultado da substituição tetraedral de Si^{+4} por Al^{+3} ou Fe^{+3} , sendo necessária rotação do tetraedro para este ajuste (BAILEY, 1984).

Ainda, em alguns filossilicatos, os reajustes são mais drásticos, ocorrendo alterações nas dimensões do tetraedro e do octaedro e inversões das direções apicais dos tetraedros, originando estruturas modulares, que são restritos a espécies com pouca ou nenhuma substituição tetraedral do Si e com folhas trioctaédricas com cátions relativamente grandes, como Mg, Ni, Co, Zn, Fe^{+2} e Mn^{+2} . A este grupo pertencem as serpentinas e os minerais fibrosos sepiolita e paligorskita, também denominados filossilicatos não - planares (BAILEY, 1984).

3.5 - Argilominerais interestratificados

Os diferentes tipos ou formas de minerais interestratificados encontrados em ambientes diagenéticos podem ser dispostos numa sequência lógica que corresponde às variações de temperatura e pressão que afetaram os minerais, pois refletem a mudança na estabilidade do mineral e constituem um vasto campo de informações quanto às condições nas quais ocorrem. Tanto podem ser considerados minerais intermediários entre as fases instável e estável de seus componentes, como podem constituir minerais estáveis segundo condições específicas de formação em determinado intervalo temporal e espacial (VELDE, 1995).

O termo interestratificado é sinônimo de camada mista e intercamada e significa que dois ou mais tipos de camadas se empilham verticalmente, de forma regular ou irregular, perpendicularmente ao eixo *c* ou num plano normal a (001) (REYNOLDS, 1984).

Os interestratificados regulares são constituídos por proporções iguais dos dois componentes e empilhados regularmente numa sequência tipo ABABAB... ($R=1$); apenas estes recebem nomes específicos (Tabela 2).

Os argilominerais irregularmente interestratificados são denominados de acordo com os tipos de camadas envolvidas. Usualmente, o nome que vem em primeiro lugar é o do componente com menor valor de $d(001)$ após tratamento que cause a expansão máxima de suas camadas, podendo ser adicionada, entre parêntesis após o primeiro nome, a fração decimal presente deste componente (REYNOLDS, 1984).

Mais comumente, os dois componentes têm camadas com a mesma classificação octaedral, porém foram identificados intercalações entre componentes *di* e *trioctaédricos* (BLATTER et al., 1973 apud REYNOLDS, 1984).

Tabela 2: Argilominerais interestratificados regulares (GUGGENHEIN et al., 2006).

Ocupação octaedral	Tipos de camadas	Espécie
dioclaédrica – dioclaédrica	pirofilita – esmectita (2:1)	brinrobertsita
trioctaédrica-trioctaédrica	talco – esmectita (2:1)	alietita
trioctaédrica-trioctaédrica	talco – clorita (2:1)	kulkeita
dioclaédrica – dioclaédrica	mica – esmectita (2:1)	rectorita
trioctaédrica-trioctaédrica	biotita – vermiculita (2:1)	hidrobiotita
trioctaédrica-trioctaédrica	clorita – esmectita (2:1)	corrensita de baixa carga
trioctaédrica-trioctaédrica	clorita – vermiculita (2:1)	corrensita de alta carga
dioclaédrica – dioclaédrica	clorita – esmectita (2:1)	tosudita
trioctaédrica-trioctaédrica	serpentina – clorita (1:1 e 2:1)	dozyita

Nos difratogramas de raios X, as posições das reflexões basais dos interestratificados, notadamente da 001, são influenciadas pela proporção das camadas componentes, tipo e grau de seqüência (*reichweite*), espessura do domínio de espalhamento de raios x e espessura do etileno-glicol intercamada (REYNOLDS; HOWER, 1970).

Estritamente para um empilhamento regular tipo ABABAB ($R=1$), com a mesma quantidade dos dois componentes, as reflexões basais vão corresponder à soma das camadas individuais e suas séries; este tipo de empilhamento origina unidades denominadas superestruturas. Porém, se existir uma desordem parcial, se um componente for mais abundante que outro ou se seus cristalitos forem extremamente finos (menos de dez unidades estruturais por cristalito), as reflexões se tornam irracionais, pois não apresentam reflexões basais em ângulos que seguem a Lei de Bragg (REYNOLDS; HOWER, 1970).

Reichweite (R) ou “reach back” (JADGODZINSKI 1949 apud REYNOLDS, 1984), é a terminologia utilizada para determinar a seqüência de empilhamento entre dois componentes nos argilominerais interestratificados e significa até qual camada o primeiro participante pode influenciar o aparecimento dele de novo, sendo representado por $R=0$, $R=1$, $R=3$, $R=4$, etc.:

- $R=0$ significa interestratificação aleatória (“random interestratification”) e que nenhum componente tem influência sobre o outro; a probabilidade de ocorrência de um determinado tipo é igual a sua proporção molar no mineral interestratificado (REYNOLDS, 1984).
- $R=1$ significa uma estrutura perfeitamente ordenada quando contém proporções iguais dos dois componentes, originando uma estrutura tipo ABABAB, definindo os interestratificados regulares. Se as proporções dos dois componentes forem diferentes, a estrutura será $R=1$ irregular.
- $R=3$ significa que o primeiro componente terá influência até a terceira posição; por exemplo, num interestratificado illita-esmectita (I-S) numa seqüência ISII, a ordem $R=3$ significa que a primeira illita tem influência até a terceira posição seguinte, assim se repetindo continuamente.

Argilominerais interestratificados ocorrem na maior parte nas frações de tamanho argila, podendo ocorrer na fração silte (REYNOLDS JR., 1991).

3.6 – Grupo das Illitas

Fórmula química: $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]$

Exemplo: $K_{0.6}(H_3O)_{0.4}Al_{1.3}Mg_{0.3}Fe^{+2}_{0.1}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2(H_2O)$

A palavra illita, cuja etimologia advém da palavra *Illinois*, foi introduzida por Grim et al. (1937 apud SRODON; BAILEY, 1987) para designar um grupo de minerais predominantemente dioctaédricos, com estrutura similar à das micas muscovitas, porém com granulometria na fração argila; neste sentido, é sinônimo de material illítico, hidromica, hidromuscovita, argila micácea, K-mica e mica degradada. O termo illita sempre foi utilizado para designar micas com deficiência em potássio (K) intercamada e maior quantidade de Si, Mg e H₂O do que as micas em geral (SRODON; BAILEY, 1987).

De acordo com a *International Mineralogical Association* (IMA) (RIEDER et al. (1998), illita é definida como uma série mineralógica pertencente ao Grupo das Micas com Deficiência - Intercamada. A Série da Illita é designada para as micas dioctaédricas com 0.60 a 0.85 cátions de K intercamada por unidade estrutural; para valores entre 0.85 e 1.0, as micas são designadas muscovita e para valores iguais a 1.0, micas “verdadeiras”.

A classificação utilizada no presente trabalho segue a proposta de Moore; Reynolds (1997), que considera a illita como membro final de uma série composicional que constitui o Grupo da Illita, separadamente do Grupo da Mica e tem carga entre 0.6 e 0.9 por fórmula unitária. Esta série composicional abrange illitas com diferentes porcentagens de componentes interestratificados.

O material illítico, no sentido de Grim, somado às espécies do Grupo da Illita, constituem os mais importantes e abundantes argilominerais nas rochas sedimentares (PETTIJOHN, 1957; MOORE; REYNOLDS, 1997).

Desde o trabalho de Gaudette et al. (1966 apud BAILEY, 1984) reconhece-se a presença de camadas expansivas nas illitas, indicando que estas seriam misturas de illita e quantidades variáveis de camadas illita/esmectita. Além da associação com esmectita, muito comum, a illita pode estar interestratificada com vermiculita e clorita (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Segundo Srodon; Eberl (1984), o material illítico identificado através de DRX em amostras orientadas pode pertencer a três categorias, sendo que o “índice de cristalinidade” de cada grupo é utilizado para descrever seu grau de evolução ao longo dos processos geológicos:

- a) illita individualizada ou “pura”, cujos politipos são os mesmos identificados nas micas;
- b) argilomineral interestratificado illita/esmectita,
- c) misturas de a e b.

3.6.1 – Politipos de illita

Os mesmos politipos identificados para a muscovita são reconhecidos para as illitas. Levinson (1955 apud BAILEY, 1984) foi o primeiro a reconhecer illitas 1M, 2M1 e 3T e a variedade desordenada 1Md na natureza.

Politipos de illita refletem as condições do ambiente onde foram originados; dentre os estudos realizados sobre a gênese dos diferentes politipos, discutidos a seguir, foi observado que os politipos 1Md, 1M e 2M1 são os mais comumente encontrados e que a sequência 1Md-1M-2M1 pode corresponder a intervalos com aumento progressivo de temperatura e pressão, a despeito do politipo 2M1 se encontrar na zona de incerteza quanto à origem detrítica ou autigênica.

Weaver; Brockstra (1984) caracterizaram o limite entre as zonas metamórfica e diagenética, definindo na zona diagenética o predomínio do politipo 1M e ausência de 2M1 na fração < 2 µm e predomínio do politipo 2M1 de origem detrítica na fração mais grossa; o aparecimento do politipo 2M1 na fração mais fina foi condicionado ao início da zona metamórfica, com temperatura entre 280° e 360°. Na epizona, 100% das illitas foram identificadas como 2M1 em todas as frações granulométricas, correspondendo à completa perda das camadas expansivas das illitas, ou seja, ao fim da transição esmectita-illita.

Entretanto, autores como Bailey et al. (1962), Hower et al. (1963) e Grathoff; Moore (1996; 2002) consideram que illitas 2M1 de rochas pelíticas são de origem detrítica, confirmada através dos valores maiores nas datações K-Ar quando comparados aos valores para os politipos 1M e 1Md e utilizam somente estes últimos em estudos sobre a evolução diagenética destas rochas.

Bailey et al. (1962) reconheceram que illitas em rochas pelíticas constituem uma mistura de illitas detríticas, produtos de alteração de illitas detríticas e illitas originadas diageneticamente. Estes autores pressupõem que o politipo 2M1 é predominantemente de origem detrítica, ou seja, muscovita de granulometria argilosa e que o politipo 1Md, chamado de illita desordenada, apresenta empilhamento irregular das camadas por possuir pequena porcentagem de camadas

expansivas interestratificadas, que contém principalmente H_2O , Mg, Al, Na ou Ca intercamada, em detrimento de K; os mecanismos para a origem autigênica do politipo 1Md poderiam ser agradação por partículas coloidais, transformação e recristalização de outros argilominerais (montmorillonita e caulinita) ou reconstituição de estruturas degradadas de micas, através de sua oxidação e lixiviação do potássio de algumas camadas interplanares, seguida de hidratação.

3.6.2 - Índice de cristalinidade da illita

A variabilidade da forma e simetria das reflexões da illita levou à introdução do termo “sharpness ratio” ou “razão de agudez” (WEAVER, 1960 in SRODON; EBERL, 1984) para quantificar este fenômeno, associando o aumento da simetria do pico ao maior grau diagenético e/ou metamórfico.

Este termo passou a ser conhecido como índice de cristalinidade da illita ou índice de Kubler (KI) e utilizado como indicador de metamorfismo incipiente em rochas pelíticas para caracterizar a transição entre diagênese e metamorfismo de baixo grau (KUBLER, 1964).

Kubler (1967), utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu, definiu os valores de $0,42^\circ 2\theta$ para o limite diagênese/ anchizona e $0,25^\circ 2\theta$ para o limite anchizona/ epizona, cujos limites podem variar conforme as condições experimentais.

Nas rochas pelíticas, os principais fatores primários que causam variação do índice de cristalinidade entre as illitas é a distorção estrutural causada pela natureza e porcentagem de camadas expansivas presentes nos planos intercamadas e a distribuição do tamanho dos cristais (EBERL; VELDE, 1989).

De acordo com Meunier; Velde (2004), os picos atribuídos à reflexão 001 da illita nos difratogramas, são sempre compostos por duas fases de illitas em proporções diferentes, causando geralmente uma pequena assimetria no lado do baixo ângulo.

Uma das fases, geralmente com pico próximo a $10.30\text{\AA}$ e $FWHM > 0.60^\circ 2\theta$ é identificada como “illita mal cristalizada” (poor crystallized illite - PCI) e consiste de illita com uma porcentagem $<5\%$ de camadas esmectíticas. Quanto maior a assimetria da reflexão 001, maior o conteúdo destas camadas. Sua gênese está associada às reações de transformação de esmectita em illita. A outra fase, com pico próximo a $10.00\text{\AA}$ e $FWHM > 0.3^\circ 2\theta$, é identificada com “illita bem cristalizada”

(well crystallized illite – WCI), também chamada “illita verdadeira” (MEUNIER; VELDE, 2004).

Como o componente expansivo se colapsa apenas no fim da anchizona, até as temperaturas da epizona serem atingidas (cerca de 360 °C), a largura do pico 001 da illita varia principalmente em função da quantidade e composição do componente expansivo interestratificado presente. Este índice é mais expressivo na fração mais fina da amostra, pois o componente interestratificado é menor do que a illita (SRODON; EBERL, 1984).

De acordo com Guggenheim et al. (2002), o uso do termo “índice de cristalinidade” para rochas clásticas que não ultrapassaram grau de metamorfismo não constitui uma medida direta da cristalinidade da illita, mas sim é um indicativo da presença de interestratificações com esmectita.

No presente trabalho, adota-se o termo índice de cristalinidade tal como proposto por Guggenheim et al. (2002), obtido a partir da medida da largura à meia altura da reflexão indicada, sendo reportado sob a sigla FWHM.

3.6.3 – Formação e transformação de illitas

De acordo com Chamley (1989), os mecanismos de formação de illitas em rochas pelíticas podem ser agrupados em dois grandes grupos: os que envolvem fase intermediária com formação de interestratificados e os mecanismos diretos, envolvendo dissolução e precipitação e são os seguintes:

- 1-transformação através de interestratificação;
- 2-transformação através de interestratificação e cristalização;
- 3-dissolução e recristalização de esmectita detrítica;
- 4-dissolução-precipitação sem interestratificação;
- 5-transformação sem interestratificação.

A importância de cada mecanismo depende principalmente da profundidade de soterramento, que condiciona a permeabilidade e o fluxo das soluções.

A transformação através de interestratificados envolve a destruição de feldspatos potássicos e micas, que fornecem o potássio e o alumínio necessários para transformação de esmectita em illita, através do aumento de carga negativa devido à substituição isomórfica nos tetraedros de esmectita e consequente compensação através da fixação de K intercamada (HOWER et al., 1976).

A coexistência de transformação e cristalização ocorre na zona de mineralização da matéria-orgânica, onde o abaixamento do pH provoca a redução do ferro, dissolução de carbonato, feldspato potássico e mica, seguido do aparecimento de interestratificados; o potássio e alumínio sobressalentes precipitam diretamente illita e clorita nos espaços porosos (CHAMLEY, 1989).

Pollastro (1985) propõe a formação de illitas a partir de esmectita apenas por modificações químicas. Os interestratificados illita-esmectita originados por transformação da esmectita sofrem um processo de canibalização seletiva das camadas esmectíticas, aumentando a proporção de illita.

Nadeau et al. (1984) recomendam que a precipitação de illita ocorre a partir da dissolução de esmectita, numa população de cristais extremamente pequenos sem estágio intermediário e que as camadas interestratificadas illita-esmectita identificadas durante a evolução diagenética de pelitos são de fato partículas extremamente finas de illitas que exibem os efeitos de difração interpartículas, pois no contato entre elas a água poderia ser absorvida, provocando expansão, assim como camadas esmectíticas verdadeiras; as camadas de illita crescem descontinuamente entre as camadas de esmectita pela difusão de íons, favorecida pela quebra das folhas tetraedrais e octaedrais e presença de água intersticial e intercamada. Este mecanismo foi comprovado através de micrografias eletrônicas de alta-resolução em folhelhos da Califórnia (USA).

Em todos os processos citados que envolvem interestratificação, para que esmectita se transforme em illita, é necessário o aumento da sua carga líquida negativa, ou através da substituição isomórfica de Si por Al entre os tetraedros ou pela substituição de cátions divalentes por trivalentes na camada octaédrica. Estas condições, excluindo-se a alteração supérgena, dependem principalmente da temperatura atingida durante o soterramento dos sedimentos e secundariamente da composição original do pelito e de sua porosidade (HOWER et al., 1976).

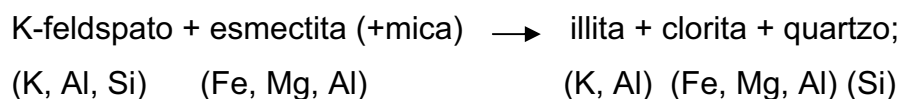
3.6.4 – Illita/ esmectita

Argilominerais interestratificados illita-esmectita (I/S) são os componentes mais abundantes das rochas pelíticas e constituem os principais indicadores da evolução diagenética de uma bacia sedimentar. A dificuldade em entender o mecanismo de illitização das esmectitas provém do fato de que nas rochas sedimentares pelíticas, a assembléia dos argilominerais presentes é sempre

complexa, abrangendo populações de illitas com diferentes origens e idades (DUDEK; ŚRODON, 2003).

Desde a década de 50, reconheceu-se que a transição esmectita – illita está associada ao aumento de profundidade em bacias de todo o mundo, como no Mar do Norte, Bacia de Douala no norte da África, Bacia da Polônia Central e Costa do Golfo do México (SRODON; EBERL, 1987).

Trabalhos clássicos nos folhelhos da Costa do Golfo (PERRY; HOWER, 1970; REYNOLDS; HOWER, 1970; HOWER et al., 1976) argumentam que a transição esmectita → illita/esmectita → illita sob condições diagenéticas ocorre de acordo com a reação:



onde, a distribuição dos elementos químicos mostram comportamento oposto do K entre as frações finas e grossas, sugerindo aumento de K e Al nas frações menores associado à decomposição de feldspato diagenético e/ou mica; o aumento de Si nas frações maiores indicariam neoformação de quartzo. Hower et al. (1976) consideraram que os folhelhos agem como um sistema fechado para todos os componentes, com exceção de H₂O, CaO, Na₂O e CO₂; as idades K-Ar da rocha total diminuem com o aumento da profundidade, confirmando o predomínio de argilominerais neoformados em detrimento de minerais detríticos mais antigos nas porções superiores.

Srodon; Eberl (1984) sugerem que a evolução mineralógica dos sedimentos da Costa do Golfo cessou pelo fato de todos os minerais detríticos potássicos terem sido consumidos.

Segundo Hower et al. (1976) nos interestratificados illita-esmectita com menos de 50% de illita, as duas camadas se empilham de maneira desordenada (R=0); entre valores de 55 a 65% de illita, tem empilhamento parcialmente ordenado com R=1, em profundidade de aproximadamente 3 km e para valores maiores que 75% de illita, ocorre ordenação R=3 (existem pelo menos 3 camadas de illita entre quaisquer 2 camadas de esmectita e nenhuma camada de esmectita imediatamente sucessiva á outra na sequência de empilhamento).

Classicamente a conversão de esmectita para argilomineral interestratificado illita-esmectita ocorre sob os efeitos do “metamorfismo de soterramento” (burial metamorphism), sendo este interestratificado o principal indicador da fase diagenética atingida por rochas pelíticas ao longo de sua evolução numa bacia sedimentar, sendo a temperatura e o tempo de soterramento os fatores controladores (HOWER et al., 1976).

Além da transformação seqüencial de esmectita para illita, também ocorre o caso reverso, onde estes interestratificados podem ser originados retrogressivamente a partir de illita ou através da superposição de processos intempéricos em condições específicas (NIETO et al., 1996).

As variáveis mais importantes na transição de esmectita para illita são tempo, temperatura e disponibilidade de potássio. A temperatura pode ter três origens: gradiente geotermal e de soterramento, fluidos hidrotermais ou intrusão de corpo ígneo (MOORE; REYNOLDS, 1997).

3.6.5 – Illita/ clorita

Este argilomineral interestratificado é pouco reportado na literatura. Lee; Peacor (1985) relatam a identificação de uma estrutura com 24 Å, composta por mesmas proporções de illita e clorita em rochas pelíticas em processo de metamorfismo de baixo grau. Estes argilominerais, nas imagens da rede cristalina, se alteram em porções onde exibem interestratificações regulares e irregulares, ou seja, a periodicidade de 24 Å se repete apenas em algumas zonas, sendo a illita dioctaédrica e a clorita trioctaédrica. Concluem que, devido à grande diferença entre as dimensões dos eixos a e b da camada dioctaédrica e trioctaédrica, o interestratificado regular illita/clorita é uma estrutura metaestável, não existe em grandes proporções nas rochas, é encontrado sob condições de baixa temperatura de diagênese e o aumento de temperatura ocasiona a substituição de suas camadas por camadas das fases separadas.

Lee et al. (1984 apud LEE; PEACOR, 1985) sugerem que illita/clorita irregular seja o resultado final da transição de esmectita rica em Fe e Mg para illita e clorita.

Illita/clorita, ambas com camadas dioctaédricas, foi identificada em ardósias na Argentina (CAMPO; NIETO, 2005) e a partir de observações em microscopia eletrônica de transmissão, os autores concluíram que I/C foi originada a partir da dissolução de grãos detríticos de illita e clorita e provavelmente também de I/S,

seguida pela cristalização do argilomineral interestratificado paralelamente à foliação.

3.7 – Grupo das Cloritas

Fórmula química da chamosita: $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+3})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$

Fórmula empírica da chamosita: $\text{Fe}^{+2}_3\text{Mg}_{1.5}\text{AlFe}^{+3}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_{12}(\text{OH})_6$

Informalmente, as cloritas são conhecidas como argilominerais do tipo 2:1:1, pois o componente intercamada consiste de uma folha de cátions octaédricamente coordenados por hidroxilas, de composição ideal dada por $(\text{R}^{+2}, \text{R}^{+3})_3(\text{OH})_6$. Tanto no octaedro da camada 2:1 quanto no octaedro intercamada, os principais cátions são Mg^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} , podendo ocorrer substituições por Cr, Ni, Mn, V, Cu, Zn ou Li em algumas variedades (BAILEY, 1991).

Na maior parte das espécies do grupo, tanto a folha octaédrica da camada estrutural quanto a folha octaédrica intercamada são trioctaédricas. Cloritas dioctaédricas são raras, tendo a donbassita como exemplo; existem formas intermediárias que combinam folha dioctaédrica na camada 2:1 com folha trioctaédrica intercamada, denominadas cookeíta e sudoíta.

Admitindo-se o predomínio das cloritas trioctaédricas, o Comitê de Nomenclatura (BAILEY, 1980; GUGGENHEIM et al., 2006) sugere a adoção de uma nomenclatura simplificada para as cloritas, baseada no cátion divalente predominante, num total de quatro espécies: clinocloro (Mg), chamosita (Fe), nimita (Ni) e penantita (Mn).

Nas cloritas trioctaédricas, a substituição do cátion trivalente pelo cátion divalente origina carga positiva que contribui para neutralizar a carga negativa total da camada 2:1). Foster (1962 apud BAILEY, 1991) definiu duas séries de substituições iônicas na estrutura das cloritas: substituição entre Mg^{+2} e Fe^{+2} octaédricos e substituição de Al^{+3} tetraédrico e octaédrico por Si^{+4} e Mg^{+2} , respectivamente.

Clorita é um mineral acessório comum em rochas de baixo a médio grau de metamorfismo regional e pode ser o mineral mais abundante em rochas metamórficas da zona da clorita, ocorrendo também em zonas de alteração hidrotermal. Nas rochas sedimentares é comum, porém em menores quantidades,

porém pode constituir um dos componentes mais abundantes da fração argilosa, sendo de origem detrítica ou autigênica (BAILEY, 1991).

Devido ao seu comportamento não-estequiométrico, as cloritas tem potencial para registrar informações sobre as condições físico-químicas às quais foram formadas. Tem sido observado que os efeitos de aumento da profundidade de soterramento, grau metamórfico ou alteração hidrotermal sobre a composição de cloritas, incluem a diminuição de Si e Al tetraédricos e aumento em Al, Fe e Mg octaédricos. Junto com as mudanças composicionais, também são observadas mudanças em sua estrutura, refletidas através das transições entre os politipos, dependentes da temperatura do ambiente de formação (CARITAT et al., 1993).

A clorita apresenta quatro tipos de arranjos estruturais, que diferem quanto à orientação da folha intercamada em relação à camada 2:1 estrutural, representados pelos tipos Ia, Ib, IIa e IIb. Quanto aos politipos, podem existir 12, designados de acordo com o tipo de arranjo estrutural (I ou II), a posição (a ou b) da folha intercamada na camada estrutural 2:1 e a posição (1 a 6) de repetição da camada estrutural 2:1 (BAILEY, 1984). O arranjo estrutural mais estável e mais comum entre as cloritas é do tipo IIb

Cloritas em sedimentos podem ter a folha intercamada incompleta ou formar interestratificados com illita, vermiculita, caulinita, serpentina, talco e com componentes expansivos, como esmectita e clorita expansiva. A interestratificação com componente clorítico ocorre sob condições mais restritas quando comparada com interestratificados illita-esmectita e seu empilhamento mais comum é do tipo regular (REYNOLDS JR., 1991).

Quanto à gênese das cloritas, Bailey; Brown (1962 apud BAILEY, 1991) observaram que em algumas espécies, o aumento do conteúdo em Fe octaédrico e Al tetraédrico está associado ao aumento da temperatura de formação.

Hower et al. (1976), através de um estudo na Costa do Golfo dos Estados Unidos, propuseram a formação de cloritas em grande profundidade, como parte do mecanismo de conversão de esmectita em illita, mostrando o aumento de clorita e illita proporcionalmente ao aumento na profundidade das amostras.

Quanto à identificação através de difração de raios X, as cloritas bem cristalizadas quando aquecidas entre 500° e 650°C apresentam aumento da intensidade da reflexão em 14Å em duas a cinco vezes, assim como a diminuição da intensidade das reflexões de maior ordem, devido à desidroxilação do plano

intercamada em 2/3 ou mais dos grupos de hidroxilas intercamadas. Os cátions intercamadas então migram para o lugar das hidroxilas, permitindo que apenas uma pequena quantidade de raios sejam difratados nas posições intermediárias (reflexões de maior ordem) (BAILEY, 1991). Porém, através do estudo de cloritas autigênicas em arenitos, Curtis et al. (1985) observaram que esta não é a regra, pois identificaram que as reflexões 002 de cloritas bem cristalizadas podem ser tanto mais intensas quanto menos intensas que a reflexão 001.

3.7.1 – Clorita/esmectita

O argilomineral interestratificado regular (R=1) clorita trioctaédrica- esmectita trioctaédrica é conhecido como corrensita (LIPPMANN apud REYNOLDS, 1988); a associação destes argilominerais em sua forma dioctaédrica é denominada tosudita (SUDO et al., 1954 apud SRODON, 1999) e é de ocorrência mais restrita que o primeiro.

Existem controvérsias se C/S faz parte de uma sequência contínua entre clorita e esmectita ou se consiste de clorita com pequena quantidade de esmectita ou vice-versa (MOORE; REYNOLDS, 1997).

A identificação precisa da natureza da camada expansiva em argilominerais interestratificados com clorita, tem sido objeto de inúmeras pesquisas desde a sua definição por Lippman, em 1956.

Lucas (1962 apud RAMOS; FORMOSO, 1975) observa que a presença de camadas de 14 Å não implica na presença de esmectita, mas antes na existência de cloritas expansivas, parcialmente lixiviadas, com bordos abertos e espaços interfoliares variáveis, representando certa tendência à expansão.

Beaufort et al. (1997), através de estudos de argilominerais neoformados em fraturas de rochas metamórficas na porção sul da Bacia de Paris, concluíram que a corrensita constitui uma fase mineral individualizada e não uma transição de esmectita para clorita, sendo uma das evidências que o valor do parâmetro b da corrensita não constitui uma média entre os valores dos dois minerais. Os autores demonstram que a corrensita é um estágio anterior a clorita, pois a clorita ocorre como intercrescimento entre o material corrensítico.

A ocorrência mais consistente de C/S é em depósitos salinos terrestres e marinhos, sendo comum sua associação com pelo menos uma das fácies associadas a qualquer sequência evaporítica atual. Sua ausência em seqüências

evaporíticas antigas pode ser devido a evolução da corrensite para clorita (BODINE; MADSEN apud REYNOLDS, 1988).

Além desta associação, tanto a corrensite quanto a forma irregular de clorita/esmectita ($R=0$) foram identificadas em diferentes ambientes: zonas de metamorfismo de contato em folhelhos; seqüências carbonáticas paleozóicas; seqüências sedimentares clásticas e vulcanoclásticas; depósitos de ferro tipo Lake Superior, e ainda podem ser formadas através de alteração hidrotermal de rochas vulcânicas intermediárias a básicas; na anadiagênese de sedimentos com argilominerais trioctaédricos e por intemperismo (Reynolds, 1988).

April (1980 apud BAILEY, 1991) descreveu a ocorrência de corrensite de alta carga em folhelhos sotopostos a lavas basálticas e folhelhos nas auréolas de metamorfismo de contato de diques e sills, com temperaturas moderadamente elevadas e circulação local de fluidos enriquecidos em Mg. Em rochas sedimentares clásticas de origem marinha, a presença de corrensite está associada a alta atividade de Mg e alto pH.

3.8 – Grupo das Esmectitas

O nome é derivado da palavra grega “smectos”, que significa “sabão” e a saponita foi o primeiro argilomineral descrito como esmectítico. As esmectitas incluem todos os minerais do grupo das montmorillonitas e são argilominerais tipo 2:1, di ou trioctaédricos, que tem a capacidade de expansão e contração de suas unidades estruturais.

As principais propriedades físicas das esmectitas são devido às reações que ocorrem no plano intercamada, à alta capacidade de troca catiônica (CTC) e à fraca atração de seus cátions intercamada (mono ou divalentes), possibilitando que eles sejam trocados por água e outros íons e moléculas de tamanhos diferentes (GUVEN, 1991).

As esmectitas são classificadas quanto:

- à natureza di ou trioctaedral;
- à origem das cargas, que podem ser a partir do excesso de cargas negativas nas folhas tetraédricas ou octaédrica;
- ao cátion octaédrico predominante.

Os tipos mais conhecidos e seus cátions octaédricos predominantes são: montmorillonita (Al^{+3}), beidellita (Al^{+3}), nontronita (Fe^{+3}) e entre as trioctaédricas: saponita (Mg^{+2}), stevensita (Mg^{+2}) e saponita de ferro (Fe^{+2})

O total de cargas nas esmectitas varia de 0.2 a 0.6 unidades por grupo de unidade molecular $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, e são conhecidas por serem de baixa carga. Acima deste limite, é o campo das vermiculitas (BAILEY, 1984).

A diferenciação entre esmectita e vermiculita é convencionalmente feita através da saturação com Mg, seguida por solvatação com glicerol: a vermiculita se expande até 14.50Å e a esmectita até 18.00 Å (JACKSON, 1964).

3.9 – Rochas Pelíticas e Argilominerais

Rochas pelíticas constituem aproximadamente 65% do total de rochas sedimentares da coluna estratigráfica, com idades que variam do Arqueano ao Holoceno (BLATT, 1992). Em 1957, Pettijohn observou que apesar da abundância destas rochas, estas não eram tão estudadas quanto os calcários e arenitos, pela razão óbvia da granulometria fina dificultar sua visualização mesmo com o uso de microscopia ótica, sendo necessárias técnicas complementares como difração de raios X e análises térmicas diferenciais.

Este quadro só veio a evoluir, a partir da década de 80, quando em países da Europa, Estados Unidos e Canadá, o uso do microscópio petrográfico passou a ser ferramenta usual no estudo da evolução das rochas pelíticas, associado ao uso do microscópio eletrônico de varredura, além de passarem a ser estudadas através de análises de fácies (BLATT, 1992).

De acordo com diversos autores (PETTIJOHN, 1957; SUGUIO, 1980; BLATT, 1992), a composição mineralógica das rochas pelíticas contém principalmente quartzo e feldspatos na fração mais grossa e argilominerais, micas, cloritas e óxidos/hidróxidos de ferro nas frações finas, com predomínio dos argilominerais, devido à grande estabilidade de sua estrutura cristalina, constituída por folhas de tetraedros e octaedros.

Argilominerais nas rochas lamíticas podem ser *detríticos*, originados pelos processos sin-sedimentares de erosão, transporte e deposição em uma bacia sedimentar ou *alterados/neoformados* por processos pós-deposicionais, que abrangem a diagênese, metamorfismo, ação de soluções hidrotermais e intemperismo, ou seja, são resultado de reações químicas entre soluções e silicatos

e sua presença indica condições de equilíbrio em determinado intervalo espacial/temporal durante a cinética destas reações (VELDE, 1985).

Apesar dos argilominerais transformados e neoformados serem menos abundantes que os de origem detrítica e normalmente se encontrarem heterogeneamente distribuídos, os primeiros podem fornecer informações sobre os processos geoquímicos que atuaram numa bacia sedimentar.

A superposição dos processos sin e pós-sedimentares confere atributos e propriedades às rochas lamíticas que associada à fina granulometria deste tipo litológico, as tornam muito complexas, podendo mostrar evidências de processos diferentes tanto química quanto temporalmente, numa mesma seqüência sedimentar.

3.10 - Diagênese

Walther, em 1894, foi o primeiro a utilizar o termo diagênese e a definiu como “todas as modificações físicas e químicas que uma rocha foi submetida após sua deposição, excluindo os fenômenos orogênicos e vulcânicos”.

Para Chamley (1989), “a histórica diagenética de um sedimento é considerada como iniciada após o depósito ser soterrado e definitivamente removido da influência da água superficial”.

O limite entre os processos sin-sedimentares e diagenéticos é transicional e, ainda sob influência de fatores externos, já se iniciam mecanismos de transformação mineralógica entre os argilominerais.

Dunoyer de Segonzac (1969) fez uma revisão sobre os diferentes limites da diagênese utilizados por autores alemães, russos, franceses e ingleses até então e Chilingarian; Wolf (1988) abordaram todos os parâmetros envolvidos neste domínio.

A diagênese pode ser entendida como uma “zona” ou domínio, cujos limites são sedimentação/diagênese, diagênese/metamorfismo e diagênese/intemperismo.

Os principais parâmetros químicos que controlam a diagênese em rochas sedimentares são pH, Eh e adsorção iônica (GOLDSCHMIDT, 1954 apud FAIRBRIDGE, 1967).

Os limites físicos da diagênese são definidos em termos de temperatura, pressão e tempo, porém deve ser levada em conta a composição primária dos sedimentos, pois temperatura e pressão podem variar para diferentes tipos petrográficos (FAIRBRIDGE, 1967).

O gradiente geotermal de bacias sedimentares varia entre 20° e 50°C/km, acima destes valores, as condições são metamórficas ou geotermiais (VELDE, 1995). A temperatura crítica de transição entre diagênese e metamorfismo varia entre 200 e 250°C, independente da pressão (WINKLER, 1965 apud MULLER, 1967).

Assim como Dunoyer de Segonzac (1969) abordou em sua revisão, autores utilizam diferentes nomes para designar as fases diagenéticas, assim como caracterizar seus limites.

No presente estudo, será utilizada a classificação de Fairbridge (1967), que divide a evolução diagenética em sindiagênese (fase de sedimentação), anadiagênese (fase de compactação- maturação) e epidiagênese (fase pré-erosional).

Ainda segundo Fairbridge (1967), os processos diagenéticos podem ser agrupados em três categorias:

1. reações predominantemente físicas, associadas à compactação e recristalização, que envolvem variação na porosidade e permeabilidade dos sedimentos;
2. fenômenos de solução e precipitação (cimentação, de-cimentação e soluções intracamadas), que envolvem variação da concentração dos eletrólitos, pH e salinidade das soluções;
3. reações autigênicas: reações que levam à formação de novos minerais e envolvem variação estrutural e mineralógica dos sedimentos iniciais..

3.10.1 - Evolução diagenética

3.10.1.1 - Sindiagênese

Na sindiagênese (eodiagênese, para alguns autores), os processos são controlados inicialmente pela química das águas superficiais que vão sendo gradativamente substituídas pelas águas conatas, que passam a predominar. Para alguns autores as primeiras reações que ocorrem nesta fase são denominadas halmirólise (HUMMEL, 1922; TEODOROVICH, 1954 apud FAIRBRIDGE, 1967)

Teodorovich (1954 in LARSEN; CHILINGAR, 1967) subdividiu os ambientes geoquímicos de sedimentos subaquosos marinhos relacionados à halmirólise, de acordo com o pH e potencial de oxi-redução.

Os tipos de ambientes conforme Eh são:

- fortemente redutores: zona dos sulfetos;
- redutores: zona dos carbonatos e sulfetos de ferro;
- fracamente redutores: zona da siderita e vivianita;
- neutros: zona das cloritas ferríferas;
- fracamente oxidantes: zona da glauconita;
- oxidantes: zona dos óxidos de ferro e hidróxidos.

Quanto aos intervalos de pH:

- fortemente alcalinos: pH > 9.0;
- alcalinos: pH entre 9.0 e 8.0;
- fracamente alcalinos: pH entre 8.0 e 7.2;
- neutro: pH entre 7.2 e 6.6;
- pouco ácido: pH entre 6.5 e 5.5;
- ácido: pH entre 5.5 e 2.1.

Geralmente o Eh é positivo na superfície dos sedimentos (condições oxidantes) na fase inicial da sindiagênese e negativo em maior profundidade (condições redutoras) quando começa o soterramento, assim como os valores de pH se tornam mais alcalinos à medida que aumenta a profundidade de soterramento.

A espessura e a duração da fase sindiagenética é definida pelas variáveis: litologia, componentes orgânicos, taxa de sedimentação, aeração e profundidade da água. A profundidade pode ser definida até o limite inferior da atividade bacteriana, que pode ser de 1 a 100 metros e em termos de duração absoluta pode variar de 1.000 a 100.000 anos.

3.10.1.2 - Anadiagênese

Corresponde à fase de compactação e maturação na diagênese, na qual os sedimentos e outros componentes são litificados. A água conata pode ser totalmente expulsa ou em parte ficar permanentemente retida até o ponto de impermeabilidade, originando “água fóssil”. É nesta fase que se estabelece o processo de cimentação, de composição silicática ou calcítica, raramente ferruginosa (FAIRBRIDGE, 1967).

É importante salientar que nesta fase não há contribuição de água meteórica nem de águas magmáticas ascendentes.

Enquanto a sindiagênese é caracterizada pelas águas inicialmente ácidas e redutoras em profundidade, anadiagênese é marcada pelo aumento da salinidade e potencial de redução tendendo a neutro.

O limite de profundidade desta fase é estendido até 10.000m e temporalmente dura de 10^3 a 10^8 anos (FAIRBRIDGE, 1967).

O estudo sistemático de seqüências lamíticas (HOWER et al., 1976; IMAN; SHAW, 1985; JENNIGS; TOMPSON, 1986 apud TUCKER, 1991) mostra que a principal transformação sofrida durante a anadiagênese é de esmectita para illita ou clorita, via interestratificados esmectita/illita ou esmectita/clorita, que envolve a incorporação de K^+ ou Mg^+ , respectivamente, e perda de água interplanar da estrutura da esmectita.

A esmectita começa a se desestabilizar entre o intervalo de temperatura de 70-95°C em profundidades que variam entre 2 e 3 km, para um grau geotérmico de 30°C/km (TUCKER, 1991) e se completam a 120°C (BLATT, 1992).

De acordo com Blatt (1992), a correlação entre a existência de esmectita e a temperatura depende vários fatores no ambiente diagenético, incluindo os seguintes:

- disponibilidade de potássio, a partir da quebra de feldspatos, mica ou fases menos estáveis de esmectita-illita (POLLASTRO, 1985);
- mobilidade do alumínio, cuja solubilidade é pequena em soluções inorgânicas;
- pressão do fluido subsuperficial;
- presença de calcita, que pode agir como cimento e diminuir a permeabilidade de fluidos ou liberar cálcio, estabilizando a esmectita;
- presença de diápiros salinos, que podem produzir efeitos contrários: a) a condutividade termal dos sais pode aumentar a reação da esmectita para illita; b) o sódio pode estabilizar as esmectitas; c) o potássio dos evaporitos pós-halita podem aumentar a estabilidade das illitas.

3.10.1.3 - Epidiagênese

Corresponde ao estágio emergente da diagênese, quando os sedimentos são expostos aos controles sub-aéreos, por oscilações eustáticas associadas à subsidência da bacia ou diastrofismo. As soluções conatas são modificadas pela introdução de águas profundas (meteóricas ou vadasas), condições oxidantes são

reintroduzidas e o pH tende a diminuir, iniciando um novo ciclo geoquímico na bacia (FAIRBRIDGE, 1967).

Esta fase é fortemente controlada pelo grau de permeabilidade atingido pelos sedimentos na etapa da anadiagênese. Em folhelhos bem compactados e não fraturados, o selamento pode anular os processos epidiagenéticos.

Assim como o limite deposição/diagênese é de difícil definição, aqui a questão é quando termina a epidiagênese e começa o intemperismo.

Fairbridge (1967) ressalta que as relações profundidade x tempo na fase epidiagenética são controladas pela acessibilidade das águas oxigenadas e estas podem se dar a profundidades até maiores que 5.000 metros; as reações que ocorrem nestas condições são denominadas de retrodiagênese.

3.1.1 - Intemperismo

Intemperismo pode ser definido como a transformação física e química, parcial ou total, de rochas e minerais, ao entrar em contato com a atmosfera ou a poucos metros dela.

Os fatores básicos que controlam a evolução intempérica são: características petroquímicas do substrato rochoso, clima (temperatura, pluviosidade, evaporação), relevo (evolução tectônica e geomorfológica) e tempo.

De acordo com Casanellas (1998), os processos do intemperismo físico podem ser:

- endocinéticos: forças são geradas dentro da rocha por alívio de pressão, quando exposta à superfície ou por contração e expansão diferenciais, durante ciclos de aquecimento e resfriamento;
- exocinéticos: forças atuantes externas à rocha por saturação de água, cristalização de soluções intersticiais ou por efeito mecânico de animais e plantas.

As neoformações e transformações mineralógicas que ocorrem no ambiente intempérico são regidas fundamentalmente pelas características da rocha primária e das soluções de ataque, que dependem do pH, Eh e concentração dos íons. A associação destas características com as condições termodinâmicas e hidrodinâmicas do meio vão condicionar o fluxo das soluções de ataque e determinar o tipo de evolução intempérica, que pode ser acidolítica, hidrolítica, salinolítica ou alcalinolítica (MELFI; PEDRO, 1977).

A evolução dos processos intempéricos leva à pedogênese propriamente dita.

3.1.2 - Ambientes Hidrotermais

Sistema hidrotermal pode ser definido como a distribuição de fluidos quentes que circulam lateral e verticalmente sob várias temperaturas e pressões abaixo da superfície terrestre, constituído basicamente por dois componentes: fonte de calor e fase fluida (PIRAJNO, 1992). A fase fluida pode envolver água meteórica, soluções aquosas do próprio sistema e/ou soluções emanadas da fonte de calor (VELDE, 1995).

A assembléia mineralógica que compõe a rocha se torna instável na presença dos fluidos hidrotermais e tendem a se estabilizar frente às novas condições, se transformando em novos minerais através de metassomatismo.

A ação dos fluidos hidrotermais pode ser por difusão e/ou infiltração de espécies químicas e envolve grande quantidade de fluido que passa em determinado volume de rocha, considerando a permeabilidade na forma de fraturas ou de poros conectados (ROSE; BURT, 1979 apud PIRAJNO, 1992).

A razão fluido/rocha é o parâmetro que determina a intensidade e a extensão da alteração na rocha e podem variar de 0.1 a 4.0, sendo o limite inferior obtido quando toda a água livre é absorvida pelos minerais hidratados (PIRAJNO, 1992)

Os principais estilos de alteração hidrotermal são pervasivo, seletivamente pervasivo e não pervasivo. A alteração pervasiva é caracterizada pela substituição de todos os minerais originais formadores da rocha e conseqüentemente, pela obliteração de sua textura original. A seletivamente pervasiva é caracterizada pela substituição de minerais específicos, como clorita por biotita ou sericita por plagioclásio, a textura original é preservada. Na não pervasiva, apenas algumas porções do volume de rocha são afetadas pela alteração hidrotermal. As alterações ao redor de veios e fraturas são pervasivas ou seletivamente pervasivas e passam a não pervasivas quanto maior a distância destes.

Costal (2006) se refere à três estilos de alteração hidrotermal que afetaram as rochas da Formação Corumbataí devido às intrusões de magma básico correlatas ao Evento Serra Geral (Turner et al. 1994): halos de alteração associados à veios quartzo-carbonáticos, bandas de alteração associadas a mudanças composicionais e texturais da rocha matriz e alteração associada a microfraturamento.

Hurther; Pollack (1994) investigaram os efeitos do aquecimento provocado pelos corpos ígneos intrusivos e extrusivos relacionados ao Evento Serra Geral na história termal da Bacia do Paraná. Estes autores desenvolveram um modelo analítico que considera corpos intrusivos tabulares com espessuras de até 12 metros e calcularam as temperaturas que os sedimentos atingiram em função do intervalo de tempo desde a colocação destes corpos e concluíram que localmente estas intrusões foram capazes de manter temperaturas de mais de 100°C acima do gradiente geotermal por no máximo 200 mil anos.

CAPÍTULO 4 - CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1 – Geologia Regional

Ao longo dos trabalhos de mapeamento e coleta de amostras na área de estudos, foram identificadas, além da Formação Corumbataí, as seguintes unidades estratigráficas: Formação Pirambóia, Formação Serra Geral e Formação Rio Claro.

Serão apresentados a seguir a) compartimentação estratigráfica da Bacia do Paraná, b) caracterização regional e local da Formação Corumbataí quanto aos aspectos estratigráficos, litológicos, deposicionais, mineralógicos e geoquímicos, c) aspectos litológicos e relações de contato das demais unidades aflorantes na área de estudo que sejam relevantes para o entendimento dos mecanismos que atuaram sobre as rochas da Formação Corumbataí.

4.1.1 - Caracterização geral e compartimentação estratigráfica da Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica inserida na Placa Sul-Americana; ocupa área total de 1.500.000 km² sendo constituída por uma sucessão sedimentar-magmática com idades que vão do Neo-Ordoviciano ao Neocretáceo

Segundo Milani (1997), seu arcabouço estratigráfico é constituído por seis supersequências: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). O registro sedimentar destas seqüências foi controlado principalmente pelo regime tectônico atuante no Gondwana ao longo do Paleozóico (MILANI;RAMOS, 1998) (Figura 3).

As seqüências paleozóicas correspondem a ciclos transgressivo-regressivos e as seqüências mesozóicas são registros de ambientes continentais associados a rochas ígneas; entre as supersequências são intercalados períodos dominados por erosão em larga escala (MILANI, 1997).

O evento que caracteriza a implantação da Bacia do Paraná data de 443 ± 10 Ma, representado pelo Basalto Três Lagoas (YORK, 2003 apud MILANI, 2004), descrito a partir de testemunho de poço a 4.569 metros de profundidade em Mato Grosso do Sul, no município homônimo.

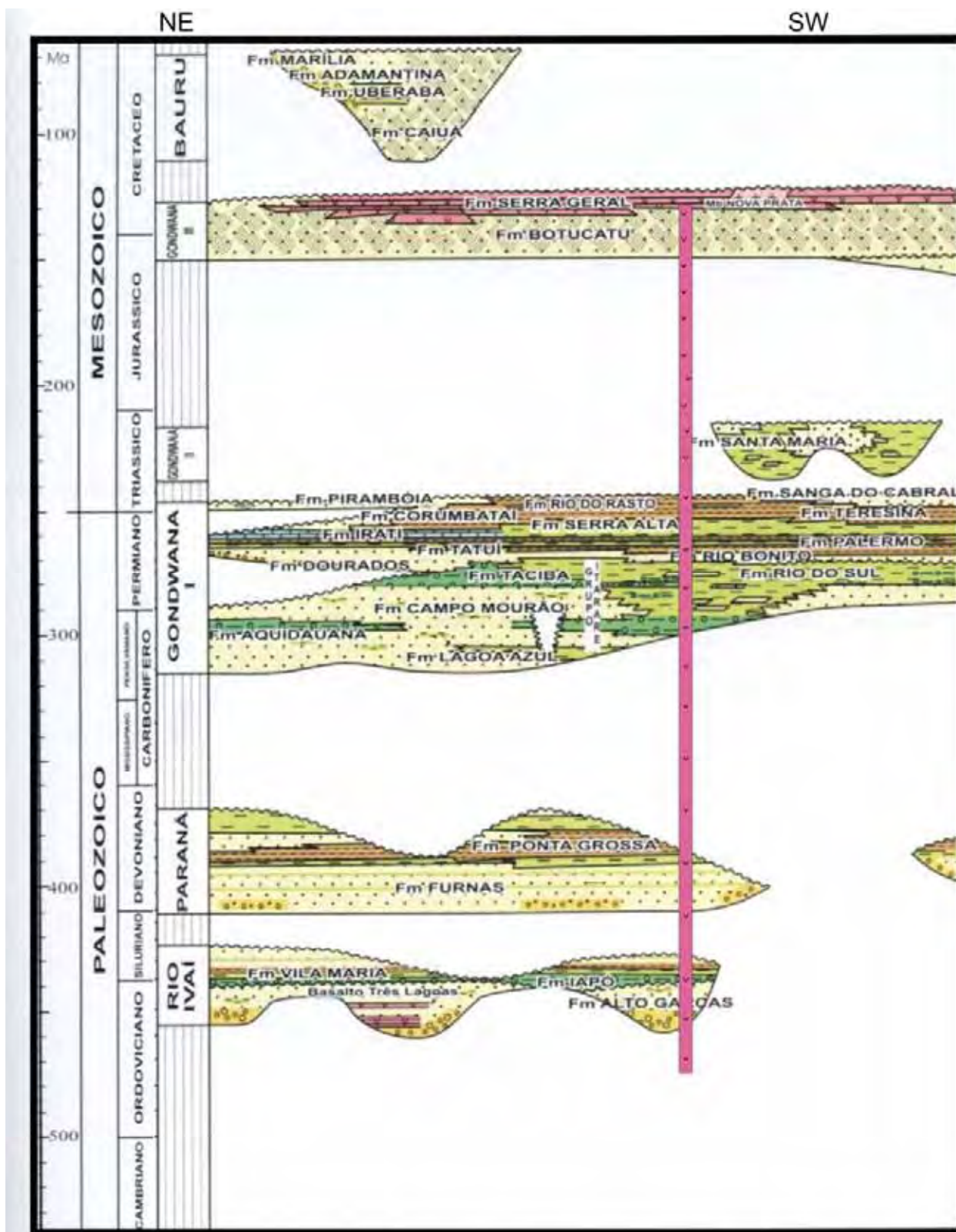


Figura 3 - Coluna litoestratigráfica da Bacia do Paraná (modificada de MILANI, 2004).

A partir da implantação da Bacia do Paraná no Neo-Ordoviciano, esta tinha franca ligação com o oceano adjacente à margem sudoeste de Gondwana, quando

atuaram uma sucessão de ciclos transgressivos-regressivos, que duraram até o Neo-Permiano (ALMEIDA, 1980 apud MILANI, 1997).

A primeira transgressão corresponde à Supersequência Rio Ivaí, de idade siluriana-ordoviciano, onde a subsidência intraplaca configurou um imenso golfo que se manteve até o fim do Devoniano e possibilitou a entrada das águas do Oceano Panthalassa. Abrange o Basalto Três Lagoas e formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria (MILANI, 2004).

O Devoniano corresponde à Supersequência Paraná, que documenta um ciclo transgressivo-regressivo de sedimentação, representado pelas formações Furnas e Ponta Grossa.

Houve um grande período erosivo separando os ciclos transgressivo-regressivos devoniano e permo-carbonífero (DAEMON et al., 1991 apud MILANI et al., 1994).

Então se inicia a deposição da Supersequência Gondwana I, subdividida em duas fases: transgressiva, do Neocarbonífero ao Eopermiano e regressiva, do Neopermiano ao Eotriássico. (MILANI, 1997). Este período está relacionado à maior taxa de subsidência da Bacia do Paraná e é caracterizado por profundas mudanças climáticas e significativos eventos tectônicos.

Na Supersequência Gondwana I, a fase transgressiva que se iniciou após a regressão do mar devoniano foi responsável pela deposição do Grupo Itararé, Formação Palermo e Formação Irati.

No Neopermiano, teve início a última fase regressiva destes ciclos e a bacia assumiu a fisionomia de um amplo mar interior: o nível do mar abaixou acentuadamente e o continente Pangea emergiu quase inteiramente ao fim deste período, portanto a deposição se deu próxima ao nível de base. A Formação Corumbataí, juntamente com as formações Teresina, Serra Alta e Rio do Rasto constituem os registros sedimentares desta regressão (MILANI, 2004).

O Neo-Permiano está relacionado à importante episódio de subsidência da Bacia do Paraná (ALMEIDA et al. 1980 apud ALMEIDA; CARNEIRO, 2004), associada às reativações tectônicas. Arcos regionais se formam isostaticamente em resposta à subsidência na sinéclise, circundando e separando a mesma e modificando seu caráter deposicional, que passa a ser desértico a partir do Triássico.

A partir desta época (início do Mesozóico), a Bacia do Paraná apresentou um período de quiescência tectônica que foi interrompido no Eo-Cretáceo pelos movimentos da “Reativação Wealdeniana” (ALMEIDA, 1969 apud MILANI, 2004) e ruptura do Gondwana. A tais fenômenos estão relacionados a injeção e extravasamento de grandes volumes de rochas ígneas básicas, denominado evento Serra Geral, posicionado entre 137 e 127 Ma (TURNER et al., 1994).

A espessura total do vulcanismo varia de 350 metros nas bordas da bacia até 1.000 metros em seu interior; a Formação Serra Geral está situada estratigraficamente sobre os arenitos da Formação Botucatu, enquanto numerosos sills e diques ocorrem intrudidos em toda a sequência sedimentar da Bacia do Paraná (MELFI et al., 1988).

4.2 – Caracterização regional e local da Formação Corumbataí

4.2.1 - Aspectos litoestratigráficos

A Formação Corumbataí, juntamente com a Formação Irati sotoposta, compõem no Estado de São Paulo o Grupo Passa Dois e está posicionada cronoestratigraficamente no andar Kazaniano do Permiano Superior da Bacia do Paraná (DAEMON; QUADROS, 1969 apud ROHN, 1994).

Schneider et al. (1974), a partir da proposta de Gordon Jr (1947) e a partir de dados de poços perfurados pela PETROBRÁS, consolidaram a subdivisão do Grupo Passa Dois diferentemente para duas regiões: nas porções central e sul da Bacia do Paraná, este grupo é composto 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.

No Estado de São Paulo, as formações Serra Alta e Teresina afloram da divisa com o Estado do Paraná até o Rio Tietê; a partir daí, se adelgaçam e se unem sob a designação de Formação Corumbataí (IPT, 1981).

Alguns autores (PETRI; COIMBRA, 1982; SOUZA, 1985) colocam Serra Alta e Teresina na categoria de membros ou fácies, agrupando-os na Formação Estrada Nova.

Landim (1970), não correlaciona as rochas da região do vale do Rio Corumbataí ao Serra Alta e Teresina, porém designa o topo do Grupo Passa Dois como Formação Estrada Nova indivisa, atingindo espessura máxima de 130 metros nas imediações de Rio Claro e adelgaçando-se a nordeste, com espessura em torno

de 50-60 metros próxima á Leme, Pirassununga e Porto Ferreira, na paleoborda da Bacia do Paraná e divide esta unidade em parte inferior e parte superior.

A parte inferior é caracterizada por siltitos maciços de cores roxo-acinzentados a cinza-claros, assemelhando-se ao “ fácies Serra Alta”, cuja espessura máxima é de 20 metros; a presença de cimento calcífero na parte inferior não é tão comum quanto na superior, talvez pela maior substituição do carbonato por sílica (LANDIM, 1967).

A parte superior é constituída predominantemente por siltitos intercalados com lâminas ou camadas com espessuras máximas de 20 cm de argilitos, siltitos argilosos, arenitos siltosos e arenitos finos. Estes estratos apresentam grande variação lateral, as cores predominantes são vermelho-arroxeados para os estratos mais finos e amarelo-acinzentado para os estratos silto-arenosos, sendo que os mais grossos tendem a predominar para o topo (LANDIM, 1967).

A presença de níveis relativamente mais arenosos para o topo da Formação Corumbataí seria reflexo do processo de continentalização da Bacia do Paraná, que teve início no Neopermiano (MILANI, 2004).

Zanardo (2003) confirma o nítido aumento dos níveis mais arenosos para o topo da seqüência, acompanhado por aumento do teor de carbonatos, sob a forma de cimento ou vênulas e veios. Também relata que a coloração, predominantemente avermelhada, é substituída ao longo de toda a coluna por cores esverdeadas, de tons acinzentados a amarelados. As cores esverdeadas podem ter origem a partir de processos intempéricos em ambiente anaeróbio, preferencialmente ao longo de descontinuidades ou ainda são reflexos dos processos hidrotermais possivelmente ligados ao resfriamento dos corpos intrusivos de magma básico.

Além da variação na coloração, este efeito termal também é evidenciado pela presença de estreitos hornfels, veios irregulares de hematita, formação de zeólitas como cimento ou em associação com carbonato, geração de veios de quartzo e neoformação de feldspatos alcalinos (ZANARDO, 2003).

Costa (2006) também se reporta aos efeitos termais das intrusões básicas através da cloritização de fraturas discordantes nas rochas da Formação Corumbataí, assim como Bernardes (2004) associa a albitização generalizada destas rochas ao efeito termal.

Landim (1970) descreve como estruturas primárias, além da estrutura maciça e estratificação rítmica plano-paralela, as estratificações rítmica ondulada, lenticular

e flaser; ainda observou estruturas singenéticas de deformação, como laminação convoluta, diques clásticos e gretas de contração, indicando fases de exposição sub-aérea da Formação Corumbataí. A presença de marcas de ondas está associada aos sedimentos psamíticos da porção superior do perfil

A presença de bone-beds em forma de leitos descontínuos ou lentes são comuns entre os estratos da Formação Corumbataí; suas espessuras variam de mili a decimétricas (até 30 cm) e são compostos por pequenos fragmentos de ossos, escamas, dentes de peixes, conchas e coprólitos litificados (ZANARDO, 2003). Estes estratos fossilíferos são temas de estudos desde o início do século e a evolução das análises paleontológicas das unidades do Grupo Passa Dois pode ser revista em Rohn (1994).

4.2.2 - Aspectos paleoambientais da Formação Corumbataí

Souza (1985) faz uma revisão completa sobre a evolução dos conhecimentos estratigráficos e paleoambientais sobre a da Formação Estrada Nova (membros Serra Alta e Teresina) e Formação Corumbataí no Estado de São Paulo e reconheceu para estas formações, 8 fácies sedimentares e 5 subfácies, relacionadas a depósitos de alto-mar (membro Serra Alta), de transição entre praia e alto-mar (Formação Corumbataí), de planície de maré progradante (membro Teresina) e restritamente, a depósitos de barra de maré e lagunares.

Segundo Souza (1985), os depósitos de alto-mar, que ocorrem na base da Formação Estrada Nova, são caracterizados por siltitos argilosos e folhelhos siltosos, maciços e laminados e correspondem ao “membro Serra Alta”. Estes depósitos não teriam correspondência na Formação Corumbataí, pois não teriam posição estratigráfica definida na última. Porém, Landim (1970), Zanardo (2003), Christofolleti (2004), entre outros autores, reconhecem os siltitos acinzentados maciços como característicos da base da Formação Corumbataí.

Ainda segundo Souza (1985), os depósitos correspondentes à Formação Corumbataí, que predominam na região de Charqueada, Piracicaba e Rio Claro, são os depósitos da zona de transição entre face de praia e alto-mar, cujo limite superior é logo abaixo do nível de base das ondas, caracterizados pela associação de arenitos maciços e laminados, arenitos, siltitos e argilitos interlaminados com estratificações onduladas, lenticulares e flasers e siltitos ou siltitos arenosos maciços e laminados.

Os depósitos da zona de transição entre face de praia e alto-mar, cujo limite superior é logo abaixo do nível da base das ondas, são caracterizados pela associação de arenitos maciços e laminados, arenitos, siltitos e argilitos interlaminados com estratificações onduladas, lenticulares e flasers e siltitos ou siltitos arenosos maciços e laminados. Segundo Souza (1985), estes depósitos predominam na região de Charqueada, Piracicaba e Rio Claro e correspondem à Formação Corumbataí. Os depósitos de planície de maré progradante são representados por siltitos, arenitos e calcários com granodecrescência ascendente, estratificações cruzadas planares, estratificações onduladas, lenticulares e flasers, gretas de contração e estruturas de sobrecarga, sugerindo sedimentação em águas calmas. Ocorrem na porção superior da “Formação Estrada Nova” e sudoeste do Estado de São Paulo e correspondem ao membro Teresina.

Segundo Souza (1985), o início da sedimentação da Formação Estrada Nova ocorreu em águas mais profundas e calmas, caracterizada por depósitos típicos de alto-mar (membro Serra Alta), seguido por regressão do mar epicontinental, caracterizada pelo aumento progressivo de sedimentos arenosos em condições oxidantes no topo e localmente sedimentos depositados por correntes de maré (membro Teresina). A sedimentação da Formação Corumbataí se iniciou em águas profundas, porém mais rasas e oxidantes do que o “membro Serra Alta” da Formação Teresina. A regressão durante a sedimentação do Corumbataí foi interrompida por transgressões marinhas

Rohn (1994) faz uma análise crítica sobre as interpretações paleoambientais, bio e cronoestratigráficas das formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto no leste de Santa Catarina e Paraná e Formação Corumbataí no Estado de São Paulo, além de completa revisão bibliográfica sobre a evolução dos conhecimentos sobre estes temas e retoma a questão “se os paleoambientes que originaram as formações Serra Alta, Teresina e Corumbataí podem ser considerados marinhos ou não”.

A autora se baseia principalmente nas ocorrências de fósseis de origem marinha endêmicos e atribui ao ambiente de sedimentação das formações Serra Alta e Teresina como sendo “lago-mar” situado na paleoborda da Bacia do Paraná, cujo conteúdo fossilífero de seus sedimentos indica registro de importante fase transgressiva.

Schneider et al. (1974) consideram a parte inferior da Formação Corumbataí como depositada em ambiente marinho de águas rasas, com condições redutoras e a parte superior com condições oxidantes sob influência de marés.

Landim et al. (1980) e Petri; Coimbra (1982) indicam planície de maré sobre um mar raso epicontinental para o ambiente de sedimentação da Formação Corumbataí, baseados principalmente na presença de estratificação lenticular, ondulada e flaser em suas rochas. Landim et al. (1980) postulam que as correntes de maré foram o único mecanismo deposicional atuante nestas condições e Souza (1985) atribui a deposição à ação de ondas.

Castro et al. (2001) se referem à camada de tempestito grosso (coarse grained storm beds) na Formação Corumbataí rico em restos fosfáticos, definindo uma fase de transgressão intercalada em folhelhos.

Toledo (2006) reporta a existência de petalodontes na Formação Corumbataí, que são peixes cartilaginosos que não ultrapassaram o limite Permiano/ Triássico e indicam ambiente marinho restrito plataformar.

Outros indícios de exposição sub-aérea no topo desta unidade são descritos por Fabris; Coimbra (1997) para a “Camada Porangaba”, constituída por uma sucessão de pelitos, brechas e arenitos, cujo processo de brechação seria por exposição das camadas recém depositadas.

A ampla predominância de sedimentos clásticos finos na Formação Corumbataí indica áreas-fonte arrasadas e/ou em calma tectônica, em paleoclima quente e seco, sujeito á intensa evaporação (LANDIM, 1967; 1970; SUGUIO et al., 1974; SOUZA, 1985).

4.2.3 - Aspectos mineralógicos e geoquímicos das unidades paleozóicas da Bacia do Paraná

Em relação a estudos mineralógicos e geoquímicos direcionados ao paleoambiente deposicional e/ou à evolução diagenética das unidades estratigráficas paleozóicas que compõem a Bacia do Paraná ou parte delas, os trabalhos efetuados por Suguio et al. (1974), Ramos; Formoso (1975), Rodrigues; Quadros (1976) e Sant’Anna et al. (2006) serão discutidos a seguir.

Suguio et al. (1974) analisaram rochas da porção superior da Formação Estrada Nova a sul do Rio Tietê, no município de Taguaí (SP), especificamente calcários oolíticos do topo desta unidade. Através da descrição das estruturas

sedimentares sin e epidíagenéticas, análise de paleocorrentes e composição mineralógica, química e isotópica de carbono e oxigênio, concluíram que a deposição destes sedimentos se deu em ambiente de alta energia e águas rasas, provavelmente marinhas e de intensa evaporação.

Ramos; Formoso (1975) analisaram amostras de testemunhos de sondagens da Petrobrás de todas as unidades estratigráficas das porções leste e sul da Bacia do Paraná, nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e utilizaram a identificação dos argilominerais presentes na determinação dos paleoambientes deposicionais. Constataram ampla predominância dos minerais detríticos illita e clorita em toda a coluna, sendo as rochas e paleossolos do Escudo Brasileiro a principal área-fonte.

O interestratificado illita-montmorillonita está associado ao início do intemperismo da illita na área-fonte. Sua exclusão nas unidades basais da bacia deve-se ao maior grau de diagênese, assim como sua presença na parte superior do “Grupo Itararé”, como mineral predominante nas formações Rio Bonito e Palermo, deve-se à herança de condições climáticas mais amenas, relevo arrasado da área-fonte e soterramento rápido, permitindo o que os autores chamam de “abertura da illita. A presença de montmorillonita nas unidades superiores paleozóicas da coluna é devido ao menor grau da diagênese e atribuem origem detrítica a estes argilominerais. A montmorillonita nas unidades mesozóicas, principalmente na Formação Botucatu, devido à sua ampla predominância, é provavelmente de origem intempérica (RAMOS; FORMOSO, 1975).

Costa (2006), através de seu trabalho sobre a diagênese da Formação Corumbataí na Mina Granusso em Cordeirópolis (SP), argumenta que a illita constitui o argilomineral detrítico predominante (assim como Ramos; Formoso, 1975) e que durante a diagênese, teria ocorrido crescimento e reorganização de illitas mal estruturadas até atingirem a fração silte; suposições estas que necessitam de maior embasamento científico. Também sugere que os argilominerais do grupo da esmectita seriam de origem supérgena ou hidrotermal de baixa temperatura, pois “ocorrem ao longo dos planos de estratificação substituindo outros minerais (massas criptocristalinas de cores arroxeada, alaranjada e esverdeada) e ao longo de fraturas e veios”, observados através da petrografia. Em contraposição, argumenta que a ausência de feições de dissolução nos feldspatos associada ao processo de

albitização observado na área de estudo, indica a presença de fluido alcalino durante a diagênese, que poderia favorecer a neoformação das illitas.

Sant'Anna et al. (2005) apresentam trabalho sobre a autigênese de argilominerais interestratificados illita-esmectita na Formação Rio Bonito (Eopermiano da Bacia do Paraná) a partir da ação de fluidos hidrotermais relacionados ao Evento Serra Geral (Turner et al. 1994), comprovada através de idades K-Ar e empobrecimento em terras raras. Estes autores observam que o impacto termal deste evento magmático foi capaz de apagar os registros de I/S anteriores às intrusões e datam a neoformação de illitas contemporâneas ao evento em unidades sedimentares com elevada razão fluido/rocha, identificadas na Formação Rio Bonito.

O processo de illitização na Bacia do Paraná foi identificado em rochas da Formação Furnas (DOS SANTOS; BONHOMME apud SANT'ANNA, 2006) e também foi relacionado à migração de fluidos de alta temperatura em fraturas associada ao magmatismo Serra Geral.

Rodrigues; Quadros (1976) apresentam uma interpretação geoquímica global das rochas paleozóicas da Bacia Paraná através dos argilominerais e teores de boro, indicativos da paleossalinidade dos ambientes deposicionais. Observaram para a Formação Corumbataí um acentuado aumento no teor de boro em relação à unidade sotoposta e também em relação ao sul da bacia, indicando que a regressão se processou em condições de maior evaporação. Os principais argilominerais identificados foram illita, montmorillonita e corrensita. Neste período, a diminuição da paleossalinidade a oeste-sudoeste da bacia, indica a provável reativação de áreas-fonte continentais aí localizadas.

4.2.4 - Relações de contato entre a Formação Corumbataí e formações Irati, Pirambóia, Serra Geral e Rio Claro

Formação Irati

As rochas da Formação Irati foram exhaustivamente estudadas devido a potencialidade como fonte geradora de hidrocarbonetos. Hachiro et al. (1993) e Castro (1993 apud ROHN, 1994) colocam que durante a deposição desta unidade, ocorreram dois ciclos transgressivos-regressivos, cada um finalizado com provável isolamento da bacia, em ambiente de mar restrito.

De acordo com Hachiro (1996), o “Subgrupo Irati” representa o período de maior estagnação ocorrida durante a evolução da Bacia do Paraná e seu contato com a Formação Corumbataí é concordante no interior da bacia, caracterizado pelo desaparecimento dos folhelhos betuminosos comuns na unidade sotoposta.

O desaparecimento nas unidades sobrejacentes à Formação Irati dos fósseis “*Stereosternum tumidum*” e “*Mesossaurus brasiliensis*” (PACHECO, 1927 apud LANDIM, 1967) e crustáceos típicos desta formação, indicam mudanças importantes nas condições deposicionais, evidenciando um contato discordante entre Formação Irati e Formação Estrada Nova (SOARES; LANDIM, 1973).

Formação Pirambóia

Existem controvérsias quanto ao contato entre as formações Corumbataí e Pirambóia, a última pertencente ao Grupo São Bento, de idade triássica.

Diversos autores postulam que a mudança de ambiente marinho para ambiente continental deu-se a partir de uma discordância erosiva nítida no limite Paleozóico/ Mesozóico: segundo Soares e Landim (1973), as evidências desta discordância no Estado de São Paulo foram erodidas, devido à alteração do comportamento tectônico da Bacia, passando de caráter de sinéclise para soerguimento positivo do assoalho, aumentando o nível de base e restringindo a deposição (FÚLFARO et al., 1982)

De acordo com Landim (1967), o contato entre as formações Corumbataí e Pirambóia evidencia ação erosiva profunda, caracterizada por observações de fendas preenchidas por arenito, que penetram na unidade sobrejacente, além da presença de conglomerados.

Matos (1995) descreve uma unidade que denominou “Camada Porangaba”, situada entre o topo da Formação Corumbataí e a base da Formação Pirambóia, reconhecendo nestas brechas, processos deposicionais atribuídos à planícies de marés; o contato abrupto desta “camada” com a Formação Pirambóia deu-se em função apenas de mudanças climáticas, portanto, o autor descarta o contato erosivo entre as duas formações, postulando continuidade deposicional.

Segundo Milani (1997), a “sedimentação arenosa” relacionada à Formação Pirambóia (norte da Bacia) e as formações Buena Vista e Sanga do Cabral (sul da Bacia) constitui o último registro da Supersequência Gondwana I, cujo ciclo sedimentar teria durado do Carbonífero ao eo-Triássico. Assim como este autor,

Riccomini (1995) e Matos (1995) também consideram a transição entre as formações Corumbataí e Pirambóia como concordante gradacional.

Formação Serra Geral e intrusivas básicas associadas

A Formação Serra Geral constitui o registro do colossal evento magmático na Bacia do Paraná que teve início no Eo-Cretáceo, relacionado à ruptura do Gondwana Ocidental e abertura do Oceano Atlântico Sul (ALMEIDA et al. 1980).

Esta unidade é composta por rochas extrusivas e intrusivas de natureza toleítica que afloram em aproximadamente três quartos da área da Bacia do Paraná, com espessura máxima de 1500 metros no depocentro das lavas, situado na região do Pontal do Paranapanema, oeste do Estado de São Paulo (MARQUES; ERNESTO, 2004).

Determinações geocronológicas pelo método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ associadas a dados paleomagnéticos indicam que esta atividade magmática durou cerca de 3 milhões de anos, concentrando-se principalmente entre 133 e 132 M.a. (RENNE et al, 1997; MINCATO et al., 2003 apud MARQUES; ERNESTO, 2004).

Os derrames assentam-se discordantemente sobre os arenitos da Formação Botucatu e são compostos principalmente por basaltos toleíticos. A maior parte das intrusões ocorre nas porções leste e nordeste da Bacia do Paraná. No Estado de São Paulo, estas rochas ocorrem sob a forma de diques e sills encaixados nas rochas desde o Supergrupo Tubarão até a Formação Botucatu.

Os sills de maior espessura são encontrados no Grupo Itararé e na Formação Irati e se concentram nas regiões central e norte da Bacia do Paraná, enquanto as seqüências vulcânicas predominam na porção sul. Entre os municípios de Piracicaba e Limeira, no Estado de São Paulo, estima-se a existência de um sill de aproximadamente 900 km² de extensão (CORDANI; VANDOROS, 1967 apud MELFI et al., 1988).

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS

5.1 – Avaliações preliminares

A partir dos levantamentos geológicos regionais e locais direcionados ao comportamento tecnológico das rochas da Formação Corumbataí na região de influência do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (MASSON et al., 2000; CRISTOFOLLETI, 2003; ZANARDO, 2003; ALMEIDA et al., 2002; BERNARDES, 2005; MORENO et al., 2006), a Formação Corumbataí pode ser dividida em dois conjuntos de rochas, denominados informalmente de porção basal e porção superior. A transição entre estes pacotes ainda não é bem definida, porém as camadas superiores são caracterizadas pela predominância de litotipos com cimentação carbonática, enquanto na base não ocorrem minerais como calcita e dolomita (ZANARDO, 2003; BERNARDES, 2005).

Na fase inicial deste trabalho, foi feito levantamento dos poços tubulares profundos cadastrados na Folha Rio Claro (IBGE, 1969) a partir do banco de dados do Departamento de Águas e Energia Elétrica. Os dados, que incluem a localização dos poços (coordenadas UTM), cota altimétrica e coluna estratigráfica, foram compilados em planilhas do programa ACCESS e lançados através do programa GOCAD no mapa digitalizado do município de Rio Claro (escala 1:50.000), gerando um mapa tridimensional onde é possível observar a relação de contato entre a Formação Corumbataí e as rochas intrusivas correlatas à Formação Serra Geral na área de estudos (Figura 4).

Dos 88 poços cadastrados, 57 apresentam a Formação Corumbataí em contato inferior discordante com as rochas intrusivas básicas associadas à Formação Serra Geral. A espessura dos corpos magmáticos varia entre 20 e 130 metros, com média de 40 metros.

Esta situação é muito comum nas rochas paleozóicas e mesozóicas da Bacia do Paraná, principalmente nas unidades permo-carboníferas, onde são encontrados registros da atividade ígnea de caráter intrusivo do eo-Cretáceo sob as formas de grandes sills e diques. Não foi possível definir as formas ou individualizar os corpos de rochas básicas a partir dos dados obtidos, mas foi possível visualizar a ampla área de ocorrência das mesmas, abrangendo toda a porção leste da Folha Rio Claro.

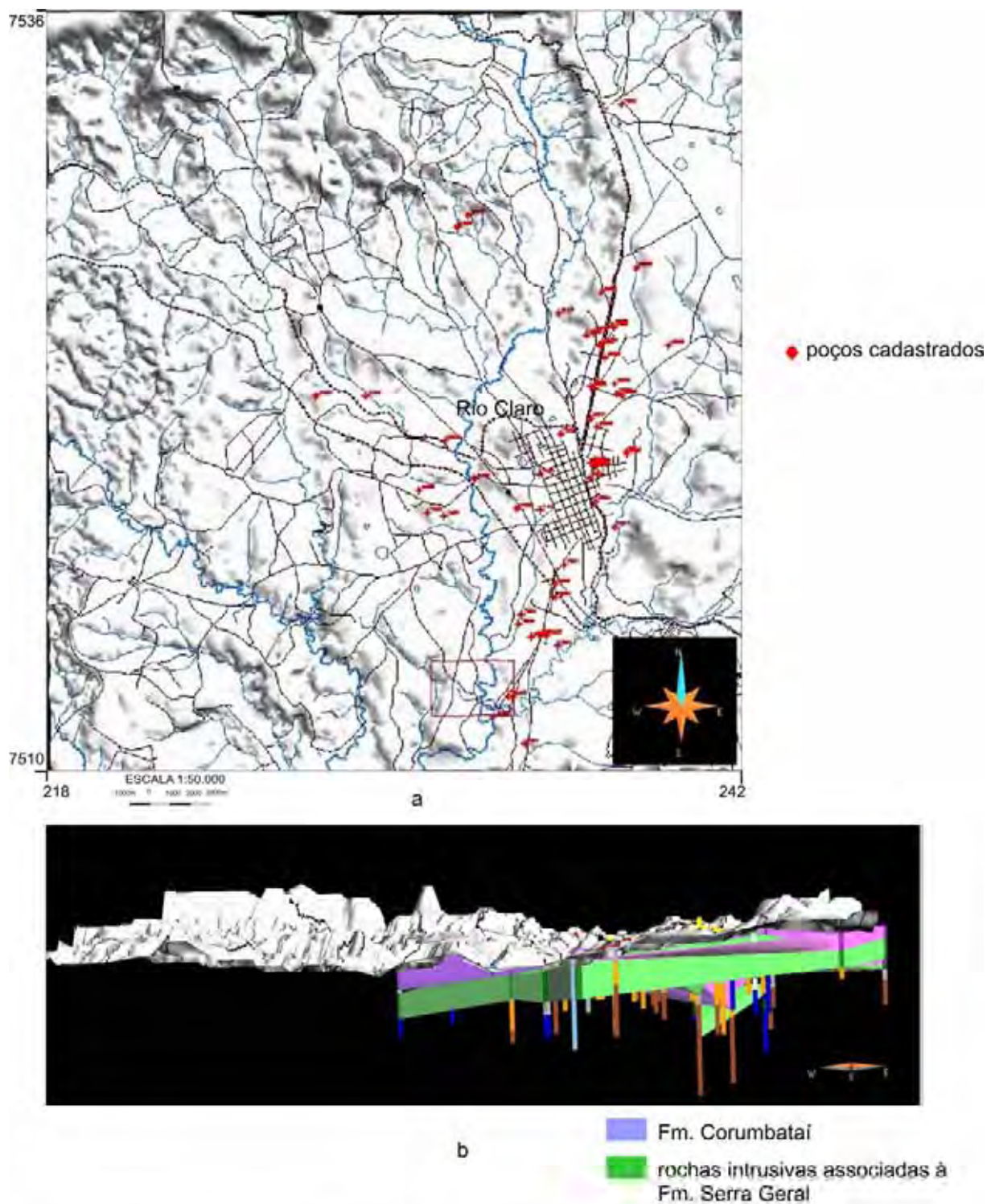


Figura 4: a) Folha Rio Claro (escala 1:50.000) com localização dos poços cadastrados; b) visualização em 3D dos poços plotados e das relações de contatos entre Formação Corumbatai e rochas básicas associadas à Formação Serra Geral.

Portanto, a partir das premissas de que os litotipos da base da Formação Corumbataí não apresentam cimentação carbonática e que provavelmente estão em contato com as rochas intrusivas básicas, a área de estudo foi selecionada de modo a abranger perfis representativos desta porção.

A escolha das minerações Estrela Dalva e Pieroni deve-se aos fatos de que ambas encontravam-se em atividade no início dos trabalhos e são de grandes dimensões, além do fato intrínseco de que fornecem grande parte da matéria-prima para as indústrias cerâmicas da região.

5.2 – Apresentação da área de estudos e dos litotipos amostrados

A área de estudos é cortada pelo rio Corumbataí, as minerações Estrela Dalva e Pieroni se localizam a menos de um km das margens esquerda e direita do rio, respectivamente, em cotas altimétricas muito próximas (Figura 5).

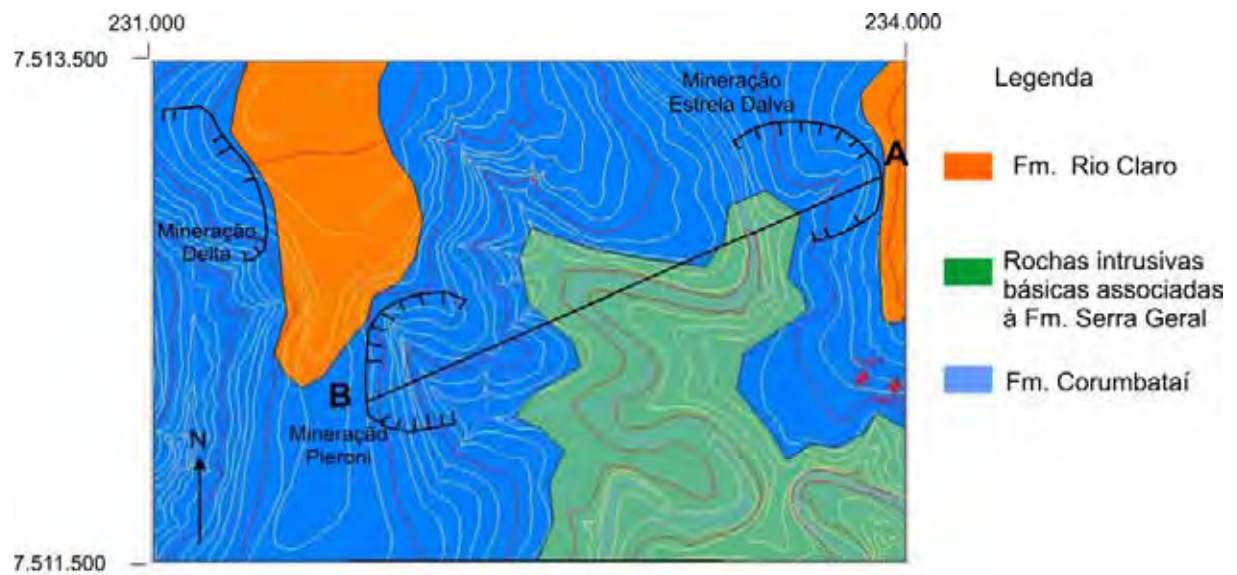
As minerações distam 2.5 km entre si e encontram-se no mesmo nível estratigráfico, facilitando a correlação entre seus atributos e propriedades.

A área é caracterizada por um relevo suavemente ondulado, onde as relações de contato entre as diferentes unidades estratigráficas são observadas facilmente através das quebras de relevo.

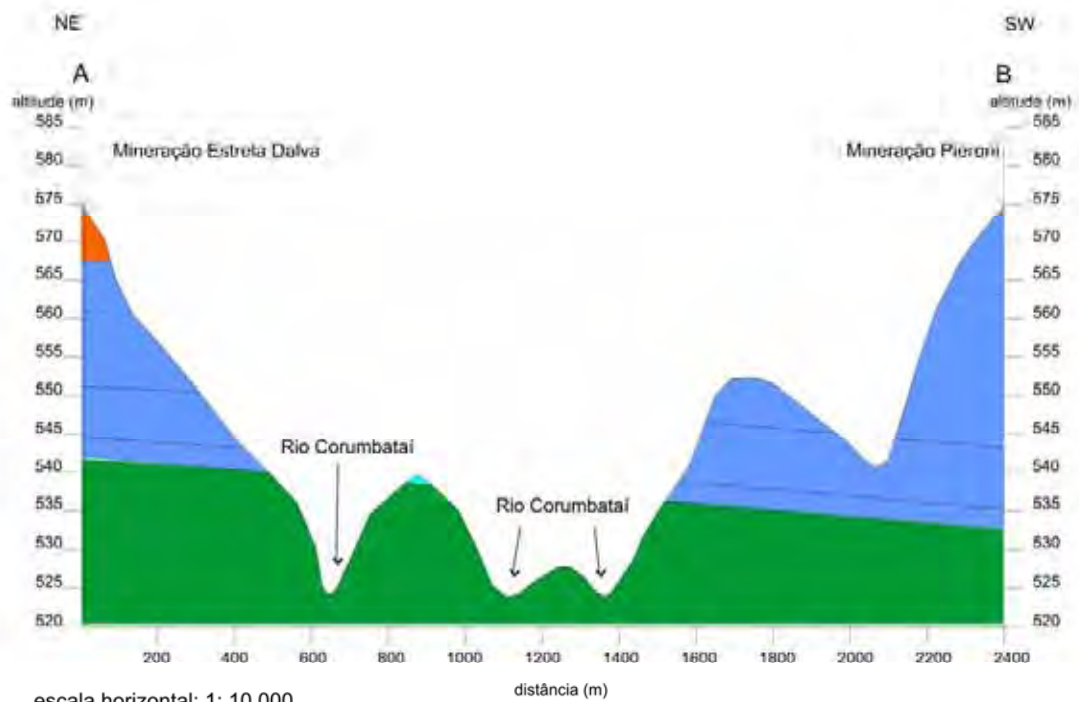
A Formação Rio Claro recobre as rochas da Formação Corumbataí nas maiores cotas da área. Sua espessura atual é maior nos perfis da mineração Estrela Dalva, onde varia de 2 a 5 metros, do que na mineração Pieroni, pois grande parte deste material de cobertura já foi removido.

As rochas intrusivas correlatas à Formação Serra Geral afloram ao longo do Rio Corumbataí e de suas margens; localmente, o rio apresenta padrão meandrante.

Os litotipos de cada mineração foram definidos em campo, de acordo com os critérios expostos no item 2.2 do capítulo 2 e foram analisados individualmente, mesmo que depois fossem agrupados como variações horizontais de um mesmo litotipo (Figura 6).



a



escala horizontal: 1: 10.000
escala vertical - 1: 500

b

Figura 5 - a) Mapa geológico da área com localização das minerações e da seção AB; b) seção geológica AB.

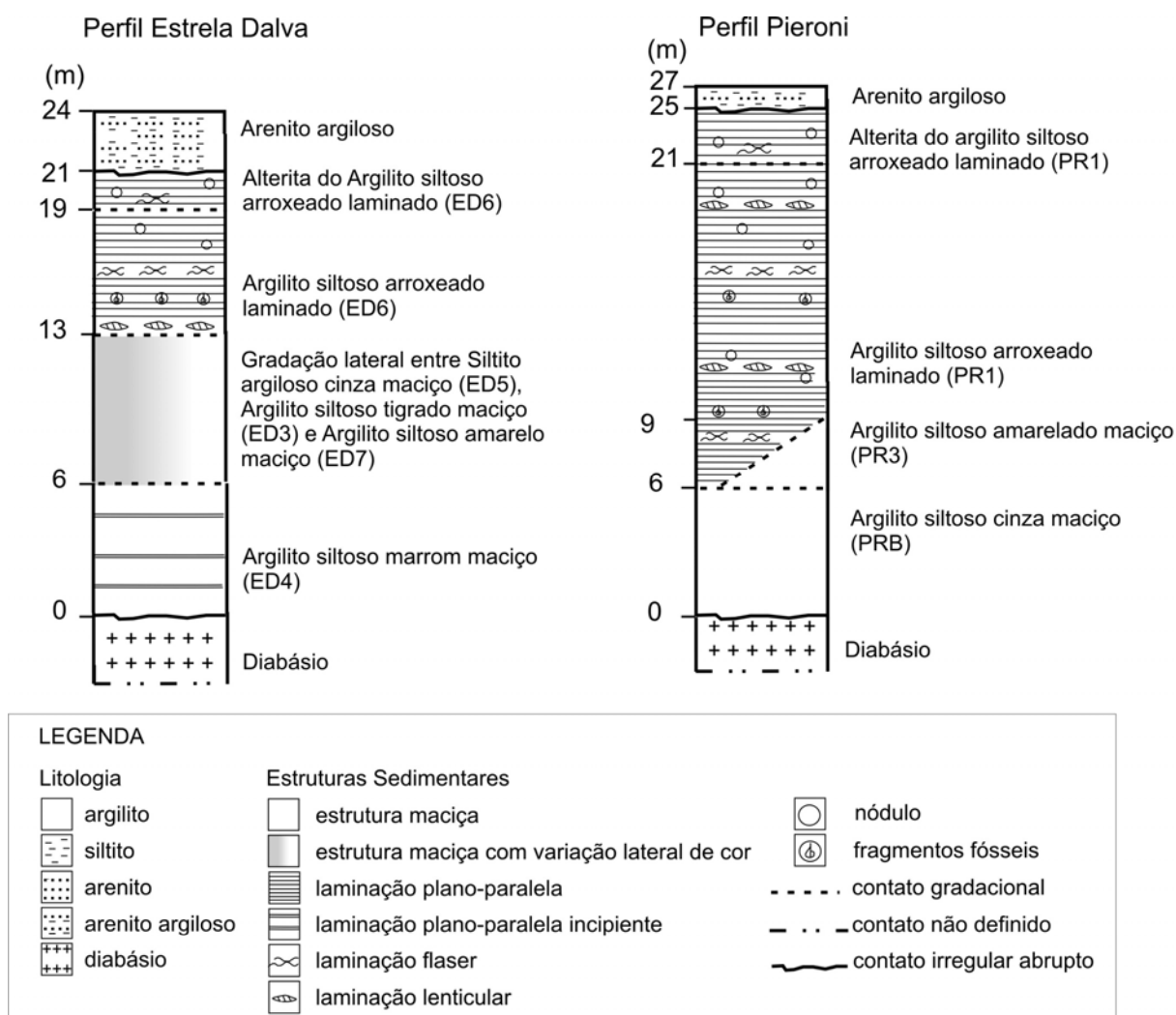


Figura 6 - Seções colunares das mineralizações Estrela Dalva (ED) e Pieroni (PR). sem escala.

As descrições detalhadas dos perfis são apresentadas a partir do item 5.6.

5.3 – Análises granulométricas

Para a classificação das frações granulométricas dos litotipos analisados foi utilizada a escala de Udden-Wentworth, que considera o limite de 4 μm entre as classes silte e argila; as porcentagens de cada fração granulométrica foram lançadas no Diagrama de Shepard (1954 apud PETTIJOHN, 1957) (Figura 7).

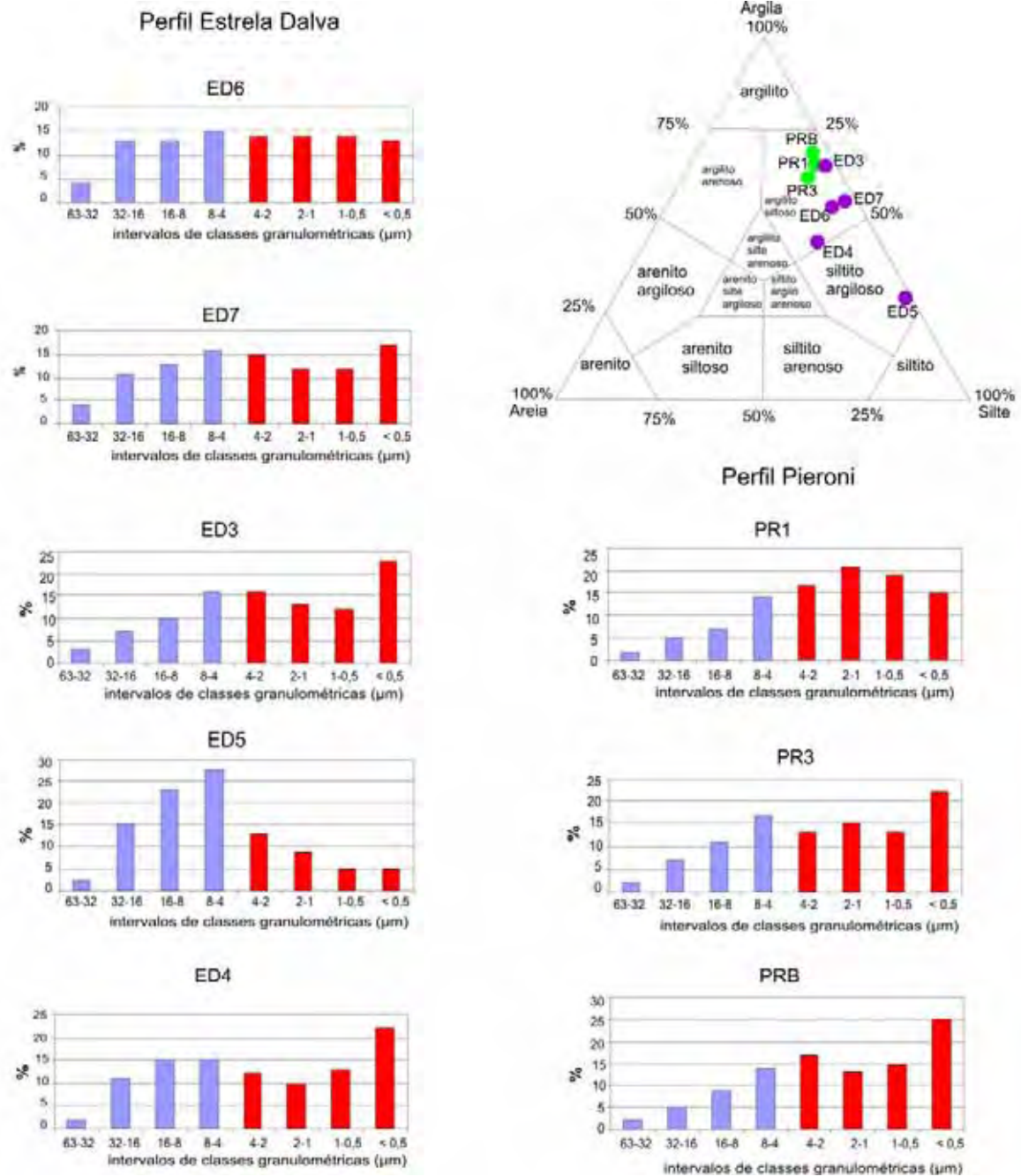


Figura 7 - Gráficos da distribuição granulométrica dos litotipos dos perfis Estrela Dalva (ED) e Pieroni (PR): colunas azuis representam a classe silte, colunas vermelhas representam a classe argila. A figura superior direita corresponde ao posicionamento dos litotipos no Diagrama de Shepard (1954 apud PETTIJOHN, 1957).

Todos os litotipos analisados da mineração Pieroni apresentam teores de argila maiores que da mineração Estrela Dalva, cujos valores variam de 63 a 72% na primeira e de 32 a 63% na segunda, sendo o menor valor relativo ao litotipo argilito siltoso cinza maciço (ED5) da base da Estrela Dalva.

Estes valores corroboraram a análise táctil das rochas e atestam a confiabilidade da análise granulométrica, a despeito da possível quebra dos minerais durante o processamento das amostras.

5.4 – Difratomogramas das amostras totais

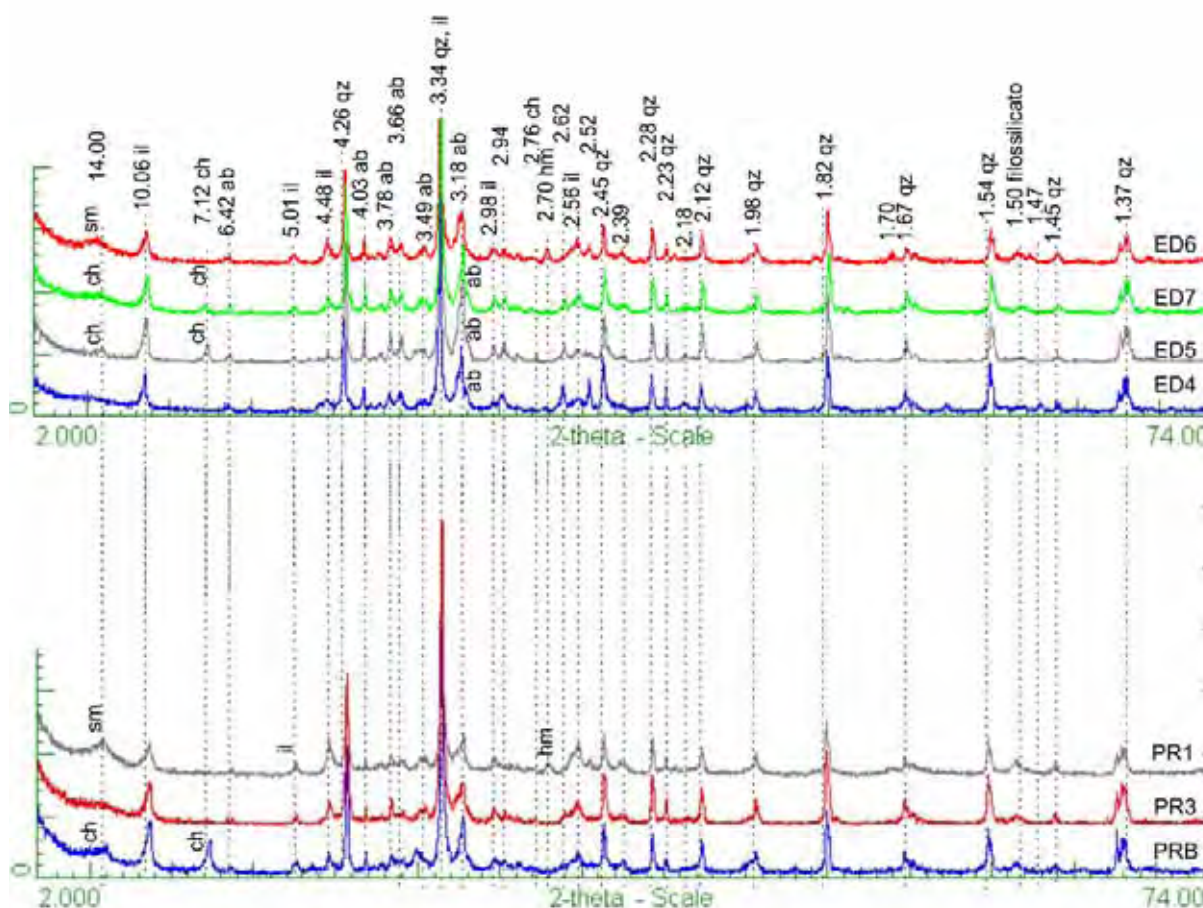


Figura 8 - Difratomogramas das amostras totais dos litotipos das minerações Estrela Dalva e Pieroni com valores dos picos (°) e minerais identificados: il-illita; ch-clorita; sm-esmectita; ab-albita; qz-quartzo; hm-hematita.

A assembléia de argilominerais identificada através dos difratogramas das amostras totais que é comum a todos os litotipos é composta por quartzo, illita e albita, sendo clorita, esmectita e hematita presente em alguns, conforme discutido no capítulo 6.

5.5 - Análises químicas

Os valores dos óxidos apresentados são relativos às amostras totais dos litotipos analisados dos perfis Pieroni e Estrela Dalva, conforme Quadro 1.

QUADRO 1 – Análises químicas dos constituintes maiores dos litotipos das minerações Estrela Dalva (ED) e Pieroni (PR).

Mineração Estrela Dalva													
litotipo	amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	MgO(%)	Na ₂ O(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	MnO(%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI(%)	Soma(%)
Argilito Siltoso arroxeadado laminado	ED-6	72.24	12.14	4.17	3.54	1.60	1.67	0.57	0.50	0.03	0.17	3.36	100,01
Argilito Siltoso amarelo maciço	ED-7	71.76	11.76	5.33	2.78	1.45	2.28	0.41	0.56	0.02	0.10	3.56	100
Argilito Siltoso tigrado maciço	ED-3	71.18	12.56	4.21	3.76	1.82	1.38	0.45	0.60	0.02	0.13	3.90	100,01
Siltito argiloso cinza maciço	ED-5	71.37	11.47	4.55	2.95	2.46	2.77	1.07	0.53	0.04	0.06	2.74	100
Argilito Siltoso marrom maciço	ED-4	71.74	11.43	5.19	3.19	1.92	2.14	0.46	0.62	0.04	0.12	3.17	99,99
MÉDIA		71.66	11.87	4.69	3.24	1.85	2.05	0.59	0.56	0.03	0.12	3.35	100.00
Perfil Pieroni													
litotipo	amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	MgO(%)	Na ₂ O(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	MnO(%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI(%)	Soma(%)
Argilito siltoso amarelo qual	PR-6	66.00	15.00	5.77	4.12	1.77	0.23	0.27	0.67	0.02	0.05	6.10	100.00
Argilito Siltoso arroxeadado laminado	PR-1	64.85	15.43	5.94	4.15	2.05	0.71	0.36	0.65	0.02	0.04	5.83	100.02
Argilito siltoso amarelo maciço	PR-3	70.18	12.52	5.24	3.27	1.71	0.97	0.58	0.53	0.02	0.27	4.71	100.00
Argilito siltoso cinza maciço	PR-B	67.53	14.03	5.55	3.63	2.52	1.48	0.37	0.62	0.02	0.08	4.16	100.00
MÉDIA		67.14	14.25	5.63	3.79	2.01	0.85	0.40	0.62	0.02	0.11	5.20	100.00

5.6 – Mineração Estrela Dalva

5.6.1 - Argilito siltoso marrom maciço (ED4)

O argilito siltoso marrom maciço (ED4) situa-se na base do perfil Estrela Dalva com espessura média de 6 metros, conforme sondagem realizada no local (Sr. Antônio, informação verbal) e ocorre em toda a extensão da mina, sem apresentar variações horizontais.

Apresenta contato inferior do tipo intrusivo com as rochas básicas correlatas a Formação Serra Geral, que ocorrem na área de estudo sob a forma de sill e diques e encontra-se sotoposto ao conjunto de rochas formado pelo siltito argiloso cinza maciço (ED5), argilito siltoso tigrado maciço (ED3) e argilito siltoso amarelo maciço (ED7). As amostras foram coletadas nas coordenadas UTM N 7.512.869, E 233.777, cota 556m.

O argilito siltoso marrom maciço (ED4) é composto por material não alterado intempericamente, não carbonático, coloração marrom á marrom claro, textura argilo-siltosa.

Sua estrutura é predominantemente maciça, porém apresenta zonas com laminação incipiente definida por sutis variações de tonalidade que formam bandas com espessuras entre 1 e 10 mm (Figura 9a). Nas lâminas mais espessas existem lineamentos sub-horizontais constituídos por minerais detríticos quartzo-feldspáticos.



Figura 9 - Argilito siltoso marrom maciço (ED4): a) observar o aspecto maciço do litotipo; b) fotomicrografia mostrando arranjo de grãos suportados pela matriz; observar a sub-angularidade dos minerais detríticos quartzo (qz) e feldspato (FK) que predominam na fração silte e a birrefringência da matriz illítica (luz polarizada).

Por meio do microscópio ótico observou-se que os minerais detríticos, excluindo a illita, constituem cerca de 35% da lâmina e encontram-se tanto dispostos ao longo destes lineamentos, formando lâminas de 0.5 a 1.0 mm de espessura, quanto dispersos na matriz (figura 9b); são constituídos por quartzo (25%), feldspatos (5%), muscovita (3%), biotita (2%) e outros (menos de 1%).

Os clastos de quartzo e feldspatos têm tamanhos que variam de 25 a 70 μm , com predomínio de 42 μm , esfericidade moderada, subangulares, e superfícies pouco rugosas.

A matriz é constituída predominantemente por illitas; em meio á matriz observa-se cimento silicático, provavelmente composto por quartzo e albita microcristalinos.

A relação matriz e detríticos é de 2:1, numa petrofábrica de grãos suportados pela matriz.

5.6.1.1 - Difração de raios X da fração argilosa

Foram analisadas as frações $<1\mu\text{m}$ e $<2\mu\text{m}$, num total de 7 lâminas, das quais 2 foram glicoladas e calcinadas..

A assembléia dos argilominerais é constituída por duas fases de illitas, clorita e dois argilominerais interestratificados regulares: clorita/esmectita (C/S) e illita/clorita (I/C).

Após a decomposição dos picos da amostra natural, C/S foi identificada através das reflexões em 28.50Å, 15.14Å e 9.69Å, além da reflexão em 17.05 Å na amostra glicolada. A reflexão intensa na amostra calcinada próximo a 25 Å é devido à soma das intensidades das reflexões 001 da C/S e da I/C. O interestratificado I/C foi identificado na amostra natural através dos picos em 25.04 Å, 12.45 Å e 7.96 Å (Figuras 10a e 10b).

Os picos 14.41Å e 13.87Å, nas amostras natural e calcinada, respectivamente, correspondem à clorita; o pico em 7.00 Å não aparece devido à desidroxilação intercamada (BAILEY, 1991).

O tipo e porcentagem de cada camada, tipo de empilhamento (reichweite) dos argilominerais interestratificados e o tipo dos argilominerais individualizados que foram simulados para a construção do difratograma calculado (Figura 10b) da fração $< 2\mu\text{m}$ do litotipo argilito siltoso marrom maciço (ED4) estão listados no quadro a

seguir; a última coluna expressa a proporção relativa entre estes argilominerais simulados.

Quadro 2 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo argilito siltoso marrom maciço (ED4) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
C/S	tri-triclorita/ 50%	triesmectita/ 50%	1	7<N<35	1
I/C	triilita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	7<N<42	1
clorita	tri-triclorita/ 100%	-	-	3<N<14	1
illita	diilita/ 100%	-	-	3<N<14	7
illita	triilita/ 100%	-	-	14<N<28	3

A baixa intensidade das menores ordens dos argilominerais interestratificados confirma a baixa cristalinidade dos mesmos. Comparando com o difratograma calculado, o pico em 24.00 Å relativo a I/C é de um interestratificado bem cristalino, com N=70, porém os picos em 12.00 Å e 8.00 Å são de um interestratificado de baixa cristalinidade, com N=7. Para C/S, os picos em 28.00 Å e 14.00 Å também indicam minerais com boa cristalinidade, mas o pico de 3° ordem é relativo à baixa cristalinidade.

Após a decomposição na região de 10 Å, foram identificadas duas fases de illitas: em 10.20Å, com FWHM de 0.53°2θ Co Kα e em 10.07 Å, com FWHM de 0.30°2θ Co Kα (Figura 11b).

O valor da cristalinidade da illita antes da decomposição diminui de 0.36° 2θ Co Kα na amostra natural para 0.32° 2θ Co Kα na amostra calcinada (Figura 12). Esta diminuição corrobora a ausência de minerais expansivos individualizados.

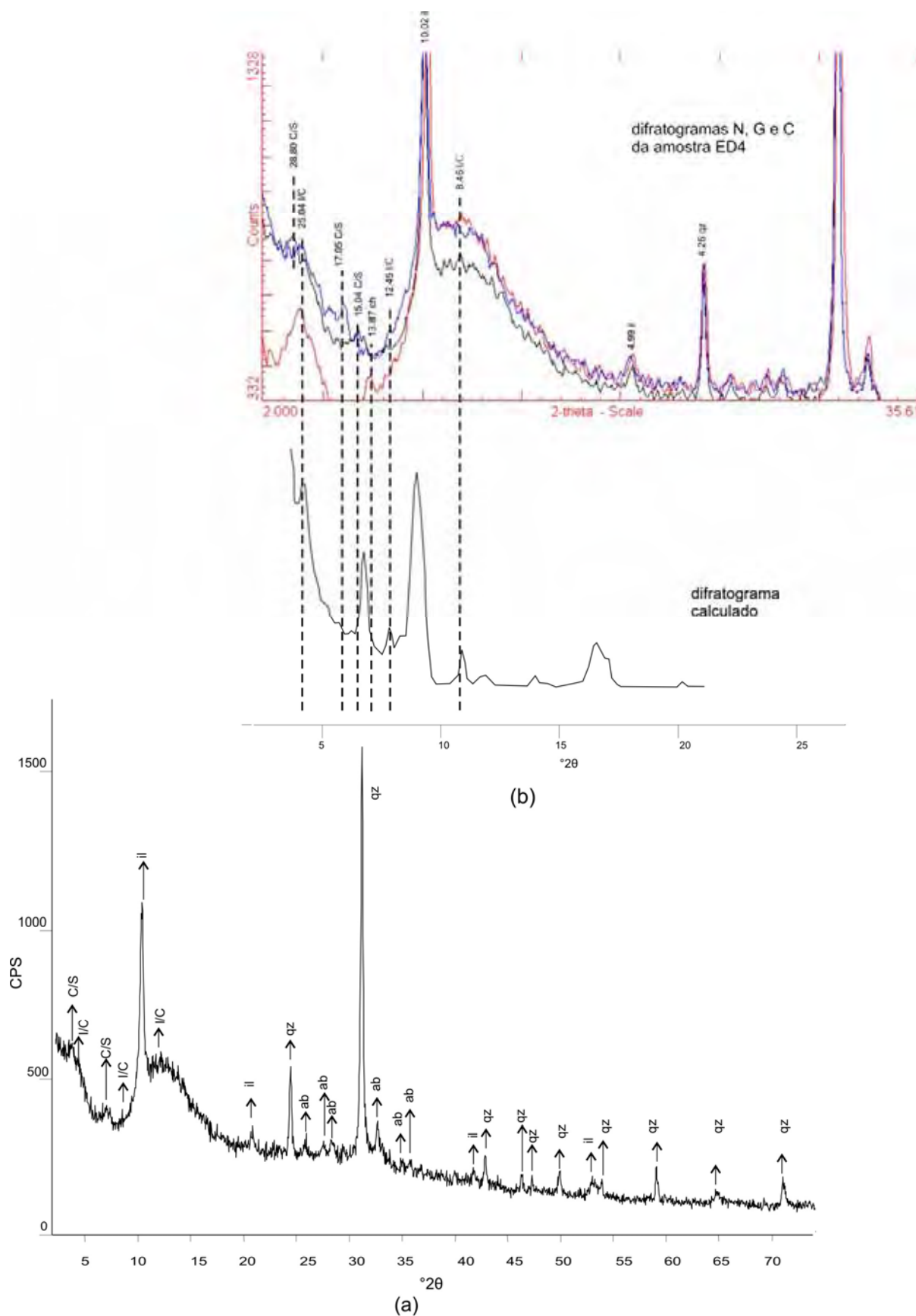


Figura 10 - Difratomogramas do argilito siltoso marrom maciço (ED4), fração $< 2\mu\text{m}$: a) amostra natural, intervalo de 2 a $74^\circ 2\theta$; b) amostras natural (N-preto), glicolada (G-azul) e calcinada (C-vermelho), intervalo de 2 a $26^\circ 2\theta$ e difratograma calculado (CoK α).

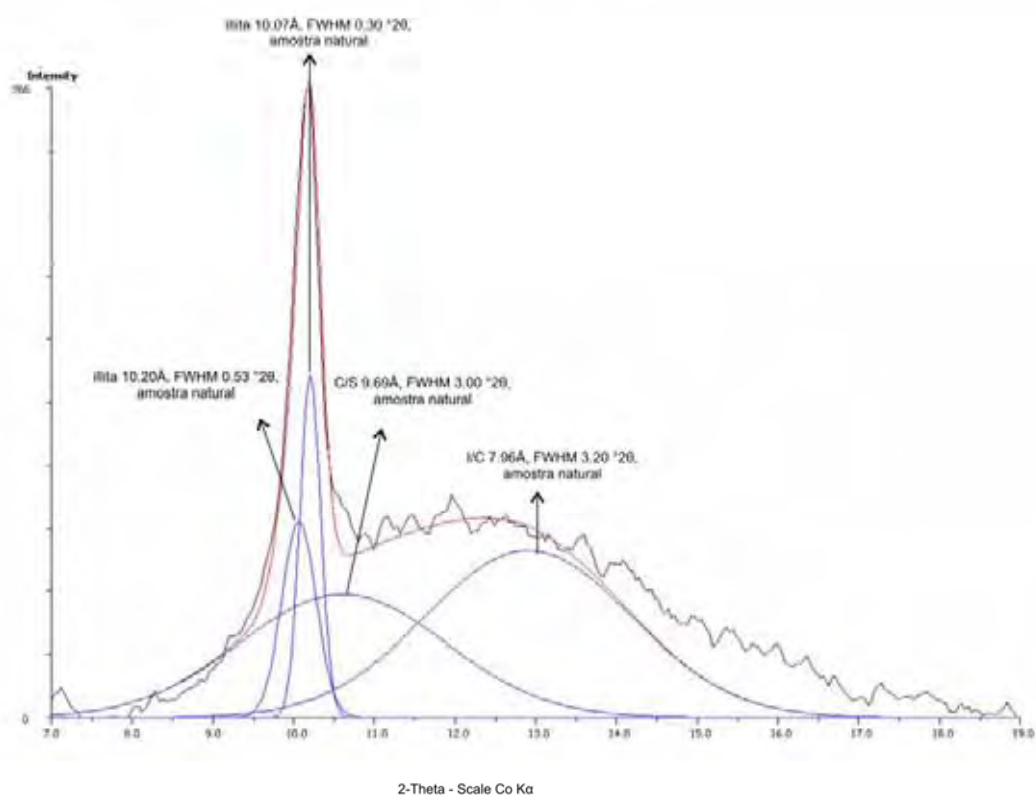
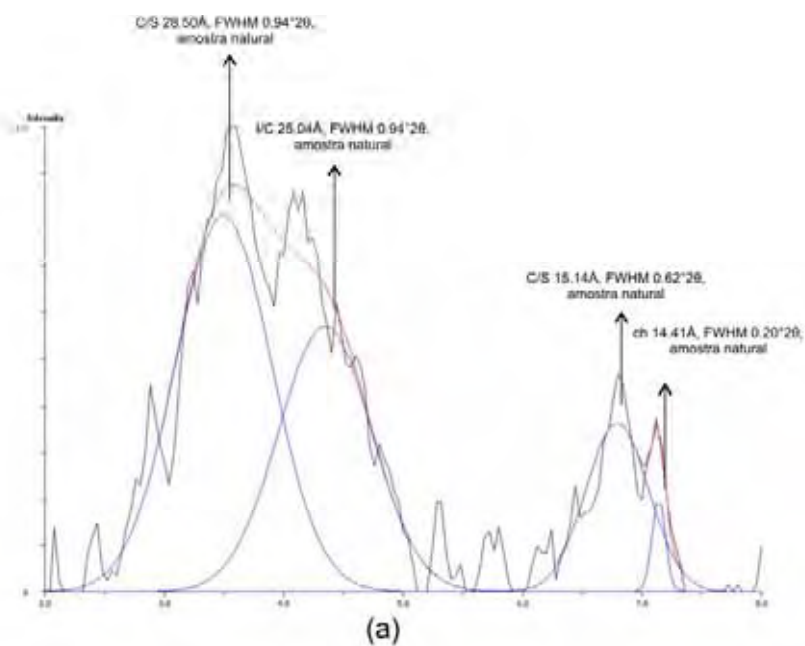


Figura 11 - Difratomogramas do argilito siltoso marrom maciço (Ed4): a) decomposição dos picos no intervalo entre 2 e 8 °2θ, amostra natural; b) decomposição dos picos no intervalo entre 7 e 19 °2θ, amostra natural.

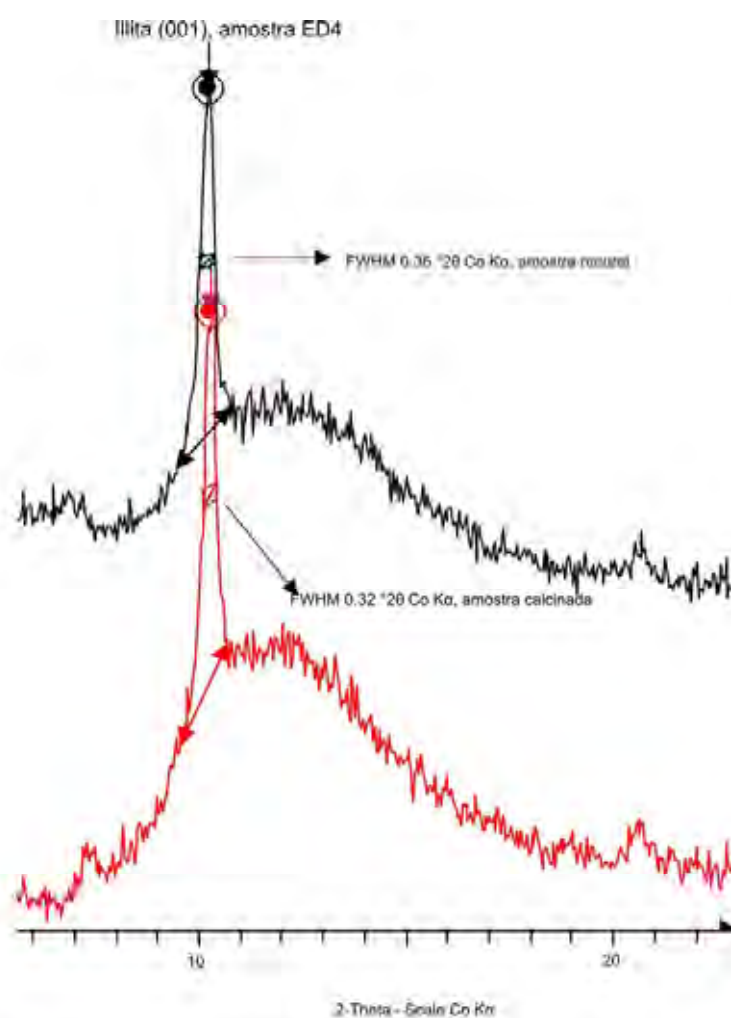


Figura 12 - Amostra Ed4, fração <2 μm : índice de cristalinidade da illita nas amostras natural e calcinada sem decomposição.

5.6.2 – Siltito argiloso cinza maciço (ED5)

O siltito argiloso cinza maciço (ED5) compõe junto com os litotipos argilito siltoso tigrado maciço (ED3) e argilito siltoso amarelo maciço (ED7) uma camada ao longo de toda a cava, com espessura média de 7 metros (Figura 13).

Os mesmos foram individualizados inicialmente devido à diferença na cor, mas apresentam contatos difusos e por vezes intercalados entre si.

As amostras de ED5 foram coletadas nas coordenadas UTM N 7.512.840, E 233.912, na cota 560m.



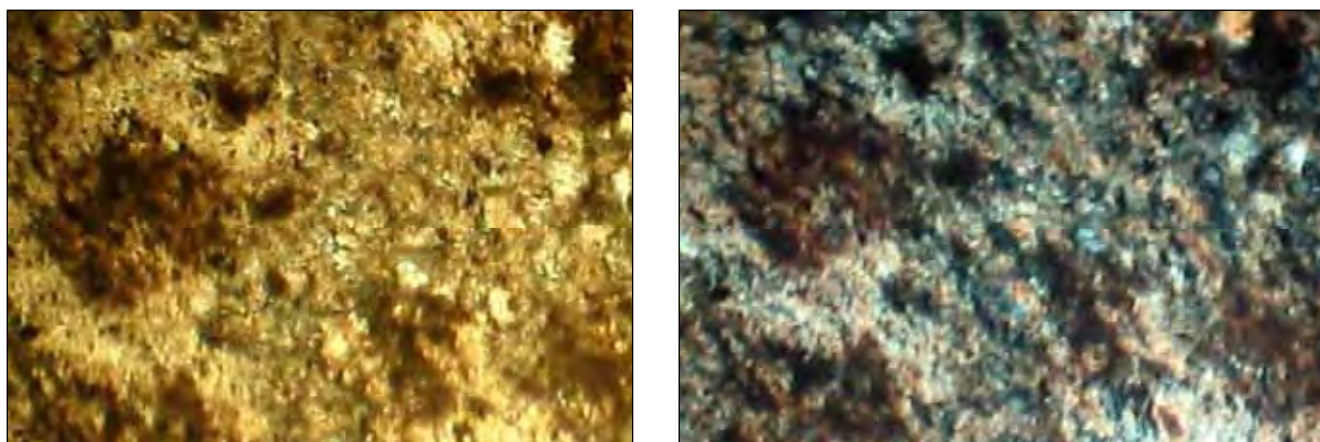
Figura 13 - a) relações de contato entre os litotipos do perfil Estrela Dalva; b) detalhe do siltito argiloso cinza maciço (Ed5).

O siltito argiloso cinza maciço (ED5) apresenta-se sem indícios de alteração intempérica, cinza claro, não carbonático, estrutura maciça e textura silto-argilosa.

Foram observadas juntas e fraturas preenchidas com material sílico-carbonático de espessuras milimétricas que através dos difratogramas foram identificados como clorita, calcita e traços de quartzo.

A seção delgada apresenta predomínio de matriz illítica (70%), com minerais detríticos dispersos e em microlaminações (20%) e cimento quartzo-feldspático (10%), definindo textura argilosa e petrofábrica de grãos suportados pela matriz (Figura 14a e b). Esta seção não é representativa da amostra, pois todas as outras análises indicam que este litotipo é o de maior granulometria, com 68% de seus minerais na fração silte, sendo 40% > 8 μm .

Os minerais detríticos são constituídos por quartzo, fedspatos, biotita e muscovita.



a

b

Figura 14 – Fotomicrografias da amostra ED5: zona com predomínio de matriz argilosa e minerais detríticos dispersos, originando petrofábrica de grãos suportados pela matriz. a) nicois paralelos; b) nicóis cruzados. Eixo maior da fotomicrografias = 0.8 mm.

5.6.2.1 - Difração de raios X da fração argilosa

Foram analisadas as frações $<2\mu\text{m}$ e $<1\mu\text{m}$, além de amostra de preenchimento de fratura, totalizando 10 lâminas, das quais 6 foram glicoladas e 5 calcinadas.

No perfil Estrela Dalva, o litotipo ED5 é o único que não tem componentes expansivos em sua assembléia de argilominerais, sendo composta por duas fases de illitas, clorita e interestratificados regulares illita-clorita (I/C) e clorita/clorita (C/C).

O interestratificado I/C foi confirmado através da reflexão 001/001 em $24.48\text{\AA}$ nas amostras natural e glicolada e $23.75\text{\AA}$ na calcinada, além de pico pouco intenso em $11.64\text{\AA}$ (002/002) e $8.10\text{\AA}$ (Figura 15a e b).

O interestratificado C/C foi identificado através do pico $27.28\text{\AA}$ nas amostras natural, glicolada e calcinada.

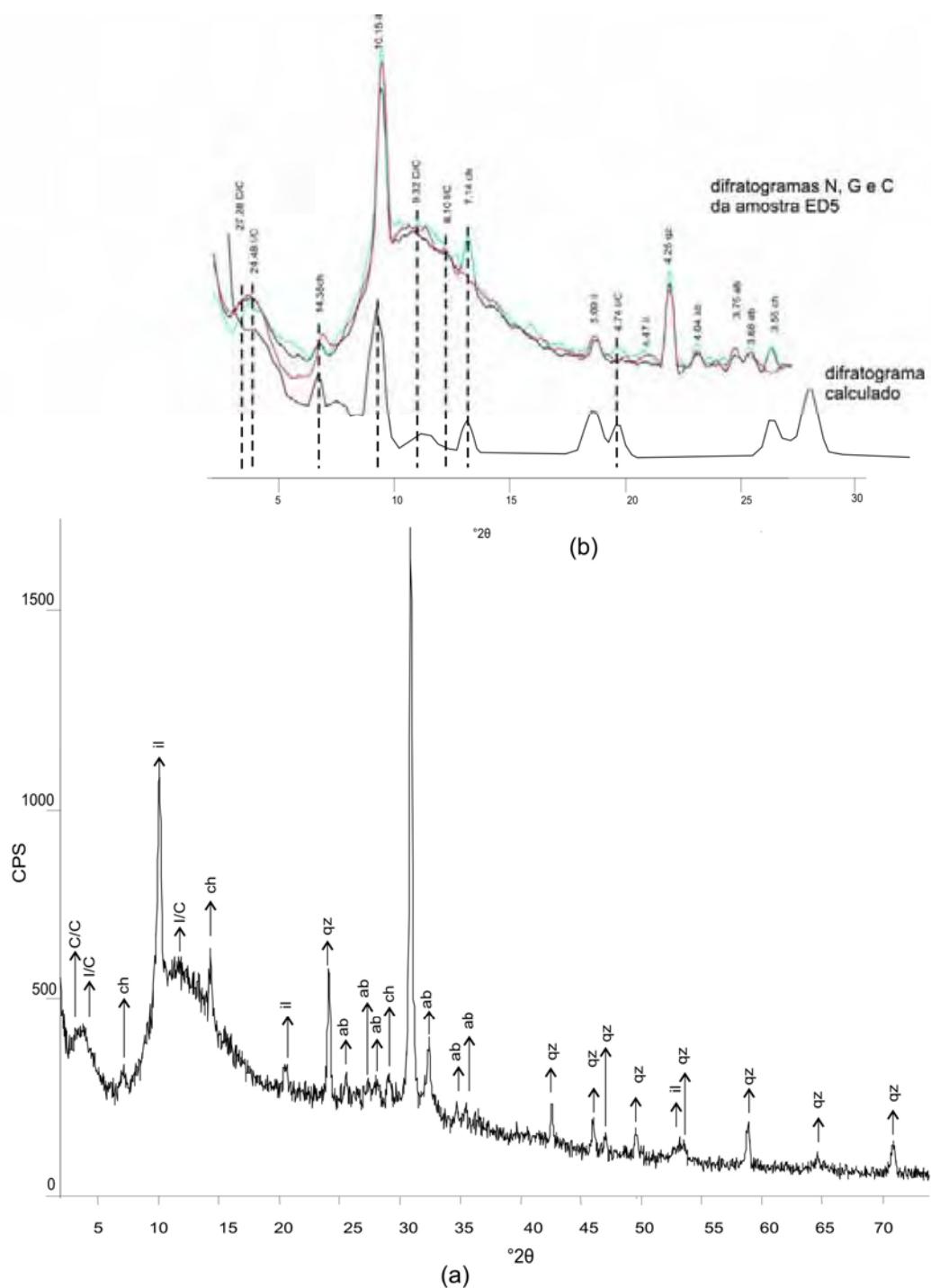
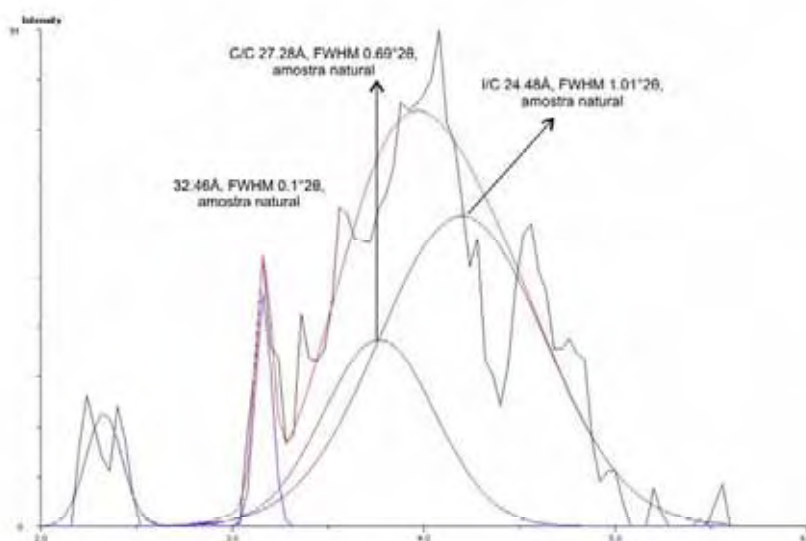
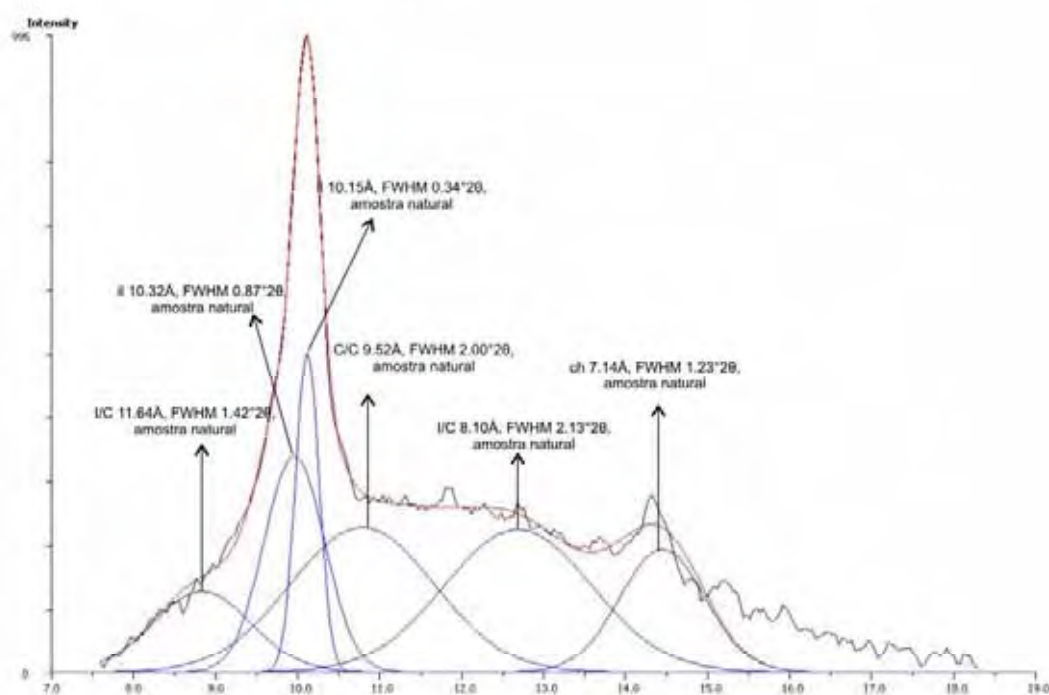


Figura 15 - Difratomogramas do siltito argiloso cinza maciço (ED5), fração < 2µm: a) amostra natural, intervalo de 2 a 74°2θ; b) amostras natural (N-preto), glicolada (G-azul) e calcinada (C-vermelho), intervalo de 2 a 26°2θ e difratograma calculado (CoKα).



a



b

Figura 16 - Difratogramas do siltito argiloso cinza maciço (Ed5): a) decomposição dos picos no intervalo entre 2 e 6 °2θ, amostra natural; b) decomposição dos picos no intervalo entre 7 e 18 °2θ, amostra natural.

A clorita foi identificada através dos picos em 14.38Å, 7.14Å e 3.55Å na amostra natural, 13.92Å na amostra calcinada e ausência de deslocamento na glicolada. Apresenta cristalinidade mais alta em relação aos demais litotipos de que tem clorita individualizada, tanto no perfil Estrela Dalva quanto no perfil Pieroni.

Após a decomposição na região de 10 Å, foram identificadas duas fases de illitas: em 10.32Å, com FWHM de 0.87°2θ Co Kα e em 10.15 Å, com FWHM de 0.34°2θ Co Kα (Figura 16b).

Assim como no litotipo sotoposto (ED4), o argilito siltoso cinza maciço (ED5) não possui illita com quantidade significativa de camadas expansivas, pois o FWHM illita 001 é de 0.41 °2θ Co Kα na amostra natural e 0.29 °2θ Co Kα na amostra calcinada (Figura 17).

Quadro 3 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo siltito argiloso cinza maciço (ED5) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
I/C	triillita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	14<N<35	1
C/C	tri-triclorita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	7<N<14	1
clorita	tri-triclorita/ 100%	-	-	7<N<21	2
illita	diillita/ 100%	-	-	3<N<14	7
illita	triillita/ 100%	-	-	14<N<28	3

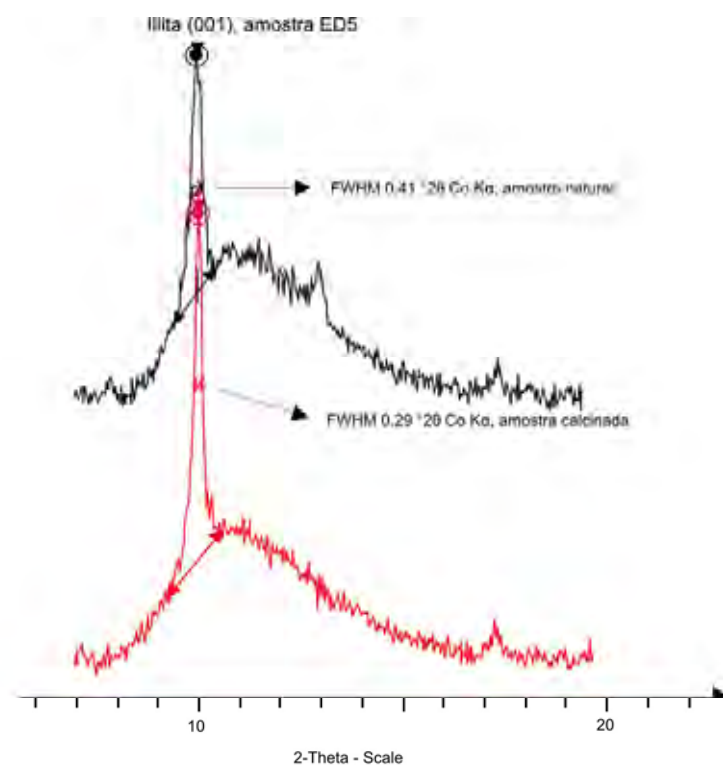


Figura 17 - Amostra Ed5, fração < 2 μm : índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada sem decomposição.

5.6.3 - Argilito siltoso tigrado maciço (ED3)

Este litotipo está sobreposto ao argilito siltoso marrom maciço (ED4) da base do perfil e constitui uma transição entre siltito argiloso cinza maciço (ED5) e argilito siltoso amarelo maciço (ED7). Sua espessura é menor do que os litotipos laterais e a transição entre eles não é bem definida.

O material tem estrutura maciça, textura siltosa, não carbonático. Quanto à coloração, exibe um aspecto “tigrado”, com interdigitações de cores roxa e amarela num padrão plano-paralelo em todo o perfil exposto, com predomínio da cor arroxeada. Frequentemente é cortado por lâminas de poucos centímetros vermelhas, tanto concordantes quanto discordantes à direção das interdigitações (Figura 18A).

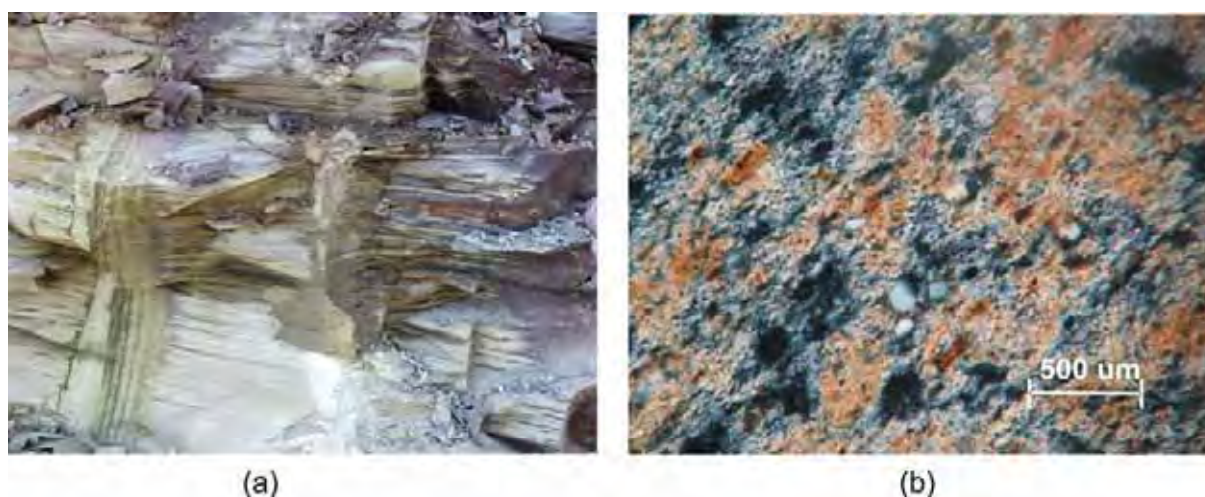


Figura 18 - Argilito siltoso tigrado maciço (ED3):a) aspecto do litotipo no perfil; b) fotomicrografia mostrando predomínio da matriz illítica.

Na seção delgada foi possível observar o predomínio da matriz illítica e o arranjo aberto dos grãos detríticos (quartzo, feldspatos, muscovita e biotita), constituindo petrofábrica de grãos suportados pela matriz. Também foi possível observar cimento quartzo-feldspático permeando os argilominerais da matriz (Figura 18b).

5.6.3.1 - Difração de raios x

Amostra total

Foram realizadas análises de amostra total separadamente para cada fase: cinza, amarela e vermelha (Figura 19).

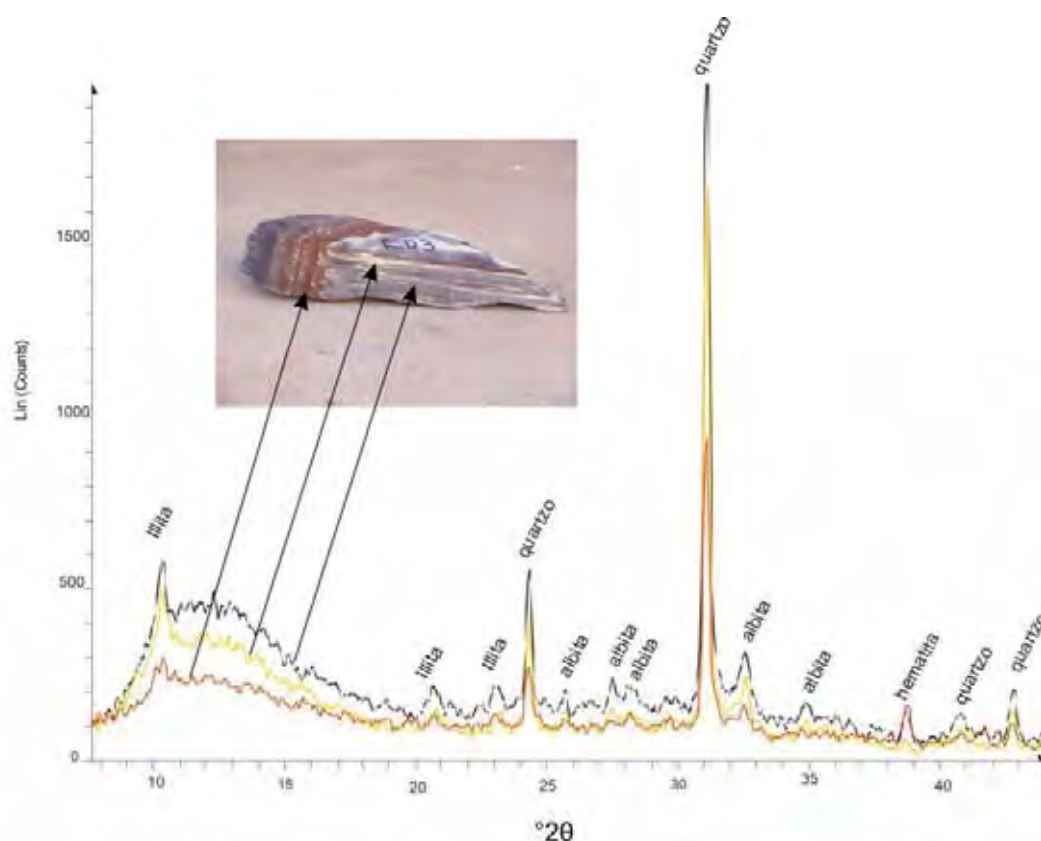


Figura 19 - Difrátogramas do argilito siltoso tigrado maciço (Ed3): fração <53 µm, amostras naturais. As cores dos gráficos correspondem às seguintes zonas: vermelho- zona vermelha, laranja- zona amarela, preto- zona cinza.

Não ocorreu variação mineralógica, apenas variação entre a intensidade dos picos. Foram identificados os minerais quartzo, illita, albita e hematita. Como esperado, nas fases vermelha e cinza, a intensidade da hematita é maior; a fase vermelha também se caracteriza pela menor intensidade de todas as reflexões de quartzo, illita e albita.

A presença das camadas mais ricas em ferro dispostas em diferentes direções indica que ocorreu remobilização na fase epidiagenética através da circulação de fluidos.

Argilominerais das frações argilosas

Neste litotipo foram obtidos difratogramas de oito frações granulométricas, entre 0,062 e 0,005 mm, num total de 10 lâminas, sendo 7 glicoladas e calcinadas.

Foram identificados duas fases de esmectitas, duas fases de illitas e I/C (Figuras 20 e 21).

Os picos relativos à esmectita indicam que existem duas fases, uma com cristalinidade alta ($N > 40$) em 14.78 Å e outra com baixa cristalinidade ($N < 7$) em 16.46 Å (Figura 21a).

Os picos relativos à I/C são de pouca intensidade, apenas as reflexões 002/002 e 003/003 foram identificadas, em 11.33 Å e 8.07 Å, respectivamente. A indicação da presença deste interestratificado foi devido à forma do difratograma da amostra < 2 um ser semelhante em todos os outros litotipos no intervalo entre 10 e 15° 2 θ , ou seja, o “domo” que aparece à direita da reflexão 001 da illita está associado à presença de C/S e/ou I/C. Os valores obtidos após a decomposição são relativos ao interestratificado I/C (Figura 21b).

A associação de esmectita e I/C neste litotipo indica que tanto o processo de alteração hidrotermal quanto o processo de alteração intempérica foram favorecidos pelo fraturamento da rocha, provavelmente contemporâneo às intrusões do magma básico associado ao Evento Serra Geral.

A decomposição dos minerais próximo a 10 Å mostra a presença de duas fases de illita: em 10.12 Å, com FWHM de 1.40 °2 θ Co K α e 10.03 Å, com FWHM de 0.40°2 θ Co K α (Figura 22).

Quadro 4 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração $< 2 \mu\text{m}$ do litotipo argilito siltoso tigrado maciço (ED3) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
I/C	triillita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	1<N<7	2
esmectita	diesmectita/ 100%	-	-	3<N<7	2
esmectita	triesmectita/ 100%	-	-	7<N<40	1
illita	diillita/ 100%	-	-	3<N<14	8
illita	triillita/ 100%	-	-	3<N<14	3

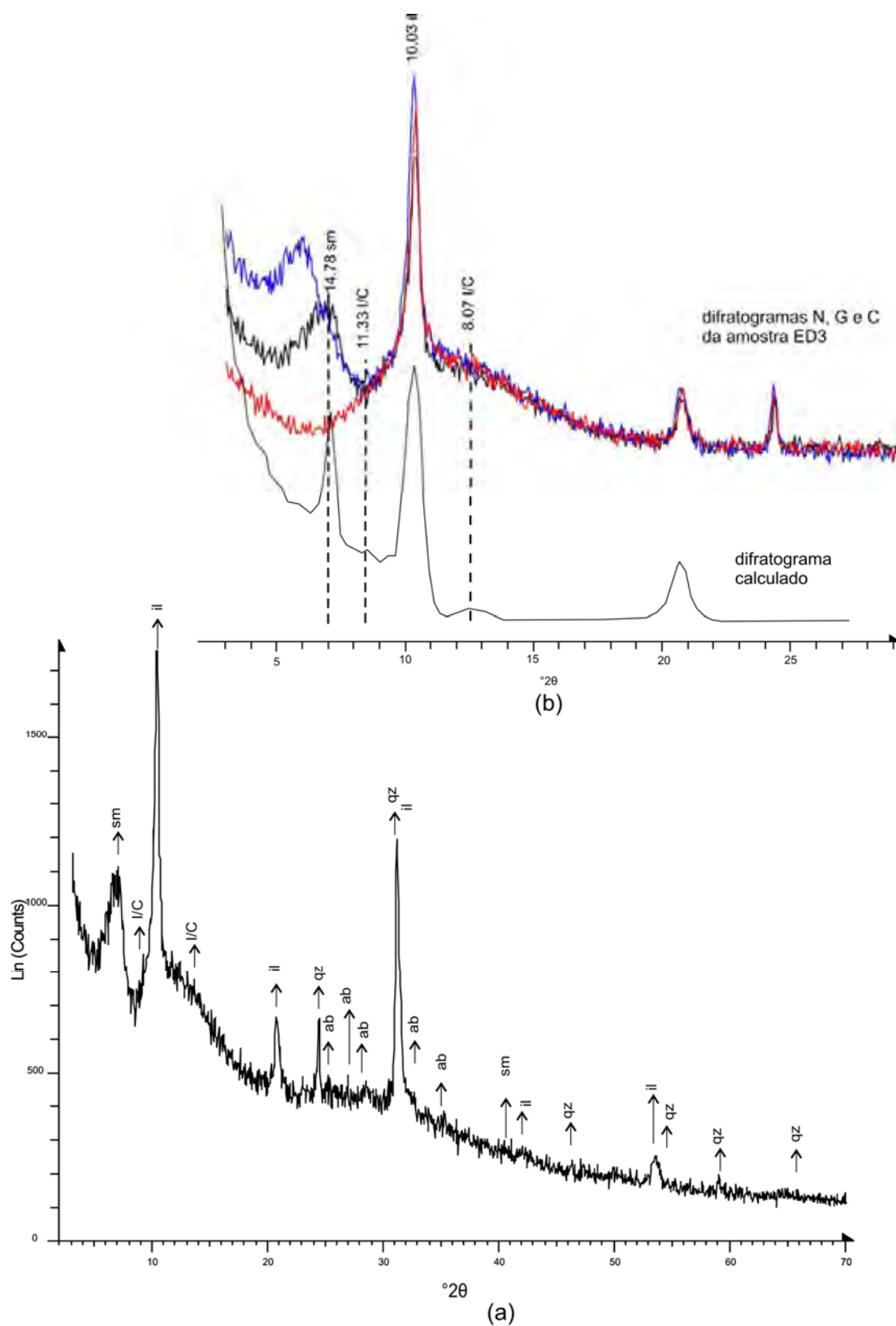


Figura 20 - Difratomogramas do argilito siltoso tigrado maciço (ED3), fração < 2µm: a) amostra natural, intervalo de 2 a 74° 2θ; b) amostras natural (N-preto), glicolada (G-azul) e calcinada (C-vermelho), intervalo de 2 a 26° 2θ e difratograma calculado (CoKα).

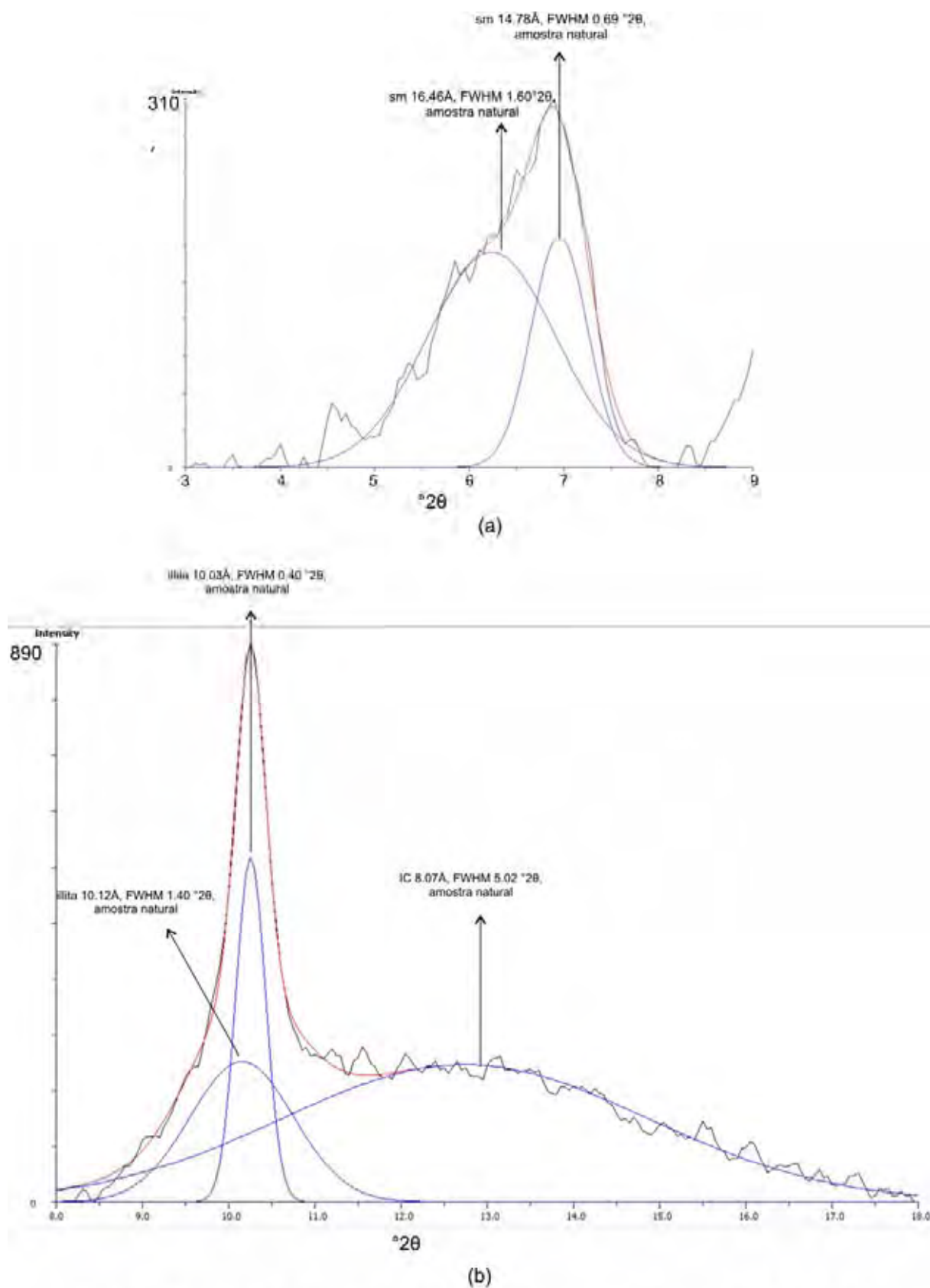


Figura 21 - Amostra Ed3, fração < 2 μm : a) decomposição entre 3 e 9 $^{\circ}2\theta$; b) decomposição entre 8 e 18 $^{\circ}2\theta$.

A presença de esmectita não está de acordo com a diminuição do índice de cristalinidade em 10 Å sem decomposição da illita, pois a calcinação das camadas expansivas deveria se somar em posições ligeiramente diferente das illitas que compõem esta reflexão, produzindo um índice de cristalinidade com a medida da largura á meia altura maior (Figura 22)r.

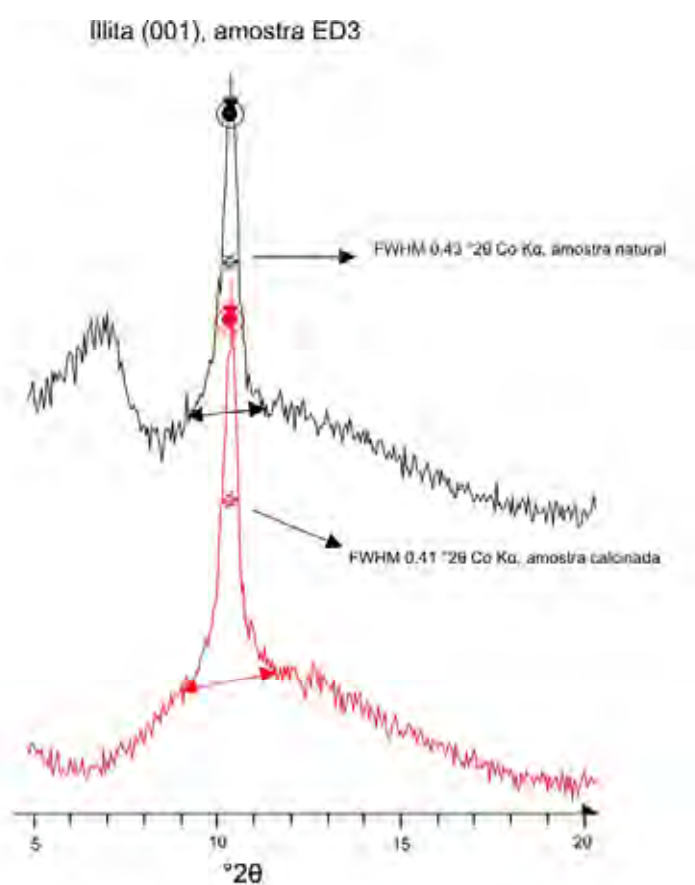


Figura 22 - Amostra Ed3, fração <2 μ m: índice de cristalinidade da illita nas amostras natural e calcinada sem decomposição.

5.6.4 - Argilito siltoso amarelo maciço (ED7)

O argilito siltoso amarelo maciço (ED7) encontra-se sobreposto ao argilito siltoso marrom maciço (ED4) da base da mineração Estrela Dalva e sotoposto ao argilito siltoso arroxeado laminado (ED6). Apresenta-se intercalado em meio ao siltito argiloso cinza maciço (ED5) e sempre justaposto ao argilito siltoso tigrado maciço (ED3), sendo que os limites entre ED7 e estes são difusos (Figura 4).

A camada que contém os litotipos ED7, ED5 e ED3 tem espessura média de 7 metros, este litotipo foi analisado individualmente com o propósito de detectar possíveis alterações mineralógicas entre os três litotipos.

A rocha é amarelada, não alterada intempericamente, textura siltosa, estrutura maciça, não carbonático; foram observadas poucas fraturas no perfil.

A lâmina exhibe predomínio da matriz illítica, com cerca de 70% do total, aspecto maciço, com petrofábrica de grãos suportados pela matriz (Figura 23). Os detríticos perfazem 20% e o cimento quartzo-feldspático 10%.

Os minerais detríticos são compostos por quartzo, feldspatos, muscovita e biotita.

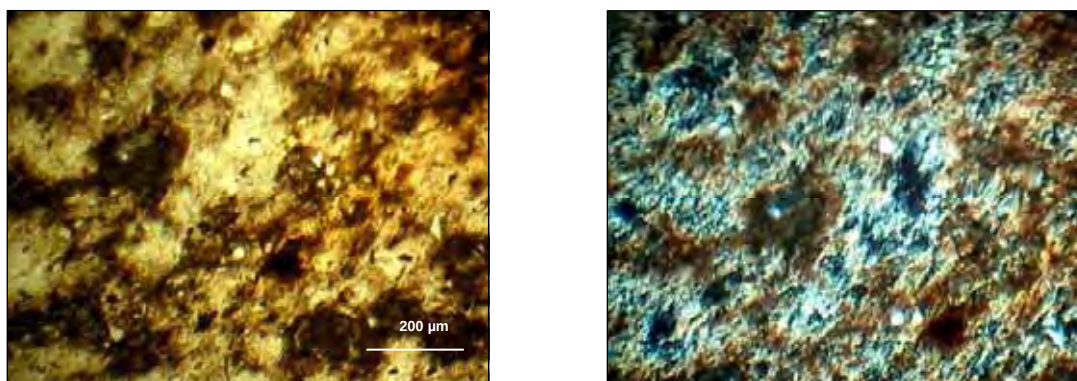


Figura 23 – Fotomicrografias de ED7: Zona com predomínio de matéria argilosa e grãos detríticos dispersos, em petrofábrica de grãos suportados pela matriz; luz natural e polarizada.

5.6.4.1 - Difração de raios X da fração argilosa

Foram analisadas as frações $< 2\mu\text{m}$ e $< 1\mu\text{m}$, num total de 5 lâminas, das quais 2 foram glicoladas e calcinadas.

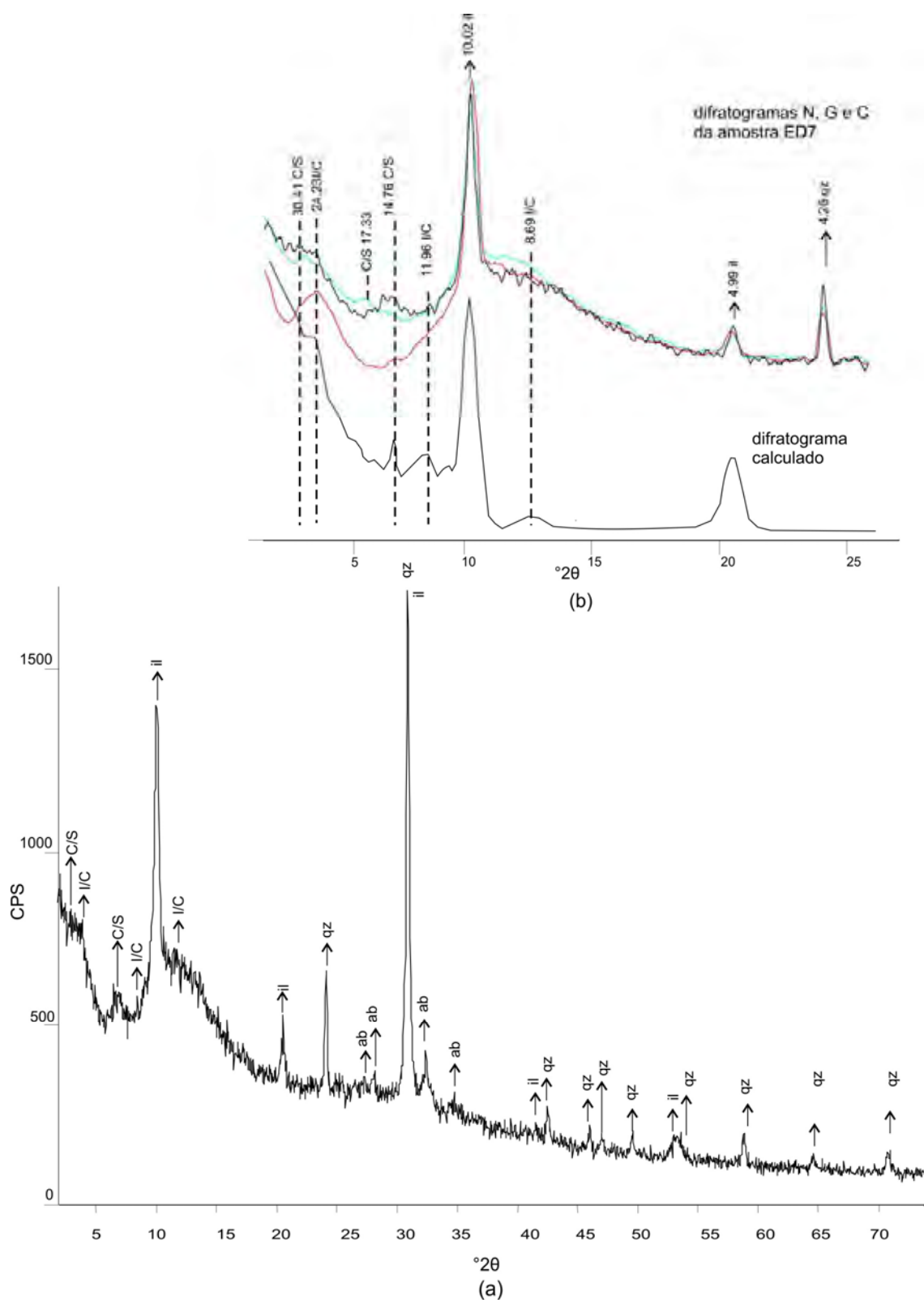


Figura 24 - Difratogramas do argilito siltoso amarelo maciço (ED7), fração < 2µm: a) amostra natural, intervalo de 2 a 74° 2θ; b) amostras natural (preto), glicolada (azul) e aquecida (vermelho), intervalo de 2 a 26° 2θ e difratograma calculado.

A composição da assembléia de argilominerais é semelhante ao argilito siltoso marrom maciço (ED4) da base do perfil Estrela Dalva, composta por duas fases de illitas, illita/clorita (I/C) e clorita/esmectita (C/S).

O interestratificado C/S foi identificado através dos picos 30.41Å e 14.76 Å na amostra natural, além do pico 17.33 Å na amostra glicolada; já I/C foi identificada a partir dos picos em 24.23 Å, 11.96 Å e 8.56 Å. Na amostra calcinada, os dois argilominerais interestratificados produzem reflexão em 24.23 Å de intensidade relativamente alta (Figura 24b).

No diagrama calculado para este litotipo foram utilizados padrões com cristalinidade baixa ($N = 7$) para os argilominerais I/C e C/S (Quadro 5).

Quadro 5 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo argilito siltoso amarelo maciço (ED7) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
C/S	tri-triclorita/ 50%	triesmectita/ 50%	1	3<N<7	1
I/C	triillita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	3<N<7	3
illita	diillita/ 100%	-	-	3<N<14	7
illita	triillita/ 100%	-	-	3<N<14	3

A diminuição do índice de cristalinidade da illita antes da decomposição de 0.38 para 0.33°2θ Co Kα é coerente com a ausência de camadas expansivas tanto individualizadas como interestratificadas com illita (Figura 25a).

Através da decomposição próximo a 10Å, foi possível identificar as fases de illita: 10.34 Å, com FWHM de 0.55°2θ Co Kα e 10.08 Å, com FWHM de 0.35°2θ Co Kα (Figura 25b).

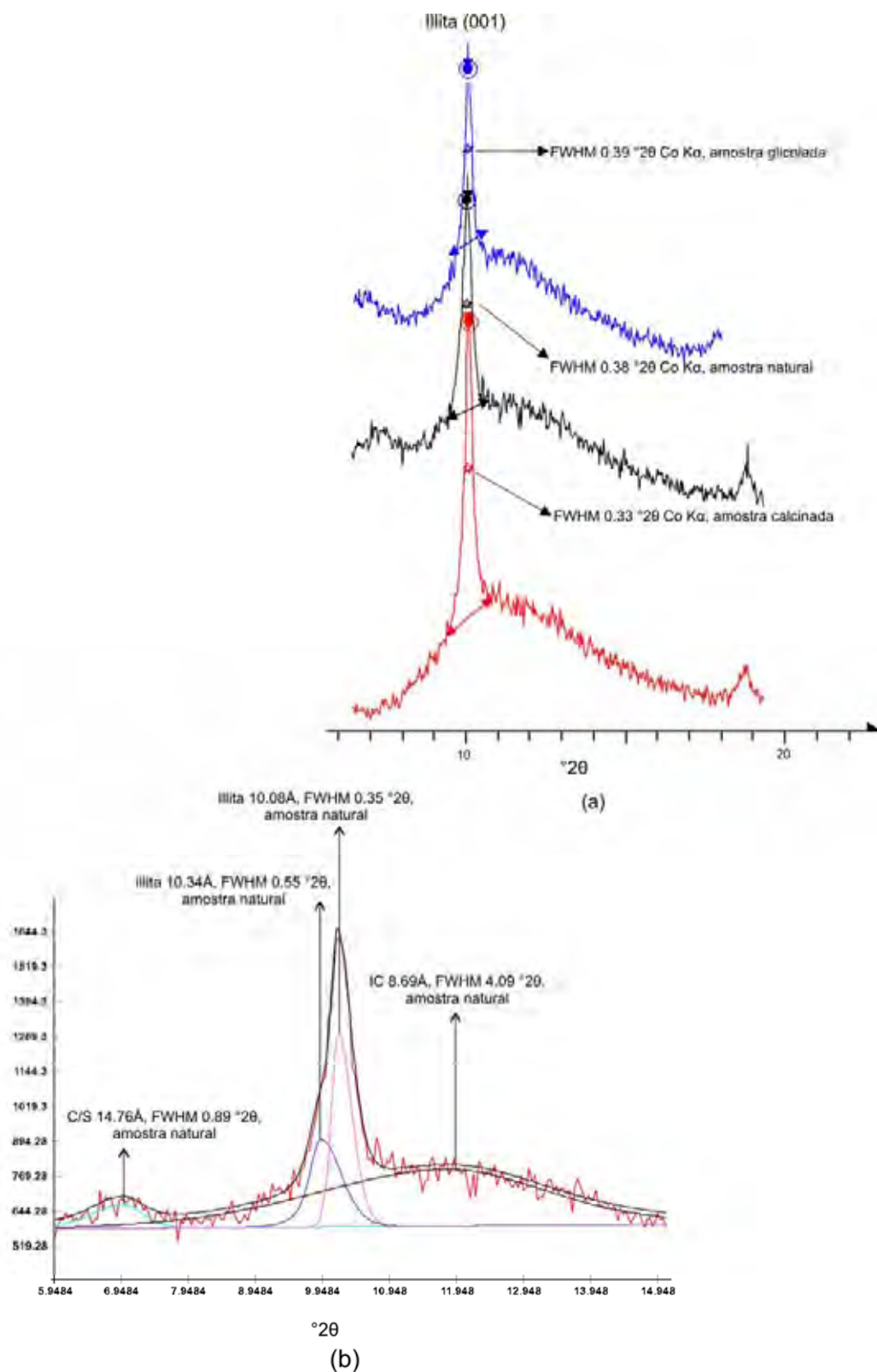


Figura 25 - Amostra Ed7, fração < 2 μm: (a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural, glicolada e calcinada; (b) decomposição da reflexão 001 da illita, com respectivos valores de d e FWHM.

5.6.5 - Argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6)

O argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6) é o litotipo predominante no perfil Estrela Dalva, com espessura média de 9 metros ao longo da cava principal (Figura 26). Está sobreposto à camada que abrange os litotipos ED5, ED3 e ED7 e sotoposto a cobertura correlata à Formação Rio Claro.

Cerca de 2 metros da porção superior do litotipo encontra-se em estágio inicial de alteração intempérica.

As amostras analisadas foram coletadas na porção basal, sendo o material pouco alterado intempericamente, coloração roxa acinzentada, textura areno-siltosa, não carbonático; ocorre variação da cor nas porções onde a rocha está exposta, tornando-se amarelada.

Sua estrutura é caracterizada por estratificação plano-paralela definida por lâminas mili a centimétricas com concentração de grãos detríticos em meio à matriz siltosa. Também ocorre laminação lenticular e flaser. Em algumas lâminas, são observados fragmentos dispersos de escamas de peixes fósseis.

As amostras deste litotipo foram coletadas nas coordenadas UTM N7.512.845, E 233.882, na cota 570m.



Figura 26 – Vista geral do argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6); a) e b): observar o acamamento plano-paralelo e a variação superficial da coloração.

A seção delgada apresenta maior concentração de detríticos, chegando a 40% do total da lâmina, com tamanhos que variam de 20 a 60 μm , definindo textura silte-argilosa e petrofábrica de matriz suportada pelos grãos (Figura 27).

Os minerais detríticos são constituídos por quartzo, feldspatos, muscovita e biotita.

Em meio á matriz illítica, a cimentação quartzo-feldspática atinge 30% do total da lâmina.

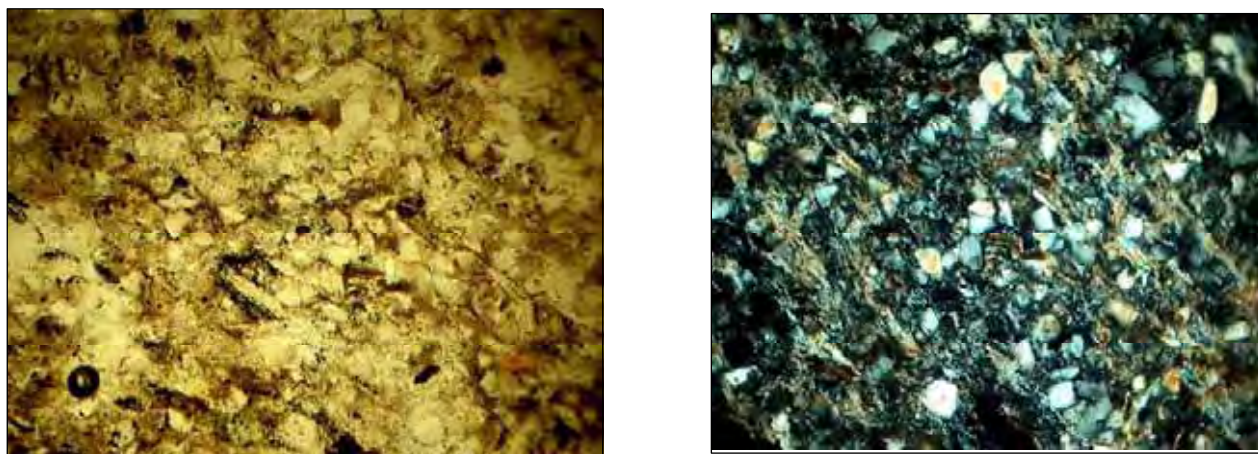


Figura 27 – Fotomicrografias da amostra ED6: zona com predomínio de minerais detríticos na matriz argilosa, originando petrofábrica de matriz suportada pelos grãos. a) nicóis paralelos; b) nicóis cruzados. Eixo maior das fotos = 0.8 mm.

5.6.5.1 - Difração de raios X da fração argilosa

Deste litotipo foram analisadas as frações total, < 2 μm e < 1 μm , totalizando 4 lâminas, que foram calcinadas e glicoladas.

Foram identificados os argilominerais illitas, esmectita e interestratificados illita-clorita (I/C) e clorita-esmectita (C/S).

A principal diferença observada através da DRX deste litotipo para os outros do perfil Estrela Dalva foi a identificação de esmectita individualizada neste, através da expansão do pico 14.84Å da amostra natural para 16.48Å na amostra glicolada e colapso dos mesmos na amostra aquecida, além do aumento de intensidade do pico próximo a 10.00Å (Figura 19b). A reflexão 001 da esmectita na amostra natural apresenta ligeira duplicação, indicando má cristalização, pois exhibe reflexões em planos ligeiramente diferentes. Isto indica um estágio de formação retrogressiva de esmectita a partir de illita ou clorita, através da superposição de processos intempéricos em condições específicas (VELDE, 1995).

O argilomineral interestratificado illita-clorita, assim como observado em todos os litotipos do perfil, exhibe pico relativamente intenso em 25.42Å na amostra aquecida, além das reflexões 23.31 Å e 8.06 Å na amostra natural (Figura 28B).

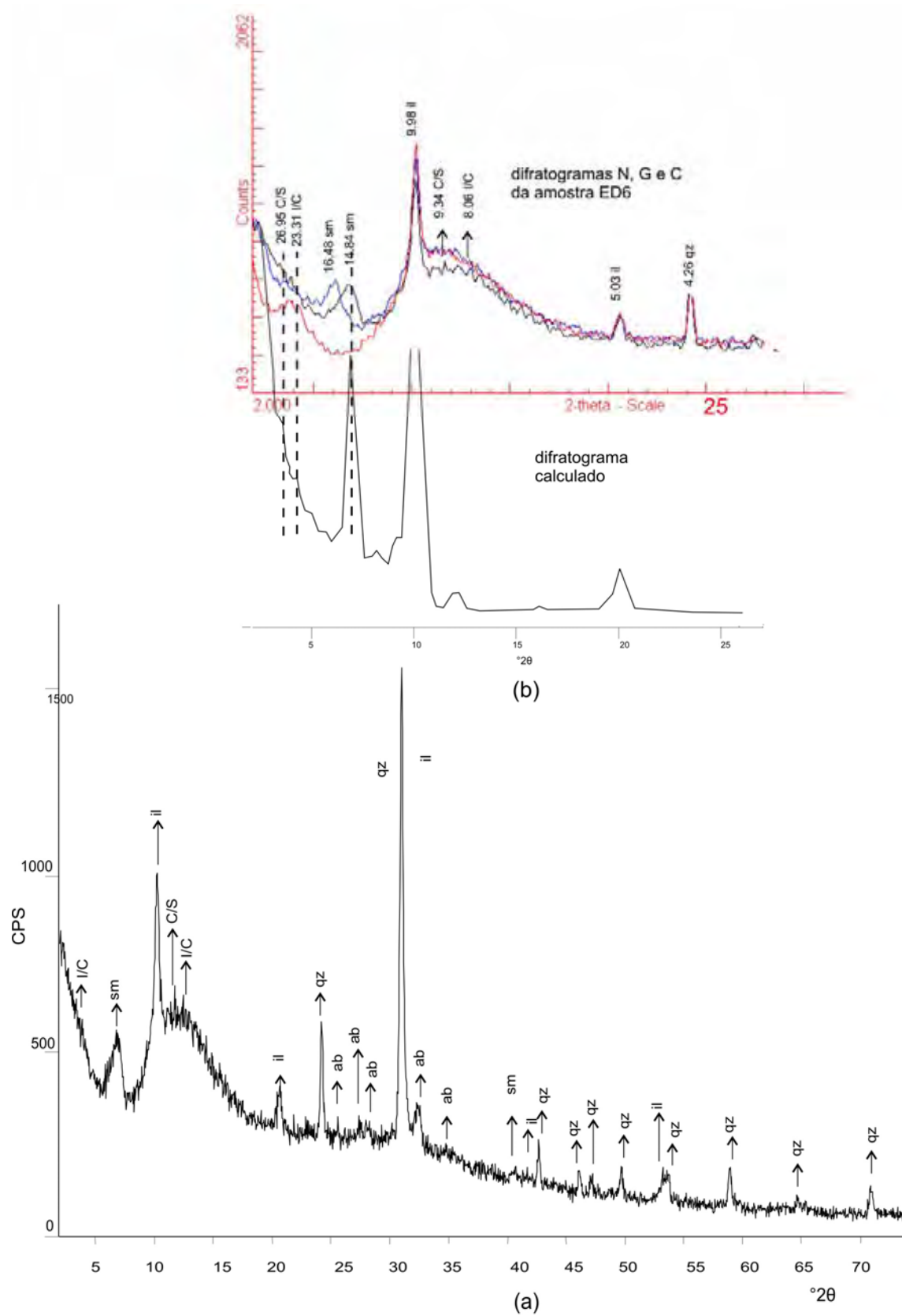


Figura 28 - Difratomogramas do argilito siltoso arroxeado laminado (ED6), fração < 2μm: a) amostra natural, intervalo de 2 a 74°2θ; b) amostras natural (N-preto), glicolada (G-azul) e calcinada (C-vermelho), intervalo de 2 a 26°2θ e difratograma calculado.

O interestratificado C/S foi identificado através dos picos em 26.95Å e 9.34 Å, assim como em 25.42 Å na amostra calcinada, somando-se à reflexão da I/C.

Quadro 6 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração <2µm do litotipo argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
C/S	tri-triclorita/ 50%	triesmectita/ 50%	1	3<N<7	1
I/C	triilita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	3<N<7	1
esmectita	triesmectita/100%	-	-	14<N<35	2
illita	diilita/ 100%	-	-	3<N<14	7
illita	triilita/ 100%	-	-	3<N<14	3

A presença de esmectita individualizada corrobora os valores encontrados para a medida da largura á meia altura das amostras natural e calcinada sem decomposição, pois o valor de $0.39^{\circ}2\theta$ Co K α da primeira aumenta para $0.41^{\circ}2\theta$ Co K α na última, devido ao colapso das camadas expansivas(Figura 29a).

Após a decomposição, foram identificadas duas fases de illita, caracterizadas por pico de 10.19 Å, com FWHM de $0.88^{\circ}2\theta$ Co K α e pico de 9.99 Å, com FWHM de $0.36^{\circ}2\theta$ Co K α (Figura 29b).

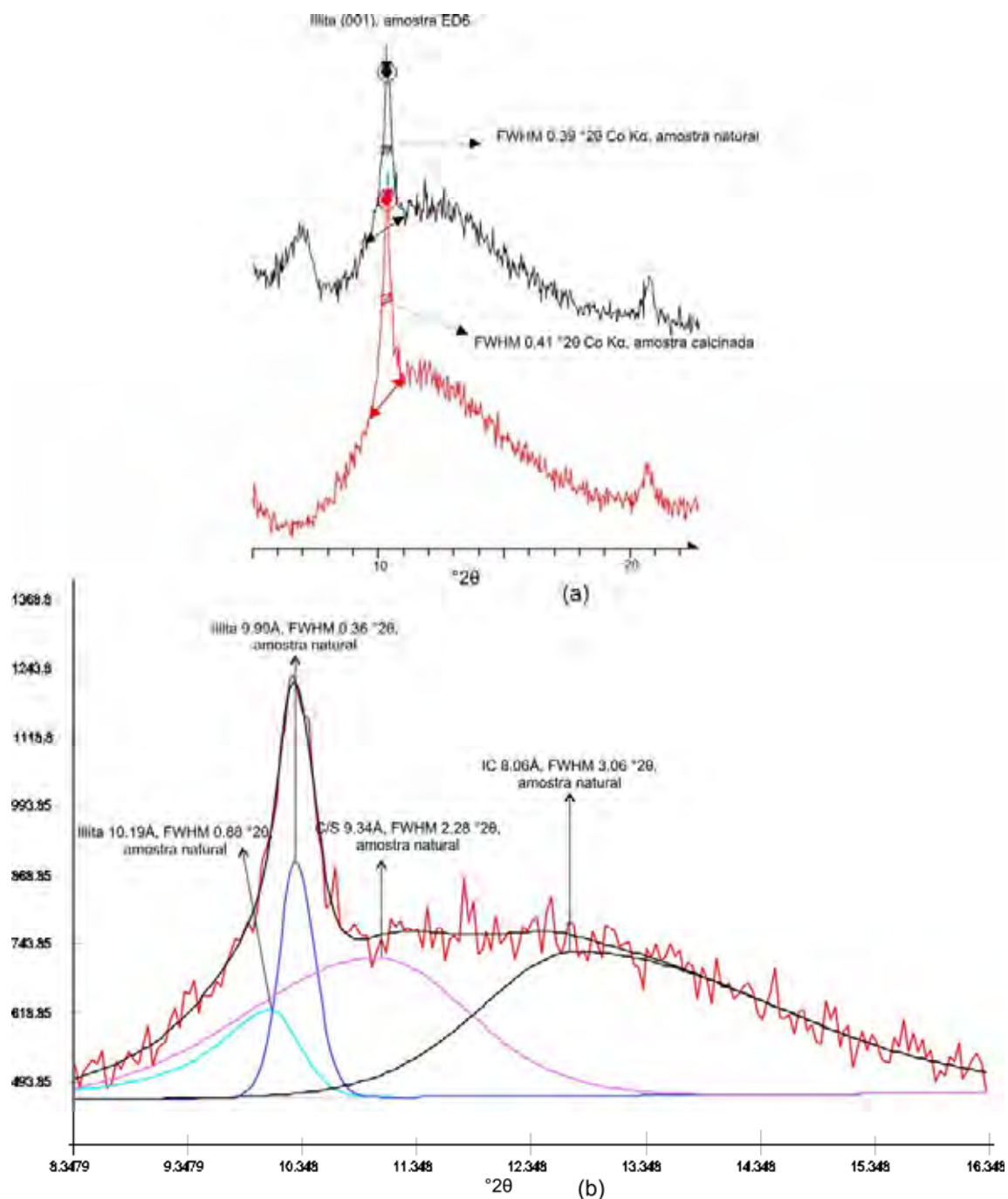


Figura 29 - Amostra Ed6, fração $< 2 \mu\text{m}$: (a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; (b) decomposição das reflexões entre $8.30^\circ 2\theta$ e $16.30^\circ 2\theta$, com respectivos valores de d e FWHM.

5.7 – Mineração Pieroni

5.7.1 - Argilito siltoso cinza maciço (PRB)

O argilito siltoso cinza maciço (PRB) situa-se na base do perfil Pieroni, com espessura média de 6 metros; apenas 1 m da espessura total deste litotipo está aflorando acima do piso da mina. A partir de dados de sondagem, foi constatado contato inferior intrusivo com rocha correlata à Formação Serra Geral (Mario Pieroni, informação verbal).

O argilito siltoso cinza maciço (PRB) está sotoposto ao argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) ao longo de toda a cava, com exceção de uma extensão de aproximadamente 6 metros, onde o argilito siltoso amarelo maciço (PR3) está intercalado entre eles.

A exploração de PRB foi iniciada tardiamente após o desbaste de grande parte de PR1, sendo necessária abertura de cavas em cotas inferiores ao que antes era o piso principal, cujo ponto de referência tem as coordenadas N 7512.302, E 232.305, cota 548. A coleta de amostras foi realizada nas coordenadas 23 N 7.512.434, E 232.212 e cota 545m.

Macroscopicamente, o argilito siltoso cinza maciço (PRB) apresenta-se homogêneo, não alterado intempericamente, não carbonático, coloração cinza médio, granulação muito fina e estrutura maciça.

O contato entre o argilito siltoso cinza maciço da base (PRB) e o argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) é marcado por intenso fraturamento, sendo a maior parte preenchida. Foram analisadas duas zonas nesta fratura: uma mais esbranquiçada, composta predominantemente por quartzo e outra zona de cor amarelada, composta predominantemente por albita e argilominerais interestratificados illita-esmectita.

A observação de seção delgada revela predominância de matriz argilosa, compondo cerca de 60% da rocha cujos minerais detríticos encontram-se dispersos nesta matriz, em arranjo de grãos suportados pela matriz.

A matriz é composta por illita, cujos minerais orientados perpendicularmente ao eixo c apresentam birrefringência dourada característica, que pode ser observada ao rotacionar em 45° a platina do microscópio com os nicóis cruzados (Figura 30).



Figura 30 - Birrefringência da matriz illítica observada ao rotacionar a platina 45° da posição a para b (nicois cruzados).

Os minerais detríticos são compostos predominantemente por quartzo e feldspatos (27%), seguidos por biotita e muscovita (cerca de 3%); a granulometria varia entre silte grosso e silte muito fino, com predomínio de 30 μ m, são clastos angulares a subangulares, com bordas preservadas.

5.7.1.1 - Difração de raios X da fração argilosa

Do litotipo argilito cinza maciço foram analisadas, além da amostra total da rocha, várias frações granulométricas: entre 61 e 53 μ m e entre 53 e 43 μ m (por peneiramento); <16 μ m, <8 μ m, <4 μ m, <2 μ m e <1 μ m (por decantação e centrifugação).

Foram preparadas e analisadas 20 lâminas deste litotipo, das quais 12 foram glicoladas e 6 foram calcinadas.

Os argilominerais no argilito siltoso cinza maciço (PRB) constituem uma assembléia complexa, sendo identificados os argilominerais individualizados illita e clorita e os interestratificados regulares illita-clorita (I/C) e clorita-clorita expansiva (C/Cexp), numa proporção relativa de 16:8:1:1, respectivamente.

A presença de clorita é observada em todas as frações granulométricas, aumentando gradativamente para as frações mais finas.

Nas frações <4 μ m, a clorita tem picos bem definidos nas reflexões 001, 002 e 003, respectivamente com valores de 14.44Å, 7.19Å e 3.55Å nos difratogramas das amostras secas ao ar, conforme exemplo do difratograma de amostra < 2 μ m (Figura 31b). O pico 001 da clorita dobra de intensidade, os picos 002 e 003 diminuem

acentuadamente após aquecimento a 550°C e se mantém inalterados nas amostras glicoladas (BROWN; BRINDLEY, 1984).

A amostra natural também exibe picos ao longo do intervalo entre 24Å e 27Å, devido a presença dos interestratificados regulares C/Cexp e I/C (Figura 31a).

O interestratificado I/C foi identificado através do pico 24.07Å (reflexão 001/001) nas amostras natural, glicolada e aquecida, além da reflexão em 11.79Å.

O argilomineral interestratificado C/Cexp foi identificado através do pico 27.11Å (reflexão 001/001) na amostra natural. É interessante observar um ligeiro deslocamento para a esquerda desta reflexão na amostra aquecida, contrário ao que era de se esperar.

A decomposição entre o intervalo entre 2e 8°2θ possibilitou a comprovação da assembléia de argilominerais na fração argilosa de PRB (Figura 32).

Quadro 7 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração < 2µm do litotipo argilito siltoso cinza maciço (PRB) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
I/C	triilita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	1<N<7	1
C/C	tri-triclorita/ 50%	tri-triclorita/ 50%	1	1<N<7	1
clorita	tri-triclorita/ 100%	-	-	3<N<14	2
illita	diilita/ 100%	-	-	3<N<14	7
illita	triilita/ 100%	-	-	3<N,14	3

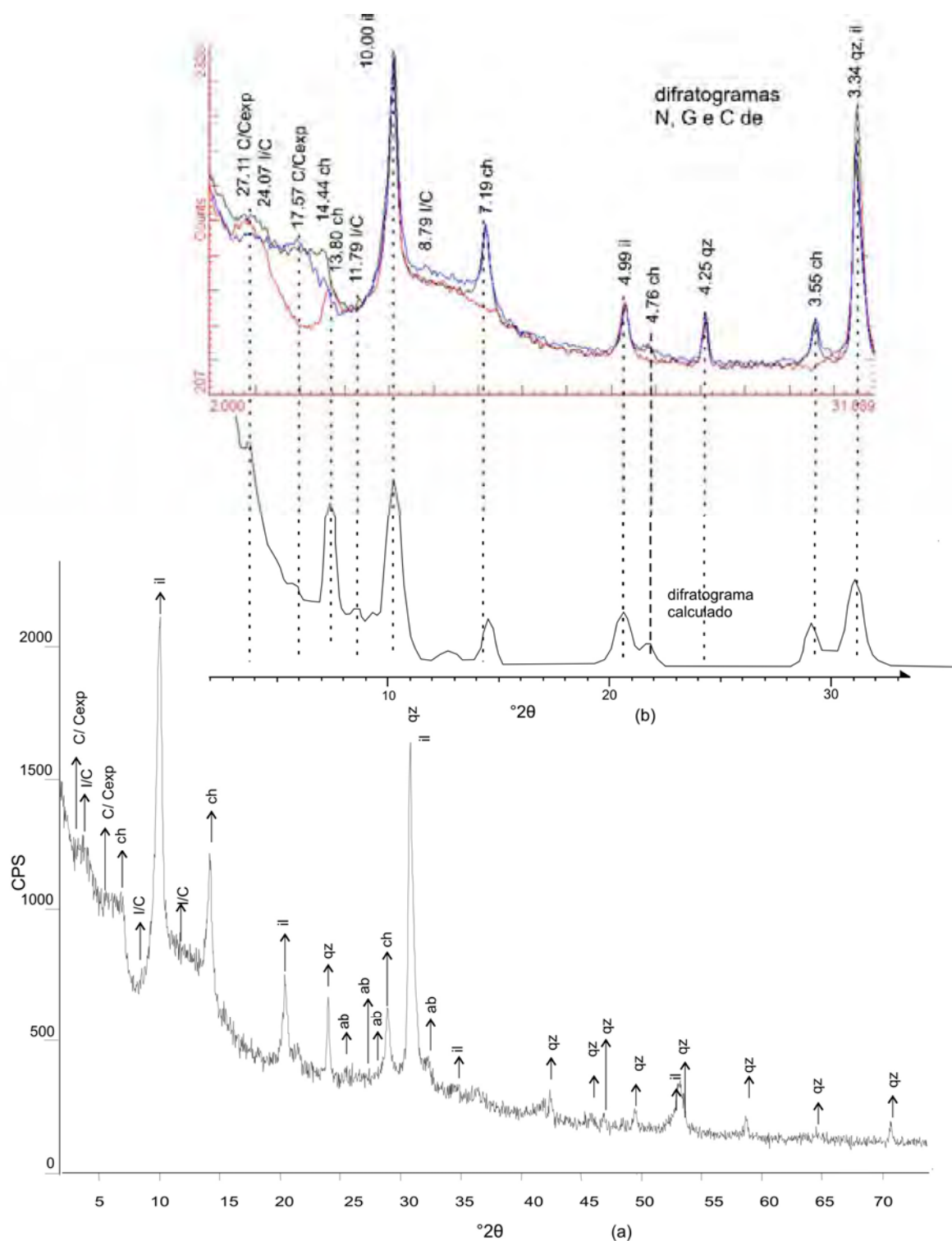


Figura 31 - Difratogramas do argilito siltoso cinza maciço (PRB), fração $< 2\mu\text{m}$: a) amostra natural, intervalo de 2 a $74^{\circ}2\theta$; b) amostras: natural (N-preto), glicolada (G-azul) e calcinada (C-vermelho), intervalo de 2 a $26^{\circ}2\theta$ e difratograma calculado.

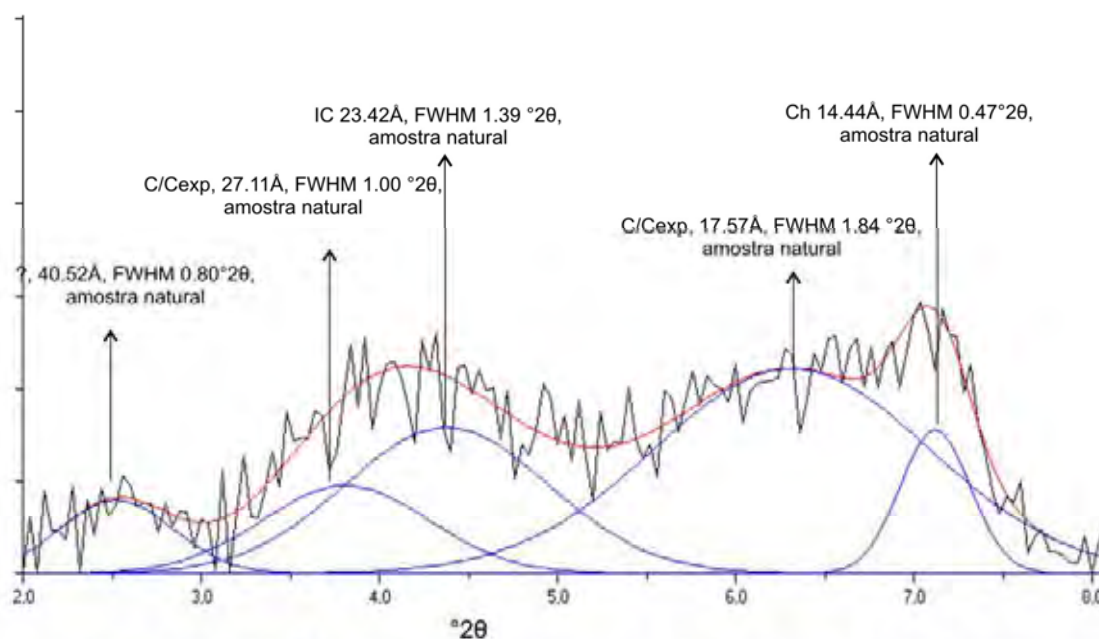


Figura 32 - Decomposição do argilito siltoso cinza maciço (PRB) entre 2 e 8 $^\circ 2\theta$, exibindo os picos relativos aos argilominerais clorita/clorita expansiva (C/Cexp), illita/clorita (I/C) e clorita (ch).

O valor da cristalinidade da illita antes da decomposição diminui de 0.40 $^\circ 2\theta$ Co K α na amostra natural para 0.35 $^\circ 2\theta$ Co K α na amostra calcinada. Após a decomposição na região de 10 Å, foram identificadas duas fases de illitas: em 10.13 Å, com FWHM de 0.44 $^\circ 2\theta$ Co K α e em 9.95 Å, com FWHM de 0.27 $^\circ 2\theta$ Co K α (Figura 33a e b).

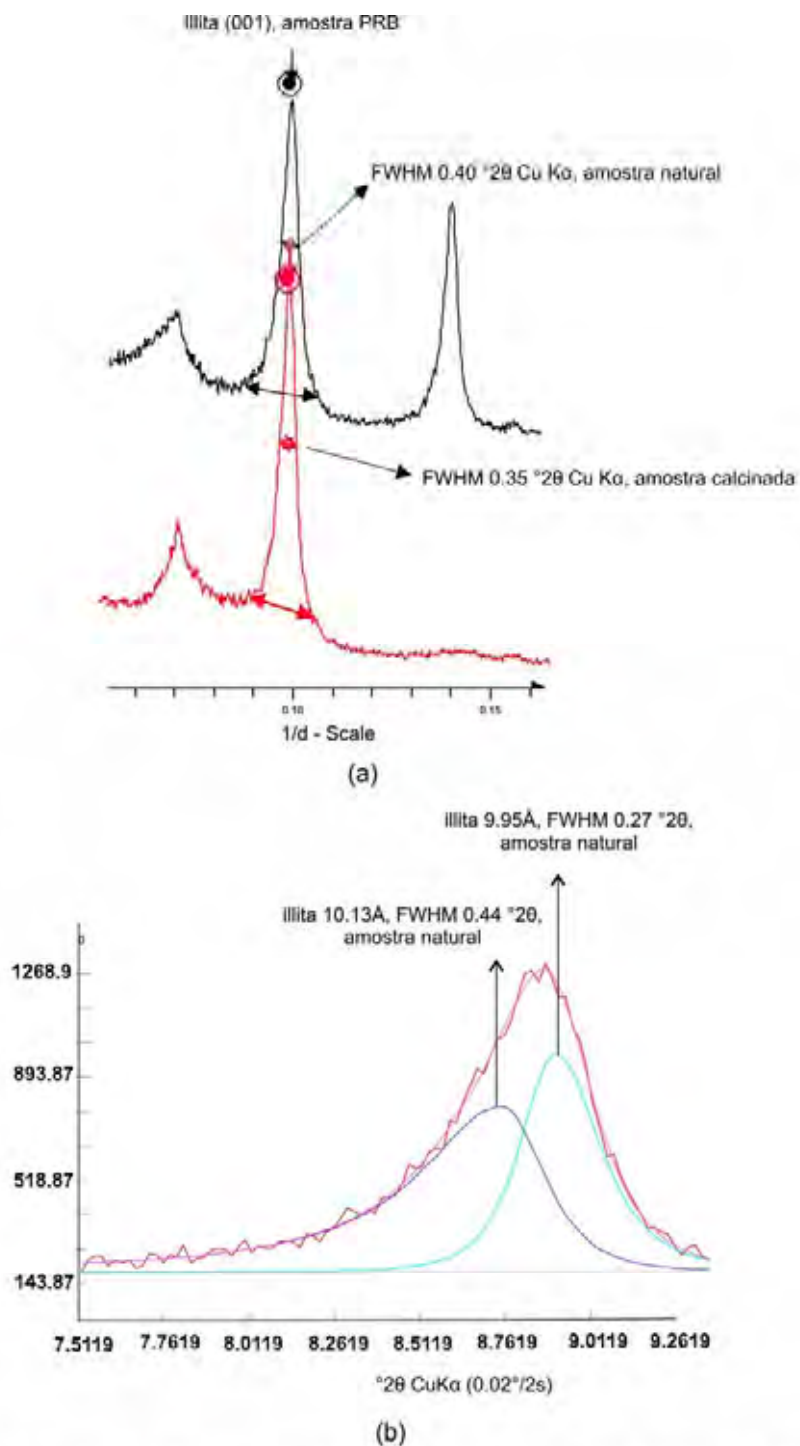


Figura 33 - Amostra PRB, fração < 2 μm : (a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; (b) decomposição da reflexão 001 da illita, com respectivos valores de d e FWHM.

5.7.2 - Argilito siltoso amarelado maciço (PR3)

O argilito siltoso amarelado maciço (PR3) constitui uma camada de dimensões indefinidas, encravada sobreposta ao argilito siltoso cinza maciço da base (PRB) e lateralmente ao argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1), numa extensão de aproximadamente 10 metros na porção N da cava principal; a porção aflorante tem espessura média de 3 metros (Figura 34a).

O material apresenta-se pouco alterado, cor amarelada, não carbonático, textura siltosa, estrutura maciça, muito empastilhado no perfil de coleta (Figura 34b).

As amostras foram coletadas nas coordenadas 23 N 7.512.369, E 232.287 e cota 551m.

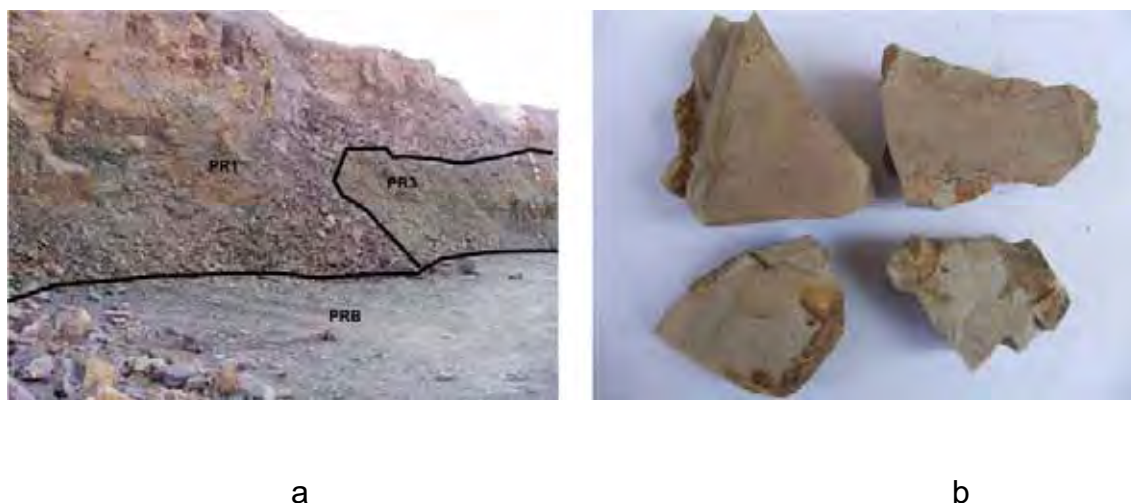


Figura 34: (a) Relações de contato entre argilito siltoso amarelado maciço (PR3), argilito siltoso cinza maciço (PRB) e argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1); (b) detalhe de PR3.

O empastilhamento deste litotipo é notável em relação aos demais do perfil Pieroni; esta condição está associada à grande microposidade do material, não permitindo a confecção de lâmina de seção delgada da amostra para análise petrográfica.

5.7.2.1 - Difração de raios x da fração argilosa

Foram analisadas frações <3µm, <2µm e <1µm do argilito siltoso amarelado maciço, num total de 8 lâminas, sendo 5 delas glicoladas e calcinadas.

A assembléia dos argilominerais da fração argilosa é composta por duas fases de illita, duas fases de esmectita e interestratificados C/S e I/C (Figura 35).

As esmectitas individualizadas foram identificadas através da expansão da reflexão 001 de 14.70 Å e 16.60Å na amostra natural para 18Å na amostra glicolada e colapso na amostra aquecida, além do aumento na intensidade da reflexão 001 da illita na amostra aquecida (Figura 35b).

O interestratificado illita-clorita foi identificado através do pico 24.66Å nas amostras natural e calcinada e 7.96Å na amostra natural.

Os picos de C/S são 27.14 Å e 9.70 Å na amostra natural, além de 24.66Å na amostra calcinada, que se superpõe à reflexão de I/C.

Através da comparação com difratograma calculado, observou-se que as duas fases de esmectita tem diferentes graus de cristalinidade, sendo a mais cristalina (N=70) com pico em 14.70 Å e a menos cristalina (N=7) com pico em 16.60 Å. (Figura 36b).

Quadro 8 – Argilominerais utilizados no difratograma calculado da fração <2µm do litotipo argilito siltoso amarelado maciço (PR3) através do programa Newmod.

argilomineral	camada 1/ porcentagem	camada 2/ porcentagem	reichweite	N	proporção relativa
C/S	triclorigita/50%	triesmectita/50%	1	3<N<7	2
I/C	triillita/ 50%	tri-triclorigita/ 50%	1	3<N>7	1
esmectita	triesmectita/100%	-	-	3<N>7	3
esmectita	diesmectita/100%	-	-	35<N>70	1
illita	diillita/ 100%	-	-	3<N>14	9
illita	triillita/ 100%	-	-	14<N>28	7

O valor da cristalinidade da illita antes da decomposição aumentou de 0.43° 2θ Co Kα na amostra natural para 0.47° 2θ Co Kα na amostra calcinada, corroborando a presença de esmectita individualizada.

Após a decomposição na região de 10 Å, foram identificadas duas fases de illitas: em 10.46, com FWHM 0.43°2θ Co Kα e em 10.02 Å, com FWHM 0.46°2θ Co Kα (Figura 36a).

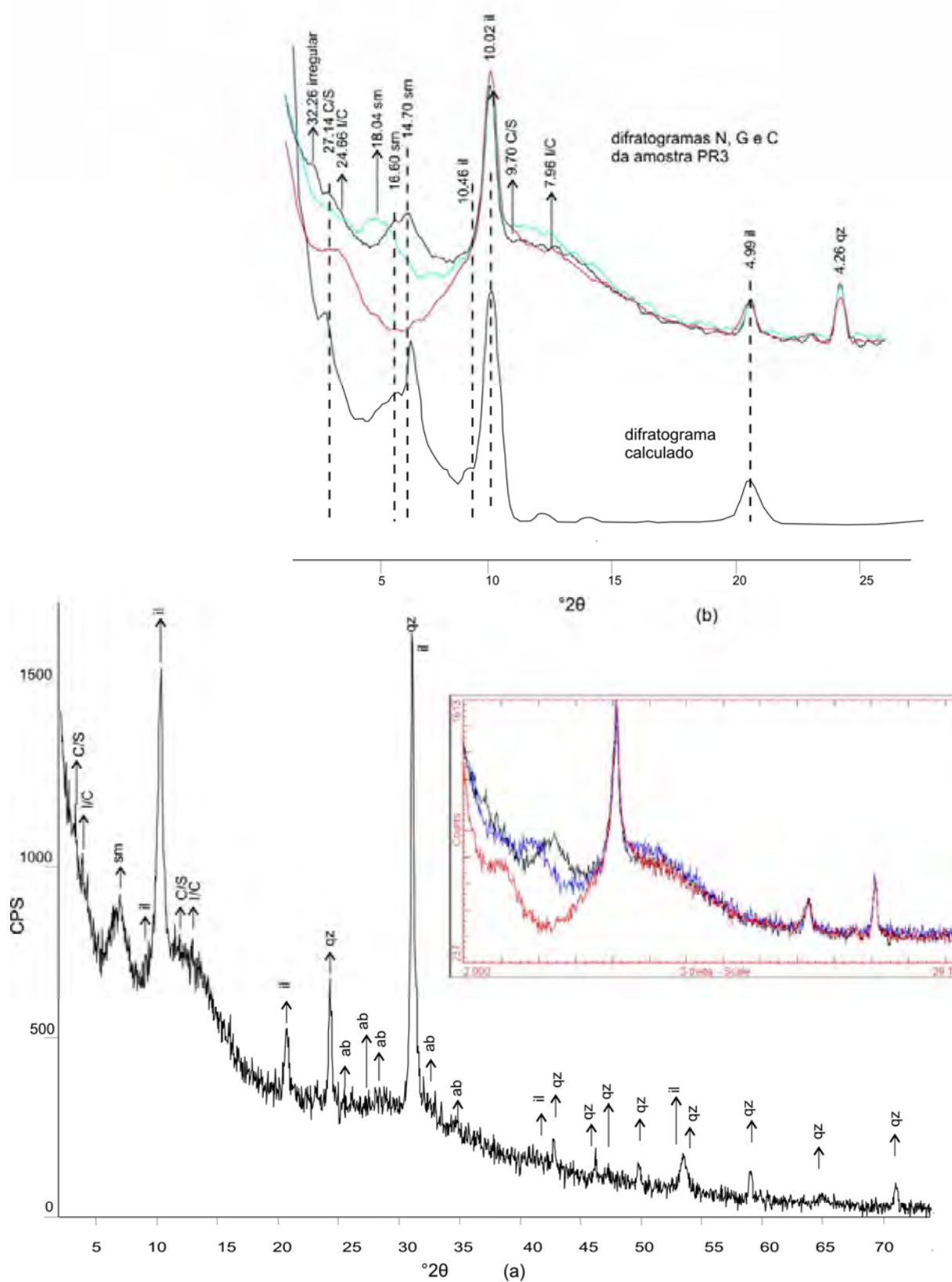


Figura 35 - Difrátogramas do argilito siltoso amarelado maciço (Pr3), fração < 2μm: a) amostra natural, intervalo de 2 a 74° 2θ; b) amostras natural (preto), glicolada (azul) e aquecida (vermelho), intervalo de 2 a 26° 2θ e difratograma calculado. Detalhe à direita: difratogramas sem "smooth".

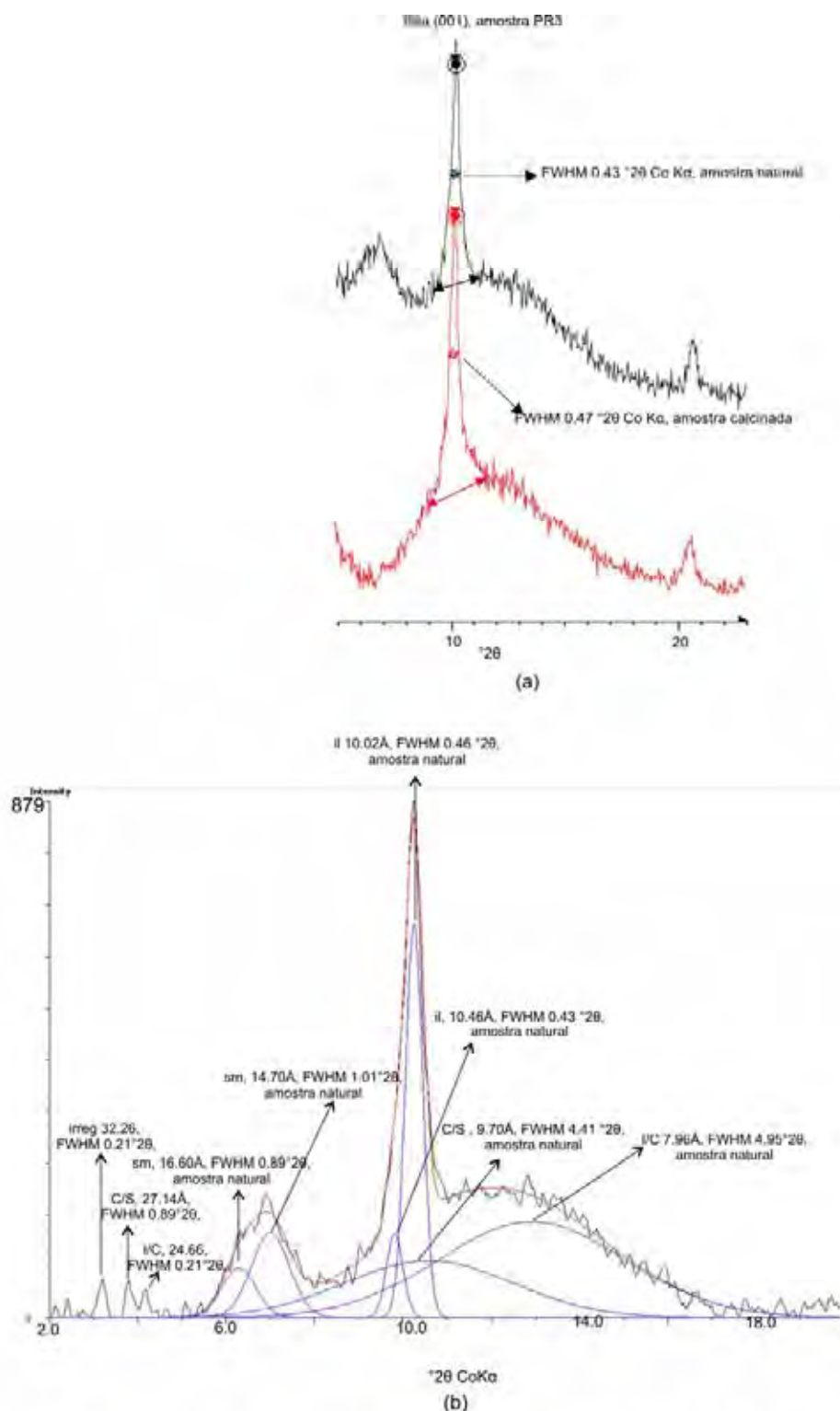


Figura 36 - Amostra PR3, fração $< 2 \mu\text{m}$: (a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; (b) decomposição entre 2 e $20^\circ 2\theta$, com respectivos valores de d e FWHM.

5.7.3 - Argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1)

O argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) predomina no perfil Pieroni, com espessura média de 15 metros, podendo chegar a 19 metros; aproximadamente 4 metros da porção superior encontram-se em avançado estágio de alteração intempérica (Figura 5).

Na maior parte da cava, o argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) está sobreposto ao argilito siltoso cinza maciço (PRB) da base do perfil em contato nítido, com exceção da porção norte onde encontra-se sobrejacente ao argilito siltoso amarelado maciço (PR3) numa extensão lateral de aproximadamente 10 metros,.

Tem contato superior com sedimentos da Formação Rio Claro, caracterizado por linha de seixos de aproximadamente 50 cm de espessura (Figura 37a).

O argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) em sua porção não alterada intempericamente, tem espessura média de 15 metros, cor arroxeadada, estrutura plano-paralela, textura argilosa, não carbonático.

Localmente, apresenta variações de cor devido à ação intempérica, onde são identificadas porções amareladas (Figura 37b).

A coleta de amostras foi realizada nas coordenadas N7.512.407, E232.552 e cota 549m.

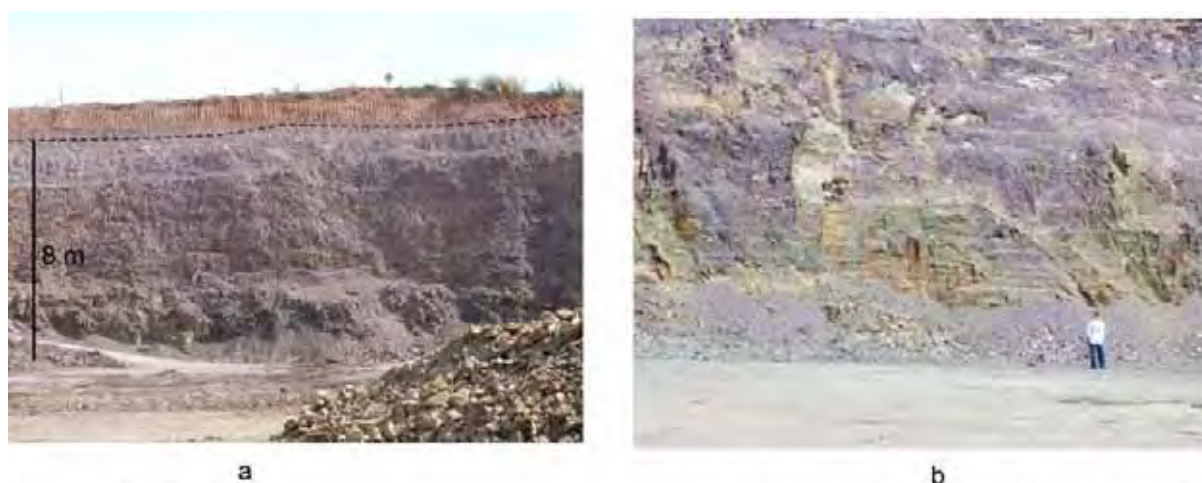


Figura 37 - Frente de lavra do argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) da mineração Pieroni: a) aspecto geral do litotipo recoberto por sedimentos da Formação Rio Claro; b) falhamentos escalonados em perfil sul.

Em toda a extensão do litotipo, ocorrem inúmeras juntas e fraturas que variam de 10 a 70 cm de comprimento, com predomínio das fraturas menores que 30 cm e poucos centímetros de largura, preenchidas por quartzo, clorita, albita e calcita.

Em seção delgada, observou-se o predomínio da matriz illítica, com cerca de 70% do total da lâmina, em petrofábrica de grãos suportados pela matriz.

O tamanho médio dos minerais detríticos é de 30 μ m, constituídos por quartzo, feldspatos, muscovita e biotita. A maioria é subangular, com alguns angulares, pouco a moderadamente esféricos.

Ao fundo da matriz, observa-se cimento quartzo-feldspático em cavidades com cerca de 30 μ m de diâmetro.

5.7.3.1 - Difração de raios X das frações argilosas

Foram preparadas e analisadas 13 lâminas deste litotipo, das quais 6 foram glicoladas e calcinadas.

A assembléia dos argilominerais da fração argilosa é composta por duas fases de illita, duas fases de esmectita, C/S e I/S R3 (Figura 38a).

Foi identificado o argilomineral interestratificado ISS, com R=2, com 70% de camadas esmectíticas e 30% de camadas illíticas, apresentando-se com alta cristalinidade (N= 60). As reflexões diagnósticas foram em 38.50Å e 19.10Å na amostra natural e 31.49Å na amostra calcinada.

Esta amostra ainda apresenta C/S, identificada através das reflexões em 28.10Å (N), 29.57Å (G) e 25.96Å (C) e ainda em 8.57Å na amostra glicolada (Figura 38b).

Através do diagrama calculado, assim como em PR3, foram identificadas duas fases de esmectitas, com cristalinidades diferentes. A reflexão em 14.78 Å é relativa à esmectita com N= 70 e a reflexão em 16.15 Å é relativa à esmectita com N=3 (Figura 39).

O valor da cristalinidade da illita antes da decomposição aumentou de 0.44° 2 θ Co K α na amostra natural para 0.52° 2 θ Co K α na amostra calcinada, que corrobora a presença de esmectita individualizada (Figura 40a).

Após a decomposição na região de 10 Å, foram identificadas duas fases de illitas: em 10.05, com FWHM de 1.19° 2 θ Co K α e em 9.99 Å, com FWHM de 0.36° 2 θ Co K α (Figura 40b).

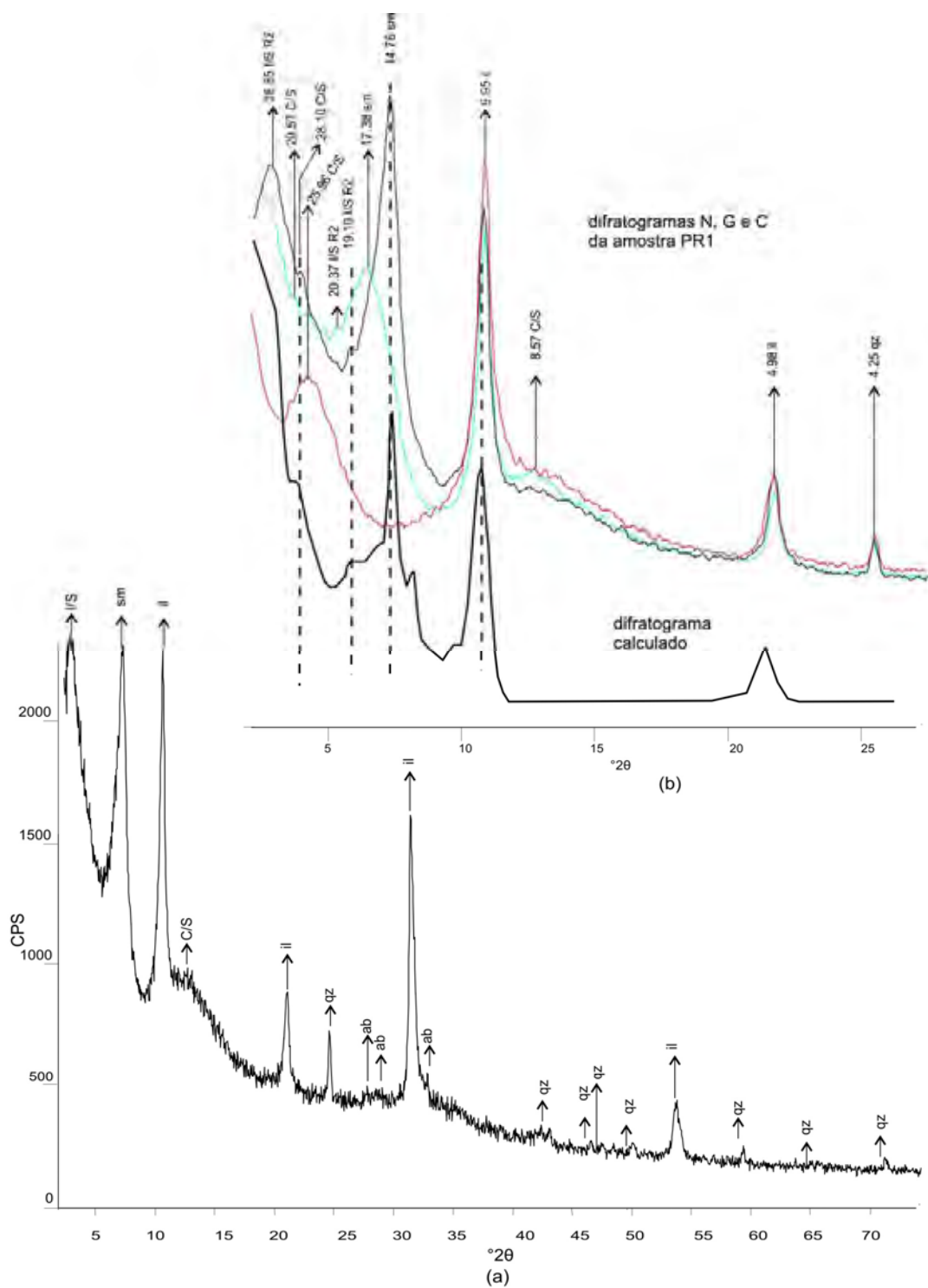


Figura 38 - Difratogramas do argilito siltoso arroxado laminado (PR1), fração < 2µm: a) amostra natural, intervalo de 2 a 74° 2θ; b) amostras natural (N-preto), glicolada (G-azul) e calcinada (C-vermelho), intervalo de 2 a 26° 2θ e difratograma calculado (CoKα).

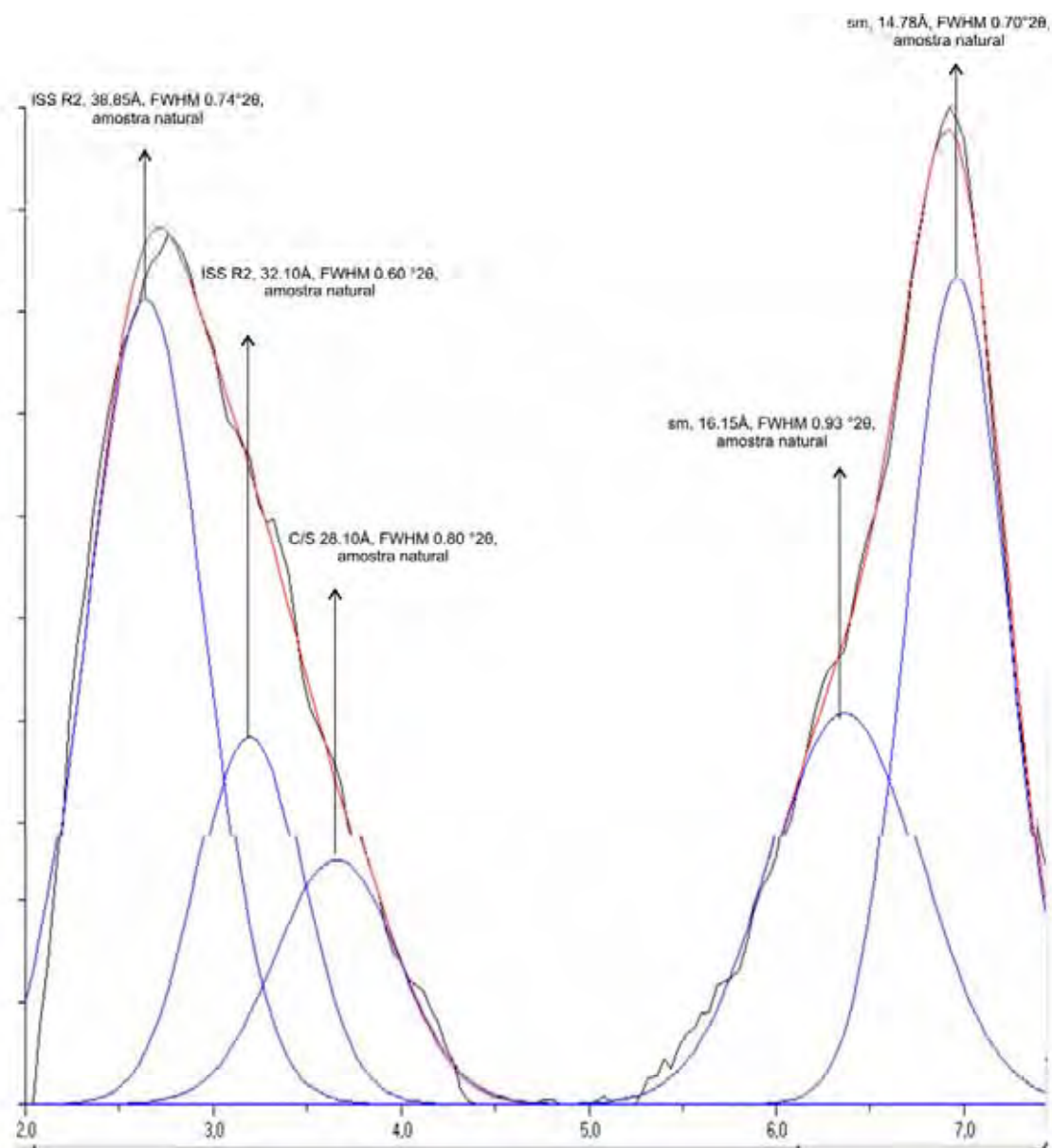


Figura 39 - Decomposição do argilito siltoso arroxeado laminado (Pr1) entre 2.0 e 7.5 °2 θ , exibindo os picos relativos aos argilominerais interestratificados clorita/esmectita (C/S) e illita/esmectita reichweite 2 (ISS R2) e esmectitas (sm).

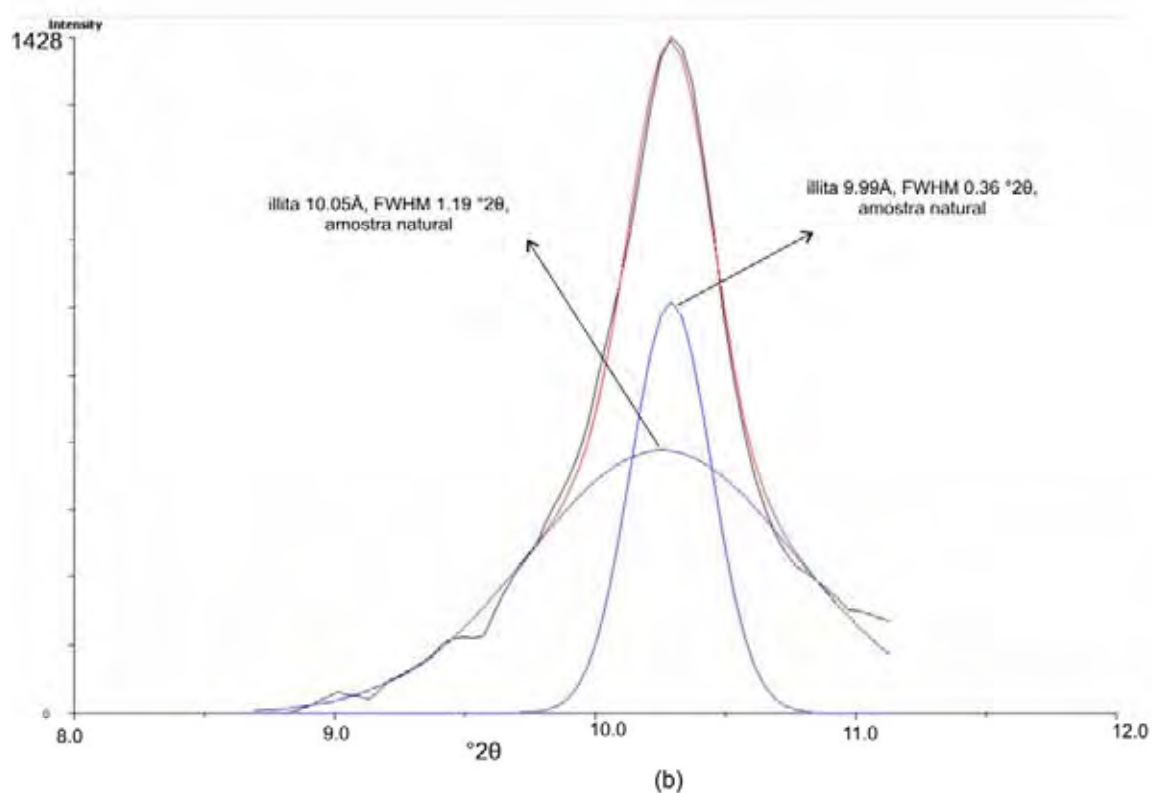
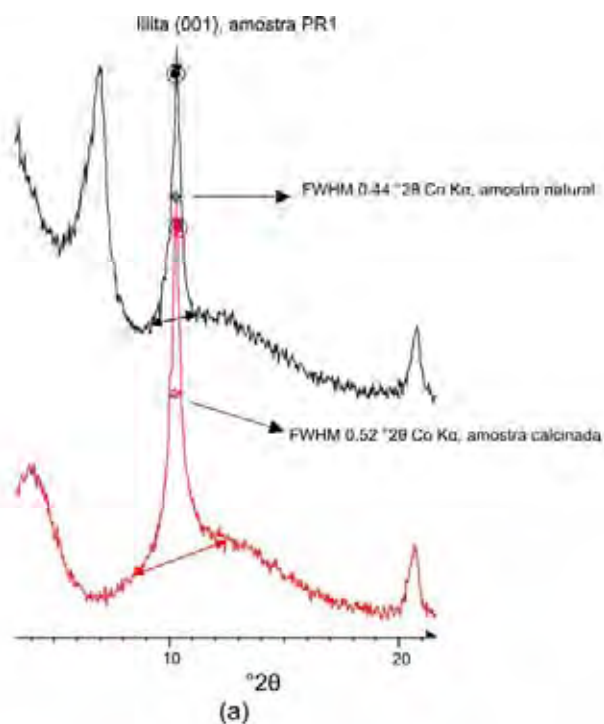


Figura 40 - Amostra PR1, fração < 2 μm : (a) índice de cristalinidade da illita das amostras natural e calcinada; (b) decomposição da reflexão 001 da illita, com respectivos valores de d e FWHM.

5.8 - Sedimentos inconsolidados relacionados à Formação Rio Claro

Os sedimentos relacionados à Formação Rio Claro recobrem toda a área onde se localiza as minerações Estrela Dalva e Pieroni; este material apresenta textura argilo-arenosa, coloração vermelha, estrutura em microagregados granulares e espessura entre 2 e 5 metros.

A justaposição deste material de cobertura, poroso, com boa infiltração, sobre as rochas da Formação Corumbataí, que tem permeabilidade baixa (entre 10^{-5} e 10^{-8} cm.s^{-1}) (SILVA et al, 2005), originou um sistema de escoamento subsuperficial no topo destas rochas, que tem favorecido o processo de alteração intempérica ao longo da evolução geológica das rochas da Formação Corumbataí na zona de contato, condicionando o aparecimento de argilominerais expansivos, conforme observados nos litotipos ED6 e PR1, situados no topo das minerações Estrela Dalva e Pieroni, respectivamente.

Na mineração Pieroni, os sedimentos da Formação Rio Claro têm espessura máxima de 2 metros, sendo que o contato é marcado por linha de seixos, uma das feições características desta unidade litoestratigráfica (BJONBERG; LANDIM, 1966) (Figura 41a).

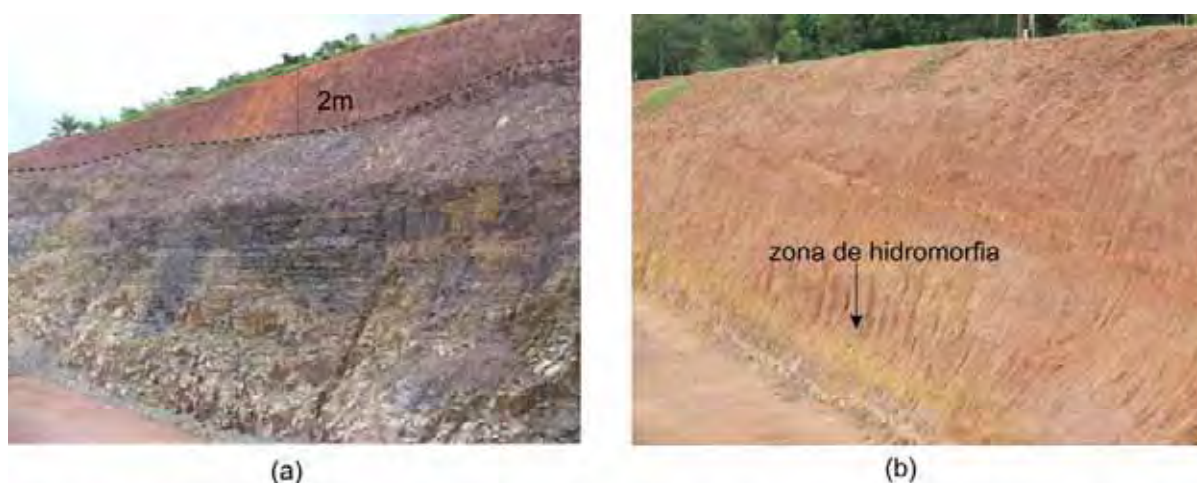


Figura 41- a) Contato entre Fm. Rio Claro e Fm. Corumbataí na mineração Pieroni ; b) detalhe do contato das formações na mineração Estrela Dalva, com zona de hidromorfia de cor ocre.

Na mineração Estrela Dalva, o contato deste material com o argilito siltoso arroxeadado laminado (ED6), que em sua porção superior encontra-se alterado, é marcado localmente por uma zona de hidromorfia, caracterizada por manchas de coloração ocre, devido à estagnação de água no contato entre o material de recobrimento estruturado, mais poroso e a alterita bem menos permeável, possibilitando a solubilização do ferro e sua conseqüente lixiviação (Figura 41b).

CAPÍTULO 6 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As considerações aqui propostas, com vistas ao objetivo de elucidar os mecanismos relacionados à gênese dos argilominerais presentes nos litotipos analisados, foram elaboradas a partir das variações entre os litotipos. É importante salientar que todos se encontram no mesmo intervalo temporal e espacial, portanto as variações mensuráveis através dos métodos utilizados são de pequena ordem e todas as variações foram levadas em conta.

6.1 – Caracterização química

A composição química média das amostras analisadas é semelhante a outros valores obtidos para as rochas da Formação Corumbataí (COSTA et al., 2007; CHRISTOFOLLETI, 2003; MORENO et al. 2000)

As considerações sobre a análise química dos litotipos foram feitas à luz de informações obtidas de estudos clássicos da literatura geoquímica, como os trends da evolução química dos óxidos na diagênese (GARRELS; MACKENZIE, 1971) e diagramas de solubilidade (KRAUSKOF, 1967).

Segundo Garrels; Mackenzie (1971), as retas da figura 42 representam os trends químicos originados pela adição ou remoção de elementos ao longo da evolução diagenética de rochas pelíticas (sedimentos, rochas sedimentares e rochas metamórficas de granulometria fina); os valores de óxidos são expressos divididos pelo conteúdo em Al_2O_3 devido à relativa imobilidade da alumina.

Sobre os trends da figura 42, foram posicionadas as razões das porcentagens em peso em relação à alumina dos óxidos dos litotipos analisados nos perfis Estrela Dalva e Pieroni (Quadro 9), conforme discussões a seguir.

Pelo fato das amostras coletadas pertencerem todas à mesma unidade estratigráfica, não é possível correlacionar a variação entre seus constituintes com a variação geoquímica proposta por Garrels; Mackenzie (1971), porém algumas considerações são possíveis.

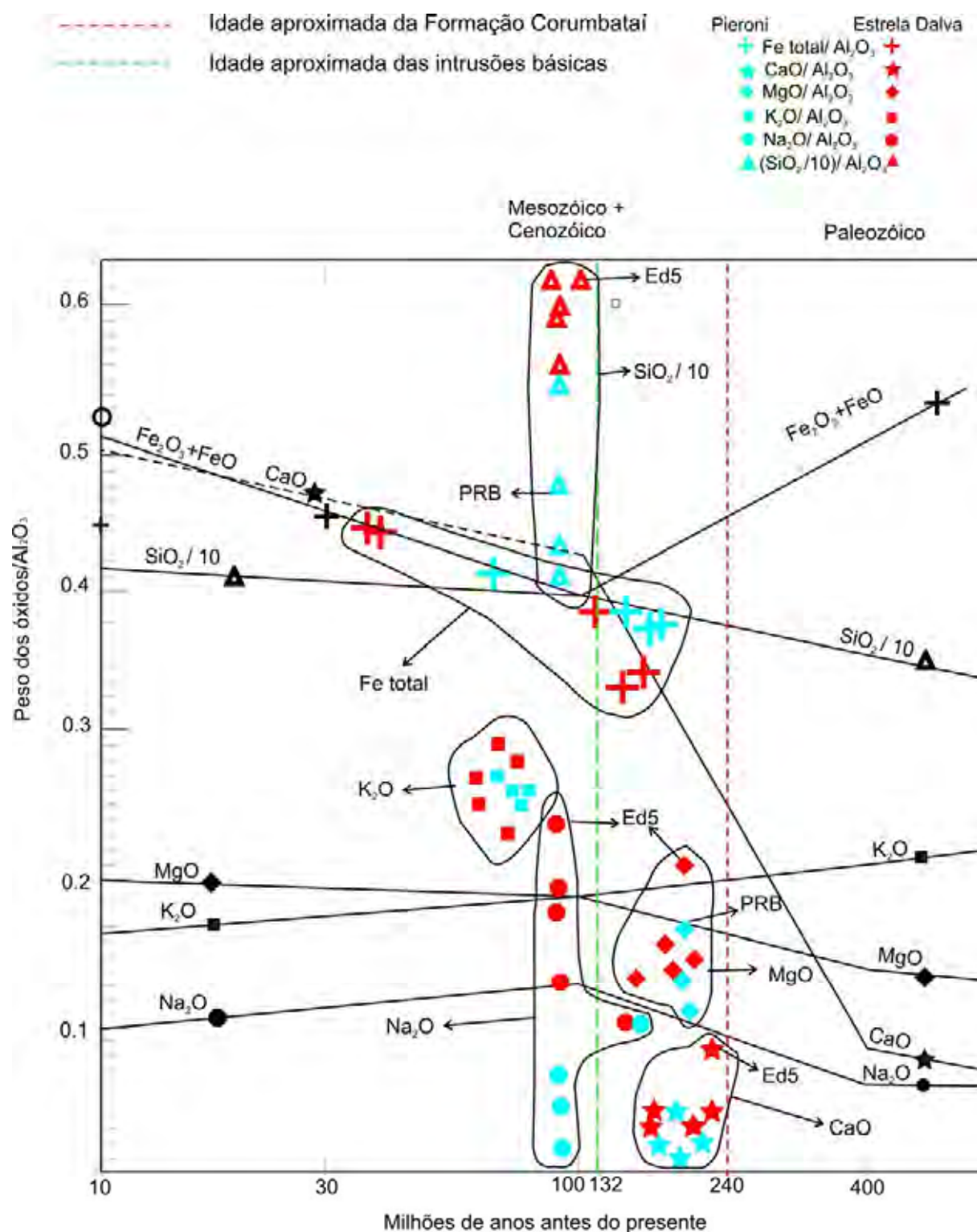


Figura 42 - Trends da evolução química dos principais óxidos em função da idade (modificado de Garrels; Mackenzie, 1971); as marcas em azul e vermelho correspondem aos valores encontrados nas amostras dos litotipos dos perfis Pieroni e Estrela Dalva, respectivamente; os litotipos PRB e ED5 estão em destaque por serem da base dos perfis acima mencionados.

Quadro 9 – Valores das razões dos principais óxidos sobre Al_2O_3 dos perfis Estrela Dalva (ED) e Pieroni (PR) plotados na figura 42.

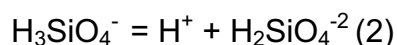
Litotipo	$(\text{SiO}_2/10)/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fetotal/ Al_2O_3	$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
ED4	0.62	0.45	0.27	0.16	0.18	0.04
ED5	0.62	0.39	0.25	0.21	0.24	0.09
ED3	0.56	0.33	0.29	0.14	0.10	0.03
ED7	0.61	0.45	0.23	0.15	0.19	0.03
ED6	0.59	0.34	0.29	0.13	0.13	0.04
PRB	0.48	0.39	0.25	0.17	0.10	0.02
PR3	0.55	0.41	0.26	0.13	0.07	0.04
PR1	0.42	0.38	0.26	0.13	0.04	0.02
PR6	0.44	0.38	0.27	0.11	0.01	0.01

$\text{SiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$

A relação $(\text{SiO}_2/10)/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos litotipos analisados (Quadro 9) varia entre 0.42 e 0.62, com valores médios de 0.60 no perfil Estrela Dalva e 0.47 no perfil Pieroni, refletindo a maior proporção de argilominerais nos litotipos de Pieroni.

Os valores de silício nas rochas dos dois perfis estão muito acima dos valores do trend da evolução química deste elemento (Figura 42) e indicam enriquecimento em sílica, corroborando os resultados petrográficos, onde foi observada a neoformação de quartzo como agente cimentante dos grãos detríticos.

Estas considerações indicam que em determinado espaço temporal, o ambiente geoquímico foi parcialmente alcalinolítico, com pH entre 9.6 e 11.3 (MELFI; PEDRO, 1977), onde o meio foi insuficientemente alcalino para a dissociação total do alumínio para a forma aniônica, porém suficientemente alcalino para produzir a dissociação $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^-$, de acordo com as reações:



De acordo com as curvas de solubilidade de sílica, as solubilidades do quartzo e de sílica amorfa aumentam consideravelmente com aumento de temperatura e $\text{pH} > 9.6$ (Figura 43).

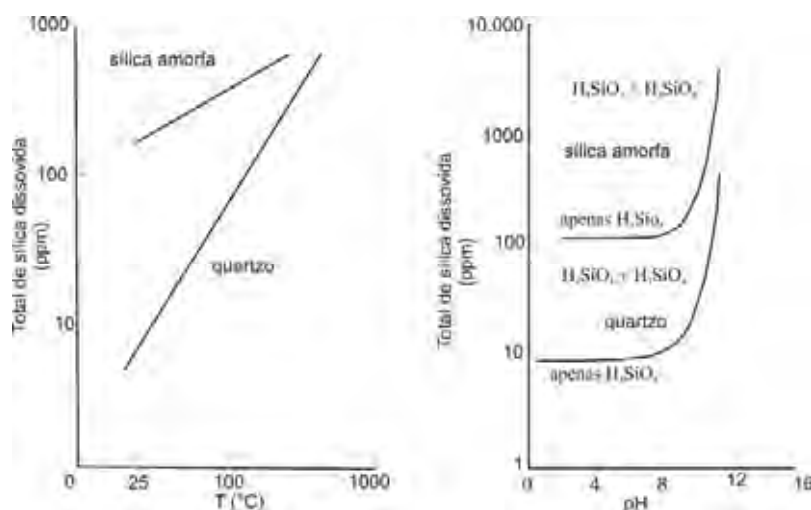


Figura 43 – Solubilidade de sílica em função da temperatura e do pH a 25°C (modificado de Krauskopf, 1967).

Conforme citado anteriormente, em $\text{pH} > 9$, parte do alumínio aparece sob a forma aniônica $\text{Al}^{+3}(\text{OH})^{-4}$, podendo participar da autigênese de argilominerais, assim como o silício (Figura 44).

Num meio parcialmente alcalinolítico, caracterizado por condições de intensa evaporação da bacia à época da deposição dos sedimentos da Formação Corumbataí (SUGUIO et al., 1974; RODRIGUES; QUADROS, 1976), a concentração de cátions básicos associada à presença de Al e Si em formas aniônicas solúveis, inevitavelmente levou à transformação dos argilominerais.

A dissolução de quartzo pode ter sido favorecida pela ação dos fluidos hidrotermais potencializados devido ao Evento Serra Geral, que deve ter afetado tanto zonas de fraqueza quanto as rochas encaixantes (COSTA, 2006).

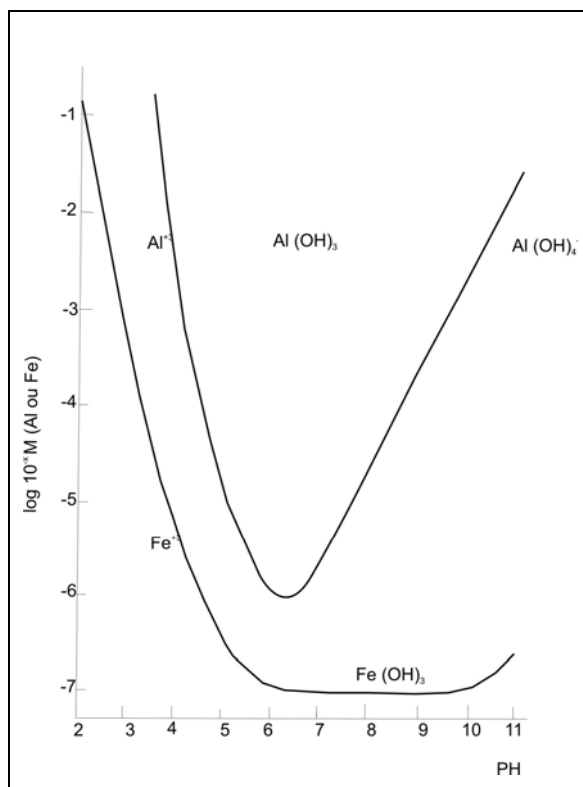


Figura 44 – Solubilidade de Al e Fe em função do pH (modificado de Krauskopf, 1967).

K₂O

Conforme observado em seções delgadas e nos difratogramas das amostras totais, os valores de K₂O são relativos aos minerais detríticos illita, feldspato potássico, muscovita e biotita e à illita transformada, portanto a diferença entre os teores deste elemento nos litotipos está relacionada a distintas regiões de neoformação ou transformação de argilominerais.

De acordo com o trend do potássio (Figura 42), as rochas analisadas nos litotipos Estrela Dalva e Pieroni mostram enriquecimento deste elemento e deve-se à incorporação de K durante o mecanismo de transformação de esmectita para illita, conforme discutido posteriormente.

MgO

Os valores de MgO das amostras analisadas em relação ao trend encontram-se próximos aos valores esperados para o Paleozóico, indicando que não ocorreu enriquecimento deste elemento ao longo da evolução diagenética destas rochas.

Na assembléia mineralógica dos litotipos analisados, o Mg está distribuído entre os octaedros dos argilominerais esmectita, clorita e interestratificados de illita com camadas expansivas, assim como nos minerais detríticos biotita e vermiculita.

Os maiores teores deste elemento estão nos litotipos da base dos perfis analisados (amostras ED5 e PRB, com teores de 2.46% e 2.52% de Mg, respectivamente), onde predominam clorita, illitas e pequena quantidade de interestratificados illita/clorita, indicando que a clorita é predominantemente magnésiana. É importante salientar que estes litotipos possuem estrutura maciça e não estão intemperizados, portanto refletem o resultado de todos os mecanismos que atuaram ao longo da evolução destas rochas.

Os menores teores de Mg são dos litotipos do topo dos perfis (com exceção da amostra PR1) e estão associados à presença de esmectita, refletindo mecanismos de retrodiagênese na fase epidigenética. Os processos intempéricos nos litotipos de topo são favorecidos pela estratificação plano-paralela destas rochas, além do próprio posicionamento estratigráfico das mesmas.

Ao mesmo tempo, a permanência de cátions básicos nos minerais dos litotipos mais alterados no topo dos perfis constitui a principal evidência de que os processos intempéricos que atuaram ao longo da epidigenese da Formação Corumbataí são processos relativamente jovens e/ou que estas rochas são altamente resistentes ao intemperismo.

Na₂O

Os valores de Na₂O das amostras analisadas indicam maiores valores para os litotipos do perfil Estrela Dalva em relação ao perfil Pieroni, com médias de 2,05% e 0,85%, respectivamente. Esta diferença é devido ao aumento do conteúdo em albita nos litotipos do primeiro, associado ao enriquecimento em sódio através do processo de albitização destas rochas (BERNARDES, 2005).

Costa (2006), através de evidências petrográficas e químicas, posicionou a formação de feldspatos sódicos autígenos como iniciada na fase diagenética precoce e prosseguindo de forma mais ativa durante a fase diagenética-hidrotermal.

A predominância da fração silte no perfil Estrela Dalva pode ter favorecido a circulação de fluidos, cujo enriquecimento em Na ocorreu em detrimento deste elemento no perfil Pieroni, possibilitando a precipitação de albita a partir do silício e

alumínio dissolvidos no fluido alcalino em interação com argilominerais detríticos, como esmectita e illita.

6.2 – Caracterização granulométrica, petrográfica, química e difratométrica das amostras de rocha total dos litotipos dos perfis Estrela Dalva e Pieroni.

A mineralogia comum entre os litotipos, observada através dos difratogramas das amostras de rocha total e microscopia ótica, é composta por quartzo, illita, feldspato potássico, muscovita, biotita e albita, ocorrendo ainda clorita ou esmectita e hematita.

Os minerais muscovita, biotita e feldspato potássico estão presentes em porcentagem < 5%, pois os mesmos não foram detectados em nenhum difratograma das amostras de rocha total dos litotipos analisados. Estes minerais encontram-se predominantemente na fração silte grosso, não apresentam bordas de corrosão química e são de origem detrítica.

O quartzo foi identificado em todos os difratogramas, tanto de amostras de rocha total quanto da fração argila. Os litotipos do perfil Estrela Dalva apresentam teores mais altos de SiO_2 e maior porcentagem de minerais na fração silte, refletindo o maior conteúdo de quartzo detrítico nos litotipos deste perfil. Na fração argila, quartzo ocorre como cimento nas rochas analisadas.

As maiores porcentagens de Na_2O do perfil Estrela Dalva estão relacionadas ao maior conteúdo de albita nestes litotipos, corroborado pelo picos mais intensos e simétricos tanto nos difratogramas das amostras de rocha total quanto das frações argilosas.

As seções delgadas indicam que albita e quartzo constituem o cimento dos argilitos e siltitos analisados e sua remobilização pode estar relacionada ao aumento de temperatura provocado pelas intrusões básicas correlatas ao Evento Serra Geral (COSTA, 2006).

Apenas nos difratogramas de rocha total dos litotipos ED5, ED7 e PRB foi identificada clorita, sendo que em ED5 e PRB também foi identificada na fração argilosa. Esmectita e hematita foram identificadas nas amostras de rocha total em ED6 e PR1, com reflexão mais intensa em PR1.

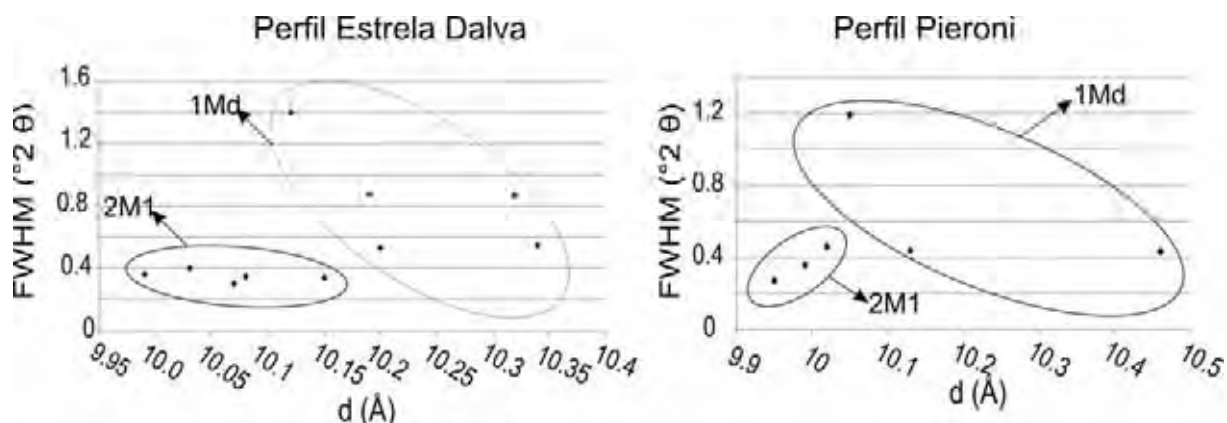
A illita ocorre nas frações silte e argila e constitui o argilomineral predominante nos litotipos analisados. Nas seções delgadas, é possível observar as palhetas de dimensões sílticas dispostas paralelamente ao acamamento, indicando

sua origem detrítica. As illitas de dimensões argilosas são tanto de origem detrítica quanto transformadas.

6.3 - Illitas na fração argila

Para a avaliação das fases de illitas presentes nos litotipos foi feita a decomposição da reflexão 001 nos difratogramas da fração argilosa e obtidos os índices de cristalinidade (FWHM) deste argilomineral.

Foram individualizadas duas fases de illitas em todos os litotipos, diferenciadas pelos diferentes intervalos do índice de cristalinidade. A fase mais cristalina tem valores de FWHM entre $0.27^{\circ}2\theta$ e $0.46^{\circ}2\theta$ e a outra fase, valores entre 0.43 e $1.40^{\circ}2\theta$ (Figura 45).



	ED4		ED5		ED3		ED7		ED6	
	d (Å)	FWHM	d (Å)	FWHM	d (Å)	FWHM	d (Å)	FWHM	d (Å)	FWHM
1Md	10.20	0.53	10.32	0.87	10.12	1.40	10.34	0.55	10.19	0.88
2M1	10.07	0.30	10.15	0.34	10.03	0.40	10.08	0.35	9.99	0.36
	PRB		PR3		PR1					
	d (Å)	FWHM	d (Å)	FWHM	d (Å)	FWHM				
1Md	10.13	0.44	10.46	0.43	10.05	1.19				
2M1	9.95	0.27	10.02	0.46	9.99	0.36				

Figura 45 – Valores de FWHM encontrados nos litotipos analisados, obtidos após a decomposição da reflexão 001 da illita. A tabela mostra os valores que foram lançados nos gráficos.

A fase mais cristalina é do politipo 2M1 e corresponde à muscovita detrítica de granulometria argila, no sentido de Grimm (BAILEY et al., 1962).

Admite-se a origem detrítica deste politipo, pois sua formação requer temperatura entre 280 e 360°C atuando num longo intervalo de tempo, pois a formação de illita cristalina em sedimentos argilosos, mesmo em ambientes com alta atividade de potássio, se dá lentamente (MEUNIER; VELDE, 2004).

Pulsos geotermiais e cristalização rápida em ambientes com disponibilidade de potássio e alumina produzem illita mal cristalizada, que corresponde ao politipo 1Md ou illita desordenada. Este politipo apresenta empilhamento irregular das camadas por possuir pequena porcentagem de camadas expansivas interestratificadas que contém principalmente H₂O, Mg, Al, Na ou Ca intercamada, em detrimento de K (BAILEY et al., 1962).

A variação entre os valores de FWHM dos litotipos analisados reflete diferentes porcentagens de camadas expansivas nas illitas 1Md, quanto maior a assimetria do pico, maior o conteúdo destas camadas.

Comumente, a illita mal cristalizada se encontra em associação com o argilomineral interestratificado illita/esmectita, o que não ocorre nas amostras analisadas (HOWER et al., 1976; CHAMLEY, 1989; DUDEK; SRODON, 2003).

Admite-se que o politipo 1Md de illita tenha sido transformado a partir da esmectita detrítica, cujo mecanismo foi catalisado pelo aumento de temperatura que as intrusões básicas impuseram aos fluidos da fase anadiagenética durante a evolução das rochas da porção basal da Formação Corumbataí.

6.4- Ausência de argilominerais interestratificados illita/esmectita

É consenso geral, que existia esmectita entre a assembléia de minerais detríticos à época da deposição dos sedimentos da Formação Corumbataí. Segundo Landim (1980) e Souza (1985), a presença de esmectita durante o processo de sedimentação, junto aos minerais detríticos feldspatos e cloritas, além dos mais resistentes como quartzo, biotita e muscovita indica áreas-fonte próximas, de rochas pouco intemperizadas e topografia plana. O Gondwana, no fim do Permiano estava sob influência de clima árido e a sedimentação da Bacia do Paraná ocorria durante fase de regressão marinha, próxima ao nível de base (MILANI; RAMOS, 1998).

As reações envolvidas na anadiagênese são lentas e dependem de fatores como tamanho das partículas, presença ou ausência de fluidos, composição do

fluido, matéria orgânica, temperatura e pressão (KRAUSKOPF; BIRD, 1995). A profundidade necessária para que pelo menos 75% das camadas esmectíticas da fração argilosa sejam transformadas em illitas é da ordem de 5000 metros; para que pelo menos 20% tivessem se transformado, a profundidade seria em torno de 1200 metros, segundo estudos efetuados na Costa do Golfo por Hower et al. (1976). Atribui-se o início da desestabilização da esmectita, para um grau geotérmico de 30°C/km, o intervalo entre 70-95 °C (TUCKER, 1991), que se completa a 120°C (BLATT, 1992).

Considerando a espessura máxima de 2300 metros para toda a Sequência Gondwana I que inclui todas as unidades do Carbonífero ao Eo-Triásico (MILANI, 1997), considerando que existiu um hiato deposicional de 100 Ma antes ou depois da deposição dos sedimentos arenosos da Formação Pirambóia (MILANI, 2004; ALMEIDA, 2004) e que a espessura dos arenitos das formações Pirambóia e Botucatu tenha sido de aproximadamente 500 metros sobre a área de ocorrência dos sedimentos relativos à Formação Corumbataí (MILANI, 1997), admite-se que o aumento de temperatura devido à profundidade de soterramento (grau geotérmico) dos sedimentos da Formação Corumbataí não tenha sido suficiente para a completa illitização das esmectitas, porém pode ter sido suficiente para o início deste processo.

Portanto, se ao longo da evolução geológica da Formação Corumbataí não tivesse ocorrido outro processo geológico, seria esperado a presença tanto de esmectita quanto de interestratificados illita/esmectita entre sua assembléia mineralógica ainda hoje, não só nos litotipos mais expostos, mas em toda a unidade (Figura 46).

A formação de illita 1Md e a ausência de I/S corroboram o “rápido” aumento de temperatura produzido pelas intrusões do magma básico associados ao Evento Serra Geral.

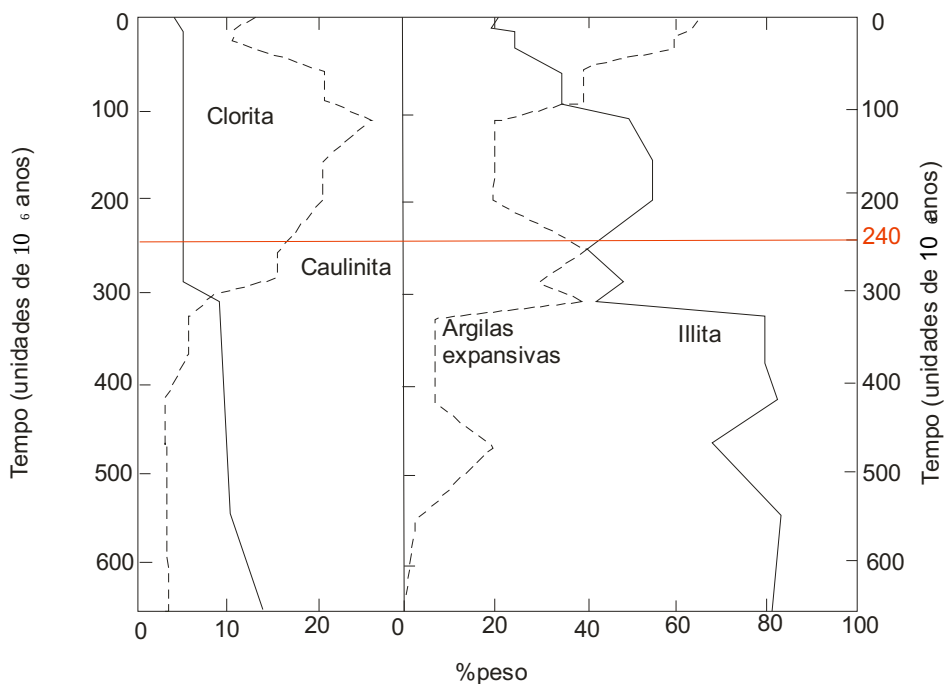


Figura 46 – Variações nas porcentagens relativas de argilominerais em rochas pelíticas em função do tempo (modificado de Weaver, 1967). A linha vermelha indica a idade aproximada da Formação Corumbataí.

Outro fator necessário para a conversão de esmectita em illita, além da temperatura e tempo, é a disponibilidade de K. Este K pode ter sido liberado ao longo do processo de albitização que ocorreu nas rochas da Formação Corumbataí, através da transformação de feldspato potássico em albita, também associado à alteração hidrotermal superimposta às rochas da formação Corumbataí pela intrusão dos magmas básicos (ZANARDO, 2003; BERNARDES, 2005; NATAL, 2006). Além disto, admite-se que o ambiente de sedimentação na Bacia do Paraná no Neopermiano tenha sido de alta salinidade, associado ao clima árido, com intensa evaporação (RODRIGUES, QUADROS, 1976; SUGUIO et al., 1974).

Os resultados das análises químicas denotam um enriquecimento de potássio em relação ao trend da evolução deste elemento nas rochas pelíticas (GARRELS; MACKENZIE, 1971), sendo mais um indício da fixação deste elemento através da transformação de esmectita em illita.

Se as reações de illitização das esmectitas detríticas tiveram início e foram mascaradas pela atuação do sistema de alteração hidrotermal imposto pelas intrusões de magma básico que se alojaram permeando as rochas sedimentares da

Formação Corumbataí, a presença de argilominerais com camadas expansivas tanto individualizadas quanto interestratificadas (esmectita, clorita/clorita expansiva, clorita/esmectita) identificadas nos litotipos analisados deve-se a ação de águas conatas ou meteóricas da fase pós-hidrotermal, através de reações retrodiagenéticas, podendo estar associadas ao resfriamento dos fluidos hidrotermais (águas conatas) ou ao intemperismo propriamente dito (águas meteóricas) (FAIRBRIDGE, 1967)

6.5 – Caracterização geral dos perfis Estrela Dalva e Pieroni

As características mais marcantes dos perfis são as variedades de litotipos encontrados, a presença constante de argilominerais interestratificados cloríticos com camadas expansivas e não-expansivas e a ausência de illita/esmectita (I/S) (Figura 47).

No argilito siltoso cinza maciço (ED5), o interestratificado I/C ocorre junto com illita e clorita individualizadas, apresenta maior cristalinidade e se mantém relativamente mais estável do que no litotipo sobreposto (ED6) e nos litotipos laterais (ED3 e ED7), onde já se encontra com certo grau de desestruturação, conforme pode ser observado através da baixa intensidade das reflexões diagnósticas de segunda e terceira ordens.

A partir das observações de campo e análises laboratoriais, pode-se afirmar que o litotipo ED5, em comparação com o litotipo sotoposto ED4 que está em contato direto com a rocha intrusiva, tenha sido muito mais afetado pelo aquecimento do que ED4. Um dos fatores é sua granulometria relativamente mais grossa, com conteúdo de 68% de minerais na fração silte, que aumentou sua permeabilidade através da conexão entre os poros (PIRAJNO, 1992)

O aspecto tigrado de ED3, caracterizado pela interdigitação centimétrica de zonas amarelas e arroxeadas onde a estrutura primária é maciça e não ocorre variação mineralógica entre estas zonas, indica a ação de fluidos agindo sobre uma microrregião, gerando alternância de zonas redutoras e oxidantes. A presença de camadas mais ricas em ferro discordantes à direção geral de acamamento também é reflexo da remobilização deste material através da circulação tardia de fluidos.

A presença de esmectita em ED3 sugere que o fraturamento associado à ação destes fluidos, também favoreceu a ação do intemperismo, que constitui o processo que está agindo sobre estas rochas atualmente. O litotipo argilito siltoso

tigrado maciço (ED3) é um microssistema que representa toda a evolução geoquímica das rochas da Formação Corumbataí neste local, pois encerra feições de alteração hidrotermal e intemperismo e mascaramento das feições diagenéticas.

Pode-se considerar que ED5, ED3 e ED7 formam um único sistema no qual a diferenciação de cor e mineralogia que se observa entre eles é devido à variação do fluxo hidrotermal que atuou sobre este pacote de rochas.

A esmectita individualizada em ED6 confirma que a porção superior do perfil é a mais afetada pela atuação do intemperismo, favorecido pela implantação da drenagem subsuperficial que a cobertura de sedimentos inconsolidados imprimiu a estas rochas. É interessante observar que, mesmo com este favorecimento, a alteração intempérica é de baixa intensidade, podendo ser caracterizada como alteração supérgena alcalinolítica (MELFI; PEDRO, 1977), pois argilominerais com cátions básicos ainda permanecem no perfil.

Ao contrário do perfil Estrela Dalva, o perfil Pieroni apresenta-se mais homogêneo, com a predominância do argilito siltoso arroxeadado laminado (PR1) em todas as faces da cava.

O argilito siltoso cinza maciço (PRB) da base do perfil, assim como o litotipo ED5 da Estrela Dalva, é o que mais apresenta características devido à intrusão do magma básico, sendo porém de granulometria mais fina.

A associação em PRB dos argilominerais I/C, clorita e clorita/clorita expansiva indica que este litotipo encontra-se no início do processo de alteração intempérica, onde a clorita apresenta tendência à expansão.

Nos outros dois litotipos do perfil (PR1 e PR3) foi identificada esmectita individualizada, atestando a alteração intempérica sobre estas rochas, assim como observado para os litotipos do topo do perfil Estrela Dalva.

Analisando a assembléia dos argilominerais, a presença de illita/clorita (I/C) entre os litotipos indica que este argilomineral foi originado a partir dos minerais detríticos illita, clorita e provavelmente I/S e que estas rochas tiveram um aquecimento relativamente maior do que o esperado pela diagênese de soterramento, assim como identificado nos trabalhos de Lee; Peacor, 1985 e Campo; Nieto, 2005.

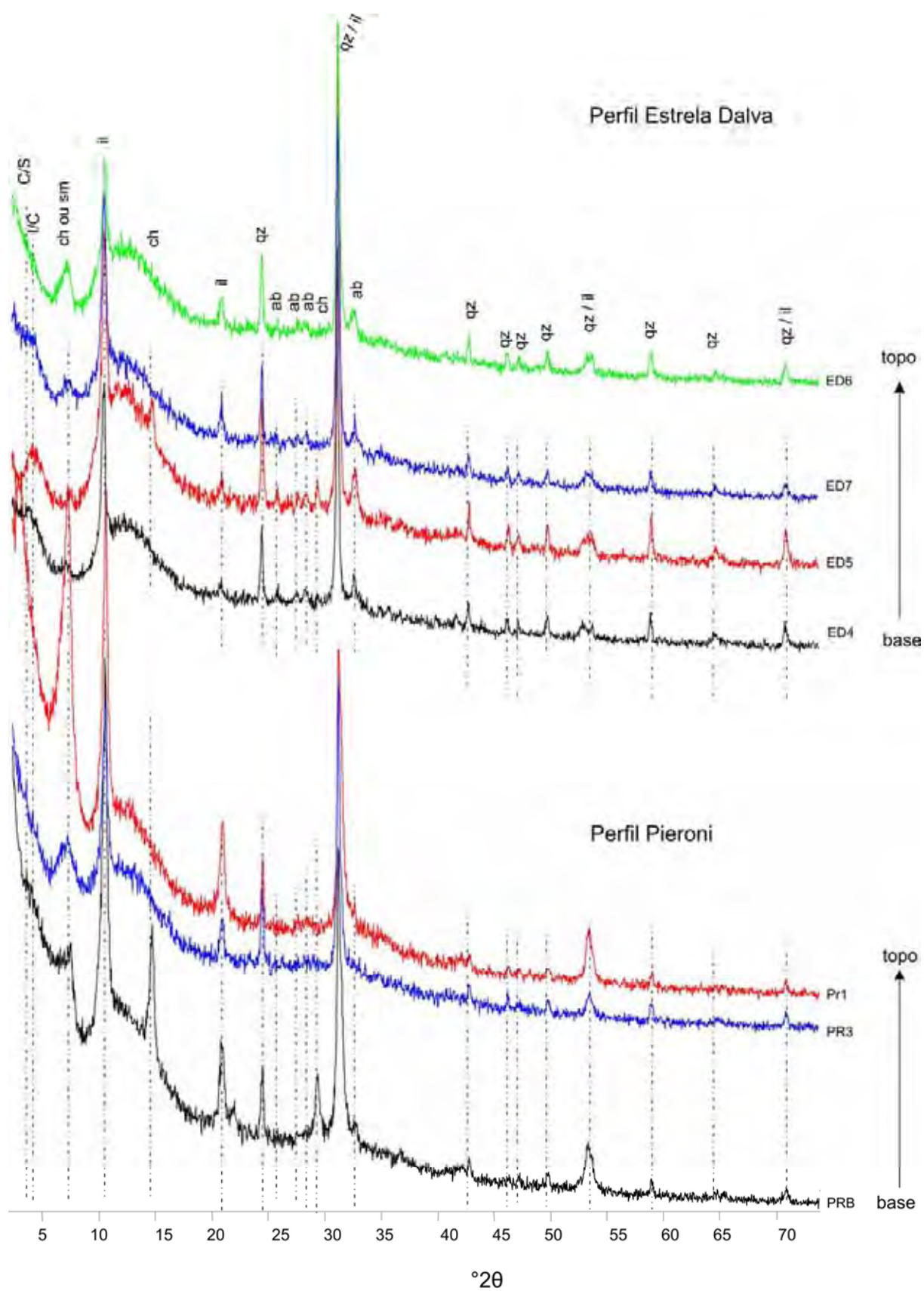


Figura 47 - Difratomogramas das amostras naturais da fração $< 2 \mu\text{m}$ dos litotipos dos perfis Estrela Dalva e Pieroni.

O interestratificado C/S foi identificado em todos os litotipos dos perfis Estrela Dalva e Pieroni, com exceção de ED5 e PRB. A ausência de expansão da reflexão 001 da amostra glicolada pode ser devido ao longo tempo necessário para algumas amostras absorverem o etilenoglicol, que pode chegar a semanas (MOORE; REYNOLDS, 1997). A reflexão mais intensa deste argilomineral foi observada nas amostras calcinadas, com picos relativamente intensos próximos a 24Å em todos os litotipos, porém as reflexões 002 e 003 são pouco intensas.

A ausência de clorita nos outros litotipos onde ainda resta I/C, associada à presença de C/S e/ou esmectita, indica que a C/S foi originada a partir da entrada de camadas expansivas na clorita e sua origem é retrodiagenética, ou seja, associada aos processos intempéricos pós-hidrotermais (LUCAS, 1962 apud RAMOS; FORMOSO, 1975).

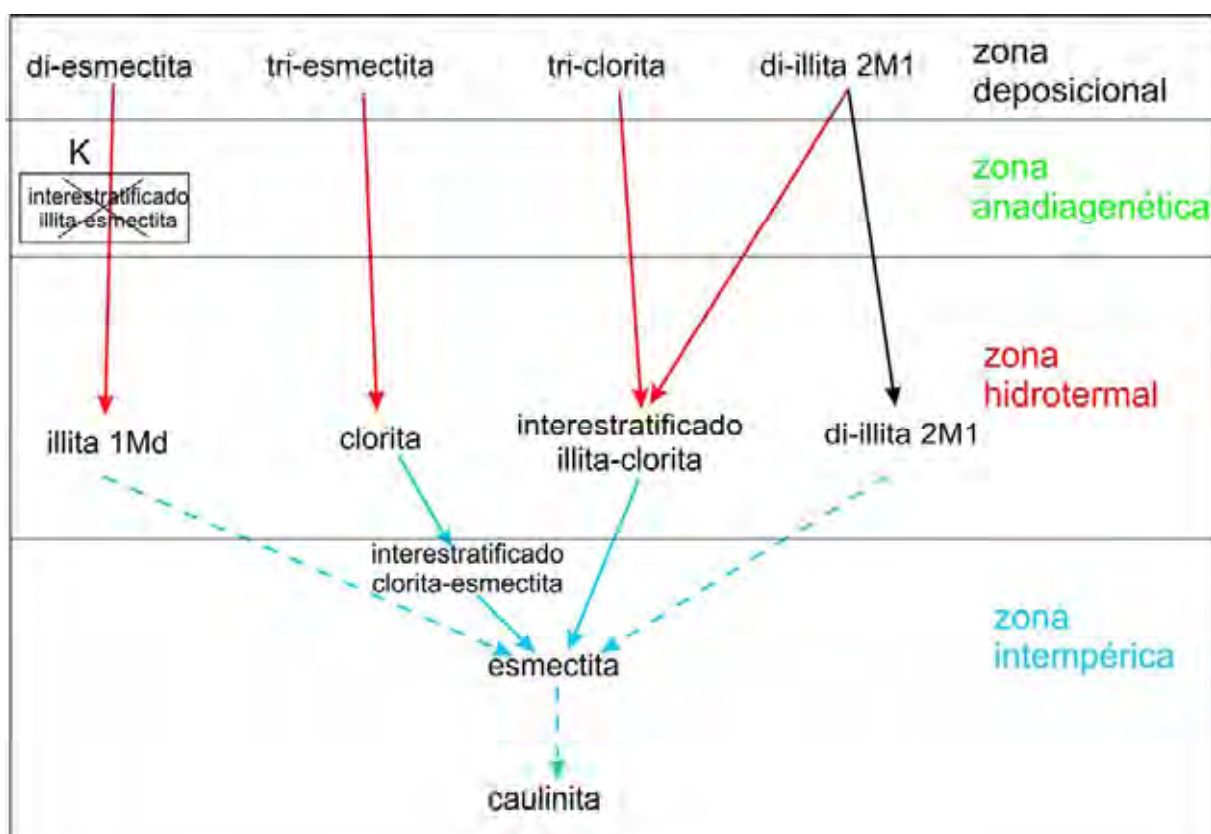


Figura 48 – Séries de reações entre os argilominerais presentes nos litotipos da porção basal da Formação Corumbataí (linhas cheias). As linhas pontilhadas correspondem às reações que ainda podem ocorrer.

6.6 – Conclusões finais

Apesar dos litotipos analisados se situarem estratigraficamente no mesmo intervalo temporal e espacial, relacionado à porção basal da Formação Corumbataí, as variações granulométricas, químicas e principalmente mineralógicas, permitiram identificar os mecanismos que atuaram e ainda atuam ao longo da evolução geológica destas rochas.

As séries de reações entre os argilominerais das rochas da porção basal da Formação Corumbataí envolvem dois processos principais: hidrotermalismo e intemperismo (Figura 48).

O hidrotermalismo foi superimposto aos argilitos e siltitos da porção basal da Formação Corumbataí pelas intrusões básicas relacionadas ao Evento Serra Geral (Eocretáceo) e agiu com diferentes intensidades nos litotipos analisados, condicionadas por suas estruturas sedimentares primárias, principalmente a granulometria dos minerais detríticos.

O registro mineralógico do hidrotermalismo é composto pelos seguintes argilominerais:

- illita 1Md: a illita desordenada foi transformada a partir das esmectitas detríticas num ambiente com disponibilidade de potássio e aumento de temperatura; sua transformação se deu rapidamente e não possibilitou que houvesse a formação de uma fase intermediária que seria o interestratificado I/S ou ainda, se ocorreu esta fase intermediária, a mesma foi mascarada pela superimposição do processo hidrotermal.

- illita/clorita: este argilomineral interestratificado foi originado a partir dos minerais detríticos clorita e illita através do rápido aumento de temperatura; o interestratificado I/S também pode ter sido o mineral precursor do interestratificado I/C.

A presença de illita 1Md e I/C ao longo dos perfis indica a atuação do processo hidrotermal de forma generalizada nas rochas analisadas.

O principal registro do intemperismo é a presença de esmectita nos litotipos do topo do perfil. O recobrimento das rochas da Formação Corumbataí na área de estudo pelos sedimentos inconsolidados da Formação Rio Claro (Pleistoceno) condiciona os mecanismos de alteração como incipientes, pois permitem a manutenção de cátions básicos no perfil de alteração.

Clorita/clorita expansiva e clorita/esmectita também estão associadas ao início do processo de alteração intempérica, porém em estágio incipiente. Os mecanismos relacionados à presença destes argilominerais com camadas expansivas estão associados à atuação de águas meteóricas em profundidade.

Os resultados obtidos indicam que o processo hidrotermal superimposto às rochas da Formação Corumbataí pelas intrusões dos magmas básicos eocretáceos constituiu o principal processo geológico ao longo de sua evolução, mascarando as feições anteriores e condicionando todos os mecanismos posteriores, inclusive a alteração intempérica.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, E. B. de et al. Caracterização tecnológica dos sedimentos da Formação Corumbataí, Permiano da Bacia do Paraná, na Folha 4 da Mina do Cruzeiro, município de Limeira (SP). **Revista Universidade de Guarulhos - Geociências**, Guarulhos, v. 7, n. 6, p. 61-68, 2002.
- ALMEIDA, F. F. M. de; CARNEIRO, C. D. R. Inundações marinhas fanerozóicas e recursos minerais associados. In: MANTESSO-NETO, V. et al (Orgs.). **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, 2004. p. 43-58.
- ASSOCIAÇÃO PAULISTA DAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO (ASPACER). Disponível em: <<http://www.aspacer.com.br/estatisticas.html>>. Acesso em: 15 dez. 2007.
- BAILEY, S. W. The status of clay mineral structures. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 14th, 1966, Nova York. **Proceedings...** New York: Pergamon, 1966. p. 1-23.
- BAILEY, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. **American Mineralogist**, Washington, v. 65, p. 1-7, 1980.
- BAILEY, S. W. Structures of layer silicates. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Orgs.). **Crystal structures of clay minerals and their X-ray diffraction**. 2. ed. London: Mineralogical Society, 1984. Monograph n.5, 1984. p. 249-304.
- BAILEY, S. W. Chlorites: structures and crystal chemistry. In: BAILEY, S. W. (Org.). **Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)**. 2. ed. Washington: Mineralogical Society of America, 1991. Reviews in Mineralogy, v. 19. p. 347-404.
- BAILEY, S. W. et al. K-Ar dating of sedimentary illite polytypes. **Geological Society American Bulletin**, New York, v. 73, p.1167-1170, 1962.
- BAILEY, S. W et al. International Union of Crystallography, report of the International Mineralogical Association (IMA) - International Union of Crystallography (IUCr) Joint Committee on Nomenclature. **Acta Crystallographica**, Copenhagen, Sect A, v. 33, p. 681-684, 1977.
- BEAUFORT, D. et al. Corrensite: a single phase or a mixed-layer-phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). **American Mineralogist**, Washington, v. 82, p. 109-124, 1997.
- BERNARDES, E. S. **Diagênese da Formação Corumbataí na Mina Partezani-Rio Claro/SP**, 2005. 187p. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.
- BJORNBERG, A. J. S.; LANDIM, P. M. B. Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro, neoceno-zóico. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, São Paulo, v. 15, p. 43-68, 1966.

BLATT, H. **Sedimentary Petrology**. 2. ed. Nova York: W.H. Freeman and Company, 1992. 514p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. 2. ed. London: Mineralogical Society, Monograph n.5, 1984. 496p.

BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Orgs.). **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. 2. ed. London: Mineralogical Society, Monograph n. 5, 1984. p. 305-360.

CAMPO, M.; NIETO, F. Origin of mixed-layered (R1) muscovite-chlorite in an anchizonal slate from Puncoviscana Formation (Salta Province, Argentina). **Clay Minerals**, London, v. 40, n. 3, p. 317-332, 2005.

CARITAT, P. de et al. Chlorite geothermometry: a review. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 41, n. 2, p. 219-239, 1993.

CASANELLAS, J. P. **Edafologia para la agricultura y el medio ambiente**. 2. ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 1998. 849p.

CHAMLEY, H. **Clay Sedimentology**. Berlin: Springer-Verlag, 1989. 623 p.

CHRISTOFOLLETTI, S. R. **Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes**, 2003. Tese (Doutorado em Geologia Regional) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

CHRISTOFOLLETTI, 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 Paulo, v. 6, n. 1, p.24-31, 2001.

COSTA, M. N. S. Diagênese e alteração hidrotermal em rochas sedimentares da Formação Corumbataí, Permiano Superior, Mina Granusso, Cordeirópolis/ SP, 2006. 166p. Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

COSTA, M. N. S.; ZANARDO, A.; MORENO, M. M. T. Características Químicas Mineralógicas e Cerâmicas das Argilas da Mina Granusso, Cordeirópolis – SP. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.12, n. 1/2, p.22-26, 2007.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 3. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1967. 514p.

CURTIS, C. D. et al. Compositional variations within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. **Mineralogical Magazine**, London, v. 49, p. 375-386, 1985.

DANA, E. S.; HURLBUT, C. S. **Manual de mineralogia**. 2. ed. New York: Reverté S.A., 1960. 600p.

DUDEK, T.; SRODON, J. Thickness distribution of illite crystal in shales. II: Origin of the distribution and the mechanism of smectite illitization in shales. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 51, p. 529-542. 2003.

DUNOYER de SEGONZAC, G. The Transformation of Clay Minerals During Diagenesis and Low-Grade Metamorphism: a review. **Sedimentology**, Oxford, v. 15, n. 3/4, p. 281-346, 1970.

DUNOYER de SEGONZAC, G. Les minéraux argileux dans la diagenese: passage au metamorphisme. 1969. 317p. Tese (Doutorado em Ciências). Université de Strasbourg, Strasbourg, 1969.

EBERL, D. D.; VELDE, B. Beyond the Kubler index. **Clay Minerals**. London, v. 24, p. 571-577, 1989.

ENERGLYN, T. L.; BREALEY, L. **Analytical Geochemistry**. Serie Methods in Geochemistry and Geophysics, n. 5. London: Elsevier Publishing Company, 1971. 426p.

FAIRBRIDGE, R. W. Phases of diagenesis and authigenesis. In: LARSEN, G.; CHILLINGAR G. V. (Orgs.). **Diagenesis in sediments**. Amsterdam: Elsevier, p. 19-89, 1967.

FERREIRA, S. R.; CHANG, M. R. C. Datação das formações Rio Claro e Piraçununga por termoluminescência. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, n. 2, 2008. No prelo.

FÚLFARO, V. J. Contribuição à geologia da região de Angatuba, Estado de São Paulo. **Divisão Geologia e Mineralogia**. DNPM-DGM, Rio de Janeiro, Bol. 254, 83p., 1970.

FÚLFARO, V. J. et al. Compartimentação e evolução da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 590-610, 1982.

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. **Evolution of sedimentary rocks**. New York: W. W. Norton & Company, 1971. 397 p.

GRATHOFF, G. H.; MOORE, D. M. Characterization of the Waukesha Illite: a mixed-polytype illite in the Clay Mineral Society repository. **American Mineralogist**, Washington, v. 87, p. 1557-1563, 2002.

GRATHOFF, G. H.; MOORE, D. M. Illite polytype quantification using Wildfire calculated X-ray diffraction patterns. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 44, n. 6, p. 835-842, 1996.

GUGGENHEIM S. et al. Report of the Association Internationale pour L'Étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2001: order, disorder and crystallinity in phyllosilicates and the use of the "crystallinity index". **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 50, n. 3, p. 406-409, 2002.

GUVEN, N. Smectites. In: BAILEY, S. W. (Org.). **Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)**. 2. ed. Washington: Mineralogical Society of America, 1991. Reviews in Mineralogy, v. 19. p. 497-559.

HACHIRO, J. **O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná**. 1996. 196p. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HARWOOD, G. Microscopical techniques: II. Principles of sedimentary petrography. In: TUCKER, M. (Org.). **Techniques in Sedimentology**. London: Blackwell Science Ltd., 1988. 394p.

HILLIER, S. Origin, Diagenesis And Mineralogy Of Chlorite Minerals In Devonian Lacustrine Mudrocks, Orcadian Basin, Scotland. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 41, p. 240-259, 1993.

HOWER, J. et al. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. **Geological Society of America Bulletin**, New York, v. 87, p. 25-737, 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**, Oxford, v. 6, p. 239-244, 1994.

IBGE. Folha Rio Claro: SF-23-Y-A-I-4. Rio de Janeiro: Ministério do Planejamento, 1969. 1 mapa, b&p, Escala 1:50.000.

Instituto de Pesquisas Geológicas do Estado de São Paulo **Mapa geológico do Estado de São Paulo**, São Paulo, IPT, 1981. 126p., v.1, escala 1:500.000.

JACKSON, M. L. Soil mineralogical analysis. In: RICH, C. I.; KUNZE, G. W. (Orgs). **Soil Clay Mineralogy**. Chapel Hill: University of North Carolina Press, 1964. p. 245-253.

KRAUSKOPF, K. B.; DENNIS, K. B. **Introduction to Geochemistry**. 3. ed. New York: McGraw-Hill Publishing Co, 1994. 640 p.

KRINLEY, D. H. et al. **Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. 193p.

KRUMM, S. WINFIT. Version 1.2. Institute of Geology, Schlossgarten 5, 91054 Erlangen, Germany. 1997.

KUBLER, B. Les argiles, indicateurs de metamorphisme. **Revue de L'Institut Français de Pétrole**, Paris, v. 19, n. 10, p. 1093-1112, 1964.

KUBLER, B. La cristallinité de l'illite et les zones tout a fait supérieures du métamorphisme. *Etages Techniques*. Neuchatel, Suisse, p. 105-121, 1967.

LANDIM, P. M. B.; SOARES, P. C.; GAMA Jr, E. G. **Estratigrafia do Nordeste da bacia Sedimentar do Paraná** – Curso de Especialização (Convênio IPT-UNESP). Rio Claro: IGCE/UNESP, 1980. 78 p.

LANDIM, P. M. B. O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí (SP). **Boletim da Divisão de Geologia e Minas**. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Produção Mineral, n. 252, p. 1-103, 1970.

LANDIM, P. M. B. **O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí (SP)**. 1967. 98 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1967.

LANSON, B. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 45, n. 2, p. 132-146, 1997.

LARSEN, G.; CHILINGAR, G. V. **Diagenesis in sediments**. Amsterdam: Elsevier, 1967. 551 p.

LEE, J. H.; PEACOR, D. R. Ordered 1:1 interstratification of illite and chlorite: a transmission and analytical electron microscopy study. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 33, n. 5, p. 463-467, 1985.

LEVINSON, A. A. Studies in the mica group: polytypism among illites and hydrous micas. **American Mineralogist**, Washington, v. 40, p. 41-49, 1955.

MARQUES, L. S.; ERNESTO, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. in: MANTESSO-NETO, V. (Orgs.). **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, 2004. p. 245-263.

MASSON, M. R. et al. Mapeamento e Caracterização Geológica/ Tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos: Parte I - Geologia e Correlação entre as Minas e Jazidas Estudadas. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 24-33, 2000.

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**. 1985. 175 p. Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 175p.

MATOS, S.L.F.; COIMBRA, A.M. Sucessão de fácies na Camada Porangaba, Grupo Passa Dois, Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.27, n.4, p.366-377, 1997.

MELFI, A., J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil: parte 1. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 7, p. 271-286, 1977.

MELFI, A., J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil: parte 2. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 8, p.11-22, 1978.

MELFI, A. J.; PICCIRILLO, E. M.; NARDY, A. J. R. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin – na introduction. In: MELFI, A. J.; PICCIRILLO, E.M. (Orgs.). **The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects**. São Paulo: Instituto Astronômico e Geofísico, 1988. p. 1-14.

MENDES, J. C. **Elementos de Estratigrafia**. São Paulo: T.A. Queiroz - Ed. da Universidade de São Paulo. 1984. 566p.

MEUNIER, A.; VELDE, B. **Illite: Origins, evolution and metamorphism**. Berlin: Springer. 2004. 287p.

MILANI, E. J. **Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**, 1997. 2v., 255p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V. et al. (Org.). **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Becca, 2004. p. 264-279.

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo. v. 28, n. 4, p. 473-484, 1998.

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1997. 378p.

MORENO, M. M. T.; ZANARDO, A.; RUEDA, J. R. J. Caracterização mineralógica de rochas sedimentares da base da Formação Corumbataí na Mina Cruzeiro - Limeira (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Xliii, 2006, Aracaju. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 2006, v. 1, p. 229.

MORENO, M. M. T.; CHRISTOFOLETTI, S. R.; VALARELLI, J. V. Composição química dos elementos maiores em rochas sedimentares da Formação Corumbataí e sua influência na produção de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 5, n. 4, p. 47-50, 2000.

MORENO, M. M. Panorama atual do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, em função de novos estudos mineralógicos e texturais da matéria-prima utilizada na indústria de revestimento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1997.

MULLER, G. Diagenesis in argillaceous sediments. In: LARSEN, G.; CHILINGAR, G.V. (Orgs.). **Diagenesis in Sediments**. Amsterdam: Elsevier, 1967. Developments in Sedimentology, v. 8. p. 127-178.

NADEAU, P.H. et al. Interparticle diffraction: a new concept for interstratified clays. **Clay Minerals**, London, v. 19, p. 757-769, 1984.

NIETO, F. et al. Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 44, p. 304-323, 1996.

PETRI, S.; COIMBRA, A. M.; AMARAL, G.; OJEDA Y OJEDA, H.; FÚLFARO, V.J.; PONÇANO, W. L. Código Brasileiro de Nomenclatura Estratigráfica. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 16, p. 372-415, 1986.

PETRI, S.; COIMBRA, A. M. Estruturas sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE GEOLOGIA, 5., 1982, Buenos Aires. **Anais...** Buenos Aires, 1982. v. 2, p. 353-371.

PETTIJOHN, F. J. **Sedimentary rocks**. New York: Harper & Brothers, 1957. 718p.

PIRAJNO, F. **Hydrothermal Mineral Deposits: principles and fundamental concepts for the exploration geologist**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 709p.

POLLASTRO, R. M. Mineralogical and morphological evidence for the formation of illite at the expense of illite/ smectite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 33, n. 4, p. 265-274, 1985.

RAMOS, A. N.; FORMOSO, M. L. L. **Argilominerais das Rochas Sedimentares da Bacia do Paraná**. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/DINTEP. 1975.

REYNOLDS, R. C.; HOWER, J. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**. New York, v. 18, p. 25-36, 1970.

REYNOLDS, R. C. Interstratified Clay Minerals. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Orgs.). **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. 2. ed. London: Mineralogical Society, 1984. Monograph n. 5, p. 249-304.

REYNOLDS Jr., R. C. NEWMOD© a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. R.C. Reynolds, Jr., 8 Brook Rd., Hanover, N.H. 1985.

REYNOLDS Jr., R. C. Mixed Layer Chlorite Minerals. In: BAILEY, S. W. (Org.). **Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)**. 2. ed. Washington: Mineralogical Society of America, 1991. Reviews in Mineralogy, v. 19. p. 601-630.

RIEDER, M. et al. Nomenclature of the micas. **The Canadian Mineralogist**, Ottawa, v. 36, p. 41-48, 1998.

RODRIGUES, R.; QUADROS, L. P. Mineralogia das argilas e teor de boro das formações paleozóicas da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., 1976, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: Sociedade Brasileira de Geologia, 1976, v. 2, p. 351-379.

ROHN, R. **Evolução ambiental da Bacia do Paraná durante o Neopermiano no leste de Santa Catarina e do Paraná**, 1994, 2 v. 327 p. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 1994.

ROSENBERG, P. E. The nature, formation, and stability of end-member illite: a hypothesis. **American Mineralogist**, Washington, v. 87, n. 1, p. 103-107, 2002.

ROUSSET, D.; CLAUER, N. Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K-Ar and Rb-Sr) study. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, Berlin, v. 145, p. 182-198, 2003.

SANT'ANNA, L. G. et al., Origin and migration of hydrothermal fluids in sedimentary rocks of the Parana Basin, South America. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 230, p. 1-21, 2006.

SÃO PAULO - Secretaria de Economia e Planejamento – Folha Bairro Assistência , escala 1:10.000. 1979.

SCHENEIDER, R. L. et al. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28. Porto Alegre, 1974. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 1974, v. 1, p. 41-65.

SILVA, R. F. et al. Aplicação metodológica para seleção de áreas para disposição de resíduos sólidos industriais cerâmicos. Estudo de caso: Porto Ferreira – SP. **Geociências**, São Paulo, v. 24, n. 3, p. 305-317, 2005.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Aspectos Regionais da Estratigrafia da Bacia do Paraná no Flanco Nordeste. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA. 27., 1973, Aracaju. **Anais...** Aracaju: Sociedade Brasileira de Geologia, 1973, v. 1, p. 234-256.

SOUSA, S. H. M. **Fácies sedimentares da Formação Estrada Nova e Corumbataí no Estado de São Paulo**. 1985. 142 p. Dissertação (Mestrado em Geologia Sedimentar). Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências, São Paulo, 1985.

SRODON, J. Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. **Annual Review of Earth and Planetary Science**, Palo Alto, v. 27, p. 19-53, 1999.

SRODON, J. Use of clay minerals in reconstructing geological processes: recent advances and some perspectives. **Clay Minerals**. London, v. 34, p. 27-37, 1999.

SRODON, J.; EBERL, D. D. Illite In: BAILEY, S. W. (Org.). **Micas**. 2. ed. Washington: Mineralogical Society of America, 1987. Reviews in Mineralogy. v. 13, p. 495-544.

SRODON, J. et al. Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, n. 4, p. 446-458, 2000.

SUGUIO, K. **Rochas sedimentares: propriedades, gênese e importância econômica**. São Paulo: Edgard Blucher - EDUSP, 1980. 500p.

SUGUIO, K.; SALATI, E.; BARCELOS, J. H. Calcários oolíticos de Taguaí (SP) e seu possível significado paleoambiental na deposição da Formação Estrada Nova. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 4, p. 142-166, 1974.

TERAMOTO, E. R.; LEPSCH, I. F.; VIDAL-TORRADO, P. Relações solo, superfície geomórfica e substrato geológico na microbacia do Ribeirão Marins (Piracicaba – SP). **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 2, 2001.

TOLEDO, C. E. V. T. **Análises estatística multivariada e filogenética dos dipnoiformes brasileiros. Comparações bióticas com o Gondwana ocidental**. 2006. Tese (Doutorado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006

TUCKER, M. E. **Sedimentary Petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks**. 2. ed. London: Blackwell Scientific Publications, 1991.

TURNER, S. et al. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. **Earth Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 121, p. 333-348, 1994.

Université Louis Pasteur (1978) "Technique de Préparation des Minéraux Argileux en Vue de L'Analyse par Diffraction des Rayons X". Strasbourg: CNRS, 34p.

VELDE, B.; HOWER, J. Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. **American Mineralogist**, Washington, v. 48, p. 1239-1254, 1963.

VELDE, B. A proposed phase diagram for illite, expanding chlorite, corrensite and illite-montmorillonite mixed layered minerals. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 25, p. 264-270, 1977.

VELDE, B. **Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence**. Amsterdam: Elsevier, 1985. 427 p.

VELDE, B. **Origin and mineralogy of clays: clays and the environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 356 p.

VELDE, B.; VASSEUR, G. Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. **American Mineralogy**, Washington, v. 77, p. 967-976, 1992.

WEAVER, C. E; BROCKSTRA, B. R. Illite-mica. In: WEAVER, C. E. et al. (Orgs.). **Shale slate metamorphism in the Southern Appalachians**. Amsterdam: Elsevier, 1984. p. 67-199.

WINGE, M. et al. **Glossário Geológico Ilustrado**. Disponível em: <<http://www.unb.br/ig/glossario/>>. Acesso em: 13 dez. 2005.

ZANARDO, A. **Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro-nordeste do Estado de São Paulo e vizinhanças**. 2003. Tese (Livre-Docência). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.