

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Análise mineralógica das argilas refratárias da Bacia Alto Tietê - SP

ROBERTO LORETI JUNIOR

Dissertação apresentada ao Programa Geociências
(Mineralogia e Petrologia) para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração: Mineralogia Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

SÃO PAULO

2023

Agradecimentos

À empresa Ibar – Indústria Brasileira de Refratários, e especialmente ao Geólogo Mauro Augusto Basilio Françolin, por permitir a coleta de amostras e auxiliar em todas as informações relevantes ao trabalho.

Ao Prof. Fábio Ramos Dias Andrade pela excelente orientação, estimulando ao máximo o desenvolvimento do raciocínio científico, pelo desenvolvimento do projeto, e sobretudo pela amizade.

Ao Prof. Fabiano Pupim e ao Me. Caio Breda pela colaboração em campo e com as análises de Luminescência Opticamente estimulada.

Ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho, por todo o suporte do Laboratório de Difração de Raio X (LDRX).

Ao Mauricio Pavan (SGB,) pela ajuda nos momentos mais críticos.

Aos meus amigos do Serviço Geológico do Brasil, que sempre me incentivaram.

À minha esposa, Nathalia Furlanetto Pereira Pinho, pela compreensão, paciência, apoio, amor e carinho incondicionais.

À minha família que sempre esteve ao meu lado.

RESUMO

As argilas refratárias são aquelas enriquecidas em alumínio, predominantemente, contido nos minerais caulinita e gibbsita. A gênese desses depósitos de argilas refratárias pode ser em manto de alteração intempélica (residual) ou sedimentar (Norton, 1968).

A área de estudo é um depósito sedimentar de argila refratária em atividade, no município de Biritiba-Mirim, cerca de 70 Km de São Paulo - SP. Situada no contexto geomorfológico Alto Tietê, chamado de Planalto Paulista, próxima a nascente do Rio Tietê e disposta sobre rochas neoproterozoicas que fazem parte das unidades tectônicas Complexo Costeiro e Complexo Embu, encaixada sob o Cisalhamento Cubatão. O propósito deste estudo foi compreender melhor a composição mineralógica do depósito e os processos envolvidos em sua gênese. Para a identificação das fases minerais presentes no depósito foi utilizada a difração de raio X. Também foram realizadas análises: química, granulométrica, do grau de ordem-desordem da caulinita e de luminescência opticamente estimulada, para auxiliar no entendimento da gênese desse depósito. As fases minerais identificadas foram vermiculita, illita, caulinita, gibbsita e quartzo. No início do perfil de amostragem, próximo ao topo, a illita não está presente, somente a vermiculita. Depois de aproximadamente 1,2 m, sentido a base, a illita começa a fazer parte da assembleia mineral, e permanece assim, em praticamente, todo o perfil. Com os resultados obtidos da análise química e granulométrica foi possível estabelecer uma relação entre o gradiente de granulação do perfil de amostragem com predomínio de areia, em que a quantidade relativa de SiO_2 é mais elevada. Onde ocorre predomínio de silte e argila, a quantidade relativa de Al_2O_3 , K_2O e Fe_2O_3 é maior. Os resultados do cálculo do grau de ordem-desordem da caulinita não foram conclusivos, mas os métodos: índice de Stoch e índice de Apararicio-Galan-Ferrel (A-G-F) apresentaram maior variância e por esta razão foi possível classificar a ordem estrutural da caulinita em grau alto, moderado e baixo. Há uma forte correlação entre estes dois métodos, pelo fato de investigarem defeitos na estrutura da caulinita em planos cristalográficos semelhantes. Existe uma correlação moderada para os métodos Stoch e a quantidade de Fe_2O_3 , o mesmo acontece para o método de A-G-F.

Com essas informações foi possível formular a hipótese de que os sedimentos formadores da argila refratária foram pouco transportados e que os processos de pedogênese tiveram maior influência mais próximo ao topo. Quanto ao grau baixo de ordem estrutural da caulinita está possivelmente associado a maior quantidade relativa de Fe_2O_3 .

Palavras chave: argila, difração de raios X, índice de cristalinidade, grau de ordem-desordem.

ABSTRACT

Refractory clays are those enriched in aluminum, predominantly contained in the minerals kaolinite and gibbsite. The genesis of these refractory clay deposits may be in weathering or sedimentary (Norton, 1968).

The study area is a sedimentary deposit of refractory clay, in an active quarry, in the municipality of Biritiba-Mirim, about 70 km from São Paulo - SP. It is located in the geomorphological context of Alto Tietê, called Planalto Paulista, close to the Tietê River source, and characterized as being a fluvial terrace. In the geological context, the area is arranged Neoproterozoic rocks that are part of the Coastal Complex and Embu Complex tectonic units, fitted under the Cubatão Shear. The purpose of this study was to better understand the mineralogical composition of the deposit and the processes involved in its genesis. X-ray diffraction was used to identify the mineral phases present in the deposit. Chemical, granulometric, kaolinite order-disorder and optically stimulated luminescence analyses were also performed to help understand the genesis of this deposit. With the results obtained from the analyses it was possible to formulate hypotheses about how these clays were generated.

The mineral phases identified were vermiculite, illite, kaolinite, gibbsite, and quartz. At the beginning of the sampling profile, near the top, illite is not present, only vermiculite. After about 1.2 m, towards the base, illite begins to be part of the mineral assembly, and remains so for practically the entire profile. With the results obtained from the chemical and granulometric analysis it was possible to establish a relationship between the granulation gradient of the sampling profile with a predominance of sand, where the relative amount of SiO₂ is higher. Where silt and clay predominate, the relative amount of Al₂O₃, K₂O and Fe₂O₃ is higher. The results of the calculation of the kaolinite order-disorder degree were not conclusive, but the methods: Stoch index and Apararicio-Galan-Ferrel (A-G-F) index presented higher variance and for this reason it was possible to classify the structural order of kaolinite in high, moderate and low degree. There is a strong correlation between these two methods, due to the fact that they investigate defects in the structure of kaolinite in similar crystallographic planes. There is a moderate correlation for the Stoch methods and the amount of Fe₂O₃, and the same is true for the A-G-F method.

With this information it was possible to formulate the hypothesis that the sediments forming the refractory clay were poorly transported and that the pedogenic processes had greater incidence closer to the top and the reduced degree of order is associated with a greater relative amount of Fe₂O₃.

Key-words: clay, x ray diffraction, crystallinity index, order-disorder.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Localização e Geologia Regional.....	2
2.2 Argilominerais.....	5
2.2.1 Caulinita.....	8
2.2.2 Gênese dos argilominerais em ambientes sedimentares	9
2.3 Difração de raio X	11
2.3.1 Fatores interferentes na intensidade, posição e perfil do pico.....	12
2.3.2 Grau de ordem-desordem das estruturas das argilominerais	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 Amostras.....	16
3.2 Difração de raio X	17
3.2.1 Caracterização mineralógica	17
3.2.2 Grau de ordem-desordem da caulinita	18
3.3 Fluorescência de raio X.....	22
3.4 Análise granulométrica.....	22
3.5 Tratamento Estatístico dos Dados.....	22
4. RESULTADOS.....	23
4.1 Mineralogia da fração argila.....	23
4.2 Grau de ordem-desordem da caulinita	26
4.3 Fluorescência de Raio X (Elementos Maiores)	28
4.4 Análise granulométrica.....	30
4.5 Tratamentos Estatísticos dos Dados.....	31
5. CONCLUSÕES	33
Referências Bibliográficas.....	35
ANEXOS.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo. Situada entre os municípios de Mogi das Cruzes e Biritiba-Mirim, no estado de São Paulo.

Figura 2 - Mapa geológico regional referente ao contexto da área de estudo - escala: 1:250.000 - adaptado de Almeida e Loreti JR (2019).

Figura 3 - Representação das estruturas da gibbsita, caulinita e illita. Compostas por folhas tetraédrica e octaédrica.

Figura 4 - Representação da estrutura de folhas octaédricas e a ocupação dos sítios catiônicos (troctaédrica, dioctaédrica e dioctaédrica com substituição isomórfica). Adaptado de Martin et al. 1991.

Figura 5 - Adaptado de Merriman (2005). O ciclo da argila – mostrando em sequência cíclica o ambiente tectônico, a ação intempérica na superfície, pedogênese e os processos sedimentares.

Figura 6 - Simplificação de um difratômetro de raio X.

Figura 7 - Dedução da fórmula matemática adaptado de Moore e Reynolds, 1997) – Lei de Bragg.

Figura 8 - Foto da frente de lavra de argila refratária da Mineração Ibar - Biritiba-Mirim e a representação do perfil de amostragem composto, (RL-M-01 a RL-M-20) de 3 metros + (RL-M-01A a RL-M-07A) de 1,05m, somados o tamanho integral do perfil é de 4,05m.

Figura 9 - Representação dos picos (1-10) e (11-1) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Hinckley.

Figura 10 - Representação dos picos (1-30), (1-3-1), (003), (1-31) e (131) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Lietàrd.

Figura 11 - Representação dos picos (020) e (1-10) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Stoch

Figura 12 - Representação dos picos (020), (1-10 e (1-11) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de A-G-F

Figura 13 - Representação dos picos (001) e (002) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Amigó (largura total da média altura do pico)

Figura 54 - Difractogramas que representam das assembleias minerais encontradas ao longo do perfil. a) amostra RL-M-03 (vermiculita, caulinita, gibbsita e quartzo); b) amostra RL-M-08 (vermiculita, illita caulinita, gibbsita e quartzo); c) amostra RL-M-15 (illita, caulinita, gibbsita e quartzo); d) amostra RL-M-01A (caulinita, gibbsita e quartzo); e) amostra RL-M-03A (vermiculita, gibbsita e quartzo); f) amostra RL-M-06A (illita, caulinita, gibbsita e quartzo).

Figura 15 - Distribuição das assembleias minerais por amostra. Fases minerais: caulinita (k); vermiculita (v); gibbsita (g); quartzo (q); illita (i).

Figura 16 - Adaptado de Aparicio et al. (2006). Classificação do grau de ordem-desordem da caulinita (alto, moderado e baixo) conforme os métodos índice de Hinckley, índice de Lietàrd, índice de Stoch, índice A-G-F e índice de Amigó (001) (002).

Figura 17 - Classificação do grau de ordem-desordem da caulinita dos diferentes métodos utilizados ao longo do perfil de amostragem. a) índice de Hinckley; b) índice de Letàrd; c) índice de Soch; d) índice de A-G-F; e) índice de Amigó (001); f) índice de Amigó (002).

Figura 18 - Gráfico da distribuição dos óxidos K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 e Fe_2O_3 ao longo do perfil de amostragem.

Figura 19 - Gráfico de distribuição granulométrica em porcentagem e simplificado (areia, silte e argila) ao longo do perfil de amostragem.

Figura 20 - Matriz de correlação entre as variáveis: índice de Hinckley, índice de Lietàrd, índice de Stoch, índice de A-G-F, índice de Amigó (001) (002) e quantidade de óxidos Fe_2O_3 e TiO_2 somados.

Figura 21 - Gráfico de dispersão com as variáveis quantitativas contínuas (índice de Stoch e quantidade de $Fe_2O_3 + TiO_2$ em porcentagem) e a variável qualitativa nominal (areia ou silte).

Figura 22 – Gráfico de dispersão com as variáveis quantitativas contínuas (índice de I-A-G-F e quantidade de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ em porcentagem) e a variável qualitativa nominal (areia ou silte).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação de filossilicatos planares hidratados, adaptado de Martin et al. (1991), representação da disposição espacial entre folhas tetraédricas e octaédricas, o caráter octaédrico (dioctaédrica e/ou octaédrica), e exemplos de grupos e minerais.

Tabela 2 - Tabela com os resultados da análise de fluorescência de raio-X por amostra.

1 INTRODUÇÃO

A argila é uma importante matéria-prima aproveitada em diversos setores produtivos. É comumente associada ao setor da construção civil, a qual é utilizada para a confecção de tijolos, blocos, telhas, mas dependendo da composição química, mineralógica e estrutura cristalina, pode ser aplicada a outras finalidades (refratários, adsorventes, medicamentos, bionanocompósitos etc).

As argilas refratárias, também conhecidas como *fire clays*, conforme o glossário de geologia do Instituto Americano de Geociências (American Geoscience Institute) são argilas formadas por minerais silicáticos enriquecidos em óxido-hidróxido de alumínio. São capazes de suportar altas temperaturas sem se deformar e são muito utilizadas na fabricação de refratários (Norton, 1968).

A área de estudo é um depósito de sedimentos clásticos fluviais, antiga planície de inundação. Os sedimentos apresentam granulação variada, com concentração predominante de areia e silte, e, em menor concentração, de argila ($>4\mu\text{m}$). Desse depósito é explorada argila aluminosa, utilizada como insumo para a confecção de moldes refratários. Não há estudos do depósito em relação à distribuição granulométrica, à mineralogia e ao processo gerador de argilas enriquecidas em alumínio, mesmo que estas informações possam contribuir para a compreensão do desempenho tecnológico dessa matéria.

Nesta dissertação foi utilizada a difração de raios-X para caracterização mineralógica e para avaliar o grau de ordem e desordem da caulinita. Este tipo de informação pode auxiliar na discussão sobre a gênese do depósito em estudo. A baixa cristalinidade da caulinita pode indicar origem detrítica, diferente da caulinita originada na diagênese, que tende a possuir alta cristalinidade (Bauluz et al., 2008). A cristalinidade se refere ao grau de ordem do arranjo atômico em sólidos. Em contrapartida, a desordem estrutural ocorrer na forma de defeitos cristalinos ou deformações da estrutura. O grau de cristalinidade pode ser determinado por difração de raios X, sendo que os materiais de alta cristalinidade apresentam picos de difração bem definidos, com pequena largura à meia-altura (e.g. Kisch, 1990). O alargamento de picos de difração pode também estar relacionado ao tamanho dos cristalitos (Balzar et al., 2004). Além dos parâmetros intrínsecos dos materiais

cristalinos, a largura dos picos de difração está relacionada também às configurações instrumentais utilizadas durante a coleta de dados.

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X. A distribuição granulométrica por granulômetro a laser. Foi feita uma tentativa de datação do depósito por termoluminescência de quartzo, entretanto sem resultados consistentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Localização e Geologia Regional

A área de estudo se situa na Região Metropolitana de São Paulo, a aproximadamente 20 Km a sudeste do município de Biritiba-Mirim (figura 1). O acesso se dá pela Rodovia Professor Alfredo Rolim de Moura, a área fica à margem desta rodovia. Do município de São Paulo são aproximadamente 70 Km a leste, com acesso pela Rodovia Airton Senna.

A área estudada está inserida na porção central do Cinturão Móvel Ribeira (Almeida et. Al., 1973). O objeto de estudo são sedimentos fluviais quaternários sobrepostos a rochas neoproterozóicas do Conjunto Costeiro (Hasui e Sadowski, 1976) ou Complexo Costeiro (HASUI et. Al, 1981; DIAS NETO, 2001) e do Complexo Embu HASUI et al., 1975; HASUI e SADOWSKI, 1976), estas duas unidades tectônicas estão justapostas pelo Cisalhamento Cubatão de direção ENE (figura 2).

No Complexo Costeiro predominam rochas metamórficas orto- e paraderivadas de médio a alto grau, e rochas granitóides deformadas e gnaissificadas em intensidade variáveis (Campanha e Ens, 1996). Esta unidade foi dividida em três conjuntos litológicos: sequências gnáissico-migmatíticas, paraderivadas e granulíticas, conforme Chiodi et al. (1983) e Sobreiro Neto et al. (1983). As rochas gnáissicas-migmatíticas são ortognaisses e migmatitos com paleossoma de hornblenda-biotita gnaisse e neossoma de composição granodiorítica. Os metassedimentos são representados por rochas siltico argilosas e os granulitos são constituídos por charnockitos e noritos que ocorrem associados aos gnaisses oftalmíticos e aos corpos graníticos. Segundo Schobbenhaus e Campos (1984), o complexo apresenta uma

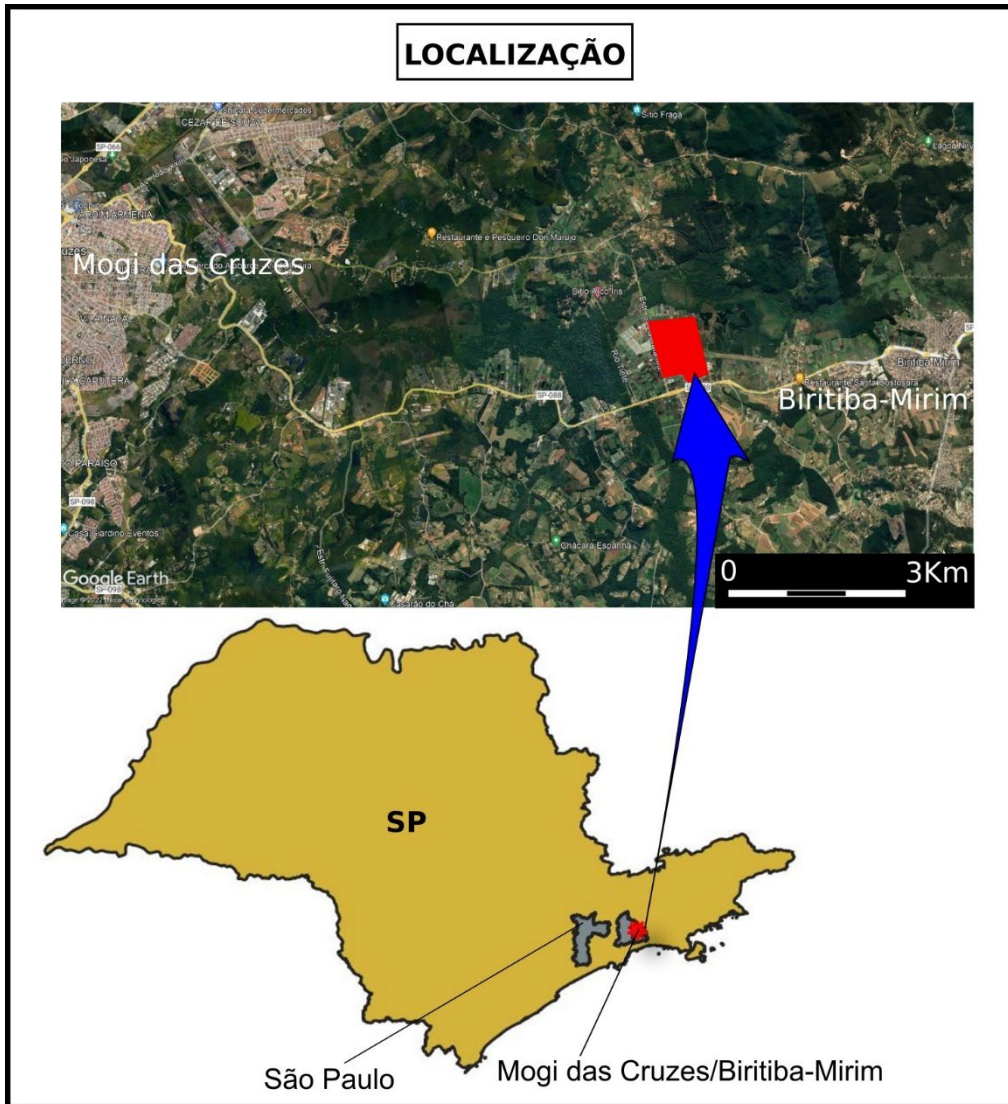


Figura 6 - Mapa de localização da área de estudo. Situada entre os municípios de Mogi das Cruzes e Biritiba-Mirim, no estado de São Paulo.

história policíclica, com retrabalhamento no Ciclo Brasileiro e posterior processo de cratonização.

O Complexo Embu (Hasui et al., 1975) é uma unidade tectono-estratigráfica com aproximadamente 500 km de comprimento em seu eixo mais longo, e atravessa o estado de São Paulo, adentrando até a porção sul do estado do Rio de Janeiro. É delimitado a norte pelas Falhas Taxaquara e Rio Jaguari e a sudeste pelo

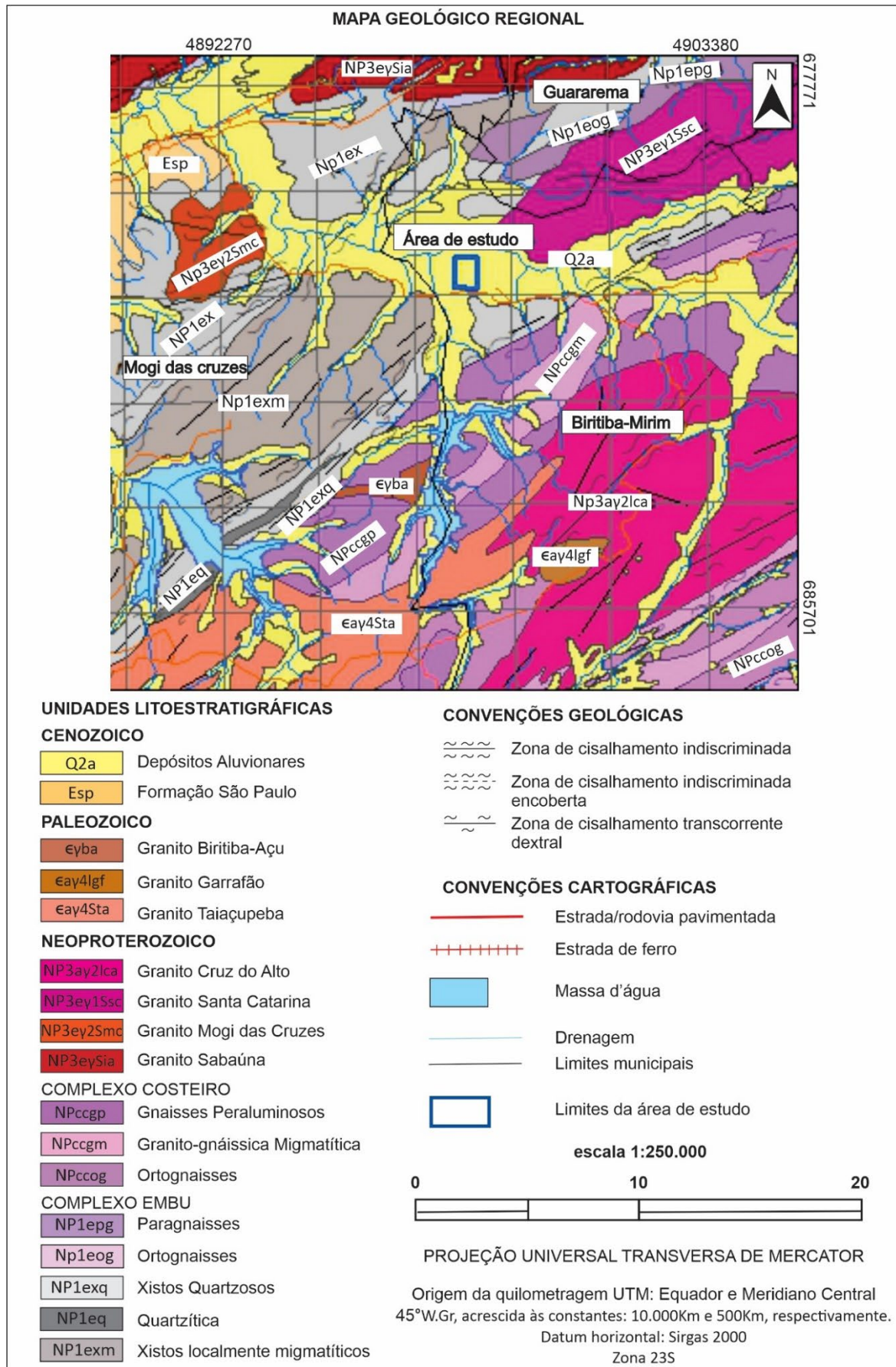


Figura 7 - Mapa geológico regional referente ao contexto da área de estudo - escala: 1:250.000 - adaptado de Almeida e Loreti JR (2019).

Cisalhamento Cubatão. É constituído por xistos pelíticos, paragnaisses, rochas metassedimentares bandadas e com menos frequência anfibolitos, metaultramáficas e calcissilicáticas (Campanha et al., 2019). Também nesta unidade ocorrem diversas intrusões de corpos graníticos neoproterozóicos que seguem a estruturação regional ENE (Alves et al., 2016). Além de granitos félsicos aluminosos (biotita muscovita-monzogranito), rochas básicas-intermediárias intrusivas e metaluminosas (hornblenda granitos) (Alves et al., 2016). A intrusão granítica mais próxima da área de estudo é o granito Santa Catarina, com aproximadamente 32km², descrito com predomínio de biotita granito porfirítico (Alves et al., 2016) com idade de 632 ± 5 Ma (Alves et al., 2013).

Em relação à geomorfologia, a região pertence ao Planalto Atlântico, segundo Almeida (1964). Os rios sobrepostos a regiões onde ocorreram movimentos tectônicos respondem de maneiras diferentes conforme o tipo de deformação e do rio. Os principais efeitos observados acontecem inicialmente nos padrões dos canais (Ouchi, 1985). Os fatores externos e suas transformações influenciam diretamente quanto ao regime de fluxo de água e ao aporte de sedimentos. Também pode influenciar no equilíbrio do perfil longitudinal (Pazzaglia, 2013). O aumento de fluxo de água pode alterar a geometria hidráulica, (e.g., largura e profundidade, segundo Merrit e Wohl, 2003), e quanto ao padrão do canal (e.g., padrão entrelaçado passando para padrão meandrante, segundo Pupim et al., 2017). Outra possível transformação pela ação dos fatores externos é a influência sobre o equilíbrio do perfil longitudinal, que pode resultar em alternância de predomínios de fases de degradação e agradação, possibilitando a formação de terraços fluviais e planícies (Bull, 1990).

2.2 Argilominerais

Os argilominerais são os minerais que ocorrem na fração granulométrica argila (< 4µm), sendo que os mais comuns são os filossilicatos, que são aluminossilicatos hidratados onde a sílica está polimerizada em folhas. Muitos deles são placóides com clivagem (001) como consequência de suas estruturas cristalinas em camadas ou folhas. Todo argilomineral pode ser definido com base em duas unidades modulares, uma folha de tetraedros ligados pelos vértices e uma folha de octaedros ligados pelas arestas (Moore e Reynolds, 1997). A folha tetraédrica tem como cátion principal o Si⁴⁺, que pode ser substituído por Al⁺³ e, com menos frequência, por Fe⁺³. A fórmula genérica da folha tetraédrica é X₂O₅⁻², onde X representa o cátion em coordenação tetraédrica.

Os tetraedros compartilham três de seus quatro átomos de oxigênio, formando uma face plana, sendo que o oxigênio não compartilhado é denominado de oxigênio apical e é responsável pela ligação da folha tetraédrica com a octaédrica (figura 3). A distância entre o sítio catiônico, quando ocupado pelo Si^{4+} , e o sítio aniônico é de $1,62\text{\AA}$, as distâncias

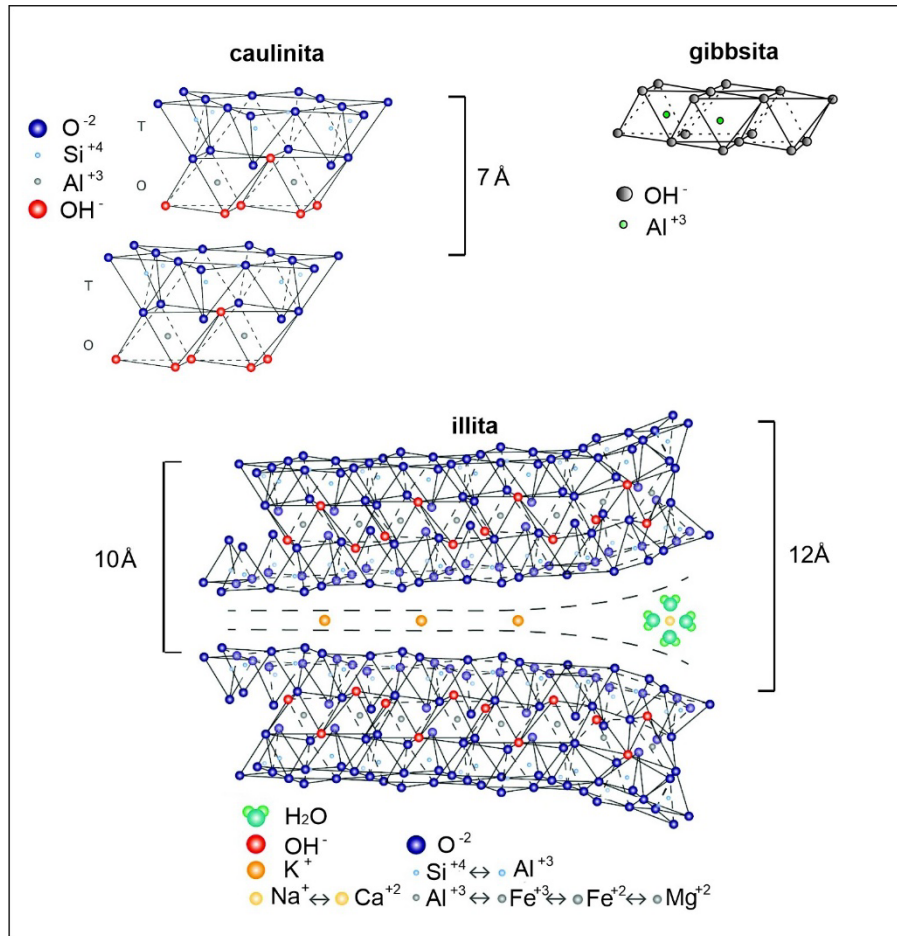


Figura 8 - Representação das estruturas da gibbsita, caulinita e illita. Compostas por folhas tetraédrica e octaédrica. Fonte: <https://www.geo-ceramic-laboratory.com/geo-ceramic-laboratory/clay-mineralogy/>.

entre dois sítios aniônicos é de $2,64\text{\AA}$. Quando houver substituição do Si^{4+} por Al^{3+} , a distância entre o sítio catiônico e o sítio aniônico passa a ser de $1,77\text{\AA}$, devido ao raio iônico do Al^{3+} ser maior do que o raio iônico do Si^{4+} (Moore e Reynolds, 1997).

A folha octaédrica é composta por duas camadas de hidroxilas (OH^{-}), formando sítios catiônicos octaédricos ocupados principalmente por Al^{3+} , Mg^{+2} , Fe^{+2} e Fe^{+3} . As distâncias entre as hidroxilas na estrutura octaédrica são similares às distâncias entre os oxigênios

apicais (não polimerizados) da camada tetraédrica (2,70 Å), o que permite que os dois tipos de folhas se encaixem entre si (Moore e Reynolds, 1997).

Nas folhas octaédricas, os cátions podem ocupar 2/3 ou 3/3 dos sítios, de acordo com sua valência. Cátions trivalentes (p. ex. Al^{3+}) ocupam 2/3 dos sítios, com 1/3 dos sítios em vacâncias distribuídas de modo ordenado; este tipo de folha é chamado de dioctaédrica. Os cátions divalentes (p. ex. Mg^{2+}) ocupam todos os sítios octaédricos (3/3) e, nesses casos, as folhas são denominadas trioctaédricas (figura 4).

Os argilominerais podem apresentar arranjos estruturais através da coordenação da folha tetraédrica e octaédrica, o arranjo 1:1 (uma folha tetraédrica para uma folha octaédrica), o arranjo 2:1 (duas folhas tetraédricas para uma folha octaédrica), e o arranjo 2:1:1, este último com uma folha octaédrica adicional no espaço intercamadas, como é o caso da clorita.

Tabela 1- Classificação de filossilicatos planares hidratados, adaptado de Martin et al. (1991), representação da disposição espacial entre folhas tetraédricas e octaédricas, o caráter octaédrico (dioctaédrica e/ou trioctaédrica), e exemplos de grupos e minerais.

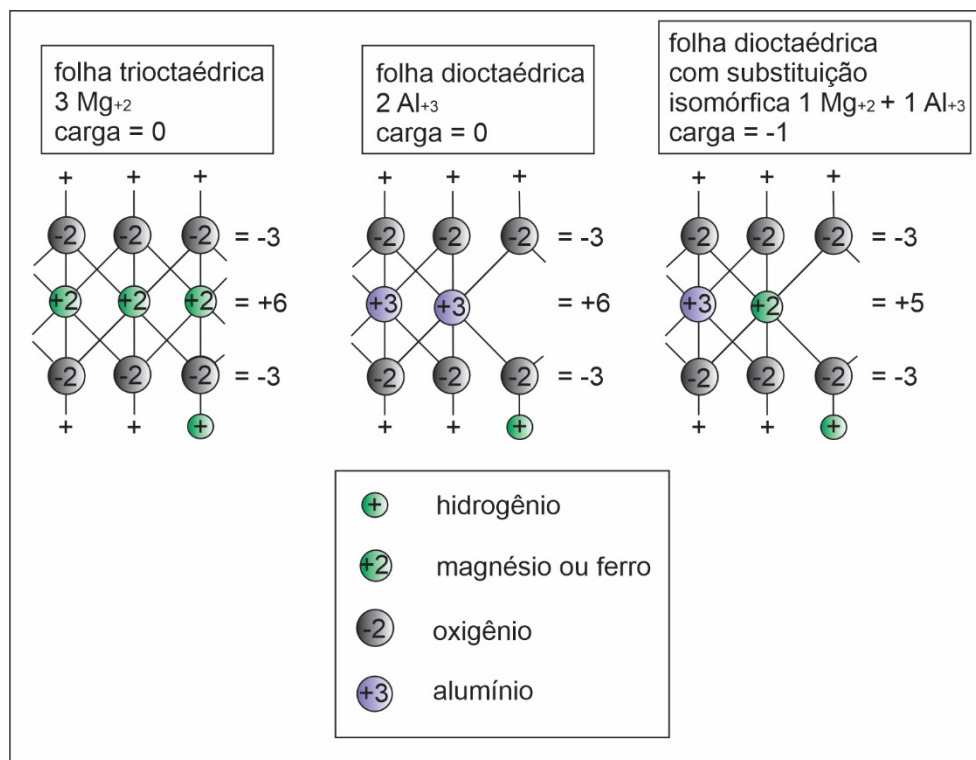


Figura 9 - Representação da estrutura de folhas octaédricas e a ocupação dos sítios catiônicos (trioctaédrica, dioctaédrica e dioctaédrica com substituição isomórfica). Adaptado de Martin et al. (1991).

Classificação de filossilicatos planares hidratados

Camada Tipo	Material Intercamada	Grupo	Caráter octaédrico	Espécies
1:1	vazio ou H ₂ O (x~0)	Serpentina - caulim	Trioctaédrica Dioctaédrica Di-Trioctaédrica	Lizardita, amesita, crondestita, nepouita. Caulinita, dikita, nacrita, halloisita. Odinita.
2:1	vazio (x~0)	Talco - pirofilita	Trioctaédrica Dioctaédrica	Talco, willemseita, kerolita, pimelita Pirofilita, feripirofilita
	Hidratados cátions substituíveis (x~0,2 - 0,6)	Esmectita	Trioctaédrica Dioctaédrica	Saponita, hectorita, sauconita, stenesita, swinefordita. Motmorillonita, beidellita, nontronita volkonskoita.
	Hidratados cátions substituíveis (x~0,6 - 0,9)	Vermiculita	Trioctaédrica Dioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica. Vermiculita dioctaédrica.
	Não hidratado cátions monovalentes (x~0,6 - 1,0)	Mica (flexível) verdadeira	Trioctaédrica Dioctaédrica	Biotita, flogopita, lepidolita etc. Muscovita, illita, glauconita etc.
	Não hidratado cátions divalentes (x~1,8 - 2,0)	Mica (quebrável)	Trioctaédrica Dioctaédrica	Clintonita, kinoshitalita, bityita, anadita. Margarita.
	Folha* de hidróxido (x = variável)	Clorita	Trioctaédrica Dioctaédrica Di-Trioctaédrica	Clinocloro, chamosita, pennantita, nimita, baileycloro. Donbassita. Coockeita, sudoita.

Tabela 1 - Classificação de filossilicatos planares hidratados, adaptado de Martin et al. (1991), representação da disposição espacial entre folhas tetraédricas e octaédricas, o caráter octaédrico (dioctaédrica e/ou octaédrica), e exemplos de grupos e minerais.

A dimensão ao longo do eixo cristalográfico *c* é um critério importante na classificação dos filossilicatos. As estruturas tipo 1:1 (p. ex. caulinita) apresentam dimensão de 7 Å ao longo do eixo *c*; as estruturas 2:1 com cátion de ligação (p. ex. illita); estruturas do tipo 2:1:1 (clorita), ou 2:1 com água e cátions intercamadas (esmetita, vermiculita) apresentam dimensão de 14 Å (tabela 1).

2.2.1 Caulinita

O grupo da caulinita é composto pelos minerais: caulinita, dickita, nacrita e halloisita. São filossilicatos com fórmula química ideal $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e sistema cristalino triclinico. Sua estrutura é do tipo 1:1 e pode ocorrer substituição de Al^{+3} por Fe^{+3} .

Segundo Moore e Reynolds (1997), são feições estruturais importantes dos minerais do grupo da caulinita as distorções criadas pelas combinações das folhas tetraédricas com as octaédricas. A caulinita e a halloisita (7 Å e 10 Å, respectivamente) possuem a estrutura constituída de camada simples, com uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica; os politipos dickita e nacrita são compostos de duplas camadas uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica somadas a uma camada com uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica

de 7 Å ou 14 Å. No caso da halloisita com 10 Å, é devido à camada de água somada a espessura de 7 Å.

2.2.2 Gênese dos argilominerais em ambientes sedimentares

Os argilominerais ocorrem em mantos intempéricos e solos, sedimentos continentais e marinhos, depósitos vulcânicos, campos geotermiais, alteração de rochas por intrusões plutônicas e fluídos hidrotermais, e em baixos graus metamórficos. Os argilominerais do grupo da caulinita, presentes no caulim, gerados em ambientes diferentes, em geral, possuem propriedades físicas e físico-químicas diferentes (figura 5). Quando originados em ambientes semelhantes terão essas propriedades também semelhantes. Essas relações entre mineralogia, índice de cristalinidade e composição química são ampliadas quando comparados entre caulins de mesma origem.

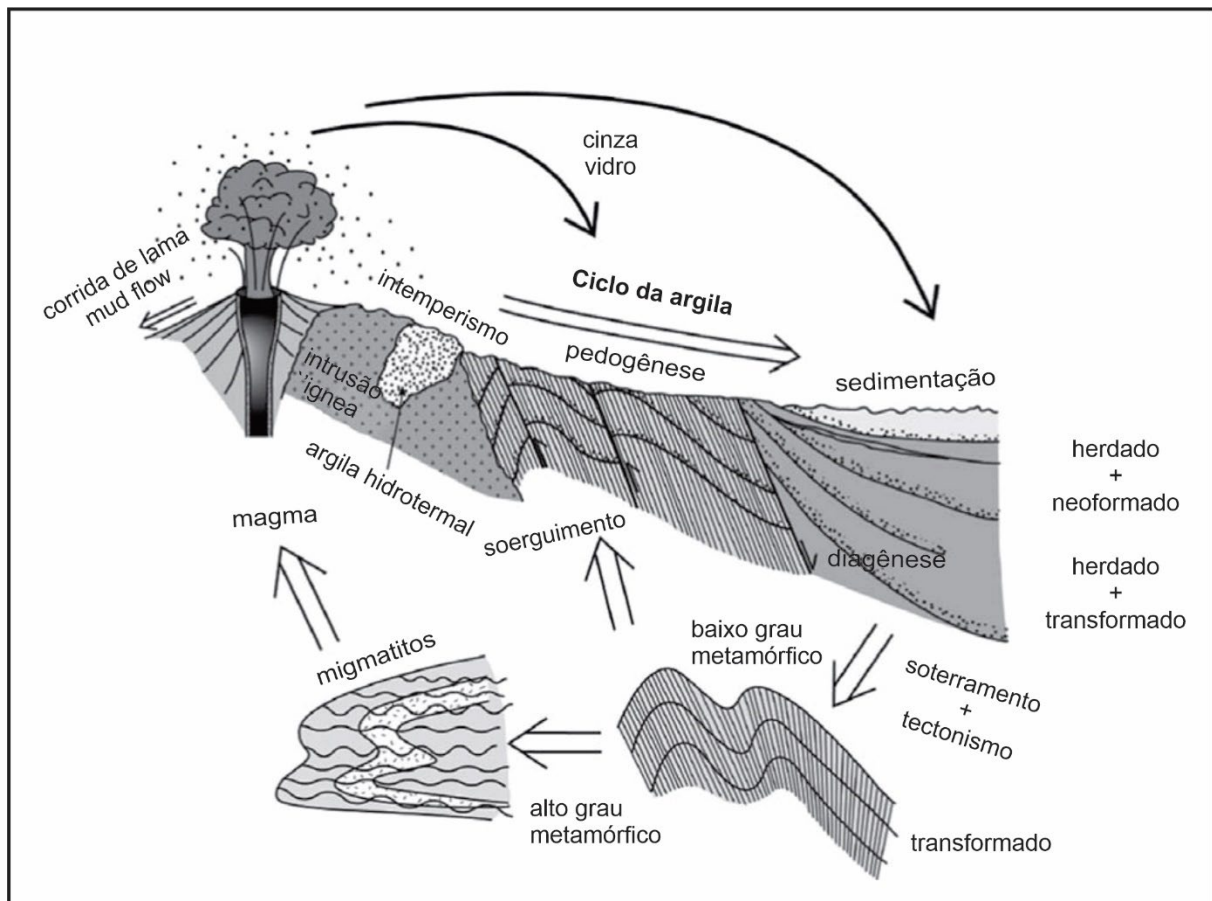


Figura 5 - Adaptado de Merriman (2005). O ciclo da argila – mostrando em sequência cíclica o ambiente tectônico, a ação intempérica na superfície, pedogênese e os processos sedimentares.

No processo intempérico, as rochas em superfície são colocadas em equilíbrio com a água meteórica que as percola. A tendência é as rochas se transformarem num material fino de composição química homogênea e em equilíbrio com as soluções ao redor do material. Ocorrem transformações físicas, químicas e mineralógicas nas rochas para o sistema se

tornar homogêneo. Para que isto aconteça, os minerais primários têm seu tamanho reduzido e cristalizam-se argilominerais de tamanhos reduzidos. Há também a simplificação da composição química da rocha através da lixiviação dos elementos mais solúveis e, conseqüentemente, a simplificação mineralógica (Meunier et al., 2007). A conversão de illita em vermiculita, e vermiculita em esmectita é um exemplo de empobrecimento de potássio, processo também chamado de degradação, e diminuição de carga entre camadas (Wilson, 1999). Portanto, o mineral primário se transforma em argilomineral e elementos solúveis (Meunier, 2005). A interação da água meteórica na interface atmosfera e crosta continental ou água marinha e o assoalho oceânico é o principal fator de intemperismo químico. Outros fatores também estão envolvidos como tipo da rocha, clima (chuva e temperatura), topografia, tempo, presença de matéria orgânica e organismos.

Caulinita, halloisita, vermiculita e gibbsita são minerais comuns do intemperismo químico. Condições de baixa pluviosidade resultam na presença de esmectitas octaédricas. Abundância de K^+ e Al^{+3} propiciam o surgimento de illita sob condições moderadas de chuva.

Durante o intemperismo, argilominerais são formados por dissoluções incongruentes de silicatos instáveis. É possível também a formação de minerais neoformados através da precipitação direta da solução (Gálan e Ferrel, 2013). A intensa lixiviação pode gerar óxidos simples e carregar os cátions de elementos alcalinos e alcalinos terrosos. O solo ou manto intempérico pode conter minerais herdados, minerais degradados, substâncias amorfas, íons em solução, ou formar novos minerais dependendo do grau de hidrólise e o estado da saturação do mineral na solução do solo (Gálan e Ferrel, 2013). Os múltiplos fatores que envolvem o ambiente intempérico são responsáveis por uma variedade de argilominerais e propriedades cristal químicas. Outro fator relevante é a relação entre área específica do mineral, ou tamanho do grão, e a capacidade de troca catiônica, quanto maior a área específica, maior será a capacidade de troca. Entretanto, a composição química do mineral é relevante neste fator, se o grão do mineral for composto por elementos solúveis em forma de cátions, a capacidade de troca catiônica é aumentada.

2.3 Difração de raio X

A difração de raio X é um método utilizado para determinar qualitativamente e quantitativamente as fases minerais em frações argilosas ou em qualquer mistura de materiais cristalinos. O método baseia-se na emissão de um feixe de raio X sobre a amostra; raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de 0,1 a 100Å. Os elétrons dos átomos atingidos pelo feixe incidente vibram em ressonância, absorvem e espalham parte da radiação recebida. No espalhamento coerente, as ondas eletromagnéticas espalhadas possuem mesmo comprimento que as ondas do feixe de raio X incidente. As ondas eletromagnéticas espalhadas podem ter interferências construtivas ou destrutivas entre si. Quando dois ou mais raios de ondas eletromagnéticas estão em fase, a interferência é construtiva; quando não estão em fase a interferência é negativa. Quando ocorre interferência construtiva produz-se o raio difratado. Esta observação é um exemplo de interferência de ondas de raios X, conhecido como difração de raios X, e é uma evidência direta da estrutura periódica de cristais. A ordem interna da matéria cristalina foi postulada por vários cientistas e pensadores, desde séculos antes da descoberta da difração de raios X.

A difratometria de raios X é uma técnica que consiste em incidir uma radiação em uma determinada amostra e detectar o feixe de fótons (figura 6). Considerando um material cristalino, com átomos ordenados e periodicamente arranjados no espaço.

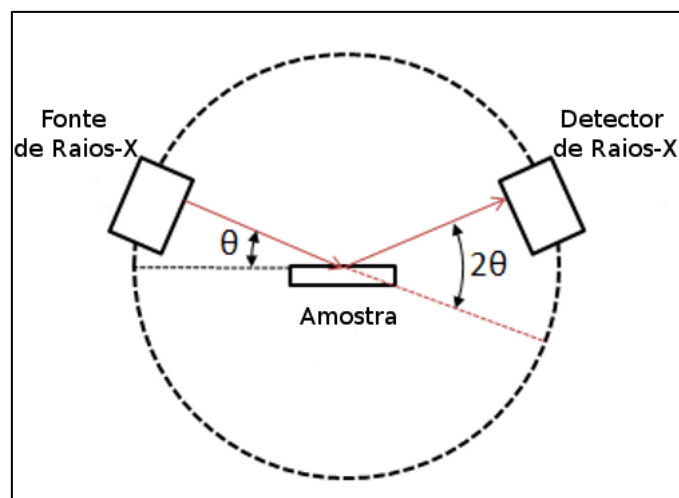


Figura 6 - Simplificação de um difratômetro de raio X.

A Lei de Bragg refere-se à equação $n\lambda = 2d \text{sen}\theta$ (figura 7) que foi proposta pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, em 1913, para explicar por que os cristais espalham feixes de raios X em certos ângulos discretos (θ). A variável d é a distância entre camadas atômicas em um cristal, e a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente; n é um número inteiro. Os Bragg receberam o Prêmio Nobel de Física em 1915 por seu trabalho na determinação das estruturas cristalinas do NaCl, do ZnS e do diamante (MOORE e REYNOLDS, 1997).

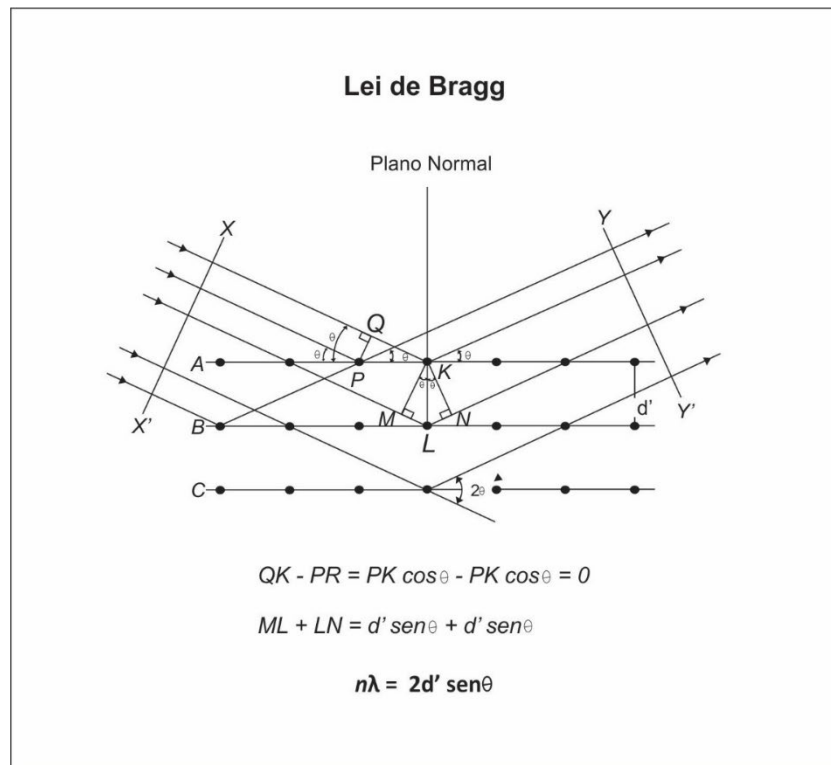


Figura 7 - Dedução da fórmula matemática adaptado de Moore e Reynolds, 1997) – Lei de Bragg.

2.3.1 Fatores interferentes na intensidade, posição e perfil do pico

Alguns fatores podem influenciar a intensidade, a posição e a forma (perfil) do pico em um difratograma. Estes fatores podem estar relacionados ao próprio material analisado, à configuração instrumental usada durante a coleta de dados ou à preparação de amostra. É relevante entender esses aspectos, pois, por exemplo, a posição dos picos é usada para a determinação das distâncias interplanares e tem efeito direto na interpretação do difratograma.

2.3.1.1 Fatores interferentes intrínsecos à amostra

A intensidade da difração está associada à densidade de átomos em um determinado plano cristalográfico. Segundo Klug e Alexander (1974), o fator de multiplicidade (p) se refere à proporção relativa dos planos que contribuem para a intensidade do pico difratado. Também interferem na intensidade do pico, a eficiência do espalhamento pelos elétrons de um átomo e a posição destes na estrutura cristalina, estes foram chamados de fator estrutura (F).

A temperatura é outro fator que influencia tanto na posição, quanto na intensidade do pico difratado. Os átomos na cela unitária com o aumento da temperatura ficam agitados fazendo com que a cela aumente de tamanho, alterando as distâncias entre os planos interplanares e, conseqüentemente, a posição dos picos (Culity, 1978).

A orientação preferencial é a predisposição dos cristalitos se acomodarem com um ou mais planos cristalinos paralelos ao suporte da amostra. Ocorrem com os hábitos tabulares, fibrosos e laminados. A tendência é o aumento da intensidade nos picos que correspondem a estes planos cristalinos.

Quando existe a presença significativa de material amorfo, a tendência é que a linha de base se torne curvada, dificultando a identificação de picos menos intensos.

2.3.1.2 Fatores interferentes relacionado à preparação da amostra

Para o controle de forma reprodutível, é indicado uma superfície plana para que os feixes de raio X atinjam a amostra. O tamanho das partículas é outro fator importante. É recomendável que o tamanho das partículas não seja muito pequeno, pois desta forma haveria a possibilidade de modificações nas dimensões cristalográficas, alterando a largura dos picos. Também não muito grande, porque desta forma, estatisticamente, tem-se o erro aumentado (Bish e Reynolds, 1989). Dificilmente consegue-se atingir o tamanho ideal da granulação, abaixo de $5\mu\text{m}$.

2.3.1.3 Fatores interferentes instrumentais

Os principais fatores interferentes instrumentais estão associados ao desalinhamento do equipamento, ao comprimento de onda e ao uso de fendas inadequadas.

O posicionamento do goniômetro para a marcação zero, deve estar abaixo do $0,02^\circ \theta$. Isto faz com que se reduza o deslocamento do pico. A determinação do zero no goniômetro é realizada no momento da calibração do equipamento.

As radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ (dubleto) compõem a radiação K_{α} e possuem comprimentos de onda próximos, que nem sempre são individualizados a baixo ângulo. Em ângulos intermediários, quando há a decomposição do dubleto, a tendência é que ocorra assimetria dos picos.

A fenda de recepção afeta a resolução e a intensidade do pico. Para se obter boa resolução e boa medida da intensidade, é necessário que a largura do feixe emitido e a fenda sejam de tamanhos aproximados.

A escolha do comprimento de onda emitido deve ser adequada ao tipo de material a ser analisado, sendo compatível com a ordem de grandeza das distâncias interatômicas deste. Além disso, devem ser evitados problemas como a fluorescência secundária, no caso de amostras ricas em ferro analisadas com radiação K_{α} de cobre.

2.3.2 Grau de ordem-desordem das estruturas das argilominerais

A desordem estrutural pode ser definida como qualquer tipo de defeito que interrompa a perfeita repetição da estrutura cristalina nos eixos cristalográficos a , b , c . A desordem na estrutura dos argilominerais é o que prevalece na natureza (Brindley, 1980). A variedade de argilominerais e, conseqüentemente, suas respectivas estruturas, reflete também a variabilidade de suas propriedades. A determinação das características estruturais possibilita a melhor compreensão das propriedades da argila (Plaçon, 2001).

Existem classificações dos diferentes tipos de desordem nas estruturas dos argilominerais. A mais clássica é a de Brindley (1980), que classifica os diferentes tipos da seguinte forma: desordem termal, desordem na distribuição dos cátions, ordem de longo alcance e baixo alcance, desordem no empilhamento de camadas, ordem-desordem no sistema de mistura de camadas, tamanho do cristal finito como uma malha de desordem, estruturas com camadas não planares e estruturas mecanicamente desordenadas.

A ordem-desordem do empilhamento de camadas de estruturas de argilominerais 1:1, pode ser modificada por exemplo por intercalação de água ou moléculas orgânicas (Plaçon, 2001

2.3.2.1 Índice de cristalinidade da caulinita

O índice de cristalinidade é uma medida quantitativa do grau de ordem-desordem numa estrutura cristalina. Este índice pode ser aferido através da difração de raio-X. O índice de cristalinidade da caulinita tem um papel relevante na aplicação deste argilomineral a indústria. O termo caulim refere-se a misturas de argilas ricas em caulinita. Caulins contendo caulinita de baixa cristalinidade são adequados para cerâmica e filtros para a indústria de papel. Enquanto caulins com caulinita bem ordenada (de alta cristalinidade) são mais apropriados para tintas e borrachas de revestimento (Murray e Lyons, 1956; Murray, 1976; Yvon et al., 1980; Velho e Gomes, 1991, apud Galan et al., 1998). Estas adequações na utilização de caulins conforme o índice de cristalinidade é reflexo das diferentes propriedades físicas que eles assumem. Assim sendo, pode-se fazer correlações entre o índice de cristalinidade da caulinita presente nestes caulins e suas propriedades físicas.

Existe a correlação no que se refere à viscosidade, por exemplo, na massa cerâmica; quanto menor a cristalinidade, maior será a viscosidade (Murray e Lyons, 1956; Hinckley, 1962). A correlação em relação à plasticidade; quanto menor a cristalinidade, maior será a plasticidade, (Chávez e Johns, 1995). Outras correlações são acerca do brilho, propriedade importante para a indústria de papel, quanto maior a cristalinidade, maior será o brilho; da área superficial, quanto menor a cristalinidade, maior será a área (Murray e Lyons, 1959). Há correlação entre o índice de cristalinidade e propriedades químicas como a capacidade de troca catiônica, quanto menor a cristalinidade, maior será a capacidade de troca; também há correlação a respeito da porcentagem de Fe_2O_3 e TiO_2 , quanto maior a porcentagem da soma dos óxidos, menor a cristalinidade (Murray e Lyons, 1959), o mesmo tipo de correlação se dá com a presença de outros cátions, em particular os alcalinos terrosos. Constatou-se que ambientes de pH baixo propiciam o crescimento na largura dos cristais de caulinita e aumento de sua cristalinidade (Satokawa et al., 1996). A partir de informações sobre propriedades físicas e químicas citadas, é possível construir hipóteses sobre em que condições geológicas a caulinita foi originada e desenvolvida. Ambientes de deposição sedimentar com a predominância argilominerais característicos de produto intempérico, aqueles enriquecidos em alumínio, possibilitam que a caulinita se forme mais ordenadamente (Hughes e Brown, 1979). Em ambientes de deposição com a presença de cátions alcalinos e alcalinos terrosos, Fe^{+3} e Ti^{+4} , seja dentro da estrutura de um argilomineral ou em solução, favorecem o crescimento de caulinita menos ordenada. As

características estruturais dos argilominerais dependem também das rochas-mãe (Joussein et al., 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

As amostras de argila refratária foram coletadas na frente de lavra da empresa IBAR (Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários), em Biritiba Mirim, São Paulo. São dois perfis de coleta vertical, em talude, o primeiro perfil com 3 m e o segundo com 1,05 m. Será

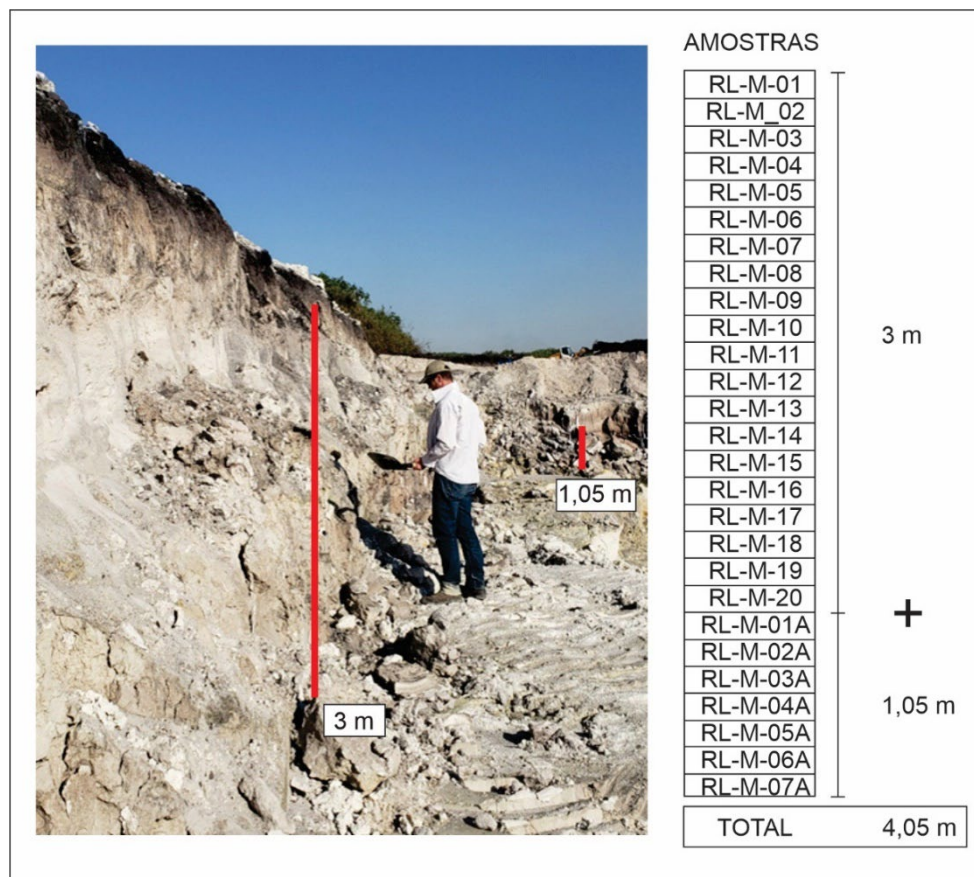


Figura 8 - Foto da frente de lavra de argila refratária da Mineração Ibar - Biritiba-Mirim e a representação do perfil de amostragem composto, (RL-M-01 a RL-M-20) de 3 metros + (RL-M-01A a RL-M-07A) de 1,05m, somados o tamanho integral do perfil é de 4,05m.

considerada a continuidade da sequência estratigráfica, apesar do deslocamento horizontal de aproximadamente 7 m, iniciando pelo primeiro perfil e dando continuidade pelo segundo perfil, somando um total de 4,05 m. A nomenclatura das amostras segue o seguinte padrão, a sigla "RL-M" para todas as amostras coletadas, e a numeração de 01 a 20 para o primeiro perfil e para o segundo perfil de 01A a 07A (figura 8). Foram coletadas num espaçamento de 15 cm, cerca de 1,5 Kg de material por amostra.

3.2 Difração de raio X

As análises difratométricas tiveram dois objetivos principais, a identificação das fases minerais presentes na fração argila das 27 amostras coletadas e o estudo de ordem-desordem da caulinita e quantificação através de diferentes métodos para calcular os índices de cristalinidade.

3.2.1 Caracterização mineralógica

A preparação das amostras para a identificação das fases minerais através da DRX, pode ser dividida em algumas atividades: pesagem de amostra seca e desagregação em almofariz; suspensão da argila desagregada em água destilada; adição de hidróxido de amônio (NH₄OH); agitação do material em suspensão e transferência para uma proveta; repouso durante 24h do material suspenso; com o auxílio de uma pipeta, retirada da fração fina que permaneceu em suspensão, evitando perturbação da mesma e coleta do material grosseiro depositado; secagem da fração fina coletada em estufa a 60°C; preparação de suspensão argila-água de argila por 1 cm³ de água destilada; retirada do material da suspensão preparada e deposição obre uma lâmina de vidro; secagem da lâmina em estufa à 100°C. A análise de difração de raios X foi feita em difratômetro Bruker D8 Da Vinci na Central Multiusuário Geoanalítica (IGc-USP), varrendo-se de 2 a 70° 2teta, com passo angular de 0,02°, velocidade angular de 28 segundos por passo em detetor sensível posição, com comprimento de onda K_α de cobre, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA.

Amostras com a presença de picos com distâncias interplanares de 14 Å. foram saturadas com etilenoglicol, e novamente analisadas. Estas mesmas amostras foram aquecidas temperatura de 500°C em mufla e reanalisadas. Estes tratamentos visam a distinção entre diferentes espécies de argilominerais de 14Å, com base no seu comportamento de expansividade quando saturados com etilenoglicol e na sua contração estrutural quando desidratados.

A escolha de estruturas condizentes com as fases minerais identificadas em cada amostra na fração argila, foi utilizado o programa BGMN com interface gráfica Profex 4.3.6 (<https://www.profex-xrd.org/>). O banco de dados utilizado é o *Crystallography Open Database* (COD) (<http://www.crystallography.net/cod/>).

3.2.2 Grau de ordem-desordem da caulinita

A caulinita pode apresentar diferentes graus de desordem em sua estrutura. A caulinita bem ordenada apresenta picos bem definidos e individualizadas no difratograma, já a caulinita desordenada, com defeitos estruturais, apresenta picos de difração menos definidos, mais largos e de menor intensidade (CASES et al., 1982).

Há diversos estudos sobre os defeitos estruturais da caulinita, baseado em padrões de posição, amplitude e intensidade dos picos em difratogramas, nos quais são propostos métodos para calcular o grau de ordem-desordem na caulinita. Abordaremos alguns desses métodos que foram utilizados nesta dissertação.

3.2.2.1 Índice de Hinckley

O índice de Hinckley de cristalinidade é um mais utilizados e se baseia na relação de intensidade de picos o grau de desordem da caulinita (Hinckley, 1962). Entretanto, não é possível distinguir se os membros finais são produtos da alteração na estrutura do cristal sob as mesmas condições para a formação ou são de populações diferentes (Hinckley, 1962). Este método fundamenta-se numa varredura de pequena amplitude de 20° a 23° referente ao ângulo 2θ (Hinckley, 1962; CASES et al., 1982; Plaçon et al., 1990; González et al., 1999).

O índice de Hinckley é calculado a partir da fórmula mostrada na figura 9, em que a soma da altura dos picos (4,37 Å) e (4,19 Å) é dividida pela altura do pico (4,37 Å), em relação ao background (Hinckley, 1962; Plaçon et al., 1990; González et al., 1999).

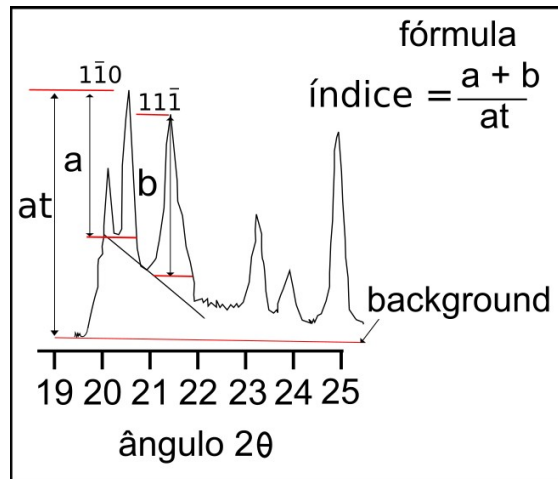


Figura 9 - Representação dos picos (1-10) e (11-1) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Hinckley. Adaptado de González et al. (1999).

As caulinitas bem ordenadas apresentam boa resolução dos picos (1-10) e (1-11), fazendo com que o valor seja mais elevado, o valor máximo é 1,5 e o mínimo 0,2 (Hinckley, 1962). Esta boa resolução ocorre, principalmente, devido à diminuição das translações aleatórias de $\pm b/3$ entre camadas adjacentes no eixo cristalográfico b.

O índice de Hinckley é sensível à presença de quartzo, goethita e gibbsita, em razão dos picos (101) (4,26 Å) do quartzo, (110) (4,18 Å) da goethita e (110) (4,37 Å) da gibbsita poderem afetar a intensidade dos picos (4,37 Å) e (4,19 Å) da caulinita (Hinckley, 1962; Galán et al., 1994 González et al., 1999; Aparicio e Galán, 1999).

3.2.2.2 Índice de Liènard (R2)

O cálculo do índice de Liènard (figura 10) também requer uma varredura de pequena amplitude de 37° a 40° referente ao ângulo 2θ , onde estão situados os picos (1-31) (2,34 Å) e (131) (2,29 Å). Nestes picos é possível verificar pequenos defeitos estruturais aleatórios nos planos cristalográficos (00l). As deficiências do índice R2 de Liènard são similares ao índice de Hinckley, pois não é sensível a todos os tipos de defeitos. É afetado

pela presença do quartzo, cujo pico (102) (2,28 Å) está próximo ao (131) da caulinita (Cases et al., 1982; Galán et al., 1994; Gonzalez et al., 1999).

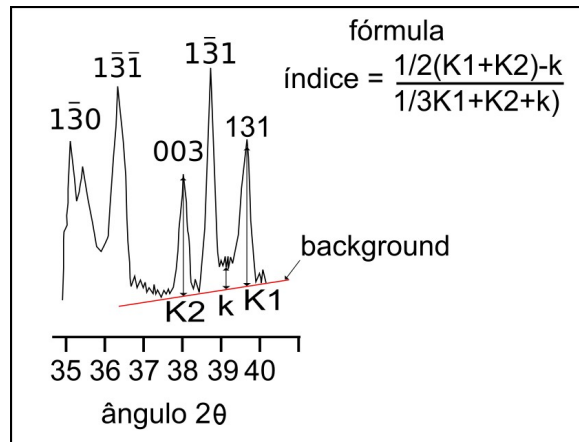


Figura 10 - Representação dos picos (1-30), (1-3-1), (003), (1-31) e (131) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Lietârd. Adaptado de González et al. (1999).

3.2.2.3 Índice de Stoch

O índice de Stoch é simples de ser calculado (figura 11) e abrange a mesma faixa de ângulo 2θ no difratograma que o índice de Hinckley. A varredura é feita em baixa amplitude, de 20° a 23° do ângulo 2θ, com a finalidade de observar defeitos originados pela rotação aleatória entre as camadas de ± b/3 ao longo do eixo b. Não é recomendada sua utilização com a presença de outros filossilicatos (Galán et al., 1994; Aparicio e Galan,

1999). A equação é calculada através da razão da altura dos picos (020) (4,48 Å) e (1-10)

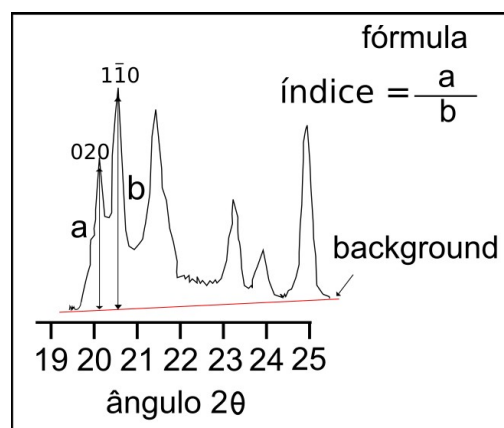


Figura 11 - Representação dos picos (020) e (1-10) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Stoch. Adaptado de González et al. (1999).

(4,37 Å) e estabelece os parâmetros para considerar a caulinita ordenada quando o índice for menor que 0,7 e desordenada quando o índice for maior que 1,0 (Galán et al., 1994; Aparicio e Galán, 1999).

3.2.2.4 Índice de Aparicio – Galán – Ferrel

Neste índice, a varredura também é feita na faixa de 20° a 23° do ângulo 2θ, assim como o índice de Hinckley e o índice de Stock, só que menos suscetível a interferência quando há a presença de outras fases minerais e amorfas. A equação é representada pela soma da altura dos picos (1-10) e (1-11), dividido pela altura do pico (020), todos as alturas são medidas a partir do *background* (Aparicio et al., 2006) (figura 12).

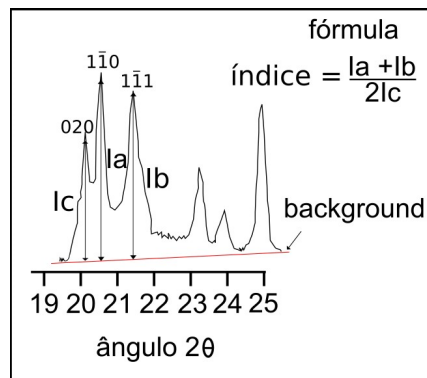


Figura 12 - Representação dos picos (020), (1-10 e (1-11) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de A-G-F. Adaptado de González et al. (1999).

3.2.2.5 Índice de Amigó

Com o propósito de se obter mais informações em relação ao eixo c cristalográfico, tem-se utilizado a fórmula de Scherer (Klug e Alexander, 1974). O cálculo baseia-se na largura máxima da altura média dos picos (001) (7,17 Å) e (002) (3,58 Å) em relação ao *background* (figura 13). Valores inferiores a 0,3, indicam caulinitas ordenadas e valores acima de 0,4 indicam caulinitas pouco ordenadas (Amigó et al., 1987; Aparicio e Galán, 1999; Amigó et al., 1994). Para calcular todos os índices citados foi utilizado o software Origin 2022 baseando-se nos resultados obtidos pela

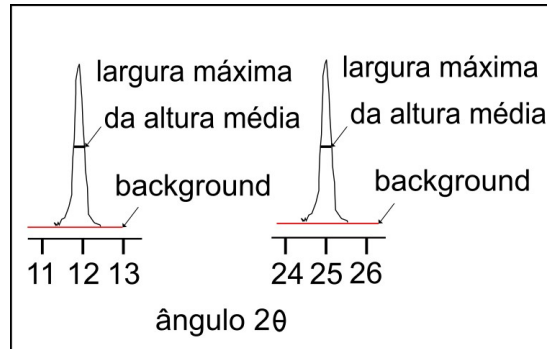


Figura 13 - Representação dos picos (001) e (002) da caulinita, os parâmetros (background, altura do pico etc...) utilizados e a fórmula para o cálculo do índice de Amigó (largura total da média altura do pico). Adaptado de González et al. (1999).

difração de raio X. Foram traçados os *backgrounds* manualmente através da ferramenta “Analysis>Peaks and Baselines>Peak Analyser e para as medidas de alturas dos picos e largura máxima da altura média dos picos foi usada a ferramenta “Analysis>Peaks and Baselines>Peak Analyser>Quick Peaks”.

3.3 Fluorescência de raio X

A fluorescência de raio X de elementos maiores foi realizada no laboratório da empresa SGS Geosol Laboratórios LTDA. Foram enviadas as 27 amostras coletadas em campo, que foram previamente quarteadas e separadas em lotes de 1,5kg de cada amostra. A referência analítica é a fusão com tretaborato de lítio e quantificação por FRX.

3.4 Análise granulométrica

A análise granulométrica de todas as amostras coletadas em campo foi realizada no Laboratório de Sedimentologia (Labsed), no Instituto de Geociências da USP. O método utilizado foi a difração de laser ao granulômetro Malvern Mastersizer 2000 para amostras lutáceas mas finas que 1mm com sistema de dispersão líquida Hydro.

3.5 Tratamento Estatístico dos Dados

Para os tratamentos estatísticos foram utilizados os dados relacionados ao grau de ordem-desordem da caulinita de cada amostra, através dos índices de cristalinidade, como

variáveis quantitativas contínuas. Assim como a quantidade Fe_2O_3 e TiO_2 , somadas, em porcentagem de óxidos, como resultado das análises químicas de cada amostra. Também foi utilizado como dado, a granulometria preponderante e simplificada de cada amostra, classificadas como areia ou silte, assumindo o tipo de variável qualitativa ordinal.

Os tratamentos estatísticos utilizados foram a correlação linear de Pearson para variáveis qualitativas e o gráfico de dispersão para as variáveis qualitativas e quantitativas, ambos através do software Minitab.

3.6 Datação por Luminescência Opticamente Estimulada

Foram coletadas duas amostras dos sedimentos e para a coleta foram utilizados tubos opacos de PVC para impedir o contato com a luz solar. Tanto a preparação quanto a análise foram realizadas no Laboratório de Espectometria Gama e luminescência (LEGaL), no Instituto de Geociências-USP. As amostras foram abertas em ambiente com iluminação de luz laranja. Os sedimentos foram separados e peneirados em via úmida para separar as frações de 180 a 250 μm . Depois as amostras foram submetidas a ataques ácidos com a finalidade de concentrar grãos de quartzo. Em seguida foi realizada a separação de quartzo e minerais pesados através de meio líquido denso. Novamente as amostras foram submetidas a ataque ácido para extrair a camada superficial dos grãos de quartzo.

Depois da preparação, os grãos de quartzo foram subordinados às medidas de luminescências em leitor *Lexsyg Smart – Freiberg Instruments*, com fonte de irradiação beta ($\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$) com taxa de dose $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$, LEDS azuis (pico de emissão em 458 nm) e infravermelhos (picos de emissão em 850 nm) para a estimulação e filtro de detecção Hoya U-340 BP 365/50.

Essas análises foram realizadas no âmbito do trabalho de mestrado de Caio Breda (Breda, 2021), sob orientação do Prof. Fabiano do Nascimento Pupim (Unifesp).

4. RESULTADOS

4.1 Mineralogia da fração argila

A identificação das espécies minerais foi realizada através de análises por difratometria de raio-X. Seguem abaixo as fichas cristalográficas utilizadas:

- caulinita - código 9009234 – Bish e Von Dreele (1989)
- illita - código 9013718 – Drits et al. (2010)
- vermiculita - código 1000036 – Hendricks e Jefferson (1938)
- quartzo - código 9005017 - Kihara (1990)
- gibbsita – Balan et al. (2006)

A distribuição das assembleias minerais da fração argila dentro do perfil estratigráfico amostrado, iniciando da base para o topo, ocorre como apresentado na (figura 15). Os minerais identificados foram: argilominerais (grupo da caulinita, illita e vermiculita), quartzo e gibbsita.

As associações mineralógicas observadas ao longo do perfil são (figura 15):

- caulinita, illita, gibbsita e quartzo (RL-M-07A a RL-M-05A). Há amostras com a mesma assembleia, mas com menor intensidade do pico de 10 Å referente à illita (RL-M-20, RL-M-19, RL-M-16, RL-M-15);
- caulinita, gibbsita e quartzo (RL-M-04A a RL-M-01A);
- caulinita, illita, vermiculita, gibbsita e quartzo. As amostras (RL-M-18, RL-M-17, RL-M-14) possuem os picos referentes às distâncias 10 Å e 14 Å com baixa resolução. Nas amostras RL-M-13 a RL-M-08, o pico referente à distância 10 Å aparece bem definido, com alta intensidade.
- caulinita, vermiculita, gibbsita e quartzo. O pico referente a distância de 14 Å tende aumentar a resolução e intensidade, da base para o topo, nas amostras RL-M-07 a RL-M-01.

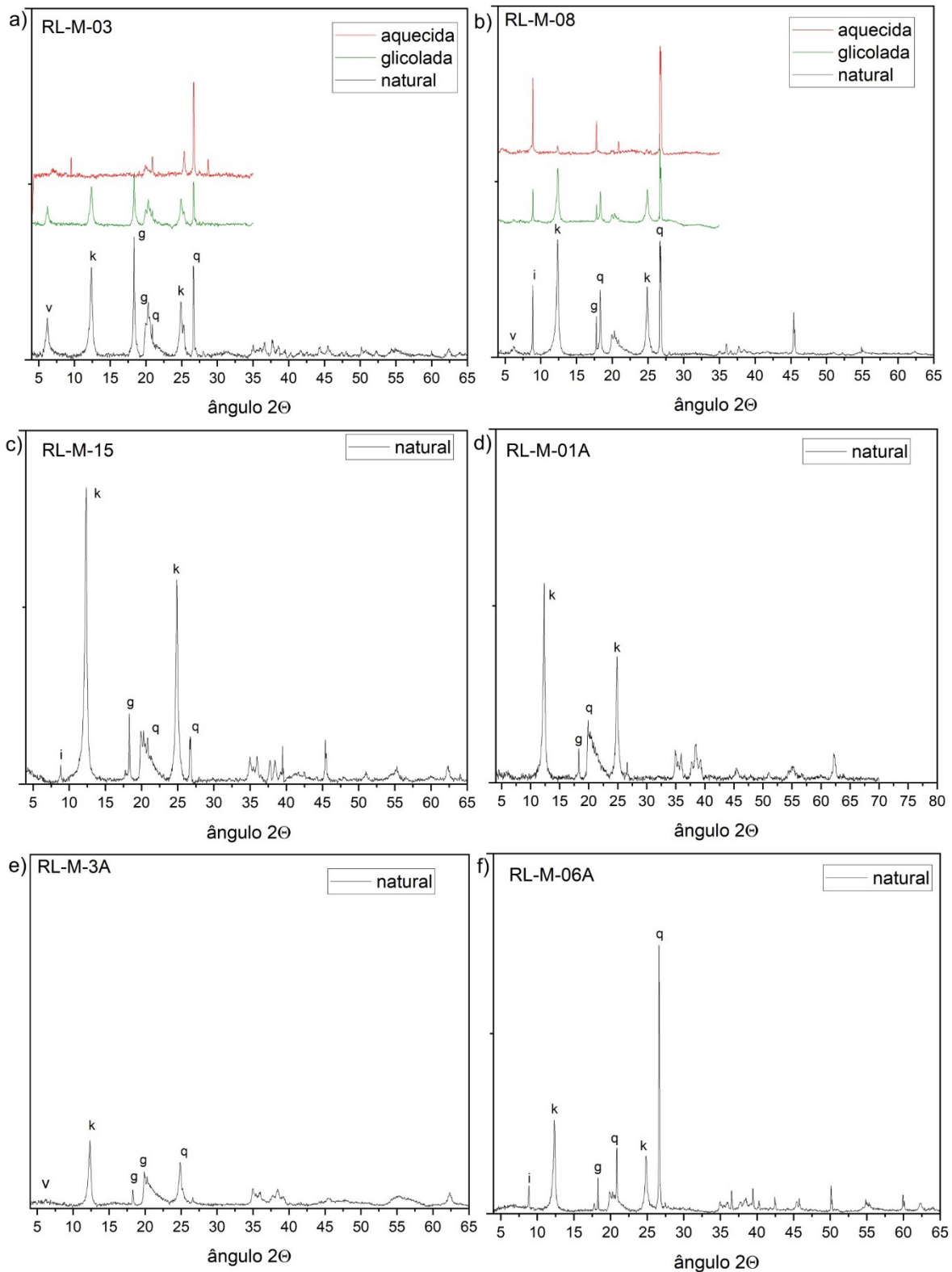


Figura 104 - Difractogramas que representam das assembleias minerais encontradas ao longo do perfil. a) amostra RL-M-03 (vermiculita, caulinita, gibbsita e quartzo); b) amostra RL-M-08 (vermiculita, illita caulinita, gibbsita e quartzo); c) amostra RL-M-15 (illita, caulinita, gibbsita e quartzo); d) amostra RL-M-01A (caulinita, gibbsita e quartzo); e) amostra RL-M-03A (vermiculita, gibbsita e quartzo); f) amostra RL-M-06A (illita, caulinita, gibbsita e quartzo).

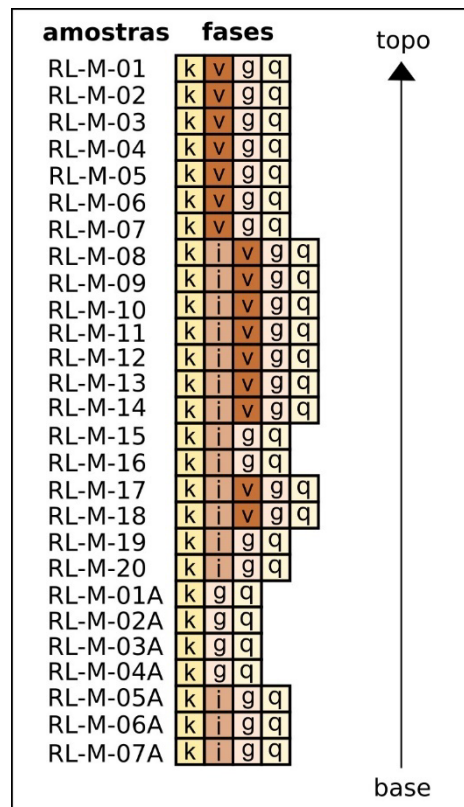


Figura 15 - Distribuição das assembleias minerais por amostra. Fases minerais: caulinita (k); vermiculita (v); gibbsita (g); quartzo (q); illita (i).

4.2 Grau de ordem-desordem da caulinita

Os resultados da avaliação do grau de ordem-desordem da caulinita foram obtidos pelos métodos: Hinckley, Lietàrd, Stoch, Aparicio-Galán-Ferrel e Amigó. Para efeito de classificação qualitativa do grau de ordem-desordem foram usados os mesmos parâmetros definidos por Aparicio et al. (2006) para os métodos de Hinckley, Lietàrd,

Grau de Ordem-Desordem	Hinckley	Lietàrd	Stoch	A-G-F	Amigó (001)	Amigó (002)
Alto	0,90 - 1,15	> 1,20	< 0,70	1,25 - 1,60	< 0,30	< 0,30
Moderado	0,50 - 0,90	0,70 - 1,20	0,70 - 1,00	0,90 - 1,25	—	—
Baixo	< 0,50	< 0,70	> 1,00	< 0,90	> 0,40	> 0,40

Figura 16 - Adaptado de Aparicio et al. (2006). Classificação do grau de ordem-desordem da caulinita (alto, moderado e baixo) conforme os métodos índice de Hinckley, índice de Lietàrd, índice de Stoch, índice A-G-F e índice de Amigó (001) (002).

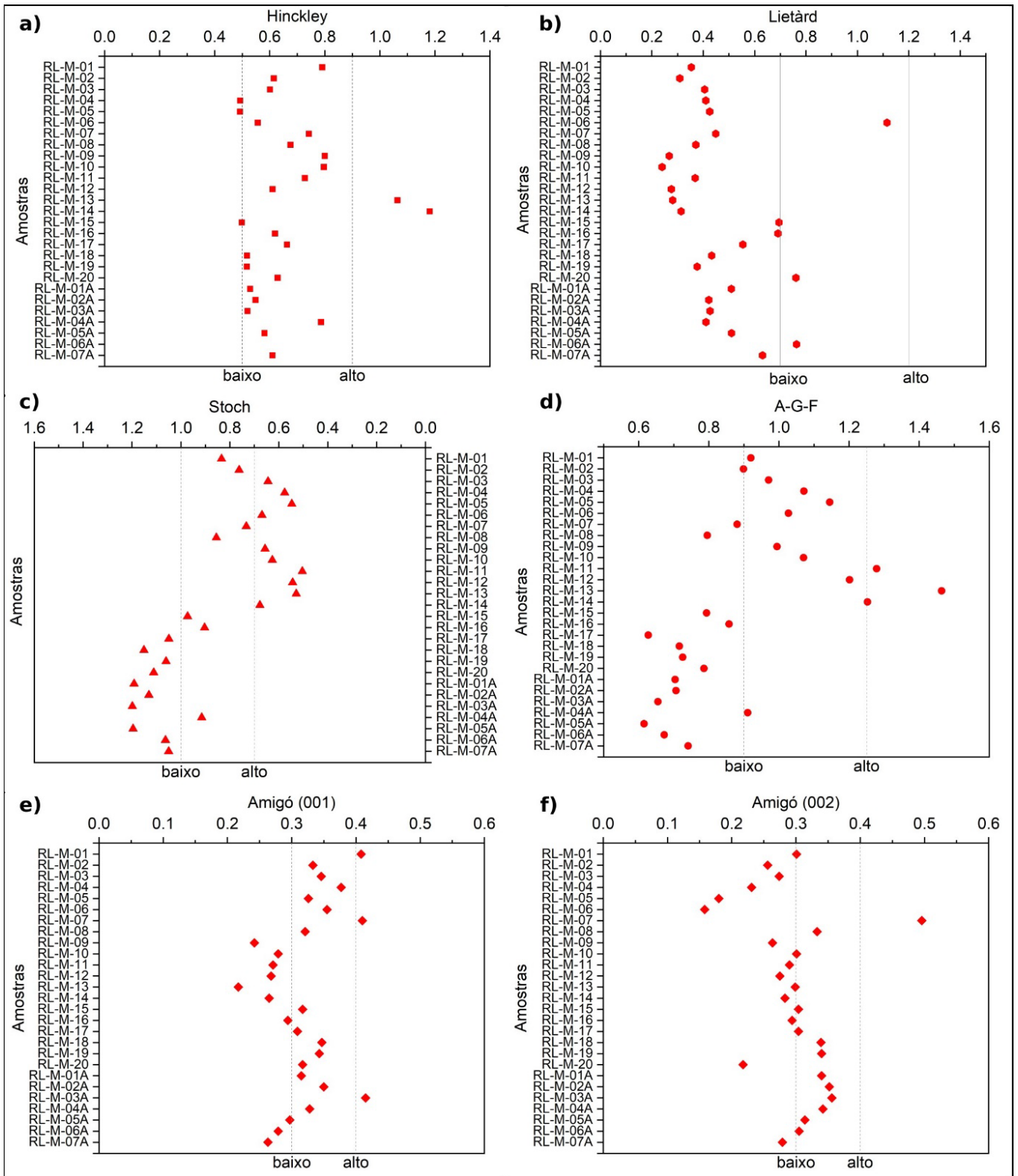


Figura 17 Classificação do grau de ordem-desordem da caulinita dos diferentes métodos utilizados ao longo do perfil de amostragem. a) índice de Hinckley; b) índice de Lietard; c) índice de Soch; d) índice de A-G-F; e) índice de Amigó (001); f) índice de Amigó (002).

de Hinckley, Lietàrd, Stoch e Aparicio-Galán-Ferrel. Para os métodos de Amigó, picos (001) e (002), foram usados os mesmos parâmetros de Aparicio e Galán (1999) (figura 16).

Dentro dos parâmetros estabelecidos para a classificação qualitativa do grau de ordem-desordem da caulinita para a metodologia Hinckley, ocorreu o predomínio de amostras situadas na faixa de classificação que indica grau de ordem moderado. Para a metodologia Lietàrd, as amostras ficaram concentradas na faixa de classificação que indica grau de ordem baixo. No método Stoch, as amostras tiveram uma distribuição mais homogênea entre as faixas de classificação do grau de ordem-desordem (alto, moderado e baixo). No método A-G-F (Aparicio-Galán-Ferrel), a distribuição das amostras em relação à faixa de classificação do grau de ordem-desordem ficou concentrada em baixo e moderado.

As amostras tiveram maior variância em relação à classificação do grau de ordem-desordem, nos métodos Stoch e A-G-F. É notada a concentração de amostras classificadas como grau moderado e alto, do topo até região central do perfil de amostragem. Do centro até a base do perfil ficaram concentradas as amostras classificadas como grau baixo.

Não foi feita a calibração do alargamento instrumental com padrão analítico (p. ex. LaB_6) e, portanto, o alargamento instrumental não pôde ser subtraído da largura dos picos das amostras. Esta calibração permitiria abordar de modo mais preciso as relações de ordem e desordem (figura 17).

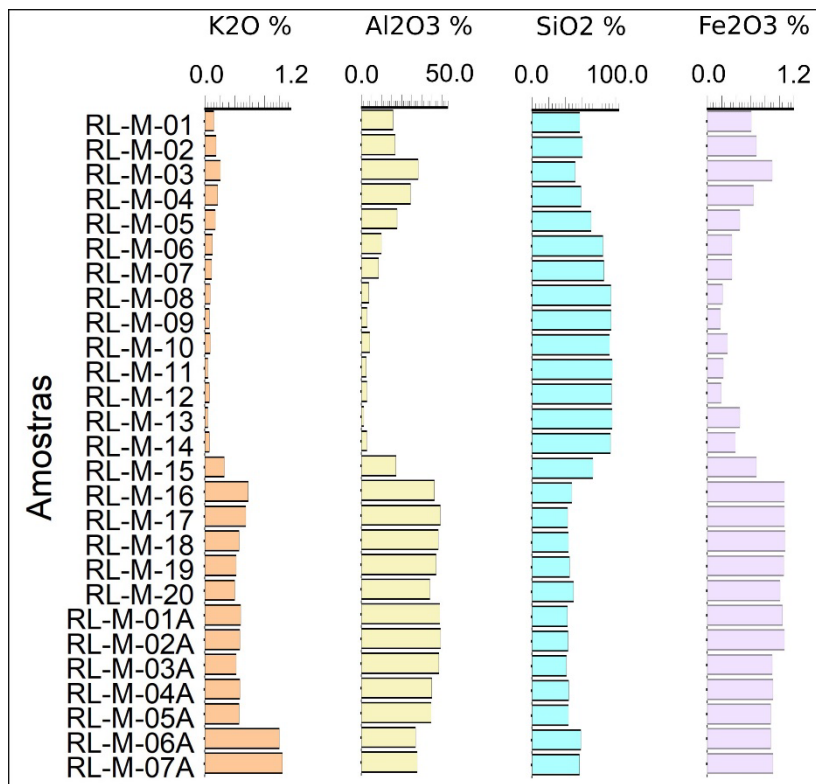
4.3 Fluorescência de Raio X (Elementos Maiores)

O resultado da fluorescência de raio-X (ftabela 2) de elementos maiores em rocha total das amostras analisadas aponta elevado teor, em porcentagem, de Al_2O_3 a partir do meio, até a base do perfil de amostragem. O mesmo acontece para Fe_2O_3 , K_2O e TiO_2 .

O teor, em porcentagem, de SiO_2 tem um aumento significativo a partir da amostra RL-M-05 até a amostra RL- M -14. (figura 20)

amostras	Al ₂ O ₃ (%)	BaO (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	LOI (%)
RL-M-01	15.7	0.03	0.24	0.61	0.12	<0.1	<0.01	<0.1	0.13	57.1	1.38	24.16
RL-M-02	16.7	<0.01	0.08	0.68	0.15	<0.1	<0.01	<0.1	0.09	60.3	1.62	18.44
RL-M-03	28.2	0.03	0.05	0.9	0.21	0.13	0.01	<0.1	0.07	51.6	2.01	17.45
RL-M-04	24.4	<0.01	0.05	0.64	0.17	<0.1	<0.01	<0.1	0.04	58.6	1.22	13.53
RL-M-05	17.7	0.03	0.04	0.45	0.14	<0.1	<0.01	<0.1	0.03	70.7	0.69	9.16
RL-M-06	9.87	<0.01	0.04	0.34	0.1	<0.1	0.01	<0.1	0.03	84.8	0.45	5.06
RL-M-07	8.47	0.01	0.06	0.34	0.09	<0.1	<0.01	<0.1	0.04	85.9	0.45	4.76
RL-M-08	3.58	0.03	0.01	0.21	0.07	<0.1	<0.01	<0.1	0.02	94.3	0.26	1.74
RL-M-09	2.74	0.03	0.01	0.18	0.06	<0.1	<0.01	<0.1	0.01	94.5	0.21	1.18
RL-M-10	4.09	0.03	0.01	0.28	0.07	<0.1	0.01	<0.1	0.02	92.8	0.35	2.27
RL-M-11	2.28	0.07	0.01	0.22	0.04	<0.1	0.01	<0.1	<0.01	96	0.25	0.96
RL-M-12	2.72	<0.01	<0.01	0.19	0.06	<0.1	<0.01	<0.1	0.01	95.2	0.22	1.3
RL-M-13	1.16	<0.01	0.03	0.45	0.04	<0.1	0.02	<0.1	0.01	95.7	0.54	0.77
RL-M-14	2.68	0.04	<0.01	0.39	0.06	<0.1	0.02	<0.1	<0.01	93.8	0.36	1.11
RL-M-15	17.1	0.03	0.04	0.68	0.26	<0.1	<0.01	<0.1	0.04	72.9	0.71	7.02
RL-M-16	36.2	0.04	0.04	1.07	0.58	<0.1	<0.01	<0.1	0.07	47.5	1.17	14.54
RL-M-17	39.2	0.05	0.02	1.07	0.55	<0.1	<0.01	<0.1	0.08	42.4	1.24	15.04
RL-M-18	38.2	0.04	0.02	1.08	0.46	<0.1	<0.01	<0.1	0.09	43.6	1.37	14.68
RL-M-19	37.1	0.05	<0.01	1.06	0.42	<0.1	<0.01	<0.1	0.08	44.8	1.3	14.13
RL-M-20	34	0.02	<0.01	1.01	0.4	<0.1	<0.01	<0.1	0.07	49.6	1.24	13.45
RL-M-01A	39	0.04	<0.01	1.04	0.48	<0.1	<0.01	<0.1	0.14	42.3	1.21	14.98
RL-M-02A	39.3	0.05	0.01	1.07	0.47	<0.1	<0.01	<0.1	0.17	43	1.33	14.84
RL-M-03A	38.5	0.03	0.02	0.9	0.42	<0.1	<0.01	<0.1	0.09	41	1.13	18.09
RL-M-04A	34.9	0.05	0.02	0.91	0.47	<0.1	<0.01	<0.1	0.08	43.8	1.02	19.61
RL-M-05A	34.7	0.06	0.01	0.88	0.46	<0.1	<0.01	<0.1	0.08	43.6	1	19.29
RL-M-06A	26.9	0.05	0.01	0.88	1	<0.1	0.01	<0.1	0.07	58.3	1.17	10.73
RL-M-07A	27.7	0.05	<0.01	0.91	1.04	<0.1	0.01	<0.1	0.07	56.6	1.2	11.26

Tabela 2 - Tabela com os resultados da análise de fluorescência de raio-X por amostra.

Figura 18 - Gráfico da distribuição dos óxidos K₂O, Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃ ao longo do perfil de amostragem.

4.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica (figura 19) apresenta maior concentração de areia, do topo até, aproximadamente, a região central do perfil amostrado. De forma subordinada ocorre a fração silte, e a fração argila aparece em porções reduzidas. A partir da região central do perfil de amostragem, até a base, a fração silte passa a prevalecer e a fração argila se torna subordinada. A fração areia aparece em menores proporções.

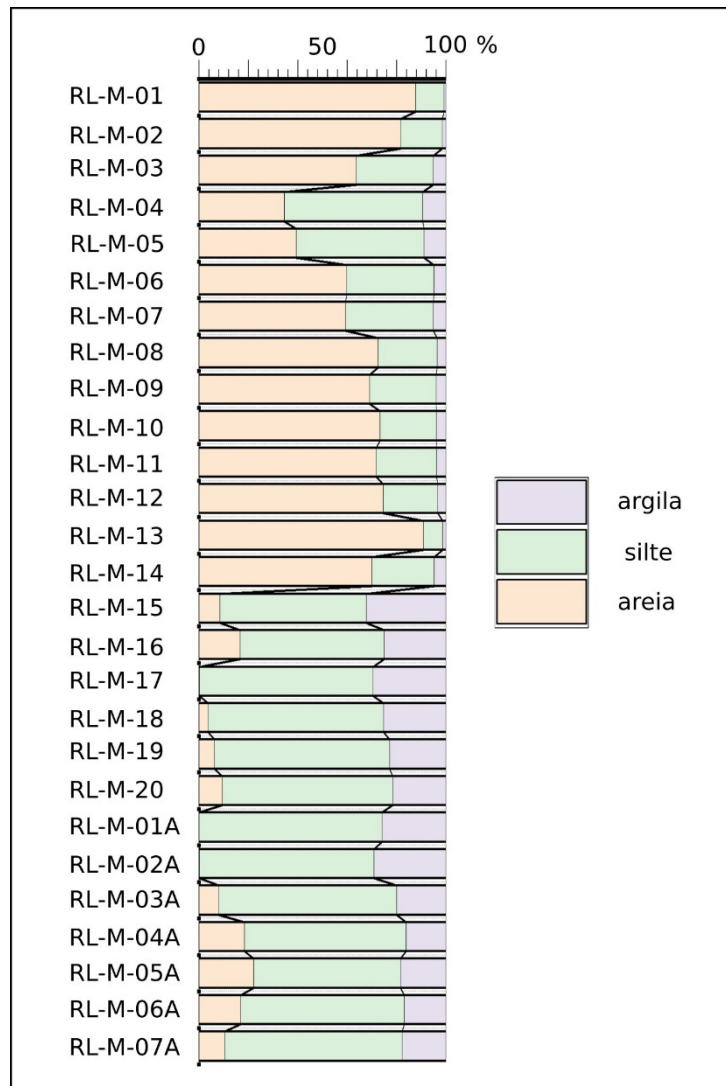


Figura 19 - Gráfico de distribuição granulométrica em porcentagem e simplificado (areia, silte e argila) ao longo do perfil de amostragem.

4.5 Tratamentos Estatísticos dos Dados

Foi realizado tratamento estatístico para testar a correlação (correlação de Pearson) entre os diferentes métodos de avaliação de grau de ordem-desordem da caulinita na fração argila e a quantidade de óxido de ferro e óxido de titânio, utilizando a soma dos óxidos obtidos na análise geoquímica de rocha total (figura 20). Outro tratamento estatístico realizado foi a análise de dispersão por meio de gráficos usando os fatores (grau de ordem-desordem e soma de óxidos de ferro e titânio) com maior correlação e a granulometria predominante (areia ou silte).

Correlações						
	IH	R2	IS	IAGF	Amigó (001)	Amigó (002)
R2	-0.388					
IS	-0.416	0.334				
IAGF	0.586	-0.361	-0.907			
Amigó (001)	-0.458	0.124	0.252	-0.398		
Amigó (002)	0.109	-0.315	0.360	-0.350	0.273	
Fe₂O₃ + TiO₂	-0.451	0.211	0.649	-0.628	0.366	0.079

Figura 20 - Matriz de correlação entre as variáveis: índice de Hinckley, índice de Lietàrd, índice de Stoch, índice de A-G-F, índice de Amigó (001) (002) e quantidade de óxidos Fe₂O₃ e TiO₂ somados.

O tratamento de correlação de Pearson, serve para medir a direção e força da relação linear entre duas variáveis (Moore e McCabe, 2003). O coeficiente de correlação Pearson (r) varia de -1 a 1. O sinal indica direção positiva ou negativa da relação e o valor sugere a força da relação entre as variáveis. Uma correlação perfeita (-1 ou 1) indica que o escore de uma variável pode ser determinado exatamente ao se saber o escore da outra. No outro oposto, uma correlação de valor zero indica que não há relação linear entre as variáveis.

A matriz de correlação (figura 20) mostra que as variáveis mais correlacionáveis são entre os métodos de análise de grau de ordem-desordem da caulinita índice de Stoch e índice de A-G-F, com coeficiente de correlação de Pearson (r) de -0,907, indicando forte correlação negativa. Isto significa que quanto maior a variável índice de Stoch, menor será a variável índice A-G-F, linearmente. Este resultado já era esperado, porque os dois métodos utilizam para efeito de cálculo, parâmetros em planos cristalográficos semelhantes. Outros coeficientes (r) que indicam correlações fortes a moderadas são entre as variáveis índice de Stoch e Fe₂O₃ + TiO₂ ($r = 0,649$), e as variáveis índice de A-G-F e Fe₂O₃ + TiO₂ ($r = -$

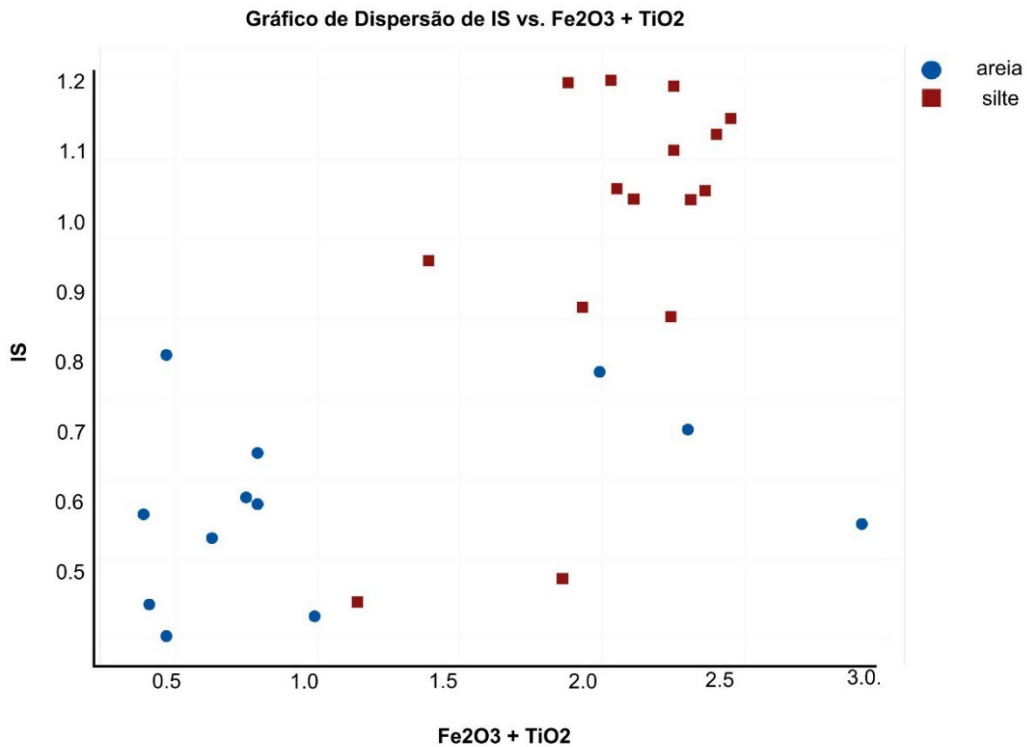


Figura 21 – Gráfico de dispersão com as variáveis quantitativas contínuas (índice de Stoch e quantidade de Fe₂O₃ + TiO₂ em porcentagem) e a variável qualitativa nominal, areia e silte (silte + argila).

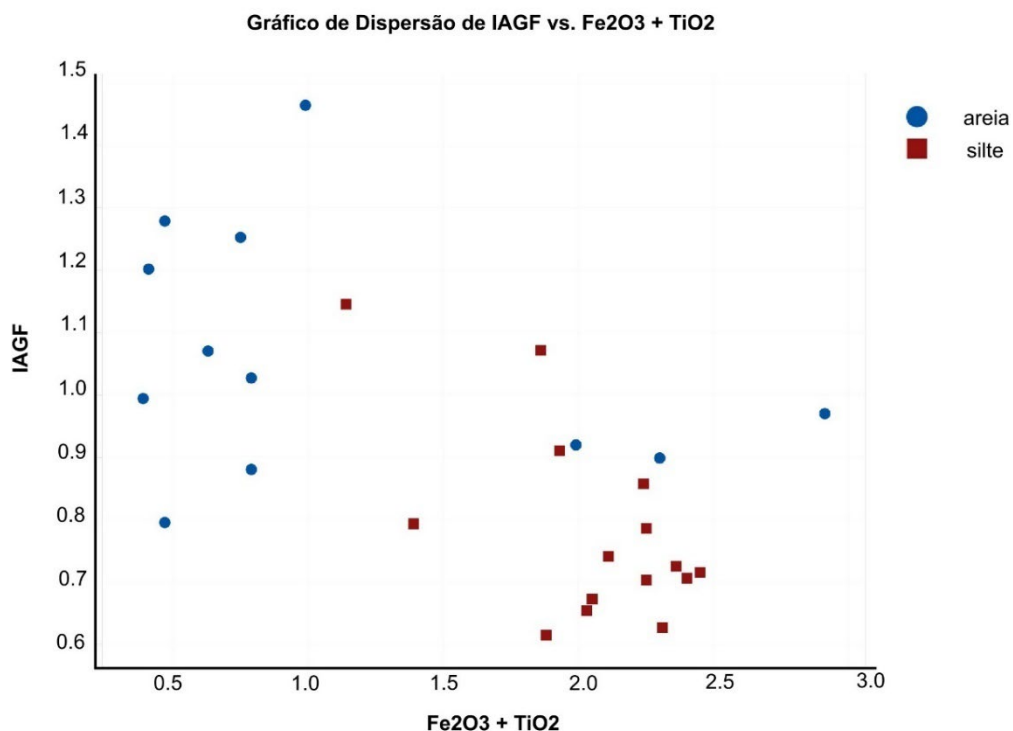


Figura 22 – Gráfico de dispersão com as variáveis quantitativas contínuas (índice de I-A-G-F e quantidade de Fe₂O₃ + TiO₂ em porcentagem) e a variável qualitativa nominal, areia e silte (silte + argila).

0,628). A primeira correlação é positiva e indica que quanto maior a quantidade de Fe₂O₃ + TiO₂, maior é o índice de Stoch. A segunda correlação é negativa, isto é, quanto maior a

quantidade de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, menor será o índice A-G-F.

O gráfico de dispersão para a análise entre as variáveis quantitativas contínuas (índice de Stoch e $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) e a variável qualitativa (areia e silte/argila, ao longo do perfil) aponta que o silte/argila se relaciona bem com menores valores do índice de Stoch e maiores quantidades de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (figura 23). No gráfico de dispersão da análise entre as variáveis quantitativas contínuas (índice de A-G-F e $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) e a variável qualitativa (areia e silte/argila, ao longo do perfil) é possível notar a relação do silte com valores maiores do índice de Stoch e maiores quantidades de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (figura 22).

5. CONCLUSÕES

Um fator relevante no estudo da mineralogia da fração argila na área de estudo é a presença da fase mineral illita na maior parte do perfil de amostragem, coexistindo com gibbsita. A illita contém K, elemento bastante solúvel, ao passo que a gibbsita é um mineral de óxido de alumínio, formado em ambientes geológicos com alta incidência de lixiviação, típico de clima úmido. A gibbsita é bastante estável nestas condições (Howard et al., 1977).

O nível do terreno fluvial onde se encontra a área de estudo, é o único no Alto Tietê, estando a aproximadamente 50 Km da nascente do Rio Tietê (Breda, 2021). Segundo ainda o autor, no Alto do Rio Tietê limita-se a erosão apenas pela de migração lateral. Estas informações corroboram com a presença de illita nos sedimentos, sugerindo terem sido pouco transportados.

A assembleia mineral dos sedimentos contendo illita e gibbsita sugere proveniência de sedimentos de diferentes fontes, em estágios intempéricos distintos. Dá indícios também de que a gibbsita não é autigênica, mas transportada, tendo se formado no manto intempérico presente na rocha-mãe. Se a lixiviação e a formação de gibbsita tivessem sido *in situ* no próprio perfil sedimentar amostrado, seria muito improvável a existência de illita, pois esta contém cátion altamente solúvel (K^+).

A ausência de illita e a presença de vermiculita nas amostras próximas à superfície (topo do perfil) sugere a ocorrência de processo de pedogênese, com provável transformação de illita em vermiculita (Yin et al., 2017). Na sequência do perfil em direção à base, passam a coexistir vermiculita e illita na assembleia mineral. Mais adiante no perfil (RL-M-09 até RL-M12), surge um pico equivalente a distância de 12Å. Este pico indica a possível

interestratificação da illita com vermiculita, que é característica de ambientes pedogenéticos em clima úmido (Yin et al., 2017). A illita continua aparecendo no restante do perfil em direção à base, exceto nas amostras RL-M-01A até RL-M-04 A, neste intervalo pode ser o indicativo de períodos mais úmidos, conseqüentemente, maior lixiviação. Pode também indicar aporte de sedimentos de diferentes partes do manto intempérico da mesma rocha-mãe, ou ainda proveniência de diferentes rochas-mãe.

A forte correlação negativa obtida no tratamento estatístico entre o método de avaliação do grau de ordem-desordem da caulinita índice de Stoch e o método índice de A-G-F justifica-se pela utilização de praticamente os mesmos parâmetros para os respectivos cálculos (Aparicio et al., 2006). Entretanto, não é possível afirmar que os resultados obtidos refletem o verdadeiro grau ordenação da estrutura da caulinita. Substancialmente, pela falta de correlação entre os outros métodos, que pode estar relacionado a diversos fatores, como: desvio no resultado devido à presença de fases minerais que interferem no resultado (Aparicio et al., 2006).

A correlação dos índices Stoch e A-G-F com a quantidade de Fe_2O_5 e TiO_2 aponta que quanto menor o grau de ordenação estrutural da caulinita, maior será a quantidade de óxidos presentes, mesmo em assembleias minerais similares. Levanta a hipótese de que a quantidade de Fe_2O_5 e TiO_2 esteja associada à granulação predominante. Em amostras com o predomínio de fração areia sob fração silte, foi observado menor teor de óxidos Fe_2O_5 e TiO_2 ; onde ocorre o predomínio de fração silte sob areia, observa-se maior teor destes óxidos, conforme os gráficos de dispersão mostraram. Isto pode acontecer pela maior capacidade de troca catiônica e retenção de cátions que o silte possui, comparado com a areia.

Referências Bibliográficas

- Almeida, F. F. M., 1964, Fundamentos geológicos do relevo paulista. Bol. Inst. Geogr. E Geol. no.28, São Paulo.
- Almeida, F. F. M., Amaral, G., Cordani U. G., Kawashita, K, 1973 The precambrian evolution of the South American Cratonic Margin South of Amazonas River. In: NAIRN, A. E. M; STEHLI, F. G. (Eds.). The ocean basin and margins. New York: Plenum Press. v. 1, p. 411-446.
- Alves, A., Janasi, V. A., Neto, M. C., 2013, U-Pb geochronology of the granite magmatism in the Embu Terrane: Implications for the evolution of the Central Ribeira Belt, SE Brazil. *Precambrian Research*, v. 230, p. 1-12.
- Alves, A., Janasi, V. A., Neto, M. C., 2016, Sources of granite magmatism in the Embu Terrane (Ribeira Belt, Brazil): Neoproterozoic crust recycling constrained by elemental and isotope (Sr-Nd-Pb) geochemistry. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 68, p. 205-223.
- Aparicio, P.; Galan, E., 1999, Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals*, v. 47, n. 1, p. 12-27.
- Aparicio, P., Galán, E., Ferrel, R. E., 2006, A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. *Clay Minerals*, v. 41, n. 4, p. 811-817.
- Balan, E., Lazzeri, M., Morin, G., Mauri, F., 2006, First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite Locality: hypothetical structure calculated with DFT *American Mineralogist*, v.91, p.115-119.
- Bates, R.L., Jackson, J.A., 1987, *Glossary of Geology*. fourth ed. Elsevier Science,
- Bauluz, B., Mayayo, M., Yuste, A., 2008, Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain). *Clay Minerals*, v.43, p.459-475.
- Bish, D. L., Von Dreele, R. B., 1989, Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite Locality: Keokuk, Iowa, USA Note: clay *Clays and Clay Minerals*, v.37, p.289-296

Bish, D.L., Post, J.E., 1994, Modern powder diffraction. Reviews in mineralogy, v. 20 edited by D. L. Bish and J. E. Post.

Bookin, A.S., Drits, V.A., Plançon, A., Tchoubar, C., 1989, Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. Clays and Clay Minerals, v.37, p.297-307.

Breda, C., 2021. Evolução sedimentar e geocronologia de depósitos fluviais do Rio Tietê, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, USP, 90 p.

Brindley G.W., Robinson, K., 1946, Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals. Transactions of the Faraday Society, v. 42B, p.198-205.

Brindley, G. W., 1977, Aspects of order-disorder in clay minerals-a review. Clay Science, v. 5, n. 2, p. 103-112.

Brindley, G.W., Brown, G., 1980, Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. Mineralogical Society, Monograph No. 5, London, p. 495.

Bull, W. B., 1990, Stream-terrace genesis: implications for soil development: Geomorfology, v.3, n. 3-4, p. 351-367.

Campanha, G. A. C., Ens, H. H, 1996, Estruturação geológica da região da Serra do Juqueriquerê, São Sebastião, SP. Boletim IG/USP - Série Científica, n. 27, p. 41-49.

Campanha, G. A. C., Faleiros, F. M., Cawood, P. A., Cabrita, D. I. G., Ribeiro, B. V., Basei, M. A. S, 2019, The Tonian Embu Complex in the Ribeira Belt (Brazil): revision, depositional age and setting in Rodinia and West Gondwana. Precambrian Research, v. 320, p. 31-45.

Cases, J.M., Lietàrd, O., Yvon, J., Delon, J.F., 1982, Étude des propriétés cristalochimiques, morphologiques, superficielles des kaolinites désordonnées. Bulletin Minéralogie, S.I., v. 105, p. 439-455.

Chàvez, G.L., Johns, W.D., 1995, Mineralogical and ceramic properties of refractory clays from central Missouri (USA), Applied Clay Science, v.9, p. 407-424.

Cullity, B.D., 1978, Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Phillippines.

- Dill, H.G., 2016, Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments, *Earth-Science Reviews*, v. 161. p.16-129.
- Drits, V. A., Zviagina, B. B., McCarty, D. K., Salyn, A. L., 2010, Factors responsible for crystal-chemical variations in the solid solutions from illite to aluminoceladonite and from glauconite to celadonite Locality: Silver caldera, San Juan Mountains, Colorado Sample Name: RM30 *American Mineralogist*, v.95, p.348-361.
- Galán, E., Aparicio, P., González, I; LA IGLESIA, A., 1994, Influence of associated componentes of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determinated by XRD. *Geologica Carpathica Clays*, Bratislava, v. 3, p. 59-75.
- Galan, E., Aparicio, P., Gonzalez, I., Miras, A., 1998, Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition. *Clay Minerals*, v.33, p.65-75.
- González, I., Aparício, P., Galán, E., 1999, Correlation among the most frequently used XRD crystallinity indices for kaolinite: their accuracy and reproducibility. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 11., 1997. Ottawa. Proceedings...Ottawa, Carleton University, p. 367-374.
- Hasui, Y., Carneiro, C. D. R., Coimbra, A. M., 1975, The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*, v.5, n.4, p. 257–266.
- Hasui, Y.; Sadowski, G. R., Evolução geológica do PréCambriano na região sudeste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, v.6, n.3, p. 182-200, 1976.
- Hasui, Y., Dantas, A.S.L., Carneiro, C.D.R., Bistrichi, C.A., 1981, O embasamento Pré-cambriano e Eopaleozóico em são paulo. in: Mapa Geológico do Estado de São paulo. pró-Minério, lpr. v. 1, p. 12-4s.
- Howard M. M., Philip A. H., Marion L. J., 1979, Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 861-868.
- Hendricks, S. B., Jefferson, M. E., 1938, Crystal structure of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites *American Mineralogist*, v.23, p.851-862.

Hinckley D., 1962, Variability in 'crystallinity' values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. Conf. Clays Clay Miner. p. 229 - 235 in: 11th Int.

Hughes, J.C., BROWN, G., 1979, A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. Journal Soil Science, v. 30, p. 557-563.

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005, Halloysite clay minerals—a review. Clay minerals, v.40(4), p.383-426.

Kihara, K., 1990, An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure. Sample: at T = 298 K European Journal of Mineralogy, v.2, p.63-77.

Klug, H.P., Alexander, L.E., 1974, X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. Segunda edição. New York (N.Y.).

Malcolm, R. L., & Kennedy, V. C., 1970, Variation of Cation Exchange Capacity and Rate with Particle Size in Stream Sediment. Journal (Water Pollution Control Federation), v.42(5), p.153–160. <http://www.jstor.org/stable/25036587>

Martin, R.T, Bailey, S.W., Eberl, D.D., Fanning, D.S., Guggenheim, S., Kodama, H., Pevear, D.R., S´ rodon´ , J., Wicks, F.J., 1991, Report on the Clay Minerals Society nomenclature committee: revised classification of clay minerals. Clays and Clay Minerals no.39, p.333–335.

Merriman, R.J., 2005, Clay minerals and sedimentary basin history. Eur. J. Mineral. v.17, p.7–20.

Meunier, A., 2005, Clays. Springer, Berlin, p.472

Massa, W., 2000, Diffraction Crystal Structure Determination, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 201.

Merrit, D.M., Wohl, E. E., 2003, Downstream hydraulic geometry and channel adjustment during a flood along an ephemeral, arid-region drainage: Geomorphology, v. 52, n. 3-4, p. 165-180.

- Meunier, A., Sardini, P., Robinet, J., Prêt, D., 2007, The petrography of weathering processes: Facts and outlooks. *Clay Minerals*, v.42(4), p. 415-435. doi:10.1180/claymin.2007.042.4.01
- Millot, G., 1964, *Géologie des argiles*. - Masson Ed., Paris, p.499.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997, *X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals*. Segunda edição, Universidade de Oxford, New York.
- Moore, D. S., McCabe, G. P., 2003,. *Introduction to the Practice of Statistics*, W.H.Freeman and Company.
- Murray, H.H., 1954, Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite. *American Mineralogist*, v.39, p.97-108.
- Murray, H.H., Lyons, 1956, S.C. Correlation of papercoating quality with degree of crystal perfection of kaolinite. *Clays Clay Miner.* V.4, p.31 - 40.
- Murray, H.H., Lyons, S.C., 1959 Further correlations of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties. *Clays Clay Miner.* No.8, p.11–17. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1959.0080104>
- Murray H.H., 1976, *Clay*. T.A.P.P.I. Monographs, 38, 69- 109, (Itagemeyer, editor).
- Norton, F. H., 1968, "Refractories," 4^o Edition, McGraw-Hill, New York, p.782
- Plançon, A., Tchoubar, C., 1977a, Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction I. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, no.25, p.430-435.
- Plançon, A., Tchoubar, C., 1977b, Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, no.25, p.436-450.
- Plançon, A., Giese, R., Snyder, R., 1988, The Hinckley index for kaolinites. *Clay Minerals*, v.23(3), p.249-260.
- Pupim, F. N., Assine, M. L., Sawakuchi, A. D. O., 2017, Late Quaternary Cuiabá megafan, Brazilian Pantanal: channel patterns and paleoenvironmental changes: *Quaternary International*, v. 438^a, p. 108-125.

Reynolds, R.C. and Bish, D.L. (2002) The effects of grinding on the structure of a low-defect kaolinite. *American Mineralogist*, no.87, p.1626-1630.

Ross, J.L.S., Moroz, I.C., 1996, Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo: *Revista do Departamento de Geografia*, v.10, p. 41-58.

Ouchi, S., 1985, Response of aluvial rivers to slow active tectonic movement: *Geological Society of America Bulletin*, v. 96, n. 4, p. 504-515.

Satokawa, S., Miyawaki, R., Osaki, Y., Tomura, S., Shibasaki, Y., 1996, Effects of acidity on the hydrothermal synthesis of kaolinite from silica-gel and gibbsite. *Clay Clay Miner.*, n.44, v.3, p.417–423.

Schobbenhaus, C., Campos, D. A., 1984, A evolução da plataforma Sul-Americana no Brasil e suas principais concentrações minerais. In: SCHOBENHAUS, C. et al. *Geologia do Brasil: texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais*. Escala 1:2.500.000. Brasília: DNPM, p. 501 + 1 mapa anexo dividido em quatro partes. P. 307-328.

Sobreiro Neto, A. F., Paiva Filho, A., Mortari, J. L., Bitar, O. Y., 1983, Geologia da Folha São Luiz do Paraitinga (SP). In: JORNADA SOBRE A CARTA GEOLÓGICA DO ESTADO DE SÃO PAULO EM 1:50.000, 1., 1983, São Paulo. Atas [...] São Paulo: Pro-Minério/ IPT., p. 31-52.

Tchoubar, C., Plançon, A., Ben Brahim, J., Clinard, C., Sow, C., 1982, Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées: *Bull. Mineral* 105, p. 477-491.

Velho, J.A., Gomes, C., 1991, Characterization of Portuguese kaolin s for the paper industry: Beneficiation through new delamination techniques. *Appl. Clay Sci.* V.6, p.155 - 170.

Wilson, M., 1999, The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, v. 34(1), p.7-25. doi:10.1180/000985599545957

Yin, K., Hong, H., Pan, Y., Liu, Z., 2017, Mineralogy and genesis of mixed-layer illite-vermiculite in the homogeneous red soil and the net-like red soil of Xuancheng, China. *Applied Ecology and Environmental Research*. V.15., p. 675-686.

Yvon, J., Cases, J.M., Liétardi, O., Garin, P., Lhote, F., 1980, Influence des propriétés des charges kaoliniques sur les performances des caoutchoucs naturels chargés. Clay Miner. v.15, p.351 - 368.

ANEXOS

Difratogramas para a identificação de fases

