



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**CENTRO DE GEOCIÊNCIAS**  
**CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**TESE DE MESTRADO**

**Título**

***Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior) – Bacia  
de Grajaú: implicações ambientais e climáticas***

**Tese apresentada por:**

**DANIELE FREITAS GONÇALVES**

---

**BELÉM**

**2004**



**Universidade Federal do Pará**

**Centro de Geociências**

Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior) – Bacia  
de Grajaú: implicações ambientais e climáticas**

TESE APRESENTADA POR:

**DANIELE FREITAS GONÇALVES**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área  
de GEOLOGIA

Data da Aprovação:     /     /

A Joaquim (*in memoriam*),  
À Lindalva, por ser meu maior exemplo de fé e persistência.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para que eu pudesse concluir este trabalho com sucesso. Em especial, agradeço:

A **Deus**, por tudo agradeço a Ele;

Ao **CNPq**, pelo auxílio financeiro;

Ao **Museu Paraense Emílio Goeldi**, pelo apoio financeiro e por toda a infra-estrutura disponibilizada;

À minha orientadora, Dra. **Dilce de Fátima Rossetti**, pelo apoio, críticas e sugestões que só enriqueceram este trabalho;

Ao Prof. Dr. **Werner Truckenbrodt**, pelas sugestões e pelo auxílio na interpretação dos dados;

Aos técnicos **João Lopes** e **Walmeire Melo**, pela ajuda com os trabalhos de laboratório;

Aos colegas **Heberton Rodrigues**, pela ajuda na coleta das amostras e **Anderson Mendes**, pelo auxílio na confecção das lâminas delgadas;

Aos colegas do GSED, **Emídio**, **Jackson**, **Carol** e **Marivaldo**, pelo apoio, incentivo, críticas e sugestões;

Aos colegas **Fhabio**, **Erica**, **Aderson** e **Fabíola**, pela amizade e companheirismo.

Foi o **homem** realmente criado a partir da **argila**?

"Mas agora, ó **Senhor**, tu és nosso Pai, **nós** somos o **barro**, e tu, o nosso **oleiro**; e todos nós, obra das tuas mãos" (Is. 64:8).

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
EPIGRAFE.....	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vi
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1. INTRODUÇÃO.....	5
2. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO.....	7
3. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	9
3.1 BACIA DE GRAJAÚ.....	9
3.2 FORMAÇÃO CODÓ.....	13
4. METODOLOGIA.....	18
4.1 TRABALHOS DE CAMPO.....	18
4.2 TRABALHOS DE LABORATÓRIO.....	19
4.2.1 Confecção de seções delgadas.....	20
4.2.2 Separação de argilominerais (tratamentos químicos).....	21
4.2.2.1 Dissolução do carbonato.....	21
4.2.2.2 Remoção da matéria orgânica.....	21
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX).....	21
4.2.3.1 Difração de Raios-X em amostra total.....	22
4.2.3.2 Preparação de argilominerais para DRX.....	22
4.2.3.3 Identificação dos grupos de argilominerais.....	23
4.2.3.4 Avaliação do sub-grupo da esmectita.....	24
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Energia Dispersiva (EDS).....	25
5. CARACTERIZAÇÃO DOS CICLOS DE ARRASAMENTO ASCENDENTE.....	26
6. CARACTERIZAÇÃO DAS LITOFÁCIES DA FORMAÇÃO CODÓ.....	32
6.1 DESCRIÇÃO.....	32
6.1.1 Folhelho Negro.....	32

6.1.2 Argilito Laminado.....	38
6.1.3 Mudstone Calcífero.....	41
6.1.4 Ritmito.....	46
6.1.5 Pelito Maciço.....	47
6.2 INTERPRETAÇÃO DAS FÁCIES.....	54
<b>7. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....</b>	<b>57</b>
7.1 ANÁLISES EM AMOSTRA TOTAL.....	57
7.2 ESTUDO DOS ARGILOMINERAIS.....	58
7.2.1 Variabilidade das proporções dos argilominerais ao longo dos perfis e ciclos de arrasamento ascendente.....	60
7.2.2 Caracterização do Grupo "Esmectita".....	63
7.2.2.1 Avaliação do grau de cristalinidade e/ou interstratificação da esmectita.....	63
7.2.2.2 Avaliação do Sub-grupo da "Esmectita".....	67
7.2.2.3 Estudo químico da "esmectita" da Formação Codó.....	69
<b>8. SIGNIFICADO DOS ARGILOMINERAIS.....</b>	<b>76</b>
8.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	76
8.2 CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL.....	78
8.3 CARACTERIZAÇÃO PALEOCLIMÁTICA.....	83
<b>9. CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURAS

- Figura 1** - A) Localização da área de estudo na borda leste da Bacia de Grajaú. B) Localização dos pontos estudados (Mina de Gipso, Mina de Santo Amaro e Mina CD-06) na região de Codó, Estado do Maranhão ( Adaptado de Paz 2000).....8
- Figura 2** - Carta estratigráfica simplificada mostrando o preenchimento sedimentar da Bacia de Grajaú e sua correlação com a Bacia de São Luís. S1, S2 e S3 indicam as seqüências deposicionais conforme o texto. Modificado de Rossetti 2001.....12
- Figura 3** - Fluxograma ilustrando a metodologia utilizada neste trabalho.....19
- Figura 4** - A) Visão geral da Mina de Santo Amaro mostrando intercalação de calcários e argilitos em depósitos de lago intermediário a marginal (topo). B) Detalhe de topo de ciclo de arrasamento ascendente, mostrando camada amarelada evidenciada por intensa ferruginização (seta). C) Detalhe mostrando alternâncias de argilitos esverdeados a marron-amarelados com calcários. Notar as dobras sindeposicionais no calcário na porção inferior da foto.....28
- Figura 5** - A) Panorâmica da Mina de Gipso mostrando evaporitos na base do perfil e, na porção superior, folhelho negro. B) Detalhe dos evaporitos (E) na base do perfil e folhelho negro(F) na porção superior. Notar intercalações de folhelho negro com calcário. C) Detalhe de gipso laminado. D) Detalhe da textura nodular do evaporito.....29
- Figura 6** - A) Vista geral da Mina CD-06. Notar a discordância (linha tracejada) que separa os depósitos da Formação Codó dos depósitos albianos sobrejacentes. B) Detalhe da discordância (setas). C) Marga amarelada (M) em contato abrupto com argilito esverdeado e laminado (A). D) Falha de pequeno porte (linha tracejada).....30
- Figura 7** - Perfis litoestratigráficos representativos da Formação Codó nas localidades estudadas com a caracterização dos ciclos de arrasamento ascendente de maior freqüência (setas tracejadas) e posicionamento das amostras utilizadas neste trabalho. As linhas verdes tracejadas mostram pacotes com tendência de arrasamento ascendente de menor freqüência (setas contínuas).....31
- Figura 8** - Fácies folhelho negro. A) Folhelho negro inserido em camadas de evaporito. B) Distribuição das frações granulométricas do folhelho negro. A distribuição granulométrica corresponde a uma média geral de todas as amostras de folhelho negro.....35
- Figura 9** - Fácies folhelho negro. A) Estrutura em lâminas paralelas com grãos de quartzo dispersos (pontos claros) e lentes de enxofre (S), localmente ocorrem lâminas de calcita (Ca), NC. B) Laminação lenticular evidenciada pela intercalação de calcita espática (áreas claras) com folhelho (áreas escuras), NC. C, D) Seção delgada (C) e em microscopia eletrônica de varredura de folhelho negro com conchas de ostracodes estiradas (setas vermelhas) dispostas paralelamente ao acamamento devido à compactação. Notar calcita substituída por pirita (Py), NC e ER. E, F) Detalhe de pirita autigênica substituindo a calcita espática da concha de ostracodes, NC e ER. NC: nicóis cruzados, ER: sinal de elétrons retro-espalhados. **Amostra D-33**.....36



**Figura 10** - Fácies folhelho negro. A,B) Microscopia eletrônica de varredura do folhelho negro ilustrando vista geral (A) e detalhe (B) de palhetas de argilominerais formando o acamamento laminado. As lâminas de folhelho são constituídas por mistura de esmectita e, possivelmente ilita. Notar bordas crenuladas e esgarçadas. A: **amostra D-41**; B: **amostra D-33**. C) Espectrograma de EDS das palhetas de esmectita. Em A e B, sinal de elétrons secundários. **Amostra D-33**.....37

**Figura 11** - Fácies argilito laminado. A) Aspecto do argilito laminado em afloramento. Notar a laminação conspícua. B) Distribuição granulométrica correspondente a uma média geral de todas as amostras de argilito laminado.....39

**Figura 12** - Fácies argilito laminado. A) Detalhe das lâminas paralelas formadas por palhetas de esmectita (misturada com ilita?). **Amostra D-18**. B) Detalhe das palhetas de esmectita/ilita? Notar bordas crenuladas. **Amostra D-57**. C) Detalhe do argilito laminado microdeformado. **Amostra D-59**. D) Cristais capilares de ilita autigênica (setas) associados a palhetas de esmectita. **Amostra D-57**. E) Caulinita em cristais arranjados sob forma de livretos em meio a palhetas de esmectita. **Amostra D-57**. Setas indicam intergradação destes argilominerais. Em todas as imagens, sinal de elétrons secundários.....40

**Figura 13** - Fácies *mudstone* calcífero. A) Distribuição granulométrica correspondente a uma média geral de todas as amostras de *mudstone* calcífero. B) *Mudstone* calcífero sob o microscópio petrográfico. Observe o aspecto maciço do arcabouço e presença de pontuações escuras dispersas (setas), indicando ocorrência de óxi-hidróxidos de ferro. **Amostra D-52**. C) Visualização do *mudstone* calcífero maciço sob o microscópio eletrônico de varredura, ER. Porções mais escuras correspondem a argilominerais (A), enquanto que as mais claras correspondem a micrito (M). **Amostra D-52**.....43

**Figura 14** - Fácies *mudstone* calcífero. A) Acamamento lenticular (lentes de calcita espática), NC. **Amostra D-52**. B) *Mudstone* calcífero mostrando traço fóssil na porção mais argilosa, NC. **Amostra D-52**. C) Detalhe em MEV da fotomicrografia anterior, ER. **Amostra D-52**. D) Litoclastos alongados de folhelho imersos em matriz micrítica, NC. **Amostra D-28-B**.....44

**Figura 15** - Fácies *mudstone* calcífero. A) Mistura de carbonatos (Ca), sulfatos (S) e argilominerais (A), ER. B) Argilominerais detríticos em palhetas com bordas crenuladas, ES. C) Esmectita autigênica preenchendo poros (seta), ES. D) Mistura de esmectita e ilita. Notar cristais capilares de ilita (setas), ES. **Amostra D-28-B**.....45

**Figura 16** - Fácies ritmito. A) Ritmito formado por tapetes microbiais e/ou argilito laminado, alternados com *mudstone* calcífero (Rt). Notar a gradação desta fácies para cima com argilito laminado (Al), e para baixo com o folhelho negro (Fn). B) Distribuição granulométrica correspondente a uma média geral de todas as amostras do ritmito.....49

**Figura 17** - Fácies ritmito. A) Fotomicrografia mostrando aspecto geral da intercalação de *mudstone* calcífero/*packstone* ostracodal (C), com tapetes microbiais/argilito laminado (T). Notar no *packstone* ostracodal o domínio de conchas estiradas dispostas de acordo com a laminação, LN. **Amostra D-29**. B) Imagem de MEV mostrando detalhe de *mudstone* com conchas de ostracodes desarticuladas (Os) e filamentos de cianobactérias (setas vermelhas), ER. **Amostra D-29**. C) Fotomicrografia ilustrando concreção fosfática ovalada

contendo restos de peixe (setas), NC. **Amostra D-29.** D) *Grainstone* ostracodal com conchas articuladas de tamanhos variados e preenchidas por calcita espática, LN. **Amostra D-01**.....50

**Figura 18-** Fácies ritmito. A) Imagem de MEV mostrando detalhe dos tapetes microbiais com filamentos algálicos (setas). Notar os grãos de quartzo dispersos (pontos claros),ER. **Amostra D-29.**B) Palhetas de esmectita. Observar bordas crenuladas e esgarçadas, bem como cristais capilares de illita (setas), ES. **Amostra D-01.** C) Palhetas de esmectita ocorrendo entre conchas de ostracode. Notar arranjo em floco, ES. **Amostra D-01.** D) Detalhe da esmectita em floco (seta), ES. **Amostra D-01.**E) Esmectita autigênica com cristais alveolares arranjados em padrão colméia, ES. **Amostra D-01**.....51

**Figura 19** - Fácies pelito maciço. A) Afloramento do pelito maciço intensamente fraturado. B) Distribuição das frações granulométricas correspondente a uma média geral de todas as amostras do pelito maciço.....52

**Figura 20** - Fácies pelito maciço. A) Imagem de MEV mostrando textura do pelito maciço. Notar a ausência de laminação, ES. B) Composição do pelito maciço, representada por mistura de argilominerais (A) e carbonatos (Ca), ES. C) Detalhe da esmectita detrítica (E), ES. D)Caulinita autigênica (K) consistindo em cristais arranjados sob forma de livretos. Notar cristais capilares de illita (setas), ES. E) Livretos de caulinita (setas ), ES. F) Detalhe de grãos de esmectita (E) substituída por livretos de caulinita (K), ES. **Amostra D-23**.....53

**Figura 21** - Difratoograma em amostra total, representativo da composição mineralógica das rochas da Formação Codó, na área de estudo. E= esmectita; I= illita; Gy= gipso; C= calcita e Q=quartzo. **Amostra D-01**.....57

**Figura 22** - Variabilidade das proporções relativas dos argilominerais nos perfis litoestratigráficos representativos da Formação Codó. Notar a diminuição da proporção de esmectita para o topo dos perfis. Verificar também a tendência contrária das proporções relativas de caulinita e illita. E= esmectita; I=illita; K= caulinita. Ver legenda na figura 7.....62

**Figura 23** - Razão vale/pico para a caracterização da cristalinidade de esmectitas e/ou grau de interestratificação com illitas (modificado de Biscaye 1965). Em A esmectita bem cristalizada e em B e C esmectita mal cristalizada ou com influência de interestratificação.....64

**Figura 24** - Variação da razão V/P da esmectita e/ou interestratificados R0 illita-esmectita nos perfis litoestratigráficos representativos da Formação Codó. Notar a diminuição da razão em direção ao topo dos perfis, mostrando a influência significativa da discordância. Ver legenda na figura 7.....66

**Figura 25** - Padrão difratométrico representativo das reflexões 060 de argilitos da Formação Codó. **Amostra D-54**.....68

## TABELAS

**Tabela 1:** Esquema de identificação por DRX dos principais grupos de argilominerais ( modificado de Thorez 1976).....24

**Tabela 2:** Tabela com a diferença  $^{\circ}\Delta 2\theta$  entre as reflexões 003 e 002 da esmectita da Formação Codó (Mina de Gipso).....59

<b>Tabela 3:</b> Valores de $d(060)$ e $^{\circ}2\theta$ para os principais argilominerais.....	67
<b>Tabela 4:</b> Valores de $d(060)$ e $^{\circ}2\theta$ para a esmectita da Formação Codó.....	68
<b>Tabela 5:</b> Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-10 - argilito laminado correspondente a associação de fácies de lago transicional da Mina de Santo Amaro.....	70
<b>Tabela 6:</b> Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-18 - argilito laminado correspondente à associação de fácies de lago transicional da Mina de Santo Amaro.....	71
<b>Tabela 7:</b> Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-23 - pelito maciço correspondente a associação de fácies de lago marginal da Mina de Santo Amaro.....	72
<b>Tabela 8:</b> Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-57-argilito laminado correspondente a associação de fácies de lago transicional da Mina CD-06.....	72
<b>Tabela 9:</b> Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-57 - argilito laminado correspondente a associação de fácies de lago transicional da Mina CD-06.....	73
<b>Tabela 10:</b> Fórmulas estruturais de esmectitas das litologias analisadas baseadas em 11 Oxigênios.....	74

## RESUMO

A Formação Codó, exposta na região de Codó (MA), consiste em um sistema lacustre predominantemente fechado e hipersalino. Este sistema caracteriza-se por apresentar depósitos arranjados em ciclos de arrasamento ascendente de, em média, 1 m de espessura. Os ciclos são formados, da base para o topo, por fácies de lago central (evaporitos e folhelhos betuminosos), lago transicional (argilito laminado verde; *mudstone* calcífero; *mudstone* a *packstone* peloidal; e calcário mesocristalino) e lago marginal (pelito maciço; gipsarenito/calcarenito com fenestras e feições cársticas; *grainstone/packstone* oolítico, pisolítico ou ostracodal; ritmito; e *chert* nodular).

Neste trabalho foram realizadas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica em rochas predominantemente argilosas da Formação Codó, objetivando a caracterização da assembléia de argilominerais, a definição de sua origem, bem como a avaliação de sua aplicação como indicador paleoclimático e paleoambiental.

As fácies utilizadas neste estudo incluíram: folhelho negro, argilito laminado, *mudstone* calcífero, pelito maciço e ritmito de carbonato e folhelho. Nestas fácies a assembléia de argilominerais consiste predominantemente em esmectita, seguida de menores quantidades de illita, caulinita e interestratificados illita-esmectita. A esmectita é, em sua maioria, detrítica sendo caracterizada por palhetas crenuladas e/ou esgarçadas dispostas em arranjo paralelo ou caótico. Esta, quando pura, mostra grau de cristalinidade elevado e tem sido classificada como dioctaédrica, e pertencente à espécie montmorillonita. Localmente, ocorrem esmectitas autigênicas em cristais medindo, em média 2µm, com arranjo em colméia. Estes cristais ocorrem, mais comumente,

revestindo conchas de ostracodes no ritmito. A caulinita ocorre sob forma de cristais pseudo-hexagonais equidimensionais, com diâmetro médio de 1µm, substituindo a esmectita e, por vezes, formando livretos com 8µm de comprimento preenchendo cavidades, sendo que sua ocorrência aumenta substancialmente em depósitos de margem de lago, e está comumente associada à fácies pelito maciço. A illita ocorre em depósitos transicionais e marginais sob forma de cristais capilares que substituem a esmectita. É possível que parte da illita seja também detrítica, sendo esta morfológicamente similar às palhetas de esmectita.

A análise da distribuição dos argilominerais ao longo dos perfis estudados revelou uma diminuição no conteúdo e grau de cristalinidade e/ou interestratificação da esmectita para o topo das seções. Esta tendência foi também observada dentro de alguns dos ciclos individuais de arrasamento ascendente. Assim, os depósitos lacustres centrais e transicionais basais mostram conteúdo de esmectita elevado relativamente ao de caulinita e illita, enquanto que os depósitos transicionais mais superiores e marginais apresentam tendência contrária.

O domínio de esmectita detrítica, aliado à vasta ocorrência de evaporitos na região estudada, confirmam a tendência de clima quente e semi-árido durante o Neoptiano da Bacia de Grajaú. A variabilidade dos argilominerais ao longo dos perfis estudados é consistente com o arranjo dos ciclos de arrasamento ascendente, auxiliando assim na melhor definição dos mesmos. A origem dos argilominerais autigênicos (caulinita e illita) é atribuída a processos pedogenéticos. A coexistência destes argilominerais possivelmente deve-se à alternância de períodos chuvosos e secos.

## ABSTRACT

The Codó Formation is exposed in the adjacency of the town of Codó (MA) and consists of a dominantly closed and hypersaline lacustrine setting. It is characterized by successions that are arranged into shoaling upward cycles averaging 1 m thick. The cycles are constituted upward by central lake deposits (i.e., evaporite and bituminous black shale), transitional lake deposits (i.e., laminated argillite, lime-mudstone, peloidal packstone and meso-crystalline carbonate) and marginal lake deposits (i.e., massive pelite, gipsarenite and calcarenite with fenestrae and features of palaeokarst, pisoidal packstone to grainstone, rhythmite and nodular chert).

This work applied X-ray diffraction and microscopic (including scanning electron microscopy) analyses to investigate argillaceous rocks of the Codó Formation. The goals included the characterization of the clay mineral assemblage, definition of its nature and evaluation of its application as a paleoclimatic and paleoenvironmental indicator.

The facies studied in this work included: black shale, laminated argillite, lime-mudstone, massive pelite and rhythmite of carbonate and shale. These facies showed a clay mineral assemblage composed of smectite and, subordinately, illite kaolinite and interstratified illite-smectite. The smectite is, in general, detrital in nature, being characterized by crenulated flakes with parallel or chaotic arrangements. The smectite, when pure, exhibit high crystallinity and/or interstratification and has been classified as dioctahedric montmorillonite. Authigenic smectite can be locally found and is arranged in crystals averaging 2 $\mu$ m that show a honeycomb morphology, usually drapping ostracode shells in rhythmites. Kaolinite occurs as pseudo-hexagonal and equidimensional crystals averaging 1 $\mu$ m in

diameter that replaces the smectite, and as booklets (averaging 8 $\mu$ m) that fill vugs. Its occurrence is substantially increased in marginal lake deposits, more specifically in the massive pelite facies. Illite occurs as hair-like crystals in transitional lake deposits as replacement of smectite. It is possible that part of the illite is detrital; in this case, it is characterized by a morphology in flakes that can hardly be differentiated from detrital smectites.

The distribution of clay minerals throughout the studied profiles shows an upward decrease in both the amount and the crystallinity and/or interstratification of smectite. This tendency was also observed in some individual shoaling-upward cycles. Thus, central and transitional lacustrine deposits, located at the base of the successions, exhibit relatively increased amounts of smectite relative to kaolinite and illite, while the transitional and marginal deposits at the top show an inverse behavior.

The dominance of detrital smectite and the large occurrence of evaporites in the study area confirm a warm and semi-arid climate during the late Aptian in the Grajaú Basin. The variability of clay minerals along the profiles correlates well with shoaling upward cycles, helping to better define them. The genesis of the authigenic clay minerals (i.e., kaolinite and illite) has been credited to pedogenic processes. The coexistence of kaolinite and illite is related to alternations between wet and dry periods.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diversos trabalhos sistemáticos enfocando análise faciológica e estratigráfica foram realizados nos depósitos cretáceos da Bacia de Grajaú (Anaisse Jr. 1999; Góes *et al.* 1999; Paz & Rossetti 1999; Paz 2000; vários artigos em Rossetti *et al.* 2001). Estudos desta natureza vêm sendo desenvolvidos com especial atenção nos depósitos aptianos, representados pela Formação Codó. Estes estratos têm despertado grande interesse, não só pelo aspecto econômico (devido à extração de calcário e gipso, e pelo potencial como gerador de hidrocarbonetos), como também por constituírem o principal registro exposto dos estágios iniciais do processo de abertura do Atlântico Equatorial. Apesar desta importância, somente mais recentemente a Formação Codó vem sendo enfocada em seus aspectos sedimentológicos básicos visando-se a reconstrução de seus ambientes de deposição (Paz 2000; Rossetti *et al.* 2004). Com base nestes estudos, um sistema lacustre predominantemente hipersalino, fechado e anóxico foi proposto para explicar os depósitos expostos na borda leste da Bacia de Grajaú. Além disso, depósitos da Formação Codó na borda sul desta bacia foram relacionados com ambientes representativos de um complexo do tipo *sabkha-salt pan*. Assim, a Formação Codó caracteriza-se por ter sido depositada em clima tipicamente árido a semi-árido. Seu arranjo em ciclos de arrasamento ascendente atesta a natureza predominantemente progradante, mostrando períodos sucessivos de expansão e contração da bacia lacustre. A estes ciclos tem sido atribuída uma origem tectônica (Paz & Rossetti 2003).

O elevado volume em argilominerais constitui uma excelente oportunidade para se analisar as condições paleoclimáticas prevalentes durante a deposição como também testá-los como indicadores paleoclimáticos, uma vez que os argilominerais



detríticos são controlados por fatores como umidade e temperatura. Além disso, argilominerais detríticos bem como os autigênicos podem também apresentar características morfoestruturais específicas inerentes ao ambiente deposicional. Em particular, argilominerais acumulados em ambiente de lago salino mostram textura aberta formada por flocos de argila desorientados, produzidos pela deposição de argila floculada em água salina (O' Brien & Slatt 1990). Tais características, reconhecidas através de estudo óptico, são de extrema importância em estudos paleoambientais.

Assim sendo, este trabalho teve como principais objetivos:

- a) a caracterização detalhada da assembléia de argilominerais da Formação Codó, bem como a diferenciação de sua origem em detrítica ou autigênica, visando sua utilização na determinação do seu contexto paleoambiental;
- b) testar a aplicabilidade destes argilominerais como parâmetro paleoclimático na área de estudo e;
- c) verificar a variabilidade dos grupos de argilominerais identificados ao longo dos perfis e individualmente dentro dos ciclos de arrasamento ascendente, a fim de analisar se o fator faciológico teve influência em sua distribuição.

## 2. LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIAGRÁFICOS DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está inserida na Folha Bacabal (SB.23-X-A), situada na porção centro-oriental do Estado do Maranhão, às proximidades do município de Codó, borda oriental da Bacia de Grajaú (Fig. 1A). Esta região caracteriza-se geomorfologicamente por apresentar formas dissecadas em colinas com altitudes de até 200 m, que constituem parte da unidade morfoestrutural denominada "Superfície Sublitorânea de Bacabal" (Rodrigues *et al.* 1994). A vegetação constitui-se predominantemente por floresta, sendo localmente substituída por campos de pastagens. A vegetação característica na área da Formação Codó é o carrasco, formação vegetal composta de arbustos de caules e ramos duros e esguios, mostrando-se completamente desfolhados durante a estação seca. O clima da região é tropical úmido tipo Aw de Köpen, que se caracteriza por apresentar uma estação seca no inverno e períodos de chuvas no verão, com precipitações médias anuais em torno de 1000 a 1200 mm (Rodrigues *et al.* 1994). A temperatura média é de 25°C e a umidade relativa é inferior a 80%.

Neste contexto, três localidades foram selecionadas para este estudo: Mina de Gipso, Mina de Calcário CD-06 e Mina de Calcário de Santo Amaro (Fig. 1B). Estas minas pertencem à Companhia Itapecuru Agro-Industrial S/A e estão localizadas na BR-316, 17 Km a sudoeste, 9 Km a noroeste e 37 Km a sudoeste da cidade de Codó, respectivamente. A exploração do calcário e gipso nestas minas iniciou-se a partir da década de 70 e o minério explorado é utilizado exclusivamente na produção de cimento *portland* Nassau.



### 3. CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 3.1 BACIA DE GRAJAÚ

A Bacia de Grajaú apresenta uma área de 130.000 Km<sup>2</sup> com espessuras médias de 800-900 m e localiza-se nos estados do Maranhão e Pará. Esta bacia, anteriormente considerada como pertencente à porção norte da Bacia do Parnaíba, foi definida por Góes (1995), Góes e Coimbra (1996) e Góes e Rossetti (2001) como uma continuidade da Bacia de São Luís. Esta proposta baseou-se na grande afinidade com a Bacia de São Luís, com a qual mostra similaridades no preenchimento sedimentar, bem como nas histórias tectônica e cronológica. A individualização da Bacia de Grajaú é sustentada principalmente pela possibilidade do Arco Ferrer-Urbano Santos representar um *horst* intrabacinal que deixou de funcionar como barreira à sedimentação a partir do Albiano (Rezende e Pamplona 1970; Anaisse Júnior 1999; Góes *et al.* 1999; Lima & Rossetti 1999; Rossetti *et al.* 1999; Paz 2000; Rossetti *et al.* 2000).

Assim, a Bacia de Grajaú foi definida como um semi-graben (Góes e Rossetti 2001) intracontinental possivelmente resultante de cisalhamento simples durante o processo de separação dos continentes sul-americano e africano, iniciado no Eocretáceo (Góes e Coimbra 1996). Esta estrutura passou a ser abandonada à medida que houve a migração do processo de fragmentação continental para norte.

Azevedo (1991), analisando o arcabouço estrutural nas áreas onde a bacia está inserida, ressaltou que a mesma teria experimentado significativas reativações tectônicas, com falhas relacionadas a sistemas transcorrentes, modelo este sustentado pelas orientações coincidentes com o sistema de falhas transformantes presentes no fundo do Oceano Atlântico. Este

comportamento ativo para a bacia é também consistente com estudos sedimentológicos que revelaram depósitos apresentando intensa deformação, atribuída a atividades sísmicas, contemporânea à sedimentação (Rossetti *et al.* 1999; Rossetti e Góes 2000).

O embasamento da Bacia de Grajaú consiste em rochas sedimentares e ígneas da Bacia do Parnaíba, rochas metassedimentares da faixa de dobramentos Tocantins-Araguaia e rochas graníticas do Cráton São Luís. A Bacia de Grajaú limita-se a sul pelo Arco Xambioá-Teresina (Aguiar 1971), a leste por falhas relacionadas ao Lineamento Rio Parnaíba (Cordani *et al.* 1984), a oeste pelo Lineamento Tocantins-Araguaia (Kegel 1965), e a noroeste pelo Arco Capim (Góes 1995). Como mencionado anteriormente, a norte esta bacia se conecta com a Bacia de São Luís, com a qual compõe um sistema de rifteamento raso.

O preenchimento sedimentar da Bacia de Grajaú ocorreu principalmente durante o Aptiano-Cenomaniano (Fig. 2), com a formação de arenitos, argilitos, evaporitos e calcários correspondentes à sucessão Grajaú-Codó-Itapecuru, cuja sedimentação ocorreu em ambientes eólico, flúvio-lacustre e estuarino. Estudos detalhados destes depósitos levaram à organização preliminar em três seqüências designadas de S1, S2 e S3 (Rossetti 2001). A seqüência S1 (Neoaptiano - Eoalbiano) inclui as formações Grajaú e Codó em sua porção basal. A Formação Grajaú é constituída de arenitos esbranquiçados, quartzosos, com granulometria fina, e conglomerados quartzosos, de origem flúvio-deltaica e eólica (p.e., Mesner & Wooldridge 1964; Aguiar 1971; Lima & Leite 1978). A Formação Codó compreende folhelhos betuminosos, anidritas, calcários e arenitos lacustres (Mesner & Wooldridge 1964; Aranha *et al.* 1990). A seqüência S2 (Eoalbiano - Mesoalbiano), correspondente à Unidade Indiferenciada descrita na Bacia de São Luís por Rossetti e Truckenbrodt (1997), apresenta características faciológicas inferidas a partir de dados de

subsuperfície, sendo atribuída a ambientes flúvio-deltaico e marinho marginal (Rossetti 2001). A seqüência S3 (Meso/neoalbiano - Cenomaniano/ Maastrichtiano?) é representada por preenchimentos sedimentares relacionados a sistemas estuarinos em vales incisos (Rossetti 1996, 1998). As duas sucessões mais superiores desta seqüência estão bem expostas e correspondem às formações Alcântara e Cujupe (Rossetti & Truckenbrodt 1997). A Formação Alcântara compreende arenitos finos a médios, localmente cimentados por calcita e mostrando cor tipicamente marrom-chocolate, ocorrendo subordinadamente pelitos, conglomerados e calcários gerados em ambientes transicionais com influência mista de processos de maré e de onda de tempestade (Rossetti 1996, 1998). A Formação Cujupe constitui-se de arenitos caulínicos de granulometria fina a muito fina, bem selecionados, cores branca, rósea ou amarela, formados em ambiente flúvio-estuarino, com domínio de estruturas geradas por correntes de maré (Rossetti 1998).

A seqüência S3 é sobreposta por depósitos formados a partir do Oligoceno/Mioceno correspondentes às formações Pirabas e Barreiras e Sedimentos Pós-Barreiras (Rossetti & Truckenbrodt 1997).



### 3.2 FORMAÇÃO CODÓ

Lisboa<sup>1</sup> (1914 *apud* Paz 2000) foi quem primeiramente utilizou o termo Formação Codó para designar folhelhos betuminosos e calcários que ocorrem no vale do Rio Itapecuru e, a partir daí, todos os trabalhos realizados na Formação Codó atribuíram-na a um sistema flúvio-lacustre-deltaico com ocasionais invasões marinhas. Esta formação acha-se interdigitada com a Formação Grajaú (p.e. Mesner & Wooldridge 1964; Caputo 1984; Cerqueira & Marques 1985). Aranha *et al.* (1990) defenderam a proposição de um ambiente lacustre para a Formação Codó.

Uma primeira subdivisão litológica da Formação Codó foi realizada por Mesner & Wooldridge (1964), que consideraram: a) uma unidade inferior, representada por folhelhos negros pirobetuminosos a asfálticos, com finas intercalações de calcários e anidrita ou gipso; b) uma unidade média, composta de arenitos brancos a esverdeados, mal selecionados, ricos em mica; e c) uma unidade superior, composta de folhelhos cinza esverdeados, bem laminados e ricos em gastrópodes. Esta subdivisão foi posteriormente aceita por outros autores (p.e., Lima & Leite 1978; Fernandez & Della Piazza 1978; Rodrigues *et al.* 1994).

Estudos enfatizando a análise faciológica, estratigráfica e palinológica, aliados a interpretações de raios gama em furos de sondagem, propuseram que a Formação Codó, exposta na borda leste da Bacia de Grajaú, foi formada em ambiente predominantemente lacustre (Paz 2000; Rossetti *et al.* 2000). Para estes autores as incursões marinhas ocorreram somente durante a deposição do Grupo Itapecuru, no Albiano. Assim, neste estudo, admite-se como Formação Codó os depósitos definidos por Paz (2000), limitados na porção superior por uma discordância erosiva de caráter regional,

---

<sup>1</sup> LISBOA, M.A.R. 1914. The Permian Geology of Northern Brazil. *American Journal of Science*, 177: 425-442.



evidenciada por horizonte de paleossolo, que separa esta unidade do Grupo Itapecuru sobrejacente (Góes & Rossetti 2001; Rossetti 2001). A idade neoaptiana da Formação Codó é indicada pela presença de pólenes pertencentes à zona *Sergipea variverrucata* (Paz 2000, Rossetti *et al.* 2001).

Até o presente, estudos detalhados mais completos enfocando a Formação Codó foram realizados nas bordas leste e sul da Bacia de Grajaú, mais especificamente nas regiões de Codó e Grajaú. Nestas localidades, esta unidade atinge espessura máxima de 150 m, de acordo com dados de subsuperfície (Rezende & Pamplona 1970). Porém, as seções em superfície são inferiores a 20 m.

Na região de Codó, a análise faciológica destes depósitos permitiu o reconhecimento dos seguintes ambientes deposicionais: 1) lago central; 2) lago transicional e 3) lago marginal (Paz 2000). Estas associações constituem-se por depósitos lateralmente contínuos, que ocorrem por várias centenas de metros e formam ciclos de arrasamento ascendente (*shoaling upward*) com espessuras médias de 1 m.

A associação de fácies de lago central é constituída por pacotes com até 10 m de espessura de folhelho negro betuminoso e evaporito, os quais compõem a base dos ciclos de arrasamento ascendente. O folhelho negro mostra-se betuminoso, rico em ostracodes, contém gipso acicular e arborescente e lentes de enxofre e, localmente, apresenta feições de deformação. O evaporito apresenta coloração esbranquiçada e arranja-se em pacotes métricos que contém bolsões de folhelho negro. Mineralogicamente, os evaporitos compõem-se essencialmente de gipso e, subordinadamente anidrita. O gipso ocorre em diversos hábitos, desde agregados cristalinos, nodulares a aciculares, fibrosos e formas radiais.

A associação de fácies de lago transicional posiciona-se entre as associações de fácies de lago central e lago marginal,

sendo constituída por argilito laminado ou interacamadados de argilito laminado e calcário, que atingem até 5 m de espessura. O argilito apresenta coloração esverdeada, ocorre bastante deformado e localmente exhibe lâminas milimétricas de micrito.

A associação de fácies de lago marginal compreende pacotes com até 7,5 m de espessura onde foram distinguidas as seguintes fácies: pelito maciço, calcita-arenito, gipso-arenito, calcário ostracodal, calcário pisoidal, tufa e ritmito carbonato/folhelho. O pelito maciço apresenta coloração verde-oliva, textura *blocky*, e mostra fraturas irregulares preenchidas por calcita fibrosa. O calcita-arenito mostra coloração cinza-escuro e consiste em arenito fino a grosso, constituído integralmente por grãos de calcita. O gipso-arenito consiste em arenito fino a médio composto de grãos de gipso. O calcário ostracodal compreende camadas lateralmente contínuas de concreções elípticas com comprimento médio de 30 cm. O calcário pisoidal constitui-se de oóides e pisóides dispostos em camadas de espessuras centimétricas. A tufa é caracterizada por calcário poroso, formado por trama de filamentos de calcita. O ritmito consiste em intercalações milimétricas de carbonato, folhelho negro e tapetes microbiais associados, mostrando laminação plano-paralela crenulada, contendo concreções fosfáticas, milimétricas e feições de deformação sindeposicional. Tais depósitos ocorrem no topo dos ciclos de arrasamento ascendente e caracterizam-se por apresentarem freqüentes horizontes de paleossolos, feições de carstificação, abundantes janelas e evidências de retrabalhamento.

Na região de Grajaú, a análise faciológica definiu várias fácies que, para propósito descritivo foram agrupadas em três grupos litológicos principais: evaporitos, calcários e argilitos (Rossetti *et al.* 2004). Os evaporitos representam os principais depósitos, sendo melhor desenvolvidos e diversificados em relação

aos da região de Codó. Constituem depósitos lateralmente contínuos, que podem alcançar até 5m, sendo subdivididos em três fácies: a) gipso laminado; b) gipso maciço macrogranular e c) gipsarenito. Os calcários são menos abundantes e variáveis relativamente aos da região de Codó, ocorrem comumente intercamadados com argilitos e, subordinadamente, formando camadas delgadas dentro de depósitos de evaporitos. Formam camadas pouco espessas (menores que 20 cm de espessura), consistindo em cinco fácies: a) *mudstone* maciço; b) *packstone-mudstone* laminado; c) tufa; d) *boundstone* estromatolítico; e e) brecha. Os argilitos são representados por: a) argilito laminado; b) argilito maciço; e c) folhelho negro. Estas fácies ocorrem em camadas lateralmente contínuas, com espessuras de até 4,5 m, que recobrem ou são subjacentes aos evaporitos. Além disto, os argilitos formam também depósitos delgados (menos de 30 cm de espessura) que são intercamadados com calcários.

A Formação Codó na região de Codó foi interpretada como predominantemente lacustre com base nas seguintes evidências: a) abundância de espécies de ostracodes tipicamente não-marinhos, pertencentes aos gêneros *Harbinea* e *Candona* (Maria Inês Ramos 2003, informação verbal); b) ausência de fósseis marinhos; e c) características faciológicas com domínio de litologias formadas por suspensão e organizadas em ciclos de arrasamento ascendentes atribuídos a progradação de ambientes marginais sobre ambientes centrais em sistema lacustre. Entretanto, na região de Grajaú, esta unidade é atribuída a um complexo do tipo *sabkha* salino contendo lagos rasos e isolados. Dados isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  nos evaporitos confirmam o domínio de influência lacustre para a Formação Codó nas regiões de Codó e Grajaú (Paz *et al.* 2003; Paz 2000).

Os dados faciológicos mostram ainda que o paleolago Codó na região de Codó era caracterizado por uma bacia hidrologicamente

fechada, sem aporte de grãos terrígenos grossos, e com lâmina d'água relativamente rasa (Paz 2000). Na região de Grajaú, o paleolago Codó era caracterizado por condições muito mais efêmeras, com águas mais bem oxigenadas e mostrando precipitação evaporítica apenas nas margens e ao longo de planícies de lama adjacentes (Rossetti et al 2004).

## **4. METODOLOGIA**

### 4.1 TRABALHOS DE CAMPO

O trabalho de campo consistiu no estudo de perfis e em coletas de amostras em afloramentos expostos em minas a céu aberto. O estudo dos perfis envolveu três etapas principais: o reconhecimento das fácies já definidas por Paz (2000); confecção de perfis litoestratigráficos; e definição dos ciclos de arrasamento ascendente. A partir do perfil confeccionado, realizou-se a análise e classificação das fácies, de acordo com os sub-ambientes (lago marginal, lago intermediário ou lago central) e, com base nestes critérios foram definidos os ciclos de arrasamento ascendente. A coleta de amostras foi realizada de acordo com as características faciológicas e estratigráficas dos perfis previamente registrados, sendo coletado um total de 72 amostras para o estudo de argilominerais.

## 4.2 TRABALHOS DE LABORATÓRIO

Os trabalhos de laboratório consistiram de várias etapas, sintetizadas no fluxograma da Fig. 3 e discutidas abaixo:

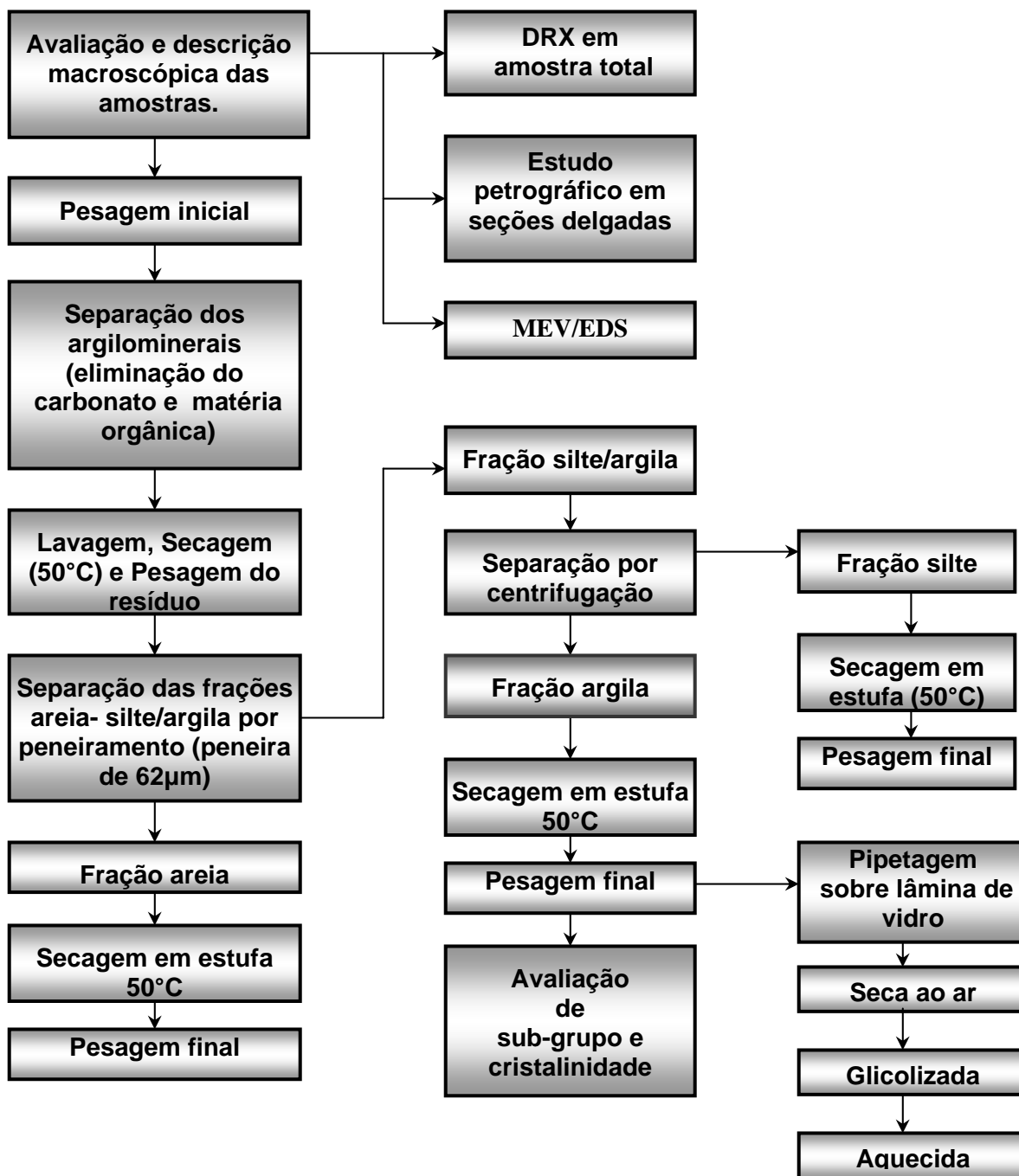


Figura 3 - Fluxograma ilustrando a metodologia utilizada neste trabalho.

#### 4.2.1 Confeção de seções delgadas

A análise de rochas argilosas utilizando-se seções delgadas não é uma metodologia normalmente empregada. Entretanto, alguns autores (Thiessen 1925<sup>2</sup>; Folk 1962<sup>3</sup>; Cole & Pickard 1975<sup>4</sup>; Potter *et al.* 1980<sup>5</sup> *apud* O' Brien & Slatt 1990) têm demonstrado que este tipo de estudo é importante na coleta de informações estruturais e texturais, podendo auxiliar inclusive na melhor caracterização do ambiente de deposição. Além de testar a utilização dos argilominerais na caracterização ambiental, o estudo petrográfico dos pelitos da Formação Codó visou também a obtenção de um melhor controle genético e a identificação de possíveis parâmetros que permitissem discriminar entre espécies detríticas e diagenéticas, procedimento fundamental para a utilização dos argilominerais como indicadores paleoclimáticos.

A confecção das seções delgadas de rochas pelíticas seguiu os mesmos procedimentos empregados para a confecção de outros tipos de rochas sedimentares. Assim, as amostras foram cortadas com uma serra de diamante perpendicularmente ao acamamento, sendo previamente impregnadas com resina epoxy, a fim de evitar sua desagregação. Após o corte, as seções foram polidas em uma face para suavização das marcas do corte e, posteriormente fixadas a lâminas de vidro utilizando-se chapa aquecida a 60°C. As amostras foram então, rebaixadas com o auxílio de serra e posteriormente polidas até espessuras de aproximadamente 30 µm.

O controle da espessura das lâminas de rocha foi feito através de micrômetro e também com auxílio do microscópio petrográfico.

---

<sup>2</sup> THIESSEN, R. 1925. Microscopic examination of Kentucky oil shales, In: THIESSEN, R.; WHITE, D.; CROUSE, C.S. (eds) *Oil Shales of Kentucky*. Kentucky Geological Survey Series VI, 21:1-48.

<sup>3</sup> FOLK, R. L. 1962. Petrography and origin of the Silurian Rochester and McKenzie shales, Morgan County, West Virginia. *Journal Sedimentary Petrology*, 32:539-578.

<sup>4</sup> COLE, R.D. & PICKARD, M.D. 1975. Primary and secondary sedimentary structures in oil shale and other fine-grained rocks, Green River Formation (Eocene), Utah e Colorado. *Utah Geology*, 2:49-67.

<sup>5</sup> POTTER, P.E.; MAYNARD, J.B.; PRYOR, W.A. 1980. *Sedimentology of Shale*. New York, Springer-Verlag. 310p.

#### **4.2.2 Separação de argilominerais (tratamentos químicos)**

A separação dos argilominerais iniciou-se com a eliminação dos carbonatos e material carbonoso, seguindo-se técnicas laboratoriais já descritas na literatura (Lewis & McConchie 1994).

##### **4.2.2.1 Dissolução do carbonato**

A retirada do carbonato das amostras deu-se da seguinte forma: aproximadamente 30 g de amostra foram submetidas ao tratamento com solução de HCl a 5%, sendo este procedimento repetido diversas vezes até a completa dissolução do carbonato. Após os carbonatos terem sido dissolvidos, as amostras foram lavadas com água destilada por três vezes.

##### **4.2.2.2 Remoção da matéria orgânica**

Se presente em quantidade significativa, a matéria orgânica pode produzir bandas amplas no padrão de difração de raios-X, elevando o *background* e mascarando a intensidade de outros minerais. Portanto, após a eliminação dos carbonatos, as amostras que continham quantidades significativas de matéria orgânica foram submetidas ao tratamento com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com concentração a 30%. Após a matéria orgânica ter sido oxidada, a amostra foi lavada com água destilada por três vezes.

#### **4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)**

A difração de raios-X (DRX) é o principal método utilizado na identificação de argilominerais. Neste estudo, utilizou-se difratômetro PHILLIPS PW 3020, instalado no Laboratório de Difração de raios-X do CG/UFGA, e operando com controlador PHILLIPS automático PW 3710, acoplado a um PC, radiação CuK $\alpha$ ,



40kV, 40 mA, monocromador de grafite e goniômetro em condições rotineiras com fenda de divergência automática:  $5-65^\circ 2\theta$ , velocidade de  $0,04^\circ 2\theta/\text{min}$ , passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem em 0,5 seg. O programa utilizado na análise do registro difratométrico obtido foi o Automated Powder Diffraction (APD), versão 3.6 da PHILLIPS.

Esta etapa compreendeu três procedimentos fundamentais:

#### 4.2.3.1 Difração de Raios-X em amostra total

Após descrição macroscópica das amostras, procedeu-se com a análise de difração de raios-X em rocha total com o intuito de verificar a assembléia mineralógica total das rochas estudadas. Para isto, pulverizou-se aproximadamente 5-10g de cada amostra bruta em gral de ágata e, posteriormente, uma alíquota da amostra foi montada em lâmina de vidro com pasta de silicone e analisada ao difratômetro, dentro do intervalo entre  $5^\circ$  e  $65^\circ 2\theta$ .

#### 4.2.3.2 Preparação de argilominerais para DRX

O procedimento para a preparação de lâminas de argilominerais para a difração de Raios-X foi o seguinte:

O material insolúvel oriundo do tratamento com HCl e peróxido de hidrogênio, após lavado, foi separado através da peneira de 62  $\mu\text{m}$  em duas frações, sendo uma de areia e a outra constituída de material síltico-argiloso. Em amostras onde ocorria a floculação do material síltico-argiloso foram adicionados aproximadamente 50 ml de pirofosfato de sódio, objetivando a melhor dispersão do material. Para obtenção da fração argila, a suspensão com o resíduo síltico/argiloso foi centrifugada a 1000 rotações/min durante 2 minutos. Posteriormente, o sobrenadante desta centrifugação foi cuidadosamente transferido para um outro becker. Novamente este sobrenadante foi centrifugado, desta vez com uma velocidade de

1500 rotações/minuto durante 5 minutos objetivando uma maior concentração da fração argila. Nas amostras onde foi adicionado o pirofosfato de sódio, o material argiloso após a separação foi lavado por três vezes com água destilada.

Devido à centrífuga apresentar algumas limitações, a separação silte/argila não foi totalmente efetiva. Dessa forma, os dados referentes às frações silte/argila serão, neste trabalho, apresentados conjuntamente.

A preparação de lâminas de argilominerais orientados deu-se através de pipetagem da suspensão (50 mg de fração argila/3 ml de água destilada) sobre uma lâmina de vidro. Após secagem, a fração argila forma uma fina película pronta para análise por difração de raios-X.

#### 4.2.3.3 Identificação dos grupos de argilominerais

A determinação dos grupos de argilominerais é feita utilizando-se películas: a) secas ao ar; b) saturadas com etilenoglicol; e c) aquecidas a 550°C por 2 horas. Para a interpretação dos principais grupos de argilominerais utilizou-se a tabela 1.

**Tabela 1:** Esquema de identificação por DRX dos principais grupos de argilominerais (modificado de Thorez 1976).

		<b>Valores (em Å) das reflexões características (001) dos principais argilominerais</b>				
<b>Mineral</b>	<b>Tratamentos</b>	(001)	(002)	(003)	(004)	(005)
<b>Esmectita (E)</b>	<b>N</b>	15,4		5,1		3,05
	<b>EG</b>	17	8,5	5,7	4,2	3,4
	<b>550°C</b>	10		5,0		3,3
<b>Illita (I)</b>	<b>N</b>	10	5	3,3	2,5	
	<b>EG</b>	*****	*****	*****	*****	
	<b>550°C</b>	*****	*****	*****	*****	
<b>Clorita (C)</b>	<b>N</b>	14	7	4,7	3,53	2,83
	<b>EG</b>	*****	*****	*****	*****	*****
	<b>550°C</b>	14	-	4,7	-	2,83
<b>Caulinita (K)</b>	<b>N</b>	7,1	3,58	2,33		
	<b>EG</b>	*****	*****	*****		
	<b>550°C</b>	#####	#####	#####		

\*\*\*\*\* Sem mudanças    ##### Todas as reflexões desaparecem.

N = seca ao ar, EG = glicolizada; 550°C = aquecida a 550°C por 2 horas.

Para a identificação de argilominerais interestratificados considerou-se o critério da diferença  $^{\circ}\Delta 2\theta$  entre as reflexões 002 e 003 da esmectita submetida ao tratamento glicolizado. Para esmectitas estritamente discretas considerou-se que o valor da diferença seria de 5,25. Para esmectitas com até 10% de illita, o valor desta diferença não deveria ultrapassar 5,49 (Moore & Reynolds 1997).

#### 4.2.3.4 Avaliação do sub-grupo da esmectita

O procedimento para a avaliação do sub-grupo da esmectita foi realizado em 9 amostras dos perfis das minas de Santo Amaro, CD-06 e Mina de Gipso, medindo-se a reflexão 060. As litologias analisadas foram predominantemente argilitos e margas. A preparação das amostras consistiu da mistura de aproximadamente 5g da fração argila com 2-3 g de pó de cortiça, objetivando um pó homogêneo desorientado. Posteriormente, a mistura foi montada em lâmina de vidro com pasta de silicone, mas sem pressão com suporte de vidro e, logo em seguida, analisada ao difratômetro.

O intervalo analisado foi de  $58-64^{\circ}2\theta$  com velocidade de 0,02 e tempo de contagem de 2,5 seg.

#### **4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) E Microanálise Por Energia Dispersiva (EDS)**

Estudos por microscopia eletrônica de varredura foram efetuados para a caracterização da morfologia dos grãos individuais e da textura dos argilominerais, bem como a obtenção de dados químicos qualitativos. As imagens foram obtidas no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi, utilizando-se microscópio eletrônico LEO modelo 1450VP. As amostras, após preparação rotineira do laboratório, foram secas em estufa e montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro. Em seguida, a fim de se tornarem condutivas, foram metalizadas com Au por 2':30'', o que deposita sobre a amostra uma película com espessura média de 12 nm. Para a obtenção das imagens, tanto com detector de elétrons secundários, quanto de elétrons retroespalhados, utilizou-se aceleração de voltagem 20 kV. As micro-análises foram realizadas através do detector de EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) marca Gresham, equipado com janela de Be, acoplado ao MEV. Todas as análises foram realizadas com aceleração de voltagem de 20 kV e tempo de contagem de 30''.

As análises permitiram interpretações genéticas sobre os argilominerais, auxiliando sua classificação em detríticos ou autigênicos, através da comparação das morfologias e texturas imageadas com as disponíveis na literatura.

## 5. CARACTERIZAÇÃO DOS CICLOS DE ARRASAMENTO ASCENDENTE

Ciclos de arrasamento ascendente foram previamente identificados e analisados na Formação Codó (Paz 2000). Estes apresentam espessuras médias de 1 m e são constituídos por pelo menos duas associações de fácies, onde depósitos de lago central e transicional são sobrepostos por depósitos de lago marginal, revelando natureza progradante, sendo arranjados em três categorias de ciclos de arrasamento ascendente que foram reconhecidas por Paz (2000): a) ciclos completos, constituídos pelas três associações de fácies presentes na Formação Codó; b) ciclos incompletos tipo 1, constituídos pelas associações de fácies de lago central e lago transicional; e c) ciclos incompletos tipo 2, constituídos pelas associações de fácies de lago transicional e lago marginal (Paz & Rossetti 2003). O contato entre estes ciclos é comumente brusco, eventualmente erosivo, localmente marcado por feições de exposição subaérea.

Na Mina de Santo Amaro dominam ciclos completos e incompletos, com maior predominância de fácies de lago transicional e marginal, representados por argilitos laminados intercalados com calcários e margas localmente deformados sin-deposicionalmente (Figs. 4A-C). Ritmitos e concreções ostracodais ocorrem localmente. Na Mina de Gipso, ocorrem predominantemente ciclos incompletos onde a dominância é da associação de fácies de lago central, composta por folhelhos negros e evaporitos (Figs. 5A-D). Evaporitos ocorrem em pacotes com espessuras que variam de 3 a 4 m sendo comumente laminado (Fig. 5C), nodular (Fig. 5D) ou maciço.

A Mina CD-06 apresenta, em geral, dominância de ciclos incompletos. Nestes, as associações de fácies de lago transicional e marginal são as mais proeminentes. Nesta

localidade, é bastante expressiva a discordância que marca o topo da Formação Codó (Figs. 6A e 6B). As litologias consistem em argilitos esverdeados a amarronzados, laminados, além de margas e calcários (Fig. 6C). Evaporitos estão ausentes e as feições de deformação sindeposicional são bem mais proeminentes que na mina de Santo Amaro. Frequentemente também ocorrem níveis de sílex e falhas de pequeno porte (Fig. 6D).

Nas localidades estudadas, os ciclos de arrasamento ascendente arranjam-se nos perfis formando ordens de ciclicidade maiores, que também mostram natureza progradante (Fig. 7). O topo dos ciclos de menor frequência é representado por superfícies bruscas e localmente erosivas. Em direção ao topo dos perfis, ciclos de maior frequência mostram progressivamente maior abundância da associação de fácies marginais.

De acordo com Paz & Rossetti (2003), a gênese dos ciclos de arrasamento ascendente é atribuída a controle tectônico. Este fato é suportado pela história tectônica da Bacia de Grajaú durante o Neoptiano, que foi palco de intenso tectonismo relacionado ao rifteamento das bacias brasileiras do norte equatorial. Outras evidências, reunidas por esses autores, também incluem a constante variabilidade das fácies dentro de ciclos individuais; a distribuição lateral limitada dos ciclos; a variação aleatória e freqüente na espessura dos ciclos em direção ao topo dos perfis; e, principalmente, a correlação dos ciclos de maior frequência com zonas deformacionais atribuídas à atividades sísmicas sin-deposicionais causadas por reativações de falhas.











## 6. CARACTERIZAÇÃO DAS LITOFÁCIES DA FORMAÇÃO CODÓ

Este capítulo visa fornecer informações faciológicas, bem como microfaciológicas obtidas através de microscopia óptica e eletrônica dos litotipos da Formação Codó. A análise faciológica detalhada destes depósitos já foi documentada em estudo anterior (Paz 2000). Assim, são aqui apresentadas somente as fácies utilizadas na extração dos argilominerais deste estudo, que incluíram: a) folhelho negro; b) argilito laminado c) *mudstone-wackestone*; d) ritmito folhelho negro-*mudstone*; e) pelito maciço. Para classificar as rochas carbonáticas adotou-se a nomenclatura de Dunham (1962 *apud* Tucker (1991)). A caracterização mais detalhada dos argilominerais utilizando-se difração de raios-X será apresentada subsequente no capítulo 7.

### 6.1 DESCRIÇÃO

#### 6.1.1 Folhelho Negro

A fácies de folhelho negro ocorre na base dos ciclos de arrasamento ascendente e consiste em folhelho betuminoso disposto em camadas horizontais e lateralmente contínuas por toda a extensão das exposições (Fig. 5A). Localmente, ocorre também sob forma de bolsões métricos, inseridos em camadas maciças de evaporitos (Fig. 8A). O folhelho negro apresenta variações verticais ao longo dos perfis, podendo ser intercalado com lâminas de *mudstone* calcífero. Cristais de gipso podem ocorrer dispostos paralelamente aos seus planos de acamamento. A fácies folhelho negro pode, ainda, conter lentes milimétricas de enxofre. Pacotes de até 30 cm de espessura de folhelho negro contendo enxofre alternam-se com pacotes de mesma espessura de

folhelho negro sem enxofre, formando ciclos, como verificado no perfil da Mina de Gipso (Fig. 7). Fósseis de peixes e ostracodes são comuns, ocorrendo de forma dispersa ou concentrados ao longo de planos do acamamento. A análise granulométrica dos folhelhos negros revelou valores médios (obtidos a partir da média relativa de todas as amostras de folhelho negro) de 2,3% de areia e 97,7% de finos (silte e argila) (Fig.8B). Os grãos de areia são compostos essencialmente por quartzo (Fig. 9A) arredondados a subarredondados e óxidos de ferro.

No estudo óptico, verificou-se que esta fácies pode exibir intercalações de calcita espática, formando acamamentos lenticulares (Figs. 9A e 9B). Além disto, material orgânico disposto paralelamente ao acamamento é localmente abundante. Notou-se, ainda, a presença de conchas milimétricas de ostracodes, extremamente estiradas e, por vezes, fraturadas (Figs. 9C e 9D). Localmente, estas conchas mostram-se recristalizadas por calcita espática, bem como substituídas por calcedônia ou pirita com hábito framboidal (Figs. 9E e 9F).

Sob o microscópio eletrônico de varredura foi realizada a caracterização dos grupos de argilominerais, que correspondem à mistura de esmectita, illita e caulinita. A esmectita ocorre em palhetas de, em média, 2µm de comprimento, mostrando-se em lâminas contínuas e com paralelismo conspícuo. As palhetas possuem bordas crenuladas e esgarçadas (Figs. 10A e 10B). A análise de EDS revelou que as esmectitas mostram concentrações elevadas de Al relativamente ao Mg (Fig.10C), além de valores significativos de K<sub>2</sub>O, este alcançando valores médios entre 3 a 4%. Como é mostrado nos apêndices e no capítulo 7, os difratogramas de raios-X da fácies folhelho negro indicam além da ocorrência de esmectita, a presença de illita e caulinita. Porém, estes últimos não foram detectados sob o microscópio eletrônico de varredura, possivelmente por ocorrerem em pequenas

quantidades. Além disto, a ilita pode também ocorrer em palhetas com bordas crenuladas, similares á esmectita. Sendo assim, acredita-se que parte da laminação formada por esmectita possa, na verdade, representar uma mistura de esmectita e ilita. Os valores anômalos de K registrados nessas palhetas poderiam ser atribuídos à mistura desses argilominerais.









### 6.1.2 Argilito Laminado

Esta fácies, típica da associação de lago transicional, ocorre em camadas laminadas paralelamente, sendo lateralmente contínuas (Fig. 11A) e, localmente, deformadas. Apresenta-se com coloração que varia do verde-oliva a verde-amarronzada e contém lentes carbonáticas e cristais de gipsita acicular entre os planos de acamamento. A análise granulométrica do argilito laminado, isento de carbonatos, mostra composição média relativa de aproximadamente 4,7% de areia e cerca de 95,3% de silte e argila (Fig. 11B). O material retido na fração areia é composto essencialmente por grãos de quartzo, arredondados a subarredondados, óxidos de ferro e fragmentos de gipso. A fácies de argilito laminado mostra-se localmente bioturbada.

Infelizmente, esta fácies não pode ser observada ao microscópio petrográfico devido à litologia extremamente impermeável, o que dificultou a impregnação com resina epoxi e, conseqüentemente, a confecção de seções delgadas. Entretanto, ao microscópio eletrônico, pôde-se observar que as lâminas dispostas paralelamente são compostas por esmectita e, possivelmente, ilita mostrando hábitos em palhetas de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de comprimento com bordas crenuladas e esgarçadas (Figs. 12A e 12B), similarmente à esmectita da fácies de folhelho negro. Localmente, as palhetas mostram-se dobradas e/ou deformadas (Fig. 12C). Observa-se, ainda, que palhetas de esmectita podem ocorrer juntamente com ilita sob forma de cristais capilares com dimensões de até 1  $\mu\text{m}$  de comprimento (Fig. 12D). Além disto, cristais pseudo-hexagonais de caulinita arranjados em grupos sob forma de livretos com tamanhos de até 8  $\mu\text{m}$ , ocorrem localmente nesta fácies (Fig. 12E).





### 6.1.3 Mudstone Calcífero

A fácies *mudstone* calcífero, em todos os perfis analisados, mostra coloração cinza-esverdeada e forma camadas lateralmente contínuas. Internamente, esta fácies pode ser maciça a incipientemente laminada. Marcas onduladas, em geral simétricas, de poucos centímetros de amplitude, são raras. A análise granulométrica desta fácies, isenta de carbonatos, mostrou valores médios de 1,4% de areia e 98,6% de silte e argila (Fig. 13A). A fração areia constitui-se predominantemente de grãos de quartzo, arredondados a subarredondados, além de óxidos de ferro.

Ao microscópio petrográfico, o *mudstone* calcífero caracteriza-se por uma massa calcítica micrítica contendo argilominerais e grãos de quartzo dispersos. Localmente, ocorrem nódulos de óxido de ferro, submilimétricos e arredondados (Figs. 13B e 13C). Observam-se, ainda, lâminas compostas de calcita micrítica alternando-se com lentes de calcita espática (Fig. 14A). O *mudstone* calcífero pode apresentar acamamento laminado levemente perturbado, configurando-se feições circulares menores que 2 mm de diâmetro, atribuídas a traços fósseis (Figs. 14B e 14C). Nas porções basais do perfil da mina de Gipso, este *mudstone* apresenta litoclastos de folhelho negro com dimensões milimétricas, dispersos em meio à massa micrítica. Os litoclastos mostram formas alongadas e angulosas e ocorrem concordantes com o acamamento (Fig. 14D). Neste local, também ocorrem conchas de ostracodes articuladas e desarticuladas tanto dentro dos litoclastos como na massa carbonática. Ao microscópio eletrônico de varredura esta fácies mostra uma massa micrítica constituída de uma mistura de carbonatos, sulfatos e argilominerais (Fig. 15A).

Argilominerais, em geral, são raros, ocorrendo como pontuações dispersas entre a massa micrítica e sendo mais freqüentes nos litoclastos de folhelho. Constituem-se predominantemente de esmectita e illita em palhetas com bordas crenuladas e com aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de comprimento (Fig. 15B), dispostas em lâminas paralelas similares às encontradas nas fácies previamente descritas. Esmectita com hábito em colméia e illita em cristais capilares também ocorrem localmente (Figs. 15C e 15D). Outros grupos de argilominerais não foram detectados sob o microscópio eletrônico de varredura, embora caulinita mostre-se presente em pequenas quantidades nos difratogramas de raios-X, como será demonstrado no capítulo 7 e no apêndice.









#### 6.1.4 Ritmito

Este depósito, típico da associação de fácies de lago marginal, consiste em camadas horizontais lateralmente contínuas constituídas por lâminas milimétricas de tapetes microbiais e/ou argilito laminado, alternadas com calcário que varia de *mudstone* calcífero a *packstone/grainstone* ostracodal (Fig. 16A). Os tapetes microbiais foram reconhecidos em campo pelo aspecto crenulado das lâminas, o que foi confirmado pelo estudo sob o microscópio eletrônico de varredura, onde estas lâminas mostram composição elevada de carbono. A análise granulométrica, isenta de carbonatos, revelou uma média relativa da fração areia maior que nas frações anteriores, ocorrendo aproximadamente 8,6% contra 91,4 % de silte e argila (Fig.16B). Em geral, a fração areia compõe-se predominantemente de grãos de quartzo arredondados a subarredondados, nódulos de óxidos de ferro e fragmentos de gipso.

Microscopicamente, o ritmito mostra intercalações proeminentes de tapetes microbiais e/ou argilito laminado com calcário (*packstone/grainstone* ostracodal) (Fig. 17A). As lâminas de *mudstone* calcífero da fácies de ritmito podem apresentar conchas de ostracodes, em geral desarticuladas, fraturadas e/ou estiradas concordantes com o acamamento, bem como filamentos de cianobactérias (Fig. 17B). Concreções fosfáticas milimétricas a submilimétricas, com forma ovalada e contendo conchas de ostracodes e restos de peixes (Fig. 17C), além de cristais de gipso concordantes com o acamamento, foram também observados nesta fácies. As lâminas de *packstone/grainstone* ostracodal mostram predominância de conchas articuladas e são freqüentemente preenchidas por calcita espática e/ou oxi-hidróxidos de ferro (Fig. 17D). As lâminas de tapetes microbiais apresentam crenulação e mostram localmente conchas de ostracodes

desarticuladas, micrométricas, esmagadas, dispersas e concordantes com a laminação, bem como filamentos algálicos (Fig. 18A).

O argilomineral predominante nesta fácies é a esmectita. Esta mostra duas morfologias distintas. A primeira morfologia é similar àquela descrita nas fácies anteriores, consistindo em palhetas de até 2µm de comprimento dispostas paralelamente e contendo bordas crenuladas e/ou esgarçadas; cristais capilares de illita ocorrem intimamente associados à esta esmectita (Fig. 18B). Por vezes, este tipo de esmectita ocorre entre conchas de ostracodes, formando agregados arranjados em padrões que lembram flocos (Figs. 18C e 18D). O segundo tipo de esmectita encontrado nesta fácies, consiste em cristais alveolares variando entre 1 e 2 µm de diâmetro, arranjados em padrão colméia. Este tipo de esmectita foi observado comumente revestindo conchas de ostracodes e/ou preenchendo poros (Fig. 18E). Embora identificada por difração de raios-X, a caulinita não foi observada opticamente nesta fácies.

#### **6.1.5 Pelito Maciço**

Esta fácies consiste em pelito maciço apresentando textura *blocky* (Fig. 19A) e fraturas irregulares localmente preenchidas por calcita fibrosa. Integra a associação de fácies de lago marginal e o seu topo mostra contato brusco, localmente erosivo, por vezes apresentando intensa ferruginização. Grãos de quartzo detrítico, tamanho areia fina a média, são abundantes. A análise granulométrica indica médias relativas de 33,3% de areia, e 66,7% de silte e argila (Fig. 19B). Em relação às outras fácies, esta é a que contém o maior volume de fração areia.

Ao microscópio eletrônico de varredura, a fácies pelito maciço compreende material maciço (Fig. 20A), constituído de mistura de carbonatos, argilominerais e grãos de quartzo (Fig. 20B). Os argilominerais presentes consistem em mistura de esmectita, ilita e caulinita. A esmectita ocorre em palhetas com bordas crenuladas com dimensões de, em média, 2 a 3  $\mu\text{m}$  de comprimento (Fig. 20C). A ilita ocorre em cristais capilares com dimensões variando de 1 a 2  $\mu\text{m}$  e sempre associados à esmectita (Fig. 20D). A caulinita é menos abundante e ocorre sob forma de livretos com dimensões de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$  de comprimento (Figs. 20E e 20F). Semelhantemente a fácies anterior (ritmito), é provável a presença de caulinita detrítica.













## 6.2 INTERPRETAÇÃO DAS FÁCIES

Estudos faciográficos prévios propuseram que a deposição da Formação Codó, exposta na área de Codó deu-se em sistema lacustre, salino, fechado, de baixa energia, dominado por sedimentação de suspensões, porém com precipitação química significativa, como indicado pela presença de calcários e evaporitos (Paz 2000; Paz & Rossetti 2001).

Dentro deste contexto paleoambiental, as fácies de lago central (folhelho negro), presentemente estudadas, representariam sedimentação em ambiente de baixa energia e condições predominantemente anóxicas, evidenciando momentos de estratificação da coluna d'água. Estas condições favoreceram a preservação de matéria orgânica bem como formação de pirita, enxofre e betume. As fácies argilito laminado e *mudstone*, correspondentes à zona transicional do lago, mostram também abundância de depósitos finos que indicam deposição em ambiente calmo. As condições ambientais de baixa energia para a formação destas fácies são similares às do folhelho negro, entretanto a menor quantidade de matéria orgânica, atestada pela coloração mais clara dos argilitos laminados, bem como a ocorrência de bioturbação, sugerem que estas fácies tenham sido depositadas em uma zona mais distante do centro do lago, com maior oxigenação. As fácies pelito maciço e ritmito folhelho/*mudstone* posicionam-se no topo dos ciclos de arrasamento ascendente e sugerem deposição em ambientes de lago marginal. Esta interpretação também é corroborada por feições pedogenéticas, que incluem o aspecto *blocky* e intensa ferruginização, associada a momentos de exposição subaérea e, eventual formação de paleossolos. A este fato, alia-se também a ocorrência de fragmentos de folhelhos inclusos em matriz micrítica do *mudstone*, sugestivo de retrabalhamento em ambiente de alta energia, como esperado nas

margens do lago. Além disso, a ocorrência de conchas de ostracodes desarticuladas, fraturadas e/ou esmagadas, assim como filamentos de cianobactérias, estão normalmente associados a ambiente subaquoso raso a subaéreo (Platt & Wright 1991), sendo consistentes com deposição em ambiente de margem de lago.

O conteúdo médio relativo da fração de areia nas fácies estudadas é, em geral, bastante baixo, ocorrendo em maiores proporções no pelito maciço, o que é explicado pelo fato desta fácies ocorrer nas porções mais marginais do lago onde o aporte de areias foi bem mais significativo. Nas fácies argilosas, como por exemplo no folhelho negro, o conteúdo de areia é menor. A presença de grãos de quartzo dispersos nesta fácies pode estar associada com maiores influxos em períodos mais chuvosos. Uma outra possibilidade seria a introdução destes grãos de quartzo por influxo eólico, com isso as areias das margens do lago podem ter sido transportadas até as áreas mais centrais. Assim, a ausência de fácies arenosas sugere uma topografia bastante plana na área ao redor do lago.

Os argilominerais que ocorrem nas fácies acima descritas são predominantemente detríticos, mostrando hábito em palhetas crenuladas e esgarçadas. O predomínio de argilominerais com este tipo de morfologia confirma que a deposição ocorreu a partir de suspensões de argila, mostrando que o lago em questão estava submetido a freqüentes fluxos que carregavam quase que exclusivamente argila em suspensão em toda a extensão do sistema, desde a margem até o centro.

Comumente em ambientes salinos, os argilominerais ao se depositarem, mostram hábito em flocos, que são decorrentes de altas concentrações de íons na água (O' Brien & Slatt 1990). No caso da Formação Codó é possível que, inicialmente, os argilominerais tenham se depositado em arranjo de flocos que, posteriormente, com maiores soterramento e compactação,

desfizeram-se originando, com isso, o paralelismo atual das palhetas. Isto é sugerido com base na presença de flocos de esmectita na fácies de ritmito. Pelo menos em alguns casos, o modo de ocorrência destes flocos, entre conchas de ostracodes, leva a suspeitar que sua preservação possa ter sido favorecida por estarem isolados e protegidos pelas conchas. Com a compactação estas conchas foram esmagadas e estiradas, enquanto as esmectitas assumiram progressivamente arranjos laminados paralelamente, preservando assim somente alguns flocos localmente dispersos.

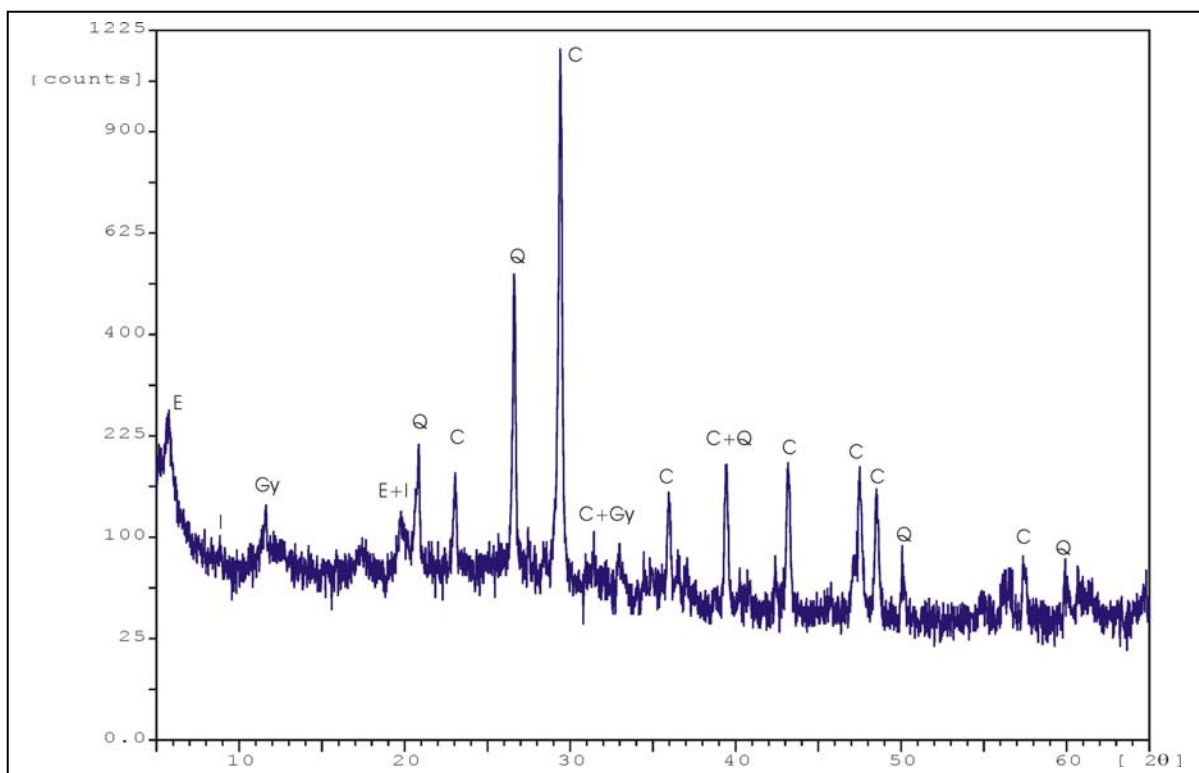
Por outro lado, a confirmação de calcário tendo como carbonatos, exclusivamente a calcita não suporta uma conexão marinha durante a deposição da Formação Codó, já que sob estas condições o Mg estaria à disposição para formar dolomita neste sistema evaporítico, o que não ocorreu. Esta interpretação é consistente com os dados isotópicos de Sr, S, C e O, que também sugerem domínio de condições continentais para o sistema de lagos registrados na Formação Codó, exposta na borda leste da Bacia de Grajaú (Rossetti *et al.* 2000; Paz *et al.* 2003; Paz & Rossetti, submetido).

A presença de esmectita, illita e caulinita, respectivamente, sob forma de colméia, em cristais capilares, e em livretos, atestam que parte dos argilominerais formou-se autigenicamente no sítio de deposição. No caso da esmectita, sua formação autigênica parece estar relacionada à presença de porosidade. Este argilomineral ocorre como revestimento de conchas de ostracodes, demonstrando gênese como cimento que preenche espaço entre conchas e material pelítico. A illita e a caulinita, por sua vez, provém de processos de substituição de esmectita detrítica, como indicado pela possível intergradação destes argilominerais com palhetas de esmectita.

## 7. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

### 7.1 ANÁLISES EM AMOSTRA TOTAL.

A caracterização mineralógica por DRX em amostra total foi realizada em todas as amostras estudadas com a finalidade de verificar-se, primeiramente, a mineralogia total existente nas litologias da Formação Codó. Esta análise revelou uma assembléia constituída, em ordem de abundância, por: calcita, quartzo, gipso, esmectita, ilita e caulinita (Fig. 21), a qual foi confirmada durante o estudo óptico. Este último estudo também possibilitou a identificação de minerais como enxofre e pirita, que devido estarem presentes em quantidades menores não foram identificados através de DRX.



**Figura 21** - Difratograma em amostra total, representativo da composição mineralógica das rochas da Formação Codó, na área de estudo. E= esmectita; I= ilita; Gy= gipso; C= calcita e Q=quartzo. **Amostra D-01.**

## 7.2 ESTUDO DOS ARGILOMINERAIS

A interpretação dos difratogramas de raios-X das 72 amostras de argilominerais da Formação Codó revelou uma assembléia bastante simples, sendo representada pela ocorrência de representantes dos seguintes grupos, em ordem de frequência: esmectita, ilita e caulinita e, por vezes interestratificados ilita-esmectita. Em geral, a esmectita é o grupo predominante e os grupos identificados são verificados em todas as amostras analisadas, com exceção da caulinita que, por vezes, encontra-se ausente na base de alguns perfis (ver apêndice).

A análise dos difratogramas permitiu uma avaliação das diferenças  $^{\circ}\Delta 2\theta$  entre as reflexões 003 e 002 da esmectita da Formação Codó (Tabela 2). Os resultados da diferença entre estas reflexões demonstram que a esmectita mostra natureza predominantemente discreta e, que em caso de interestratificação deste argilomineral com ilita, esta interestratificação não ultrapassaria 10% de ilita, pois os valores apresentados são inferiores a 5,49, que corresponde ao mínimo para uma interestratificação ilita/esmectita com 10% de ilita (Moore & Reynolds 1997). Assim, todas as esmectitas que apresentaram valores de tal diferença inferiores a 5,49 foram consideradas como esmectitas discretas, apesar de apresentarem quantidades inferiores a 10% de ilita. Neste caso também podem ser considerados interestratificados R0 ilita-esmectita. Nas amostras D-42 e D-41, ocorre o interestratificado R0 ilita-esmectita.

**Tabela 2:** Tabela com a diferença  $^{\circ}\Delta 2\theta$  entre as reflexões 003 e 002 da esmectita glicolizada da Formação Codó (Mina de Gipso).

<b>Amostra</b>	<b><math>^{\circ}\Delta 2\theta</math> (003-002)</b>
<b>esmectita glicolizada</b>	
D-28-A	5,36
D-28-B	5,26
D-28-C	5,30
D-28-D	5,25
D-29	5,25
D-30-B	5,34
D-31	5,32
D-32	5,36
D-33	5,27
D-35-B	5,40
D-37	5,45
D-38	5,31
D-39	5,37
D-40-A	5,28
D-41	5,51
D-42	5,55
D-43	5,30
D-44-A	5,30
D-45	5,27
D-46-A	5,45

### **7.2.1 Variabilidade das proporções dos argilominerais ao longo dos perfis e ciclos de arrasamento ascendente.**

A determinação quantitativa e semiquantitativa de argilominerais por difração de raios-X em rochas tem sido amplamente estudada nas últimas décadas (Moore 1968; Cody & Thompson 1976; Minichelli 1982; Alves 1990). A maioria destes estudos considera que as intensidades de reflexões de um dado mineral estão relacionadas, embora de maneira não linear, à sua abundância na mistura, já que a intensidade da reflexão é controlada principalmente pelo volume dos cristais que difratam os raios-X. Assim sendo, a reflexão ideal para a análise quantitativa de um dado mineral deve ter intensidade forte, não apresentar superposição com as de outros minerais e ser constante para aquele mineral.

A escolha de padrões minerais e superposições de picos constituem os principais problemas na execução da análise quantitativa de argilominerais (Moore & Reynolds 1997). Os padrões minerais constituem um problema porque nem sempre o padrão mineral escolhido terá características idênticas ou similares daqueles que ocorrem na mistura, acarretando com isso erros significativos. Por exemplo, a intensidade de uma reflexão depende da composição química do mineral. Assim sendo, análises semi-quantitativas de cloritas ricas em Mg serão incorretas se uma clorita rica em Fe for utilizada como padrão mineral. A superposição de picos, por sua vez irá causar erros significativos nas intensidades dos minerais e, conseqüentemente, na quantificação final. Devido a estas variáveis, a quantificação de argilominerais torna-se um método complexo e de difícil aplicabilidade.

No caso dos argilominerais da Formação Codó, foi realizada uma avaliação semi-quantitativa das proporções dos

argilominerais. Este procedimento foi possível uma vez que os argilominerais desta unidade mostram reflexões bem definidas e com raras superposições de picos, facilitando grandemente sua avaliação.

A avaliação das proporções dos argilominerais foi feita com base na razão entre as áreas das reflexões 001 de cada grupo de argilomineral. Utilizou-se as reflexões 001 de cada grupo por estas serem reflexões bem definidas e mais intensas. O cálculo de área foi realizado segundo o método de Moore & Reynolds (1997), que consiste na multiplicação da altura do pico da reflexão 001 de cada grupo de argilomineral com a respectiva largura do pico a meia-altura. Mesmo sendo um cálculo simples, não foi realizado sistematicamente, pois o padrão difratométrico dos argilominerais mostrou algumas variações sendo, por vezes, necessária a decomposição manual dos picos, minimizando assim erros significativos. De posse dos dados de área dos picos das reflexões 001, efetuou-se a razão entre as áreas de illita/esmectita glicolizada e caulinita/esmectita glicolizada.

Os resultados das proporções relativas de argilominerais demonstram que a esmectita, em geral, diminui gradativamente para o topo dos perfis estudados (Fig. 22).

Para a caulinita, a tendência é contrária, sendo sua proporção aumentada para o topo dos perfis, assim como individualmente dentro dos ciclos de arrasamento ascendente, principalmente no topo dos ciclos, onde freqüentemente ocorre a fácies de pelito maciço, comumente associada a paleossolos.

A illita, por sua vez, acompanha a mesma tendência da caulinita aumentando proporcionalmente para o topo dos perfis, assim como para o topo dos ciclos de arrasamento ascendente.





### 7.2.2 Caracterização do Grupo "Esmectita"

Como o grupo da esmectita é dominante entre os grupos de argilominerais presentes na Formação Codó, procedeu-se com sua caracterização mais detalhada concernente ao grau de cristalinidade e/ou grau de interestratificação com ilita quanto à melhor caracterização de sub-grupo e espécie dominante.

#### 7.2.2.1 Avaliação do grau de cristalinidade e/ou interestratificação da esmectita

O grau de cristalinidade (interestratificação) da esmectita foi avaliado com base no método de Biscaye (1965), que consiste na avaliação da razão vale/pico da reflexão 001 da esmectita em amostra glicolizada. O pico (P) é considerado como a altura da reflexão 001 (~17 Å - amostra glicolizada) acima do *background*, e o vale (V) é considerado como a profundidade mais ou menos bem desenvolvida no lado esquerdo da reflexão a 17 Å (Fig. 23). Como a razão V/P é baseada apenas na medição de parâmetros de reflexões verticais e não na medição direta da largura da reflexão, provavelmente esta medição não é totalmente independente da abundância de esmectita na amostra. Portanto, este método não se constitui em uma medida real de cristalinidade (interestratificação), mas representa uma aproximação considerada bastante significativa (Thorez 1976). Em algumas amostras principalmente as do topo dos perfis, este método irá medir não mais o grau de cristalinidade mas o grau de interestratificação com a ilita.

De acordo com o método utilizado, esmectitas bem cristalizadas possuem razão V/P próximo à unidade, enquanto que em esmectitas pobremente cristalizadas ou em interestratificados (R0 ilita/esmectita), esta razão aproxima-se de zero ou torna-se negativa.



Nas amostras estudadas, verificou-se que o grau de "cristalinidade" da esmectita tende a diminuir, em geral, em direção ao topo dos perfis (Fig. 24). Na mina de Santo Amaro, os máximos valores da razão V/P estão em torno de 0,8 a 0,85 na base do perfil e na base dos ciclos de arrasamento ascendente, sendo que para o topo estes valores atingem até -0,17. Na mina de Gipso os valores máximos da razão V/P atingem até 0,95 na base do perfil, enquanto que para o topo este valor chega a 0,57. Na mina CD-06, a situação é semelhante com valores ainda mais discrepantes. Assim, na base do perfil ocorrem valores de aproximadamente 0,9, que diminuem progressivamente para o topo do perfil, chegando a atingir valores de até -0,18.

A diminuição dos valores da relação V/P da esmectita no topo dos perfis é atribuída à presença de interestratificação de illita-esmectita devido à proximidade da discordância do topo da Formação Codó. Entretanto, neste sentido é ainda necessário um estudo mais detalhado para se demonstrar como ocorre a transição diminuição da esmectita bem cristalizada e aumento no grau de interestratificação e a sua relação com a discordância que separa a Formação Codó dos depósitos albianos subjacentes.



### 7.2.2.2 Avaliação do Sub-grupo da "Esmectita"

A avaliação de sub-grupo da esmectita foi realizada com base nas reflexões 060. Estas reflexões permitem distinguir entre subgrupos di-octaédricos e tri-octaédricos devido à dimensão  $b$  da cela ser sensível ao tamanho dos cátions, e o lugar de ocupação na folha octaédrica não ser afetado pelo ângulo  $\beta$  monoclinico. Os valores  $d(060)$  variam de acordo com a espécie mineral, uma vez que dependem principalmente da composição da folha octaédrica e da quantidade de alumínio em coordenação tetraédrica (Moore & Reynolds 1997).

A tabela 3 mostra os valores de  $d(060)$  e de  $^{\circ}2\theta$  para os principais argilominerais.

**Tabela 3:** Valores de  $d(060)$  e  $^{\circ}2\theta$  para os principais argilominerais.

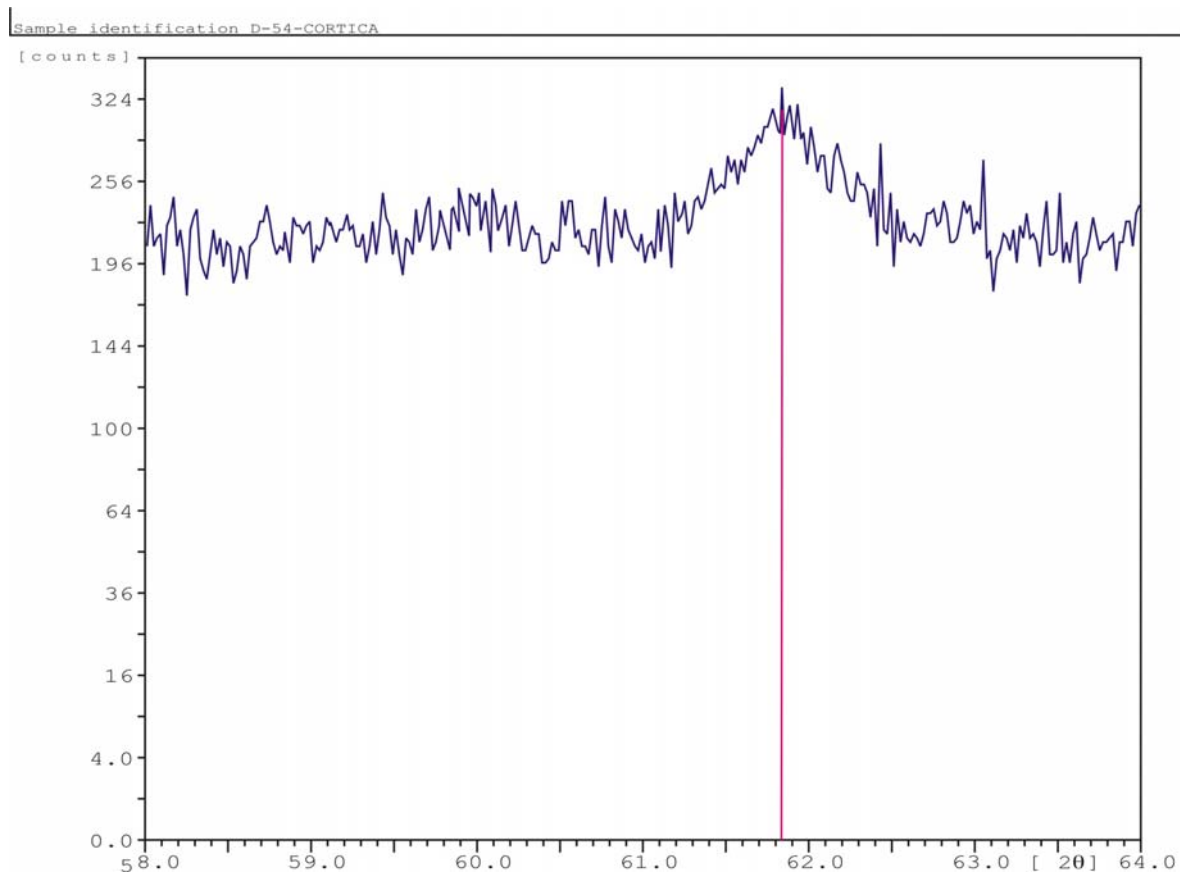
<b>Mineral</b>	<b><math>d(060)</math> (Å)</b>	<b><math>2\theta</math> (°)</b>
Caulinita	1,490	62,31
Montmorillonita	1,492 - 1,504	61,67 - 62,22
Ilita	1,499	61,90
Saponita	1,520	60,95
Nontronita	1,521	60,91
Hectorita	1,530	60,51
Vermiculita	1,541	60,03
Paligorsquita	1,56	59,23

Fonte: Moore & Reynolds (1997).

Os valores de  $d(060)$  da esmectita da Formação Codó permitiram classificá-la como sendo dioctaédrica e pertencente à espécie montmorillonita. Os valores de  $d(060)$  e  $^{\circ}2\theta$  para a esmectita da Formação Codó constam na tabela 4. O padrão difratométrico representativo das reflexões 060 é mostrado na figura 25.

**Tabela 4:** Valores de  $d(060)$  e  $^{\circ}2\theta$  para a esmectita da Formação Codó.

<b>Amostra</b>	<b><math>d(060)</math></b>	<b><math>^{\circ}2\theta</math></b>
D-04	1,504	61,83
D-10	1,503	61,93
D-19	1,504	61,70
D-27	1,504	61,88
D-28-D	1,496	61,96
D-30-B	1,501	61,74
D-47	1,499	61,81
D-54	1,499	61,83
CD-368	1,504	61,85

**Figura 25** - Padrão difratométrico representativo das reflexões 060 de argilitos da Formação Codó. **Amostra D-54.**

### 7.2.2.3 Estudo químico da "esmectita" da Formação Codó

A caracterização química da esmectita da Formação Codó foi efetuada com base em análises químicas pontuais de EDS em esmectitas detríticas de amostras de argilito laminado e pelito maciço, devido a estas litologias terem oferecido melhores condições de análise. Nas outras litologias, como nos folhelhos negros, ritmitos e *mudstone*, as análises químicas não forneceram resultados satisfatórios. Isto se deve ao alto conteúdo de matéria orgânica e de outros grãos detríticos misturados com os argilominerais, o que dificultou a obtenção de uma análise de argilominerais puros. Procedeu-se com o estudo químico objetivando o cálculo das fórmulas estruturais, assim como a melhor definição das esmectitas bem como de possíveis interestratificados.

A obtenção dos dados analíticos deu-se da seguinte forma: primeiramente foram selecionadas palhetas de esmectita detrítica, nas quais foram efetuadas em média 5 a 6 pontos de análise química, que forneceram as concentrações dos elementos mais comuns encontrados na estrutura deste argilomineral. Os elementos analisados foram: Si, Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K. As concentrações obtidas foram recalculadas para percentagens em peso dos respectivos óxidos utilizando-se os fatores de transformação de elemento para óxido de cada elemento. A partir daí, calculou-se a média aritmética das percentagens em peso obtidas dos 5 ou 6 pontos analisados. E com esta média aritmética é que foram calculadas as fórmulas estruturais das esmectitas. No cálculo de tais fórmulas adotou-se o seguinte procedimento que inclui: 1) o cálculo do número de moles dos óxidos, dividindo-se as percentagens em peso de cada óxido pelos respectivos pesos moleculares; 2) a obtenção do número de equivalentes-grama dos cátions, através da multiplicação dos números de moles de cada óxido pela carga positiva do cátion; 3) a obtenção do fator de



normalização, através da divisão do total de equivalentes-grama pelo número de cargas totais de ânions; 4) a obtenção do número de cátions por unidade de fórmula, pela divisão entre o equivalente-grama de cada cátion e o fator de proporcionalidade, este resultado novamente dividido pela carga do cátion.

Neste cálculo, o número de cátions foi normalizado para 11 átomos de oxigênio, correspondentes à meia cela unitária da esmectita e equivalente a sua fórmula anidra. Primeiramente, foram atribuídos cátions à folha tetraédrica, posteriormente à folha octaédrica e, finalmente ao espaço interplanar.

Os resultados obtidos com análises de MEV/EDS, normalizados para percentagens em óxidos, bem como as fórmulas estruturais calculadas constam nas tabelas 5 a 10:

**Tabela 5:** Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-10 - argilito laminado correspondente à associação de fácies de lago transicional da Mina de Santo Amaro.

% Óxidos	D10b1	D10b2	D10b3	D10b4	D10b5	Média	P.M.	Eq.g.	C/U.F.
SiO <sub>2</sub>	73,49	72,93	73,41	72,85	71,43	72,82	60,08	4,85	4,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,94	18,47	17,68	17,84	18,73	18,13	101,96	1,07	1,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51	2,59	2,78	2,73	2,78	2,68	159,69	0,10	0,12
TiO <sub>2</sub>	0,26	0,22	0,26	0,36	0,52	0,32	79,90	0,02	0,01
MnO	0,07	0,10	0,09	0,06	0,02	0,07	70,94	0,00	0,00
MgO	2,74	2,95	2,73	2,81	3,04	2,85	40,30	0,14	0,25
CaO	0,63	0,59	0,77	0,80	0,82	0,72	56,08	0,03	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,25	0,26	0,14	0,23	0,24	61,98	0,01	0,03
K <sub>2</sub> O	2,03	1,89	2,03	2,41	2,42	2,16	94,20	0,05	0,16
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,25	
								0,2843*	

D10b: pontos analisados normalizados para percentagens em óxidos;

Média: média das percentagens em óxidos dos elementos;

P.M.: peso molecular;

Eq.g: número de equivalentes-grama;

C/U.F.: número de cátions por unidade de fórmula;

\*fator de normalização

**Tabela 6:** Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-18 - argilito laminado correspondente à associação de fácies de lago transicional da Mina de Santo Amaro.

% Óxidos	D18e1	D18e2	D18e3	D18e4	D18e5	Média	P.M.	Eq.g.	C/ U.F.
SiO <sub>2</sub>	71,03	73,20	72,57	71,78	72,10	72,14	60,08	4,80	4,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,53	16,26	16,96	18,20	16,66	17,12	101,96	1,01	1,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	2,94	2,86	2,42	3,02	2,87	159,69	0,11	0,13
TiO <sub>2</sub>	0,38	0,60	0,72	0,70	0,65	0,61	79,90	0,03	0,03
MnO	0,11	0,05	0,18	0,08	0,04	0,09	70,94	0,00	0,00
MgO	2,72	2,28	2,06	2,18	2,42	2,33	40,30	0,12	0,20
CaO	2,83	2,38	2,22	2,30	2,60	2,47	56,08	0,09	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,34	0,18	0,10	0,28	0,23	61,98	0,01	0,03
K <sub>2</sub> O	2,07	1,95	2,25	2,24	2,22	2,14	94,20	0,05	0,16
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,21	
								0,2823*	

% Óxidos	D18e6	D18e7	D18e8	D18e9	D18e10	Média	P.M.	Eq.g.	C/ U.F.
SiO <sub>2</sub>	69,60	67,67	67,29	66,45	66,13	67,43	60,08	4,49	4,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,08	19,11	20,20	20,17	20,41	19,59	101,96	1,15	1,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50	4,23	3,44	4,22	4,35	3,95	159,69	0,15	0,18
TiO <sub>2</sub>	0,52	0,58	0,99	0,71	0,42	0,64	79,90	0,03	0,03
MnO	0,11	0,20	0,10	0,08	0,09	0,12	70,94	0,00	0,01
MgO	2,81	2,75	2,83	2,99	2,76	2,83	40,30	0,14	0,25
CaO	2,12	2,33	2,26	2,25	2,77	2,35	56,08	0,08	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,21	0,31	0,32	0,19	0,23	61,98	0,01	0,03
K <sub>2</sub> O	3,16	2,93	2,58	2,80	2,88	2,87	94,20	0,06	0,22
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,12	
								0,2781*	

D18e: pontos analisados normalizados para percentagens em óxidos;

Média: média das percentagens em óxidos dos elementos;

P.M.: peso molecular;

Eq.g: número de equivalentes-grama;

C/U.F.: número de cátions por unidade de fórmula;

\*fator de normalização

**Tabela 7:** Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-23 - pelito maciço correspondente à associação de fácies de lago marginal da Mina de Santo Amaro.

% Óxidos	D23c1	D23c2	D23c3	D23c4	D23c5	D23c6	Média	P.M.	Eq.g.	C/ U.F.
SiO <sub>2</sub>	67,12	65,64	67,40	63,95	64,82	63,33	65,38	60,08	4,35	3,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,39	20,82	21,04	26,25	22,45	21,62	22,10	101,96	1,30	1,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,01	9,39	7,34	6,12	8,26	8,74	7,98	159,69	0,30	0,36
TiO <sub>2</sub>	0,31	0,25	0,21	0,24	0,25	0,31	0,26	79,90	0,01	0,01
MnO	0,09	0,09	0,11	0,05	0,08	0,12	0,09	70,94	0,00	0,00
MgO	1,35	1,25	1,23	1,23	1,22	2,29	1,43	40,30	0,07	0,13
CaO	1,26	1,11	1,13	0,84	1,14	1,40	1,15	56,08	0,04	0,07
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,15	0,16	0,21	0,19	0,43	0,21	61,98	0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	1,37	1,31	1,38	1,11	1,57	1,75	1,42	94,20	0,03	0,11
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,12	
									0,2780*	

D23c: pontos analisados normalizados para percentagens em óxidos;

Média: média das percentagens em óxidos dos elementos;

P.M.: peso molecular;

Eq.g: número de equivalentes-grama;

C/U.F.: número de cátions por unidade de fórmula;

\*fator de normalização

**Tabela 8:** Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-57-argilito laminado correspondente à associação de fácies de lago transicional da Mina CD-06.

% Óxidos	D57d1	D57d2	D57d3	D57d4	D57d5	Média	P.M.	Eq.g.	C/ U.F.
SiO <sub>2</sub>	66,80	76,39	76,48	66,55	75,36	72,32	60,08	4,81	4,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,07	13,52	14,10	20,27	13,60	16,11	101,96	0,95	1,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,74	3,17	2,43	3,28	3,80	3,48	159,69	0,13	0,16
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,59	0,46	0,56	0,55	0,55	79,90	0,03	0,02
MgO	3,15	2,01	2,44	3,35	1,94	2,58	40,30	0,13	0,23
CaO	2,44	1,86	1,64	2,00	2,23	2,03	56,08	0,07	0,13
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,12	0,22	0,23	0,06	0,16	61,98	0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	3,07	2,34	2,24	3,77	2,45	2,77	94,20	0,06	0,21
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,19	
									0,2811*

D57d: pontos analisados normalizados para percentagens em óxidos;

Média: média das percentagens em óxidos dos elementos;

P.M.: peso molecular;

Eq.g: número de equivalentes-grama;

C/U.F.: número de cátions por unidade de fórmula;

\*fator de normalização

**Tabela 9:** Análises químicas semi-quantitativas via EDS de esmectitas detríticas da Formação Codó. Material analisado: Amostra D-57 - argilito laminado correspondente à associação de fácies de lago transicional da Mina CD-06.

% Óxidos	D57e1	D57e2	D57e3	D57e4	D57e5	Média	P.M.	Eq.g.	C/ U.F.
SiO <sub>2</sub>	68,40	71,54	66,47	70,23	69,78	69,28	60,08	4,61	4,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,48	16,86	16,62	18,20	15,94	17,02	101,96	1,00	1,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,26	3,27	6,04	2,92	4,70	4,24	159,69	0,16	0,19
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,40	0,95	0,36	0,99	0,68	79,90	0,03	0,03
MgO	3,88	2,66	4,12	3,52	3,40	3,52	40,30	0,17	0,31
CaO	1,65	1,94	1,23	1,56	1,32	1,54	56,08	0,05	0,10
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,32	0,28	0,32	0,10	0,25	61,98	0,01	0,03
K <sub>2</sub> O	3,41	3,01	4,29	2,90	3,76	3,47	94,20	0,07	0,27
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,12	
								0,2781	

% Óxidos	D57e6	D57e7	D57e8	D57e9	D57e10	Média	P.M.	Eq.g.	C/ U.F.
SiO <sub>2</sub>	69,57	73,03	69,77	69,57	69,79	70,35	60,08	4,68	4,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,89	16,90	18,03	18,21	18,17	17,84	101,96	1,05	1,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,71	2,34	3,36	3,43	2,95	3,16	159,69	0,12	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,73	0,40	0,45	0,49	0,46	0,50	79,90	0,03	0,02
MgO	3,32	2,53	3,33	3,38	3,60	3,23	40,30	0,16	0,29
CaO	1,65	1,45	1,89	1,83	1,48	1,66	56,08	0,06	0,11
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,36	0,23	0,26	0,22	0,25	61,98	0,01	0,03
K <sub>2</sub> O	2,94	3,00	2,94	2,83	3,33	3,01	94,20	0,06	0,23
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			6,17	
								0,2804*	

D57e: pontos analisados normalizados para percentagens em óxidos;

Média: média das percentagens em óxidos dos elementos;

P.M.: peso molecular;

Eq.g: número de equivalentes-grama;

C/U.F.: número de cátions por unidade de fórmula;

\*fator de normalização

**Tabela 10:** Fórmulas estruturais de esmectitas das litologias analisadas baseadas em 11 Oxigênios.

<b>Tetraedro</b>	<b>D-10</b>	<b>D-18</b>	<b>D-18</b>	<b>D-23</b>	<b>D-57</b>	<b>D-57</b>	<b>D-57</b>
Si	4,26	4,26	4,03	3,91	4,28	4,15	4,18
Al				0,09			
<b>Octaedro</b>							
Al	1,25	1,19	1,38	1,47	1,12	1,20	1,25
Mg	0,24	0,2	0,25	0,13	0,23	0,31	0,29
Fe	0,12	0,13	0,18	0,36	0,16	0,19	0,14
Ti	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02
<b>Esp. Inter.</b>							
Ca	0,05	0,16	0,15	0,07	0,13	0,10	0,11
Na	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03
K	0,16	0,16	0,22	0,11	0,21	0,27	0,23
<b>Cargas</b>							
XT	1,04	1,04	0,16	0,09	1,12	0,60	0,72
XO	1,37	1,51	0,69	0,2	1,62	1,09	1,17
XI	0,29	0,51	0,55	0,27	0,49	0,50	0,48
XO/XT	1,32	1,45	4,31	2,22	1,45	1,82	1,63

XT: carga total no tetraedro;

XO: carga total no octaedro;

XI: carga no espaço interplanar;

XO/XT: relação das cargas totais no octaedro e tetraedro

As fórmulas estruturais obtidas mostram que, em geral, a posição tetraédrica em esmectitas do argilito laminado é ocupada apenas pelo Si (Tabela 10). No caso do pelito maciço, existe uma pequena contribuição de Al. Em posição octaédrica encontram-se predominantemente Al, Mg e Fe<sup>3+</sup> e Ti em menores proporções. No espaço interplanar, o cátion predominante tanto na esmectita do argilito laminado como na do pelito maciço é K, seguido de Ca e Na. O excesso de Si na folha tetraédrica pode ser explicado pela limitação do método que não apresenta análises 100% precisas, mas que para fins de aproximações da fórmula estrutural e da identificação da espécie esmectítica tem sido efetivo. O excesso de K pode ser atribuído a componente ilítica que comumente ocorre interestratificada a esmectita.

A maior parte das substituições iônicas que ocorrem na folha octaédrica gera um aumento da carga total no octaedro em relação ao tetraedro. Assim, as relações entre as cargas totais no

octaedro e tetraedro mostram valores maiores que a unidade, que indicam que a espécie esmectítica em questão é a montmorillonita, visto que dentro do sub-grupo de esmectitas dioctaédricas (montmorillonita, beidellita e nontronita), a montmorillonita é a única espécie em que sua carga de camada é originada primariamente na folha octaédrica (Moore & Reynolds 1997). Dessa forma, admite-se através destes dados e das reflexões 060, que a espécie esmectítica encontrada nos litotipos da Formação Codó é a montmorillonita.

## 8. SIGNIFICADO DOS ARGILOMINERAIS

### 8.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As características faciológicas da Formação Codó na área de estudo são consistentes com o modelo de sistema deposicional lacustre, hipersalino, e com domínio de fases de fechamento, como discutido em trabalhos anteriores (Paz 2000; Paz & Rossetti 2001). A ocorrência de montmorillonita como espécie esmectítica também contribui para afirmar que estas litologias foram depositadas em sistema deposicional continental.

Dentro do sistema de lago salino proposto, característico de regiões áridas e semi-áridas, as condições hidrológicas são tipicamente instáveis, uma vez que pequenas flutuações climáticas e/ou tectônicas causam significativas variações no nível do lago e em sua composição química. Este foi o caso da Formação Codó, que internamente consiste em pelo menos três categorias de ciclos de arrasamento ascendente, atribuídos à combinação de fatores climáticos com ação sísmica provocada pela reativação de falhas tectônicas ligadas à fase inicial de instalação do *rift* intracontinental representado pela Bacia de São Luís-Grajaú (Paz & Rossetti 2003). As características dos depósitos (dominados por ciclos de pequenas espessuras e com quase ausência de suprimento clástico na fração areia) sugerem que a região tinha uma topografia, no geral, plana, de forma que os lagos se formaram em depressões localizadas rasas causadas possivelmente pelo deslocamento local de falhas. A localização da área de estudo em uma situação de margem de bacia favorece esta hipótese como a mais provável.

O contexto paleoambiental acima desenhado favorece a presença de argilominerais, seja por deposição a partir de

suspensões, seja por autigênese. O grande volume de argilominerais em lagos é de origem detrítica, sendo que o seu suprimento se dá durante períodos de maior descarga, pela erosão direta de rochas sedimentares pré-existentes ou de perfis de intemperismo. O domínio de processos de baixa energia nos sistemas lacustres favorece a deposição por suspensão, principalmente em porções mais centrais, para onde os argilominerais são transportados em episódios de inundação mais torrencial.

Além de argilominerais detríticos, depósitos lacustres salinos podem apresentar uma variedade de argilominerais autigênicos. A autigênese ocorre por transformação de outros minerais ou pela precipitação direta a partir da água do lago. Estes processos têm sido observados em muitos depósitos lacustres modernos (Jones & Weir 1983; Singer 1984; Chamley 1989; Banfield *et al.* 1991). Em particular, o Lago Chad, que representa um lago do tipo fechado localizado na África Central, contém um volume de até 65% de argilominerais autigênicos, principalmente esmectitas. A autigênese destes minerais tem sido preferencialmente relacionada com as regiões marginais dos lagos salinos (Hardie 1968; Yaalon & Wieder 1976; Gac *et al.* 1977; Watts 1980; Darragi & Tardy 1987). A flutuação de condições subaquosas e subaéreas é favorecida nestas áreas, o que leva à formação de argilominerais na interface entre sedimentação e pedogênese (Calvo *et al.* 1999).

A determinação da origem detrítica ou autigênica dos argilominerais é de fundamental importância para seu uso na interpretação paleoambiental ou paleoclimática. Assim, argilominerais detríticos fornecem subsídios para se determinar as condições climáticas reinantes na bacia de deposição, enquanto que os autigênicos auxiliam na reconstituição das características físico-químicas e biológicas reinantes no ambiente deposicional e à história de soterramento (Weaver 1989; Tucker 1991).



## 8.2 CARACTERIZAÇÃO PALEOAMBIENTAL

A variabilidade vertical das proporções relativas de argilominerais ao longo dos perfis estudados e, internamente em alguns ciclos de arrasamento ascendente, mostra uma forte tendência a controle ambiental e estratigráfico. A assembléia de argilominerais da Formação Codó é bastante simples, ocorrendo principalmente esmectitas e/ou interestratificados R0 ilita/esmectita e, em menor proporção, caulinitas e ilitas. A caracterização morfológica e textural destes grupos sob o microscópio petrográfico e eletrônico permitiu a distinção entre espécies detríticas e autigênicas, como previamente interpretado. As esmectitas são, em sua grande maioria, de origem detrítica, formadas a partir de suspensões. Entretanto, ilita e caulinita autigênicas foram observadas nos depósitos estudados. Em princípio, o aumento geral da razão ilita/esmectita e caulinita/esmectita para cima nos perfis estudados poderia estar associado à maior proximidade com a discordância no topo da Formação Codó. Porém, a integração de informações faciológicas com os dados de argilominerais demonstra que as maiores ocorrências de ilita e caulinita coincidem, estando sistematicamente situadas no topo dos ciclos de arrasamento ascendente. Isto leva à constatação de que a formação destes argilominerais esteve condicionada a situações paleoambientais similares intimamente relacionadas com as áreas lacustres marginais.

Assim, dentro do contexto paleoambiental proposto para os depósitos estudados, sugere-se um modelo onde esmectitas detríticas foram introduzidas em grande volume na bacia lacustre durante períodos nos quais o nível do lago encontrava-se relativamente mais alto. A abundância deste mineral, relativamente aos demais grupos de argilominerais, na base dos

ciclos de arrasamento ascendente é consistente com esta interpretação. À medida que o influxo diminuiu e o lago tornou-se mais raso, houve alternância de sedimentação clástica e química, o que levou à formação de interacamadamentos de folhelhos e calcários, preferencialmente desenvolvidos em ambientes de lago intermediário e marginal. Com o arrasamento do lago foram criadas, também, condições favoráveis ao desenvolvimento de depósitos sob influência subaquosa alternada com subaérea nas margens do sistema, o que é registrado pelas fácies de pelito maciço (representativos de influência pedogenética), ritmitos de folhelho e *mudstone* calcífero, e calcita-arenito, este localmente associado com feições cársticas e fenestras. Como mencionado anteriormente, tais condições reinantes em lagos salinos são favoráveis à formação autigênica de argilominerais.

A ilitização é um processo que pode ocorrer com ou sem a presença de esmectita. No primeiro caso, ilita pode se formar a partir de um mineral precursor, como por exemplo a caulinita, desde que ocorra um suprimento de K adequado. Estudo realizado em depósitos paleozóicos da Formação Pottsville, nordeste da Pensilvânia demonstrou a formação de ilita na ausência de esmectita em perfis de paleossolo por enriquecimento de K oriundo da atividade de plantas (Gill & Yemane 1999). Há também, o registro de formação de ilita por enriquecimento biogênico de K (p.e., Hower *et al.* 1976; Curtis 1985). A ilitização da caulinita, no presente estudo, se processa a profundidades rasas e baixas temperaturas, resultando em uma mistura de caulinita-ilita dentro dos perfis. Como na área de estudo a ilita ocorre principalmente associada com a caulinita em depósitos exclusivamente marginais, e ambos minerais ocorrem em horizontes com elevado conteúdo de matéria orgânica, representada por camadas de tapetes microbiais, poderia ser sugerido este processo de formação como uma possibilidade. Entretanto, se a ilita se formou a partir da

caulinita, não se esperaria que os maiores teores destes minerais fossem coincidentes, como verificado neste caso. Ou seja, se a illita se forma a partir da caulinita, o aumento no volume daquele mineral implicaria na diminuição deste, o que não ocorre na área de estudo, onde os teores mais elevados destes minerais são coincidentes. Além disto, o estudo de microscopia eletrônica não registrou nenhum caso onde a illita estivesse substituindo a caulinita. Descartando-se assim, o processo de illitização da caulinita. Certamente, a temperatura não favoreceu a illitização de caulinita.

Por outro lado, a illitização de esmectita é um processo freqüentemente registrado na literatura, embora este seja mais comumente relatado com o aumento de profundidade (cerca de 2-3 km) e temperatura (70-95°C) em condições de soterramento profundo (Hower *et al.* 1976; Singer & Muller 1983; Curtis 1985; Iman & Shaw 1985; Jennings & Thompson 1986; Weaver 1989). Entretanto, como mencionado acima, na área de estudo os maiores teores da illita ocorrem em associação com depósitos de margens de lago, sugerindo-se illitização próximo à superfície. Illitização de esmectita é um processo freqüente em áreas marginais de lago salinos submetidos a contrastes de estações. Este processo foi registrado em vertissolos paleozóicos da Bacia Apalacheana dos Estados Unidos da América, tendo sido formado em função de alternâncias de períodos secos e úmidos durante a pedogênese (Mora *et al.* 1998). Adicionalmente, illita autigênica tem sido registrada em áreas marginais de lagos salinos modernos como, por exemplo, nos lagos Albert e Manyara, leste da África (Singer & Stoffers 1980) e Lago Albert no Oregon (Jones & Weir 1983; Banfield *et al.* 1991). Nestas localidades, este mineral é atribuído à substituição de esmectitas detríticas durante fases de dissecação do lago. A grande ocorrência de esmectita, e o fato de que o volume de esmectita diminui proporcionalmente ao aumento

de illita, são fatores que levam a sugerir este mesmo processo de formação para a illita na área de estudo. Além disso, a análise de microscopia eletrônica revelou a presença de cristais capilares de illita em torno de esmectitas detríticas. Os dados de EDS também mostraram que as esmectitas da área de estudo contém K, necessário à formação da illita. Estes dados revelaram, ainda, que algumas amostras possuem valores anômalos de K na composição química de grãos de esmectita, o que foi interpretado como um registro de transformação incipiente destes. Levando-se em consideração estas informações, propõe-se que a formação da illita na área de estudo ocorreu próximo à superfície a partir da transformação da esmectita detrítica, sendo este processo incentivado pelas características deposicionais em áreas marginais de lagos, onde a flutuação da lâmina d'água foi comum, possibilitando freqüentes exposições subaéreas e pedogênese.

A caulinita é um mineral tipicamente formado em associação com perfis de intemperismo (p.e., Millot 1970; Carroll 1970). Sua formação está associada à hidrólise de minerais precursores (p.e., Chamley 1989), sendo favorecida sob condições de boa drenagem e pH baixo. Volumes significativos de caulinita ocorrem associados com perfis lateríticos, onde a lixiviação pronunciada leva à extração dos elementos mais móveis (Plaquet & Clauer 1997). Assim como a illita, a distribuição da caulinita ao longo dos perfis estudados mostra claramente seu íntimo relacionamento com os depósitos marginais do lago. Sua morfologia indica claramente origem autigênica, sendo revelado por sua ocorrência sob forma de livretos bem desenvolvidos, como observado sob o microscópio eletrônico (Figs. 20F e 12E). Este mineral seria também esperado em uma situação de clima tropical úmido, porém sua presença dentro do contexto paleoambiental proposto de lago hipersalino é intrigante. Este problema torna-se ainda maior se consideramos sua formação a partir da esmectita, como revelado

pelo estudo óptico, onde os cristais de caulinita gradam para palhetas de esmectitas. Assim, tem-se uma situação em que a esmectita detrítica transforma-se ora para caulinita, ora para ilita em um mesmo horizonte estratigráfico. Uma hipótese para explicar esta ocorrência é a de que alternâncias sazonais teriam favorecido a formação da ilita sob condições de maior evaporação (estações secas), enquanto que a caulinita originou-se a partir da transformação de esmectitas pela ação de águas freáticas com pH baixo (estações úmidas). Estudos mais aprofundados são ainda necessários para se melhor decifrar a ocorrência simultânea destes dois minerais a partir da transformação de esmectitas em ambientes marginais de lagos salinos.

Um modelo alternativo para se explicar o aumento de ilita e caulinita no topo dos ciclos de arrasamento ascendente seria o da deposição seletiva destes argilominerais de acordo com os subambientes. Quando ocorresse a deposição de argilominerais em ambientes com elevada salinidade, ilita e caulinita concentrar-se-iam nas porções mais marginais enquanto que a esmectita iria concentrar-se nas porções mais centrais, originando uma segregação dos grupos de argilominerais de acordo com os subambientes dentro de uma bacia de deposição (Parham 1963). No caso da Formação Codó, isto poderia explicar a maior concentração de ilita e caulinita em fácies mais marginais do paleolago Codó. Entretanto, neste caso ter-se-ia que considerar ilita e caulinita como argilominerais de origem detrítica. Como mencionado anteriormente, pelo menos parte de ilita e caulinita associados às fácies de margem de lago são de origem autigênica. Considerando-se este fato, conclui-se que mesmo que tenha havido a deposição seletiva desses argilominerais de acordo com subambientes, adicionalmente ilita e caulinita se formaram também por substituição da esmectita detrítica nas fácies marginais de lago. Então, a combinação destes fatores pode ter resultado no

aumento desses argilominerais no topo dos ciclos de arrasamento ascendente que ocorrem na Formação Codó.

### 8.3 CARACTERIZAÇÃO PALEOCLIMÁTICA

A utilização de argilominerais para a determinação das condições climáticas prevaletentes durante a deposição vem sendo aplicada em vários trabalhos (p.e., Parry & Reeves 1968; Singer 1984; Chamley 1989; Tucker 1991). Esta aplicabilidade se deve ao fato de que os argilominerais formam-se por substituição ou alteração de outros minerais durante intemperismo químico em perfis de solos, sendo sua mineralogia fortemente dependente das condições de pH e Eh da água do solo e, portanto, do clima. Praticamente todos os tipos de argilominerais podem ser produzidos em perfis de solo e mantos intempéricos (Tucker 1991). Entretanto, os grupos de argilominerais mais comumente produzidos em perfis de intemperismo incluem esmectita, caulinita, ilita e clorita. O aparecimento destes minerais é controlado pela intensidade de hidrólise que, por sua vez, está relacionada às condições reinantes da área em que os argilominerais ocorrem. Assim, em regiões onde a precipitação é elevada, e, portanto, a lixiviação mais intensa e os solos mais ácidos, como ocorre em baixas latitudes, a caulinita é favorecida. Áreas com lixiviação limitada, como ocorre tipicamente em regiões temperadas, favorecem a formação de ilita e clorita. Esta última, porém, é mais comum em solos ácidos, por ser facilmente oxidada (Tucker 1991). A esmectita é típica de regiões com lixiviação restrita e solos alcalinos, ocorrendo comumente sob climas áridos ou com tendência à aridez.

Para que os argilominerais tenham utilidade como indicador paleoclimático, é necessário ter-se a certeza de sua origem

detrítica. Mesmo nestes casos, as interpretações são problemáticas, já que os argilominerais detríticos podem derivar não só pelo intemperismo direto de rochas que ocorrem ao redor da bacia de deposição, mas também podem ser produto da erosão de rochas sedimentares argilosas formadas sob condições climáticas diferentes daquelas reinantes na bacia de deposição. Portanto, outras informações devem ser adicionadas para que se possa confirmar a interpretação climática feita com base em argilominerais.

O reconhecimento de esmectitas detríticas na área de estudo permitiu sua utilização em inferências climáticas. Determinou-se que a montmorillonita é a espécie de esmectita dominante na área de estudo, sendo sua presença comum em condições de lixiviação e intemperismo intermediários em solos temperados com boa drenagem e pH neutro, solos pobremente drenados e solos alcalinos de zonas áridas (Tucker 1991). Assim, a dominância deste argilomineral associada à ocorrência de evaporitos, confirma que a Formação Codó depositou-se sob domínio de climas áridos ou com tendência à aridez. Estudos anteriores haviam sugerido a formação das esmectitas desta unidade em vertissolos, os quais são a fonte principal deste tipo de mineral (Rossetti *et al.* 2001). Esta proposição é consistente, não só com a presença de evaporitos, mas também com estudos anteriores que mostram, por exemplo, associação palinológica nos folhelhos negros, a qual é indicativa de coníferas e gimnospermas comuns em climas quentes e áridos (Lima *et al.* 1980; Lima 1982; Batista 1992; Rodrigues 1995; Antonioli *et al.* 1999), e presença de insetos hemiptera das famílias *Pricecoridae* e *Latiscutellidae*, comuns em climas quentes (Pinto & Ornellas 1974).

A utilização da análise de microscopia eletrônica foi fundamental para a caracterização da caulinita e ilita autigênicas, as quais não se prestam, portanto, para discussões

sobre o clima. Assim, é importante enfatizar que a tendência de aumento progressivo de caulinita para o topo dos perfis poderia estar relacionada não a variações climáticas, mas a variações paleoambientais características do sistema deposicional a partir do intemperismo químico de outros minerais e/ou argilominerais, possivelmente combinado com o processo de deposição seletiva da margem para o centro do lago.



## 9. CONCLUSÕES

A análise e interpretação de dados de DRX, MEV e microscopia óptica dos litotipos estudados da Formação Codó, permitem a apresentação das seguintes conclusões:

1) O paleolago Codó, na região de Codó, constituía um sistema de baixa energia, rico em sedimentação fina, sem influência marinha e rodeado por uma topografia plana, atestada pela ausência de fácies arenosas.

2) A Formação Codó contém argilominerais predominantemente detríticos, incluindo esmectita, interestratificados R0 ilita-esmectita, ilita e caulinita. Estes últimos são, pelo menos em parte, autigênicos, ocorrendo concentrados nas fácies marginais do lago.

3) Os argilominerais autigênicos foram originados a partir de processos pedogenéticos associados principalmente às fácies marginais do lago. Assim, a origem destes argilominerais estaria associada não a condições paleoclimáticas, mas a variações de subambientes do sistema de lago. Adicionalmente, parte da ilita e caulinita em fácies marginais pode ter sido resultante da deposição seletiva destes minerais, a despeito da esmectita e /ou interestratificados R0 ilita/esmectita que tende a permanecer mais tempo em suspensão, sendo transportada mais distalmente em direção ao centro do lago.

4) O predomínio de argilominerais detríticos, particularmente esmectita e interestratificados R0 ilita-esmectita, aliado ao fato da vasta ocorrência de evaporitos na Formação Codó exposta

na borda leste da Bacia de Grajaú, permitem a confirmação de proposições anteriores de que esta formação teria sido depositada sob climas áridos ou com tendência à aridez.

5) A espécie esmectítica identificada é a montmorilonita. Esta mostra uma diminuição do grau de "cristalinidade" para o topo dos perfis, atribuída a processos intempéricos devido à proximidade da discordância do topo da Formação Codó. A diminuição no grau de "cristalinidade" da espécie esmectítica também estar intimamente relacionada a interestratificação deste argilomineral com illita produzindo o interestratificado R0 illita-esmectita.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, G.A. 1971. Revisão geológica da Bacia Paleozóica do Maranhão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26., São Paulo. *Anais...* SBG: v.1. p.113-122.
- ALVES, D.B. 1990. *Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise de argilominerais por difração de raios-X. Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da Bacia da foz do Amazonas*. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências. 437p. (Tese de Doutorado).
- ANAISSE JÚNIOR, J.1999. *Fácies costeiras dos Depósitos Itapecuru (Cretáceo), Região de Açailândia, Bacia do Grajaú*. Belém. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 86p. (Dissertação de Mestrado).
- ANTONIOLI, L.; THIAGO, L.K.; RODRIGUES, M.A.C; DINO, R. 1999. Análise palinoestratigráfica de sedimentos aptianos da Bacia do Parnaíba, afloramentos na região de Codó, MA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 16., Crato. *Resumos SBP*: p. 18-19.
- ARANHA, L.G.; LIMA, H.P.; MAKINO, R.K.; SOUZA, J.M. 1990. Origem e evolução das bacias de Bragança-Viseu, S. Luis e Ilha Nova. In: MILANI, E.J.& RAJA GABAGLIA, G.P. (eds.) *Origem e evolução das bacias sedimentares*. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. p. 221-234.
- AZEVEDO, R.P. 1991. *Tectonic Evolution of Brazilian Equatorial Continental Margin Basins*. London. Royal School of Mines Imperial College. 412p.(unpublished PhD Thesis).
- BANFIELD, J. F.; JONES, B.F.; VEBLIN, D.R. 1991. An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Albert Lake, Oregon: II. Diagenetic modification of the sedimentary assemblage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2795-2810.
- BATISTA, A. M. 1992. *Caracterização Paleoambiental dos Sedimentos Codó-Grajaú, Bacia de São Luís (MA)*. Belém. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 102p. (Dissertação de Mestrado).
- BISCAYE, P. E. 1965. Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76: 803-832.
- CALVO, J.P.; BLANC-VALLERON, M.M.; RODRIGUEZ-ARANDIA, J.P.; ROUCHY, J.M.; SANZ, M. E. 1999. Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. *Spec. Publs int. Ass. Sediment.*, 27: 129-151.
- CAPUTO, M.V. 1984. *Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil*. Santa Barbara. University of California, Santa Barbara. 582p.(PhD Thesis).
- CAROLL, D. 1970. Clay minerals in Artic Ocean sea-floor sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40: 814-821.

- CERQUEIRA, J.P. & MARQUES, L.F.S.P. 1985. Avaliação geoquímica da Bacia de S. Luís. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 28 (3): 157-158.
- CHAMLEY, H. 1989. *Clay Sedimentology*. Berlin, Springer-Verlag. 623p.
- CODY, R.D. & THOMPSON, G.L. 1976. Quantitative X-ray Powder Diffraction Analyses of clays using an orienting internal standard and pressed disks of bulk shale samples. *Clay and Clay Minerals*, 24: 224-231.
- CORDANI, U.G.; BRITO NEVES, B.B.; FUCK, R.A.; PORTO, R.; THOMAZ FILHO, A.; CUNHA, F.M.B. 1984. Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com eventos tectônicos das bacias sedimentares. *Ciência, Técnica, Petróleo, Seção de Exploração do Petróleo*, 15: 20-27.
- CURTIS, C.D. 1985. Clay mineral precipitation and transformation during burial diagenesis. *Philos*, 315: 91-105.
- DARRAGI, F. & TARDY, Y. 1987. Autigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. *Chemical Geology*, 63: 59-72.
- FERNANDES, G. & DELLA PIAZZA, H. 1978. O Potencial Oleogênico da Formação Codó. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 21 (1): 3-16.
- GAC, J. Y.; DROUBI, A.; FRITZ, B.; TARDY, Y. 1977. Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in Chad. *Chemical Geology*, 19: 215-228.
- GILL, S. & YEMANE, K. 1999. Illitization in a Paleozoic, peat-forming environment as evidence for biogenic potassium accumulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 170: 327-334.
- GÓES, A.M. 1995. *A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba*. São Paulo. USP, Instituto de Geociências. 171 p. (Tese de doutorado).
- GÓES, A.M. & COIMBRA, A. M. 1996. Bacias sedimentares da Província Sedimentar do Meio-Norte do Brasil. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5., Belém. *Boletim de Resumos...SBG/Núcleo Norte*. p.186-187.
- GÓES, A.M. & ROSSETTI, D.F. 2001. Gênese da Bacia de São Luís-Grajaú, Meio-Norte do Brasil. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi. p. 15-30. (Coleção Friedrich Katzer).
- GÓES, A.M.; ROSSETTI, D.F.; COIMBRA, A.M. 1999. A Bacia do Grajaú, Estado do Maranhão, Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, 5., Serra Negra. *Boletim de Resumos...UNESP*. p. 225-259.
- HARDIE, L. A. 1968. The origin of the Recent non-marine evaporite deposit of Saline Valley, Inyo County, California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32: 1279-1301.

- HOWER, J.; ESLINGER, E.V.; HOWER, M.E.; PERRY, E.A. 1976. Mechanisms of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of American Bulletin*, 87: 725-737.
- IMAN, M.B. & SHAW, H.F. 1985. The diagenesis of Neogene clastic sediments from the Bengal Basins Bangladesh. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55: 665-671.
- JENNINGS, S. & THOMPSON, G.R. 1986. Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River Delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56: 89-98.
- JONES, B.F. & WEIR, A. 1983. Clay Minerals of Lake Albert, an alkaline, saline lake. *Clay and Clay Minerals*, 31: 161-172.
- KEGEL, W. 1965. A estrutura geológica do nordeste do Brasil. *Boletim Divisão de Geologia e Mineralogia*, 227: 1-47.
- LEWIS, D. W. & McCONCHIE, D. 1994. *Analytical Sedimentology*. New York, Chapman & Hall. 197p.
- LIMA, E.A. & LEITE, J.F. 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba. Integração geológica-metalogenética. Recife, DNPM/CPRM.437p.(Relatório Interno).
- LIMA, M.R. 1982. Palinologia da Formação Codó, Maranhão. *Boletim do Instituto de Geociências - USP*, 13: 223-228.
- LIMA, M.R.; FÚLFARO, V.J.; BARTORELLI, A. 1980. Análise Palinológica de sedimentos cretáceos da região de Marabá, estado do Pará. *Boletim do Instituto de Geociências - USP*, 11: 155-161.
- LIMA, R.D. & ROSSETTI, D.F. 1999. Depositional facies in Late Cretaceous-?Lower Tertiary deposits from northwestern Maranhão State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 29: 237-244.
- MESNER, J.C. & WOOLDRIDGE, L.C. 1964. Maranhão Paleozoic Basin and Cretaceous Coastal Basins - North Brazil. *Bulletim of American Association of Petroleum Geologists*, 48 (9): 1475-1512.
- MILLOT, G. 1970. *Geology of Clays*. Paris, Springer-Verlag. 425p.
- MINICHELLI, D. 1982. The Quantitative Analysis of Clay Minerals by X-ray Diffraction: modern aspects of industrial routine control. *Clay Minerals*, 17: 401-408.
- MOORE, C. A. 1968. Quantitative Analysis of naturally occurring multicomponent mineral systems by X-ray diffraction. *Clay and Clay Minerals*, 16: 325-336.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS JR., R.C. 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York, Oxford University Press. 378p.
- MORA, C.A.; SHELDON, B.T.; ELLIOTT, W.C.; DRIESE, S.G. 1998. An oxygen isotope study of illite and calcite in three Appalachian Paleozoic vertic paleosols. *Journal of Sedimentary Research*, 68: 456-464.

- O'BRIEN, N. R & SLATT, R. M. 1990. *Argillaceous Rock Atlas*. New York, Springer-Verlag. 141p.
- PARHAM, W.E. 1963. Lateral variations in certain Pennsylvania underclays. *Clays clay Minerals*, 12: 581-612.
- PARRY, W.T & REEVES, C.C. 1968. Clay mineralogy of Pluvial lake sediments, Southern High Plain, Texas. *Journal of Sedimentary Petrology*, 38: 516-529.
- PAZ, J.D.S. 2000. *Análise faciológica da Formação Codó (Aptiano Superior na região de Codó (MA), Leste da Bacia do Grajaú*. Belém. Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 146p. (Dissertação de Mestrado).
- PAZ, J.D.S. & ROSSETTI, D.F. 1999. Análise faciológica da Formação Codó (Aptiano Superior) na região de Codó (MA), leste da Bacia do Grajaú. In: SIMPÓSIO SOBRE O CRETÁCEO DO BRASIL, 5., Serra Negra. *Boletim de Resumos...UNESP*. p. 201-206.
- PAZ, J.D.S. & ROSSETTI, D.F. 2001. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, MA. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi. p. 77-100. (Coleção Friedrich Katzer).
- PAZ, J.D.S. & ROSSETTI, D.F. 2003. Tectonically-influenced shallowing-upward cycles in the lacustrine Codó Formation (Late Aptian) Mid-northern Brazil. In: LATINAMERICAN CONGRESS OF SEDIMENTOLOGY, 3., Belém. *Boletim de Resumos... MPEG/UFGA*. p. 137-140.
- PAZ, J.D.S.; ROSSETTI, D.F.; MACAMBIRA, M.J.B. 2003. Genesis of Late Aptian evaporates (Codó Formation), Northern Brazil: Facies and Isotopic Analysis of Sr and S. In: LATINAMERICAN CONGRESS OF SEDIMENTOLOGY, 3., Belém. *Boletim de Resumos... MPEG/UFGA*. p. 30-32.
- PINTO, I.D. & ORNELLAS, L.P. 1974. New Cretaceous Hemiptera (Insects) from Codó Formation, northern Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., Porto Alegre. *Anais... SBG*: v.2, p. 289-304.
- PLAQUET, H. & CLAUER, N. 1997. *Soils and Sediments, Mineralogy and Geochemistry*. New York, Springer-Verlag. 369p.
- PLATT, N.H. & WRIGHT, V.P. 1991. Lacustrine carbonates: facies models, facies distribution and hydrocarbon aspects. In: ANADÓN, P.; CABRERA, LL.; KELTS, K. (eds.) *Lacustrine Facies Analysis*. Oxford, Blackwell Scientific Publications. P. 57-74.
- REZENDE, W.M. & PAMPLONA, H.R.P. 1970. Estudo do desenvolvimento do Arco Ferrer-Urbano Santos. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 13: 5-14.
- RODRIGUES, R. 1995. *A Geoquímica Orgânica na Bacia do Parnaíba*. 225 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. (Tese de Doutorado).

- RODRIGUES, T.L.N.; FAVILA, C.A.C.; CANIZZATO, E.; VERÍSSIMO, L.S. 1994. *Programa de levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Programa Grande Carajás*. Folha SB-23-X-A (BACABAL). C.P.R.M., 124 p.
- ROSSETTI, D.F. 1996. Sequence Stratigraphic Significance of two Estuarine Valley fills: The Upper Itapecuru Formation in the São Luís Basin, Northern Brazil. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra*, 19: 111-125.
- ROSSETTI, D.F. 1998. Facies Architecture and sequential evolution of incised valley estuarine fills: The Upper Itapecuru Formation (São Luís Basin), northern Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, 68: 299-310.
- ROSSETTI, D.F. 2001. Arquitetura deposicional da Bacia de São Luís-Grajaú. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (eds.) *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi. p. 31-46. (Coleção Friedrich Katzer).
- ROSSETTI, D.F. & GÓES, A.N.M. 2000. Deciphering the sedimentological imprint of paleoseismic events: an example from the Aptian Codó Formation, northern Brazil. *Sedimentary Geology*, 135: 137-156.
- ROSSETTI, D.F. & TRUCKENBRODT, W. 1997. Classificação estratigráfica para o Albiano-Terciário Inferior (?) na Bacia de São Luís, MA. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi-Série Ciências da Terra*, 9: 31-43.
- ROSSETTI, D.F.; GÓES, A. M.; TRUCKENBRODT, W. 2001. *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi. 264 p. (Coleção Friedrich Katzer).
- ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W.; ANAISSE JÚNIOR, J. 1999. Origem da estrutura scour and fill de grande escala em depósitos cretáceos da Bacia de Grajaú, Maranhão. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6., Manaus. *Boletim de resumos expandidos*. SBG/Núcleo Norte, p: 416-419.
- ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.N.M; TRUCKENBRODT, W.; ANAISSE JUNIOR, J. 2000. Tsunami-induced large-scaled scour-and-fill structures in Albian to Cenomanian deposits of Grajaú Basin, Northern Brazil. *Sedimentology*, 47: 309-323.
- ROSSETTI, D.F.; PAZ, J.D.S.; GÓES, A. M. 2004. Facies Analysis of the Codó Formation (Late Aptian) in the Grajaú area, Southern São Luis-Grajaú Basin. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 76 (4):791-806.
- SINGER, A. 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments - a review. *Earth Science Reviews*, 21: 251-293.
- SINGER, A. & MULLER, G. 1983. Diagenesis in argillaceous sediments. In: LARSEN, G. & CHILINGAR, G.V. (eds.) *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks 2*. Amsterdam, Elsevier. p.115-212.

- SINGER, A. & STOFFERS, P. 1980. Clay mineral diagenesis in two East African Lake sediments. *Clay Minerals*, 15: 291-307.
- THOREZ, J. 1976. *Practical Identification of Clay Minerals*. Belgium, Dison. 90p.
- TUCKER, M.E. 1991. *Sedimentary Petrology*. Oxford, Blacwell Scientific Publications. 260p.
- WATTS, N. L. 1980. Quaternary pedogenic calcretes from the Khalarari (Southern Africa): mineralogy, genesis and diagenesis. *Sedimentology*, 27: 661-686.
- WEAVER, C.E. 1989. *Clays, Muds and Shales*. Amsterdam, Elsevier. 819p.
- YAALON, D. H. & WIEDER, M. 1976. Pedogenic palygorskite in some arid brown (calciorthid) soils of Israel. *Clay Minerals*, 11: 73-80.



---

## APÊNDICE

---

Difratogramas de raios-x das amostras dos perfis estudados, com a assembléia de argilominerais que foi identificada utilizando-se os tratamentos: normal (seca ao ar), glicolizada e aquecida a 550°C/2h.

Legendas: E= esmectita; I= illita; K= caulinita; Q= quartzo; Gy= gipso; Go= goethita.