



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DA PLYGORSKITA E
ARGILOMINERAIS ASSOCIADOS DA FÁCIES LAGUNAR
DA FORMAÇÃO ALCÂNTARA, CRETÁCEO SUPERIOR DA
BACIA DE SÃO LUIS – GRAJAÚ**

Dissertação apresentada por:

KAMILLA BORGES AMORIM

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

BELÉM
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

A524m Amorim, Kamilla Borges

Mineralogia e geoquímica da palygorskita e argilominerais associados da fácies lagunar da Formação Alcântara, Cretáceo Superior da bacia de São Luis – Grajaú / Kamilla Borges Amorim; Orientador: Rômulo Simões Angélica – 2012
xv, 50 f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica e petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Argilominerais. 2. Palygorskita. 3. Pelitos. 4. Dolomita. 5. Alcântara (MA). I. Angélica, Rômulo Simões, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.: 549.6098121



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DA PLYGORSKITA E
ARGILOMINERAIS ASSOCIADOS DA FÁCIES LAGUNAR
DA FORMAÇÃO ALCÂNTARA, CRETÁCEO SUPERIOR DA
BACIA DE SÃO LUIS - GRAJAÚ**


DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR


KAMILA BORGES AMORIM

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área
de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 01/04/2012

Banca Examinadora:


Prof. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Orientador – UFPA)


Prof. REINER NEUMANN
(Membro – CETEM)


Prof. ANDRÉ SAMPAIO MEXIAS
(Membro - UFRGS)

Dedico este trabalho à minha mãe MARIA LÚCIA RIBEIRO BORGES pelo seu amor incondicional e esforço e à minha querida avó FRANCISCA RIBEIRO BROGES, meus maiores amores e por quem tenho muito respeito e admiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me proporcionar conforto espiritual e ajudar a transpor as inúmeras dificuldades, por abençoar a mim e à minha família e por tornar possível a realização desse objetivo.

Meus sinceros agradecimentos a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao PPGG pela concessão da bolsa de estudo e à UFPA pela infra-estrutura necessária para elaboração do trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica, pela orientação durante esta etapa, por me mostrar que mudanças são possíveis e me fazer perceber que sempre sou capaz de ir além do que acredito.

Ao Prof. Dr. Afonso César Nogueira pelo apoio indispensável na realização das etapas de campo, pelas inúmeras conversas e pelas valiosas contribuições para o trabalho.

Ao Prof. Dr. Claudio Lamarão pelas análises de MEV, primordiais para esta pesquisa, pela amizade e pelas inúmeras e divertidas conversas.

À amiga Joseanna Santos, que nesses quase sete anos de convivência na geologia sempre esteve ao meu lado, dando força (literalmente, na preparação das minhas amostras para este trabalho), incentivo e companheirismo que me ajudam a crescer cada vez mais, além de me mostrar que a amizade verdadeira nasce do respeito e da troca de experiências.

Aos colegas do GSED Isaac Rudnitzki e Joelson Soares pelas valiosas discussões, muito importantes para o fechamento deste trabalho, e aos colegas da DRX pelas análises realizadas, fundamentais para este trabalho.

“Supere todas as discordâncias que tem com alguém
mudando sua atitude.
Seu papel é inspirar.
E quem é inspirador nunca questiona, confronta,
critica, comenta ou tenta controlar.
Mantenha o domínio sobre as suas ações
e não sobre as ações dos outros.
Tenha cautela com as palavras porque o
que você diz pode provocar impacto e obscurecer
a percepção do outro.
Mantenha seu autocontrole e aprenda a mudar as
respostas, a ser mais leve e despreocupado.”

Kamilla Borges Amorim

RESUMO

Os litotipos da Formação Alcântara (pelitos, arenitos e dolomitos) afloram ao longo de falésias no município de Alcântara, estado do Maranhão e têm como característica a ocorrência do argilomineral palygorskita, principalmente na forma de bolsões esbranquiçados, mais especificamente nos níveis pelíticos. Esta unidade é representada por depósitos de *shoreface* gerados por processos de tempestade, recobertos por laguna/*washover* e canal de maré, que compõem uma sucessão progradacional. No presente trabalho, são apresentados os resultados da caracterização mineralógica destas rochas, com objetivo de entender/definir a origem da palygorskita (autigênica ou detrítica), discutir o contexto geoquímico das condições paleoambientais de formação dos argilominerais ricos em magnésio e sua paragênese mineralógica, especialmente a relação entre palygorskita e dolomita. Além disso, o trabalho mostra uma avaliação preliminar do potencial mineral da ocorrência de palygorskita, mostrando os níveis que apresentam a palygorskita maciça e qual a espessura aproximada dos pacotes. Um perfil geológico foi descrito na Praia da Baronesa, com a coleta de amostras efetuada em duas etapas de campo, totalizando 22. As mesmas, após preparação, foram submetidas às seguintes técnicas instrumentais: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Análises Térmicas (ATD-ATG), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados da primeira etapa de coleta e análises químicas e mineralógicas foram utilizados no artigo submetido e aceito pela revista Cerâmica. Estes dados mostram que o perfil da Praia da Baronesa é composto por arenitos na base, seguidos de pelitos dominantes, com intercalações de dolomitos. Nos pelitos, foi descrita uma ampla assembléia de argilominerais, característicos de ambiente lagunar, com variações no conteúdo de palygorskita, dolomita, clorita, illita, esmectita e traços de caulinita e feldspatos. Duas gerações de palygorskita foram descritas: (1) na forma de bolsões ou acumulações macroscópicas nos níveis pelíticos ricos em palygorskita, frequentemente descritos na literatura, e (2) na forma maciça, como mineral dominante dos níveis pelíticos superiores do perfil da Praia da Baronesa. A segunda geração, descrita pela primeira vez neste trabalho, pode constituir níveis métricos com potencial interesse econômico. Na segunda etapa, as análises foram efetuadas em camadas pelíticas com maior nível de detalhe, e também em camadas de dolomito. Nesta etapa foi possível observar que a palygorskita é de fato o argilomineral dominante nos pelitos, além de aparecer como mineral traço nos níveis dolomíticos. Os dados revelam que os teores de palygorskita tendem a aumentar nas porções superiores do perfil, mostrando uma relação inversamente proporcional com os argilominerais

clorita e illita, que têm seus valores diminuídos à medida que ocorre o incremento de palygorskita. A relação entre palygorskita e dolomita também é muito marcante, uma vez que quando o primeiro mineral é dominante, a dolomita aparece como segunda fase mineral mais abundante. Esta relação é acentuada quando os dados de MEV são analisados, pois os dois minerais sempre ocorrem associados. As análises micromorfológicas da palygorskita indicam que sua origem é autigênica, ou seja, que se formou *in situ*, visto que suas feições não mostram desgaste ou retrabalhamento, eliminando a possibilidade de origem detrítica. Sabe-se que a palygorskita pode ser encontrada associada a rochas carbonáticas e que as condições adequadas à sua formação são clima semi-árido a árido, alta atividade de Si e Mg com disponibilidade de Al e pH alcalino (~8). Estas condições, somadas à assembleia mineralógica, indicam que a concentração de Mg em solução provavelmente foi adequada à precipitação de palygorskita, após a formação da dolomita. Outros fatores, como alteração das condições físico-químicas (incremento de sílica pelo consumo de outros minerais (clorita e illita?)), também podem ter favorecido a precipitação de palygorskita. Além dos resultados observados, os novos dados de DRX mostraram que os horizontes superiores do perfil, aproximadamente 4m de pelitos, são os que apresentam as maiores concentrações de palygorskita. A ocorrência deste mineral parece ser bastante significativa, com teores muito elevados em alguns horizontes, revelando perspectivas de trabalhos futuros relacionados às propriedades industriais deste mineral, a uma melhor quantificação do mesmo e às possibilidades quanto ao aproveitamento econômico.

Palavras-chaves: Argilominerais. Palygorskita. Pelitos. Dolomita. Alcântara (MA).

ABSTRACT

The Alcântara Formation lithotypes (pelites, sandstones and dolomites) outcrop along the cliffs in the town of Alcântara, Maranhão state, and are characterized by the occurrence of the clay mineral palygorskite mainly in the form of whitish pockets, more specifically in pelitic levels. This unit is represented by shoreface deposits generated by storms processes, covered by lagoon/washover and tidal channel, comprising a progradational succession. In this paper, the results of mineralogical characterization of these rocks are presented, in order to understand/define palygorskite origin (autigenic or detrital), discuss the geochemical context of paleoenvironmental conditions of rich-magnesium clay minerals formation and their paragenesis, specially the relation between palygorskite and dolomite. Furthermore, this research shows a preliminary assessment of mineral potential of palygorskite occurrence, showing the levels where this mineral is massive and the approximate thickness of the packets. A geological profile was described at Baronesa Beach, where 22 samples were collected in two field stages. After laboratorial preparation, they were submitted to the following instrumental techniques: X-Ray diffraction (XRD), X-Ray fluorescence, thermal analysis (DTA-TAG) and scanning electron microscopy (SEM). The first field stage results and chemical and mineralogical analysis were utilized in the submitted and accepted paper by *Cerâmica* journal. These data show that Baronesa Beach profile is composed of sandstones, in the base, succeeded by mudstones with dolomites intercalations. In the mudstones, a vast clay mineral assemblage was described, characteristic of lagoonal environment, with variations in the contents of palygorskite, dolomite, chlorite, illite, smectite and traces of kaolinite and feldspars. Two different generations of palygorskite were described: (1) in the form of pockets or macroscopic accumulations in the rich-palygorskite pelitic levels, and (2) in the massive form, as the higher pelitic levels dominant mineral of the Baronesa Beach profile. The second generation, described for the first time in this paper, may constitute metric levels with potential economic interest. In the second field stage, analysis were performed with more detail in pelitic layers, and also, in dolomitic layers. In this stage, it was possible to observe that palygorskite is indeed the dominant clay mineral in pelites, and appear as trace mineral in dolomitic levels. Data reveal that palygorskite contents tend to increase in the upper portions of the profile, showing an inversely proportional relationship with chlorite and illite clay minerals, whose values decrease as palygorskite increases. The relationship between palygorskite and dolomite is also very significant, because when the first mineral is the dominant, dolomite appears as the second most abundant mineral. This

relationship is accentuated when SEM data are analysed, because both minerals always occur associated. Palygorskite micromorphological analysis indicate its origin is autigenic, that is, it was formed “in situ”, since its features do not exhibit any wearing or reworking, eliminating any possibility of detrital origin. It is known that palygorskite can be found in association with carbonate rocks and that the appropriated conditions for its formation are semi-arid to arid climate, high Si and Mg activities with Al available, and alkaline pH (~8). These conditions, added to mineralogical assemblage, indicate that Mg concentration in solution was probably enough to precipitate palygorskite, after dolomite formation. Others factors, such as changes in physic-chemical conditions (Si increasing by the consumption of other minerals (chlorite and illite?)), may also have favoured palygorskite precipitation. In addition to the observed results, new XRD data showed that upper horizons of the profile, approximately 4m of pelites, are the ones with the highest palygorskite concentration. This mineral occurrence seems to be very significant, with very high contents in some horizons, revealing prospects of future works related to industry properties of this mineral, to a better quantifying and to possibilities about its economic use.

Key-words: Clay minerals. Palygorskite. Pelites. Dolomite. Alcântara (MA).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Mapa de localização da área de estudo (Modificado de Rossetti 2001)	3
Figura 2.1 - Mapa geológico da Bacia de São Luis-Grajaú	6
Figura 2.2 - Coluna estratigráfica simplificada da bacia de São Luis - Grajaú	8
Figura 2.3 - Seqüência deposicional da Bacia de São Luis-Grajaú	9
Figura 3.1 - Estrutura em canais abertos da palygorskita	12
Figura 3.2 - Principais aplicações da palygorskita	13
ARTIGO: MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DA OCORRÊNCIA DE PALYGORSKITA DE ALCÂNTARA, BACIA DE S. LUÍS-GRAJAÚ, MARANHÃO	
Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo	23
Figura 2 - Falésia da praia da Baronesa	24
Figura 3 - Perfil litológico da praia da Baronesa	24
Figura 4 - Palygorskita associada a níveis pelíticos esverdeados da praia da Baronesa	25
Figura 5 - Difratoograma de raios X da palygorskita de Alcântara, PA, demonstrando que é a fase dominante, com apenas o pico principal da dolomita (D) identificado	25
Figura 6 - Perfil da praia da Baronesa, com amostragem e superposição dos difratogramas: palygorskita (P), esmectita (E), illita (I), quartzo (Q), dolomita (D), clorita (Ch) e hematita (Hm)	25
Figura 7 - Difratoograma da fração argila (B-2): Esmectita (E), palygorskita (P), illita (I), clorita (Ch) e caulinita (K)	26
Figura 8 - Curvas de análise termodiferencial (ATD) (A) e análise termogravimétrica (ATG) (B) da palygorskita de Alcântara (PA) e da palygorskita de referência PFL-1	26
Figura 9 - Imagem de elétrons secundários (MEV) da palygorskita dos bolsões/acumulações: cristais fibrosos e alongados levemente encurvados (a e b); cristais fibrosos entrelaçados com hábito em forma de teia (c e d)	27

Figura 10 - Imagem de elétrons secundários (MEV) da palygorskita maciça da amostra B-6: a) Pelito maciço; b) cristais aciculares na massa pelítica; c) acículas finas e entrelaçadas; d) acículas muito finas na massa pelítica_____	27
Figura 6.1 - Perfil geológico ampliado da Praia da Baronesa_____	32
Figura 6.2 - Superposição dos difratogramas das amostras B-5, B-5.1, B-5.2 e B-5.3. Palygorskita (P), clorita (Ch), quartzo (Q), dolomita (D) e illita (I)_____	33
Figura 6.3 - Superposição dos difratogramas das amostras B-6, B-6.1 e B-6.2. Palygorskita (P), clorita (Ch), quartzo (Q), dolomita (D) e, illita (I)_____	34
Figura 6.4 - Superposição dos difratogramas das amostras B-7, B-7.1, B-7.2 e B-7.3. Palygoeskita (P), clorita (Ch), quartzo (Q), dolomita (D) e illita (I)_____	34
Figura 6.5 - Microfibras de palygorskita na massa pelítica (amostra B-6.1); B) Palygorskita crescendo a partir da massa pelítica (amostra B-5.3)_____	35
Figura 6.6 - Fotomicrografias da amostra PALY B-6: A e B - Cristais de dolomita emersos na massa pelítica; C e D - Romboedros de dolomita envolvidos pela massa pelítica e recobertos por palygorskita; E e F - Cristais de dolomita com feições de dissolução envolvidos por palygorskita_____	36
Figura 6.7 - Fotomicrografias da amostra B-3.1: A e B- Fibras de palygorskita recobrindo cristais de dolomita; C e D – Fibras de palygorskita crescendo entre os poros do carbonato dolomítico_____	37
Figura 6.8 – Análise de EDS da amostra B-5.3_____	38
Figura 6.9 – Análise de EDS da amostra PALY B-5_____	38

LISTA DE TABELA

Tabela 1.	Resumo das principais características das quatro associações de fácies reconhecidas na Formação Alcântara. _____	9
ARTIGO: MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DA OCORRÊNCIA DE PLYGORSKITA DE ALCÂNTARA, BACIA DE S. LUÍS-GRAJAÚ, MARANHÃO		
Tabela 1	Resultado da análise química por FRX do perfil da praia da Baronesa _____	28

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA_____	iv
AGRADECIMENTOS_____	v
EPÍGRAFE_____	vi
RESUMO_____	vii
ABSTRACT_____	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES_____	x
LISTA DE TABELA_____	xi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO_____	1
1.1 APRESENTAÇÃO_____	2
1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO_____	3
1.3 OBJETIVOS_____	3
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO_____	4
CAPÍTULO 2 – A BACIA DE SÃO LUIS – GRAJAÚ_____	5
CAPÍTULO 3 – PLYGORSKITA: DEFINIÇÕES E APLICABILIDADE_____	11
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS_____	16
4.1 MATERIAIS_____	17
4.2 MÉTODOS_____	17
4.2.1 Caracterização dos materiais_____	17
4.2.2 Técnicas instrumentais_____	18
CAPÍTULO 5 – ARTIGO: MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DA OCORRÊNCIA DE PLYGORSKITA DE ALCÂNTARA, BACIA DE SÃO LUI-GRAJAU, MARANHÃO_____	20
5.1 RESUMO_____	22
5.2 ABSTRACT_____	22
5.3 INTRODUÇÃO_____	22
5.4 CONTEXTO GEOLÓGICO_____	23
5.5 MATERIAIS E MÉTODOS_____	23
5.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES_____	24
5.6.1 Descrição do perfil_____	24
5.6.2 Mineralogia da Palygorkita_____	25
5.6.3 Mineralogia do Perfil da Praia da Baronesa_____	25
5.6.4 Comportamento térmico da palygorskita_____	26

5.6.5 Análise Micromorfológica da Palygorskita	26
5.6.6 Análises Químicas	29
5.7 CONCLUSÕES	28
REFERÊNCIAS	29
CAPÍTULO 6 – HORIZONTES DE MAIOR CONCENTRAÇÃO EM PLYGORSKITA (PERFIL DA PRAIA DA BARONESA): NOVOS DADOS MINERALÓGICOS	31
6.1 MINERALOGIA DETALHADA DOS NÍVEIS B-5, B-6 E B-7	33
6.2 ASPECTOS MICROMORFOLOGIA DA PLYGORSKITA E MINERAIS ASSOCIADOS	35
6.3 MICROANÁLISES POR MEV- EDS	37
CAPITULO 7 – EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA: ORIGEM DA PLYGORSKITA	39
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	45

CAPÍTULO – 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A Formação Alcântara, que segundo Góes & Rossetti (2001) apresenta idade Neoalbiano-Cenomaniano, ocorre na Bacia de São Luis-Grajaú. Os seus litotipos (pelitos, arenitos e dolomitos) afloram ao longo de falésias no município de Alcântara e apresentam como uma de suas principais características a ocorrência do argilomineral palygorskita. Esta unidade é representada por depósitos de *shoreface*, *foreshore* gerados por processos de tempestade, recobertos por depósitos laguna/*washover* e canal de maré, que compõem uma sucessão progradacional.

Na fácies lagunar, ocorrem níveis dolomíticos intercalados a pelitos, com uma notada ocorrência de palygorskita, illita, clorita, dolomita e subordinadamente esmectita. Dentre esses minerais, a forma de ocorrência mais marcante é a do argilomineral palygorskita, principalmente na forma de bolsões esbranquiçados, mais especificamente nos níveis pelíticos e que foi identificada em trabalhos anteriores (Rossetti *et al.* 2001). Tais pesquisas mostraram que a palygorskita ocorre de forma marcante nos pelitos desta região e que a ocorrência de palygorskita pode ser bem mais ampla do que se imaginava. A palygorskita é a fase dominante nos níveis pelíticos, mais precisamente nas porções intermediárias do perfil, constituídas quase exclusivamente por este argilomineral. Devido a esta descoberta, a nova ocorrência de palygorskita pode ser bastante significativa, revelando a possibilidade de aproveitamento econômico, uma vez que os níveis descobertos são métricos e, aparentemente, de grande extensão lateral. Além disso, há poucas ocorrências de palygorskita no Brasil, com apenas uma mina principal, em produção, no município de Guadalupe, no Piauí (Cavalcante & Bezerra 1997, Luz & Almeida 2008).

Apesar de terem sido realizados trabalhos prévios, relativos ao conteúdo mineralógico e geoquímico da fácies lagunar, pelitos e dolomitos, da Formação Alcântara, dados estes publicados no artigo que corresponde ao capítulo 5 deste trabalho, o entendimento quanto à gênese (contexto geoquímico e paleoambiental) dos argilominerais, especialmente da palygorskita não está claro, assim como a relação deste mineral com os níveis dolomíticos que ocorrem na área de trabalho. Devido a este fato, o presente trabalho pretende elucidar a gênese da palygorskita, e, além disso, levantar discussões quanto a potencial ocorrência de palygorskita na área de estudo.

1.2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O presente trabalho foi realizado na região norte do Estado do Maranhão, mais precisamente em uma falésia no Município de Alcântara (Figura 1.1). O estudo se concentrou na falésia da praia da Baronesa, cujas exposições alcançam aproximadamente 20 a 25 m de litotipos que se alternam entre arenitos, pelitos e dolomitos.

O acesso à área de trabalho é feito saindo de Belém através da BR-316 até o município de Nunes Freire (MA). A partir deste ponto, o acesso é realizado pela MA-106 até o município de Pinheiro (MA), onde se segue pela BR-306 até a MA-106 que dá acesso ao município de Alcântara (MA).

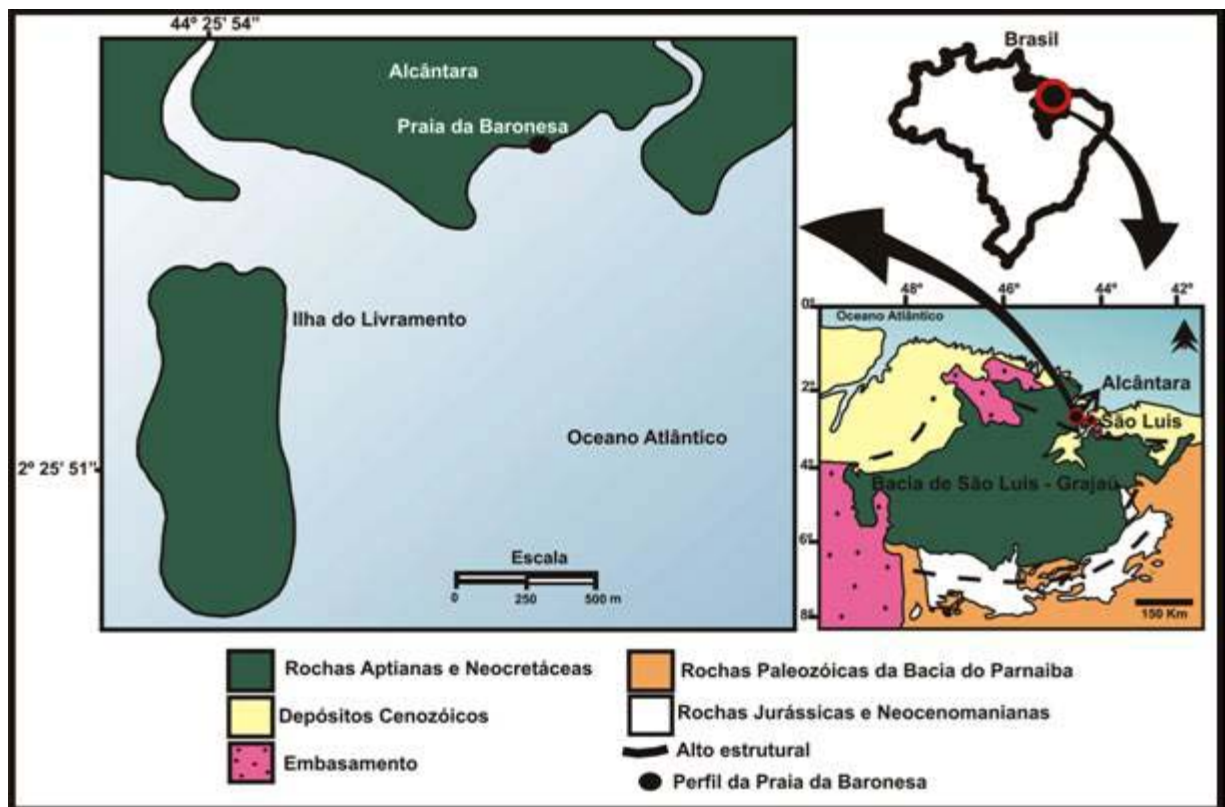


Figura 1.1 – Mapa de localização da área de estudo
Fonte: Modificado de Rossetti (2001).

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho pretende realizar estudos mineralógicos e geoquímicos, como forma de entender os processos de formação da assembleia de argilominerais magnesianos, em especial a palygorskita, assim como a sua possível relação com os níveis dolomíticos, e também promover uma avaliação prévia da ocorrência significativa deste mineral. Para tanto, o trabalho tem como objetivos específicos principais:

→Entender/definir a origem de palygorskita: se autigênica ou detrítica.

→Entender o contexto geoquímico (paleoambiental) da formação da paragênese dos argilominerais rica em magnésio: clorita (?) → palygorskita, dolomita, além da esmectita.

→Avaliar preliminarmente o potencial mineral da ocorrência de palygorskita, visando delimitar os níveis que apresentam a palygorskita maciça e sua espessura aproximada.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em sete capítulos. O Capítulo 1 corresponde à parte introdutória, em que são apresentados a problemática, a localização da área de estudos e os objetivos. O Capítulo 2 apresenta a geologia regional da área estudada e o Capítulo 3 refere-se a uma revisão bibliográfica sobre o argilomineral palygorskita. O Capítulo 4 mostra a metodologia aplicada no trabalho e o Capítulo 5 traz o artigo publicado na revista cerâmica, que apresenta dados de caracterização mineralógica e geoquímica da palygorskita e dos argilominerais associados. O Capítulo 6 diz respeito aos dados mineralógicos complementares obtidos em uma segunda etapa de campo. O Capítulo 7 faz uma abordagem da evolução geoquímica, a fim de elucidar a origem da palygorskita. Por fim o Capítulo 8 apresenta as conclusões. As referências consultadas são apresentadas no final da dissertação.

CAPÍTULO – 2

A BACIA DE SÃO LUIS - GRAJAÚ

A Bacia de Grajaú ocorre em uma área de aproximadamente 130.000 km² no Estado do Maranhão e encontra-se inserida em um *rift* intracontinental (Góes & Rossetti 2001), formado ao longo da costa brasileira, durante o evento que ocasionou a separação dos continentes Sul-Americano e Africano. Seu preenchimento sedimentar e arcabouço estrutural são similares aos da Bacia de São Luís, com a qual está conectada a norte (Figura 2.1).

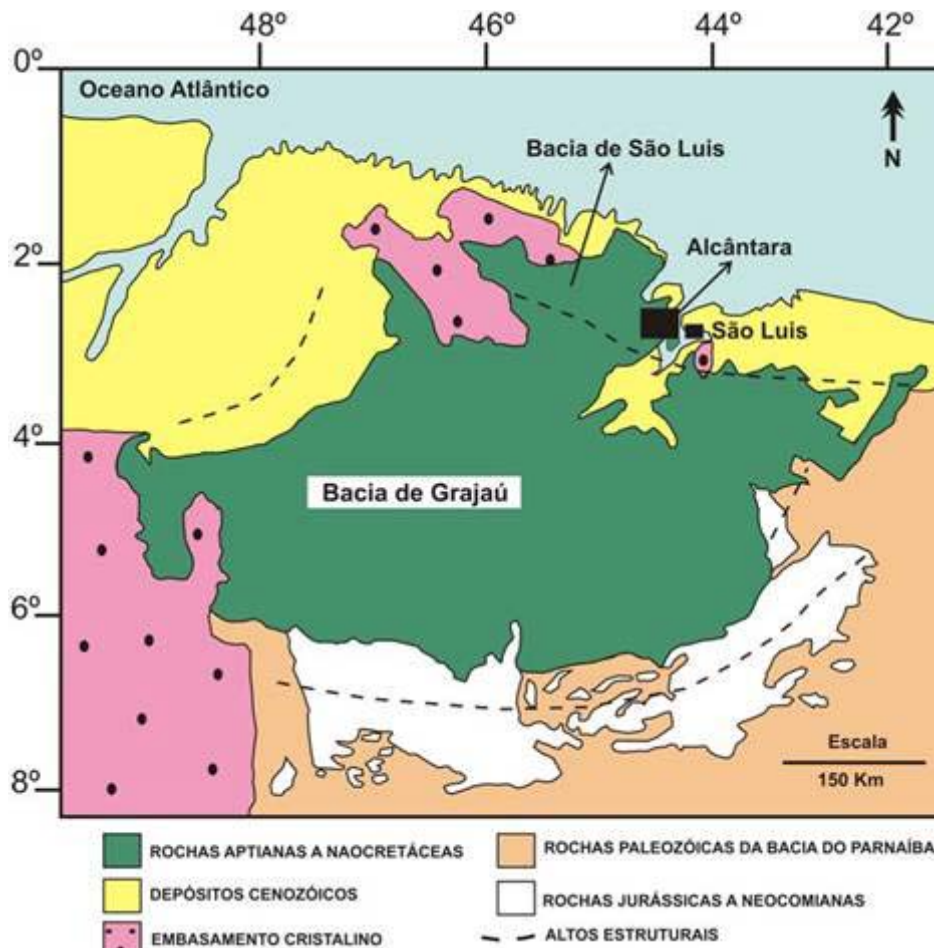


Figura 2.1 – Mapa geológico da Bacia de São Luís-Grajaú.

De acordo com Rossetti (2001), esta bacia apresenta evolução tectono-sedimentar associada a um sistema de *rift* continental abandonado, similar às demais bacias localizadas ao longo da margem continental brasileira. Assim, o processo deposicional desta bacia pode ser resumido em três estágios: 1) *pré-rift* – Aptiano, caracterizado por adelgaçamento crustal seguido da formação de uma depressão por subsidência lenta; 2) *rift* – Albiano, intenso falhamento com formação de uma grande depressão, favorecendo o acúmulo de uma espessa sucessão sedimentar; e 3) *drift* – Albiano-Cenomaniano, fase de deriva continental com rápida ampliação do fundo oceânico associado a uma subsidência termal.

A maior parte do arcabouço sedimentar do *rift* intracontinental, correspondente à Bacia de São Luís-Grajaú, inclui depósitos Cretáceos formados a partir do Neoaptiano. Os depósitos que representam o estágio pré-*rift* desta Bacia são bem documentados nas regiões de Codó e Grajaú, nas bordas leste e sul da bacia, respectivamente, onde são representados pelas sucessões sedimentares designadas de Formações Codó-Grajaú (Paz & Rossetti 2001, Rossetti *et al.* 2004).

Depósitos albianos e cenomanianos, representativos dos estágios *rift/drift*, foram encontrados em algumas áreas na borda norte (Rossetti 1997a, 1998), sudeste (Anaisse Jr. *et al.* 2001) e sul (Rossetti & Góes 2003) da Bacia, e são incluídos no Grupo Itapecuru (Rossetti & Truckenbrodt 1997). Neste grupo, as unidades que foram estudadas em detalhe correspondem às formações Alcântara, de idade albiana-cenomaniana, e Cujupe, de idade incerta entre o Neocretáceo e o Eoterciário. Depósitos albianos inferiores a médios, representativos da Unidade Indiferenciada (Rossetti & Truckenbrodt *op. cit.*), foram descritos somente com base em dados de sub-superfície.

As Formações supracitadas, que constituem o arcabouço litoestratigráfico da Bacia de São Luis-Grajaú (Figura 2.3), estão distribuídas em três sequências deposicionais (Figuras 2.4), estabelecidas por Rossetti (2001).

A deposição na Bacia de São Luis-Grajaú teve início com a sequência deposicional S1 (Neoaptiana-Eoalbiana), constituída pelas Formações Codó e Grajaú, com sucessões sedimentares de espessura de aproximadamente 450 m. É subdividida em três unidades (S1a, S1b, S1c). No geral, consiste em arenitos, folhelhos, e subordinadamente, carbonatos, evaporitos, argilitos, com presença de dinoflagelados e foraminíferos. Apresenta ainda um intervalo argiloso, no qual se encontram dinoflagelados em abundância com uma rica fauna de briozoários, pelecípodes, ostracodes, e foraminíferos.

A sequência deposicional S2 (Eo/Mesoalbiana) inclui a porção basal da Unidade Indiferenciada, pertencente ao Grupo Itapecuru (Rossetti & Truckenbrodt 1999). Exibe cerca de 500 m de espessura e foi subdividida em três unidades (S2a, S2b e S2c). Apresenta camadas predominantemente arenosas, correspondendo à porção estratigráfica mais inferior. A porção intermediária possui composição mais argilosa e contém dinoflagelados. Na parte superior, sua composição é bastante arenosa. Esta sequência foi investigada por meio de interpretações de perfis de raios gama e não está exposta de maneira adequada para estudos mais detalhados.

A sequência deposicional S3 (Mesoalbiana-Neocretácea?) inclui a parte superior da Unidade Indiferenciada e as Formações Alcântara e Cojupe. A sequência representa um

intervalo com espessura média de 600 m, podendo chegar a 800 m. Diferentemente das sequências deposicionais subjacentes, esta sequência subdivide-se em seis unidades cíclicas superpostas (S3a, S3b, S3c, S3d, S3e S3f), separadas umas das outras por superfícies de descontinuidade.

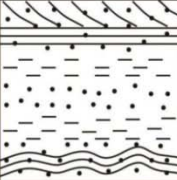
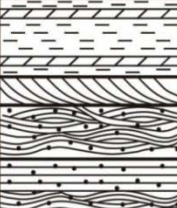
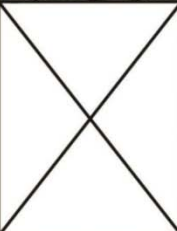
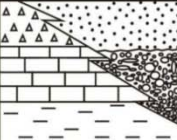
Idade		Estratigrafia				
		Rossetti (2001)	Rossetti e Truckenbrodt (1997)	Litologia	Descrição	
CRETÁCEO	Cenomaniano/ Mastrichtiano	S3	GRUPO ITAPECURU	Formação Cojupe		Arenitos arcoseanos interdigitados por argilitos depositados por processos de maré em sistema de vales estuarinos complexos
				Formação Alcântara		Pelitos, carbonatos e arenitos depositados em ambientes de shoreface médio a superior, foreshore, canal de maré e laguna/washover.
	Unidade Indiferenciada				Interpretações perfil de raios gama: arenitos e argilitos depositados em ambientes marinho raso e fluvio/deltaico.	
	Albiano	S2		Codó and Grajaú Formations		Codó: folhelhos, carbonatos e evaporitos de ambiente lacustre fechado Grajaú: conglomerados e arenitos de ambiente fluvio-deltaicos.
	Pré-cambriano e Paleozóico	Embasamento				

Figure 2.3 – Coluna estratigráfica simplificada da Bacia de São Luis - Grajaú
Fonte: Modificado de Rossetti *et al.* (2001.)

Os dados mineralógicos apresentados neste trabalho correspondem a estudos realizados nos depósitos sedimentares referentes à Formação Alcântara, que pertence ao Grupo Itapecuru. A Formação Alcântara encontra-se muito bem exposta na porção norte da Bacia de São Luis-Grajaú, no município de Alcântara, estado do Maranhão (Figura 2.1). Esta Formação é constituída por arenitos, pelitos e carbonatos, dispostos em quatro associações de fácies descritas por Rossetti (1997 b) (Tabela 1).

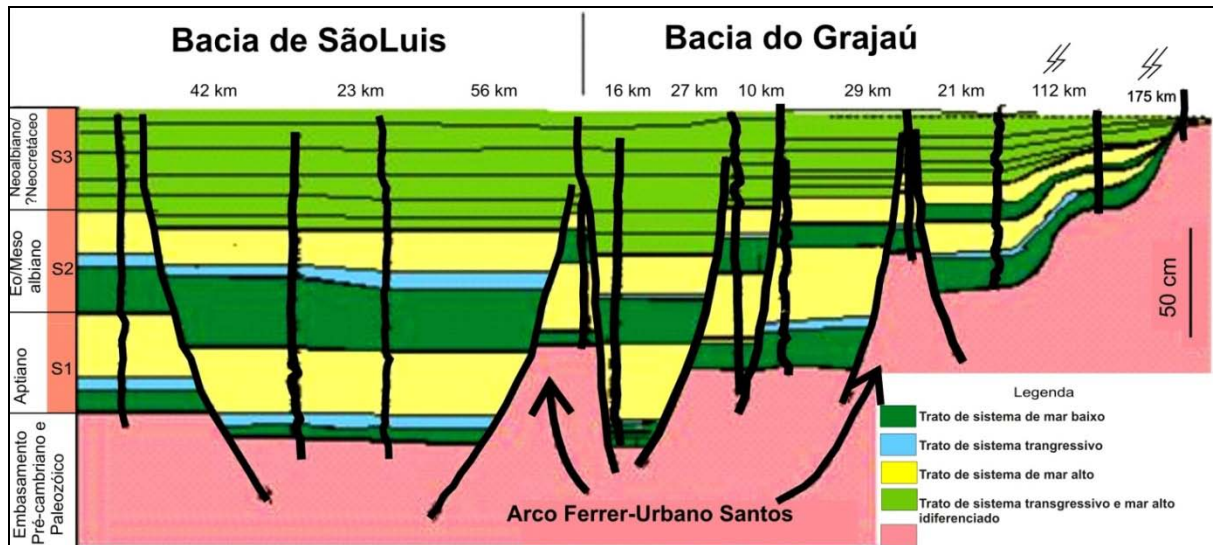


Figura 2.4 – Sequência deposicional da Bacia de São Luís-Grajaú

Fonte: Modificado de Rossetti (2001).

Tabela 1: Resumo das principais características das quatro associações de fácies reconhecidas na Formação Alcântara. Fonte: Modificado de Rossetti (1997b).

TIPO	DESCRIÇÃO	INTERPRETAÇÃO
1	Arenitos dominados por estruturas internas geradas por tempestade, com características de fluxo combinado (swaley/hummocky, laminação paralela e ondulante e estratificações cruzadas). Esses litotipos apresentam camadas amalgamadas de até 40 m de largura e são atribuídas a erosão por tempestade.	Shoreface médio a superior
2	Arenitos com abundância de estruturas geradas por onda, que coexistem com laminações cruzadas horizontais de baixo ângulo	Foreshore
3	Arenitos e argilitos com superfície basal erosiva que são comumente côncava para cima com lags intraformacionais. O preenchimento é representado por depósitos areníticos gerados por maré, com estratificações cruzadas sigmoidais, conglomerados intraformacionais com lentes de arenitos e depósitos heterolíticos.	Canal de maré
4	Argilitos laminados e maciços/deformado com feições de syneresis, raízes e traços fósseis com lentes de calcáreas que apresentam superfícies microcarsticas, cavidade fenestral, tecido nodular. Apresentam ainda laminações paralelas e ondulantes.	Laguna/washover

De acordo com as interpretações feitas por Rossetti (1997a e b, 2001), principalmente levando em consideração as interpretações das associações de fácies, a Formação Alcântara consiste de depósitos atribuídos ao ambiente de *shoreface* médio a superior, *foreshore*, canal de maré e laguna/*washover*, atribuídos à linha de costa regressiva. Muitos tipos de estratificação cruzada de grande porte (truncadas por onda e *swaley*) e estratificações planoparalelas foram reconhecidos nas associações de fácies de *shoreface*. A influência de tempestade foi sugerida por uma combinação de fatores e estruturas sedimentares geradas por tempestades (estratificação cruzada *swaley* e laminação paralela ondulante com truncamentos internos, erosão de tempestade que são definidas por escavações), com feições sedimentares formadas sob processos de fluxo combinado unidirecional e oscilatório. A assinatura de maré foi reconhecida por pacotes de arenitos regularmente espaçados, definidos por superfícies de reativação ou *mud drapes* (pares de argilas) atribuídos a ciclos de maré (vazante/enchente). Por fim, a presença de grande quantidade de pelitos associada a carbonatos (dolomitos) sugere deposição em ambiente de baixa energia, como o lagunar, com influência de deposição química/orgânica. A ocorrência de barras arenosas associadas a esses litotipos sugere influxos episódicos de areia, registrada nos leques de *washover*, durante o processo de tempestade.

CAPÍTULO – 3

PALYGORSKITA: DEFINIÇÕES E APLICABILIDADE

Segundo o comitê de nomenclatura de argilominerais da AIPEA (Associação Internacional para o estudo de Argilas), a palygorskita é classificada como um argilomineral não planar, do tipo 2:1, pertencente ao grupo das hormitas (Guggenheim *et al.* 2006). É um silicato complexo de magnésio, que apresenta uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados e geralmente com aspecto fibroso. Pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro, caracterizando-se como uma estrutura cristalina semelhante aos anfibólios.

Com relação à estrutura, a palygorskita apresenta camadas tetraédricas contínuas e camadas octaédricas descontínuas. As camadas tetraédricas sofrem inversões na sua direção a cada dois pares de tetraedros, o que acaba gerando canais na estrutura deste mineral. Os canais originados por esta inversão são preenchidos por moléculas de água, as chamadas “águas estruturais” (Figura 3.1). A fórmula química ideal deste mineral seria $R_5S_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. Nesta, o R é o cátion Mg^{2+} , que pode ser substituído por Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} . Na folha octaédrica da camada 2:1, o OH_2 representa água estrutural e H_2O representa água preenchendo os microcanais fibrosos do argilomineral (Murray 2007).

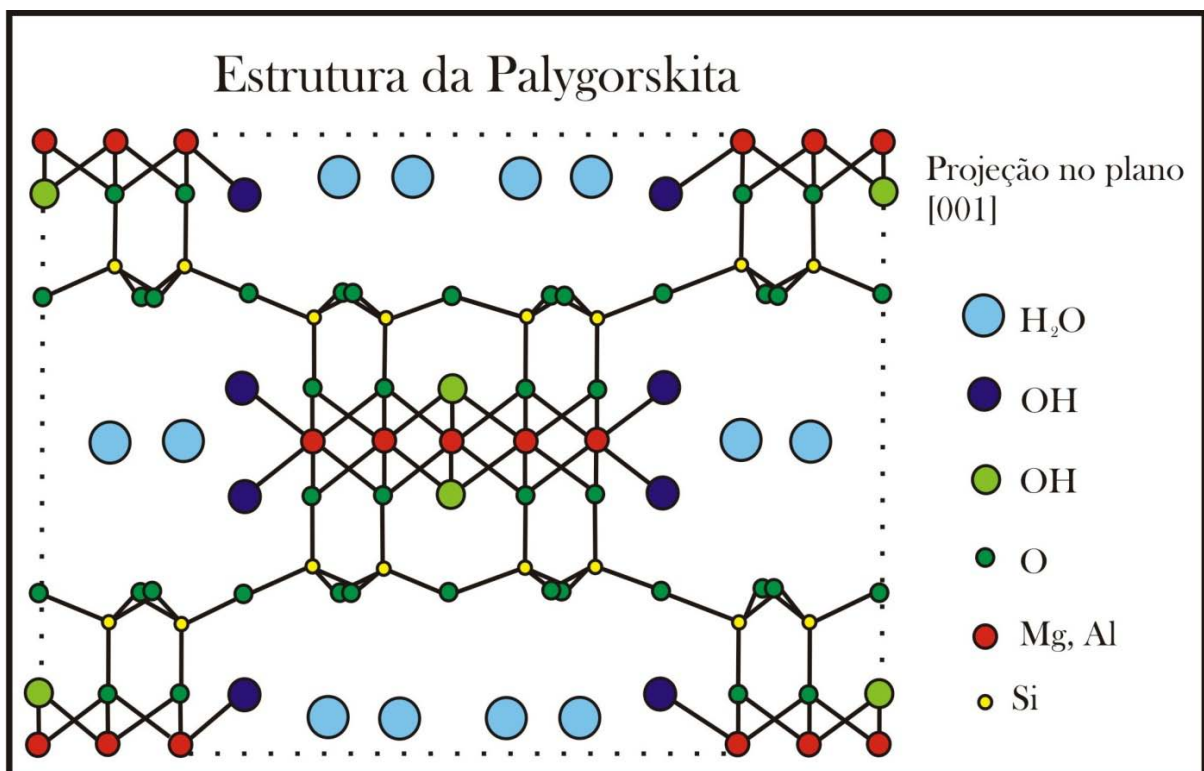


Figura 3.1 – Estrutura em canais abertos da palygorskita.
Fonte: Modificado de Brindley (1980).

Com relação à gênese, vários estudos têm mostrado que a palygorskita pode se originar a partir de precipitação de soluções naturais ou sintéticas (Jones & Gala'n 1988, Birsoy 2002, Krekeler *et al.* 2004, García-Romero *et al.* 2007), intemperismo de cinzas vulcânicas, transformação diagenética de argilas esmectíticas, carbonato magnésiano e serpentinas (Weaver & Beck 1977, Chahi *et al.* 1993, Yalcin & Bozkaya 1995), e neoformação (Millot 1970, Singer & Norrish 1974). A palygorskita ocorre predominantemente em ambientes marinhos e lacustres, em solos continentais e em associação com rochas ígneas (Jones & Gala'n 1988). Também são encontradas associadas a depósitos sedimentares fosfáticos, carbonáticos e à sílica (Isphording 1973).

A forma alongada da palygorskita confere diversas aplicações industriais (Figura 3.2), pois apresenta propriedades coloidais únicas, especialmente resistência a altas concentrações de eletrólitos. As partículas variam no comprimento, cerca de 1 a 10 μm de diâmetro, e no tamanho, propiciando alta porosidade e área superficial quando as suas propriedades coloidais estão totalmente ativadas.

Devido a tais características, as aplicações da palygorskita foram divididas em duas grandes categorias, as coloidais e as não coloidais. As primeiras atuam quando as partículas estão dispersas em meio líquido, onde as agulhas alongadas individuais são capazes de se mover mais ou menos independentemente uma em relação à outra. Já as não coloidais ocorrem quando as agulhas estão unidas umas às outras, gerando partículas rígidas (Murray 2007). A Figura 3.2 mostra as principais aplicações da palygorskita, sendo que seus principais usos serão descritos a seguir, todos de acordo com a classificação de Murrey *op. cit.*

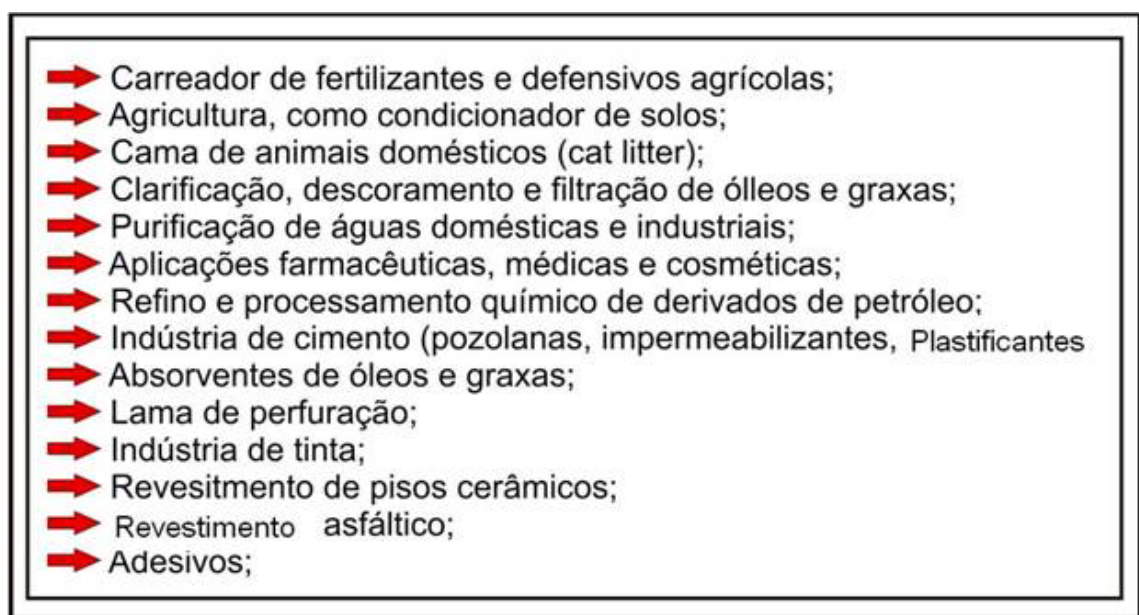
- 
- ➔ Carreador de fertilizantes e defensivos agrícolas;
 - ➔ Agricultura, como condicionador de solos;
 - ➔ Cama de animais domésticos (cat litter);
 - ➔ Clarificação, descolorimento e filtração de óleos e graxas;
 - ➔ Purificação de águas domésticas e industriais;
 - ➔ Aplicações farmacêuticas, médicas e cosméticas;
 - ➔ Refino e processamento químico de derivados de petróleo;
 - ➔ Indústria de cimento (pozolanas, impermeabilizantes, Plastificantes
 - ➔ Absorventes de óleos e graxas;
 - ➔ Lama de perfuração;
 - ➔ Indústria de tinta;
 - ➔ Revestimento de pisos cerâmicos;
 - ➔ Revestimento asfáltico;
 - ➔ Adesivos;

Figura 3.2 - Principais aplicações da palygorskita.

a) Fluidos de perfuração

Palygorskita é usada como um tixotrópico (substância que se transforma em líquido com textura de gel, ao sofrer mistura ou agitação junto a outras substâncias), aumentando a viscosidade de compostos, podendo ser utilizada na perfuração de poços de óleo e gás. Devido à sua marcada estabilidade na presença de salmouras e eletrólitos (em contraste com a bentonita), estes minerais são indicados para este uso.

b) Cat Litter (cama de gato)

A palygorskita apresenta uma alta capacidade sorbitiva, por isso quando usada em forma de material granular funciona como uma espécie de cama capaz de absorver dejetos de animais, as chamadas *cat litter*. As partículas granulares normalmente em “redes” absorvem substâncias como urina de animais, e, além disso, controlam estes odores desagradáveis por vários dias.

c) Carreadores de fertilizantes e defensivos agrícolas

A alta capacidade sorbitiva da palygorskita torna este mineral muito útil no uso como carreador para pesticidas, inseticidas e herbicidas. Muitos destes produtos são líquidos ou pastas espessas que seriam difíceis ou impossíveis de usar. Quando a palygorskita é impregnada e absorvida nos grânulos juntamente com o fertilizante/agrotóxico, apresenta resultados satisfatórios. Neste caso, os grânulos fornecem uma liberação suficientemente lenta dos resíduos químicos, fazendo com que estes permaneçam ativos durante a germinação e o crescimento inicial da uma planta, por exemplo. Quando a palygorskita é utilizada neste ramo, seus grânulos são misturados com o resíduo químico, e são “plantadas” no chão com a semente.

d) Clarificação, descoramento e filtração de óleos e graxas

As atapulgitas, palygorskitas americanas de Attapulcus, Geórgia e Quincy, na Flórida, são classificadas na literatura como terra *fuller* e usadas no descoramento de óleos vegetais, animais e minerais (Sousa Santos 1992). Terra *fuller*, segundo Ladco & Myers (1953), citado por Luz *et al.* (1988), é o termo empregado para denominar argilominerais que já possuem, naturalmente, a capacidade de descorar óleos vegetais, minerais e animais, sem nenhum tratamento térmico ou químico.

e) Aplicações farmacêuticas, médicas e cosméticas

A palygorskita, quando ativada, tem uma capacidade de adsorção de 5 a 8 vezes maior para alcalóides (estricnina e quinina), bactérias e toxinas, justificando assim o seu uso na composição de produtos farmacêuticos.

f) Indústria de tinta/pintura

É usada para substituir coberturas orgânicas mais caras, em soluções de pintura, que resulta em um filme muito mais resistente de água e melhora a retenção da cor na lavagem, devido à insolubilidade da camada de argila. A mistura complexa de compostos químicos e pigmentos constitui um sistema de pintura, que tende a floccular outros minerais em suspensão. As propriedades tixotrópicas da palygorskita oferecem fácil lavagem. Este mineral também pode agir como estabilizantes de emulsões, servindo como um protetor de colóides. Outra propriedade é o seu plano liso, que melhora o brilho na finalização de pinturas.

g) Revestimento asfáltico

Neste caso, a palygorskita é usada como um emulsificante no asfalto. A propriedade positiva é que ela age como uma solução estabilizadora, servindo como um protetor para colóides. O asfalto, quando emulsificado, é muito mais fácil de aplicar e misturar com outros agregados.

CAPÍTULO – 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As amostras analisadas neste trabalho fazem parte do acervo coletado no trabalho de conclusão de curso (TCC) da autora e de uma segunda etapa de campo realizada na área de estudo. Tais amostras foram coletadas no município de Alcântara (MA), falésia da Praia da Baronesa. Foram analisadas oito amostras do acervo do TCC, sendo cinco amostras de pelito, duas amostras de dolomito e uma de arenito fino, e mais 14 amostras, sendo 13 de pelitos e 1 de dolomito. Além dessas, ainda foram analisadas amostras pontuais de bolsões de palygorskita e de concentrados deste mesmo mineral, retirados das amostras citadas anteriormente.

4.2 MÉTODOS

Em laboratório, as amostras foram submetidas a diversos tratamentos e alguns processos de preparação para posterior análise por várias técnicas instrumentais, como difratometria de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), análises químicas, análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.1 Caracterização dos materiais

1) Tratamento Preliminar (secagem, desagregação, moagem e quarteamento)

No laboratório de caracterização mineral (LCM), aproximadamente 1 kg de cada amostra foi submetido à secagem em temperatura ambiente ($\sim 27^{\circ}\text{C}$). Em seguida, foram desagregadas em gral de ágata para posterior quarteamento, em que as amostras foram concentradas em 10 g. Após esses processos, as amostras foram submetidas à análise por diversas técnicas.

2) Preparação das lâminas orientadas

No laboratório de sedimentologia (GSED), foi realizada a separação granulométrica das amostras. A fração argila obtida foi usada na preparação de lâminas orientadas para análise de difração de raios-X. Primeiro, cerca de 12g do material foi peneirado em uma malha de $62\ \mu\text{m}$, por via úmida. Depois a fração siltico-argilosa restante foi centrifugada para que a fração mais grosseira fosse retirada. Em seguida, a argila, anteriormente concentrada, foi pipetada sobre lâmina de vidro em condições de temperatura ambiente, até a secagem total.

Após ser seca ao ar livre, a lâmina passou pela primeira análise por DRX. Após este procedimento, a mesma lâmina foi colocada em contato com etilenoglicol, para observar se existiam argilominerais de caráter expansivo. A última etapa consistiu em aquecer esta mesma lâmina a 550°C por duas horas. Após cada uma destas etapas, a amostra foi novamente analisada por DRX.

3) Preparação de amostras para a DRX – Método do pó

Cerca de 500 g de cada amostra foram submetidos a um quarteamento para que então 20 g fossem pulverizados em gral de ágata de cerca de 20 g. Posteriormente, as amostras foram submetidas a análises de DRX, pastilhas prensada e fundida (FRX), ATD-TG, e análises químicas. Além disso, uma amostra de sepiolita, do banco de dados da Clay Minerals Society foi submetida à análise de DRX como forma de observar e comparar se nas amostras estudadas existia a presença deste mineral, associado à palygorskita.

4) Preparação de Pastilhas prensadas e fundidas para a FRX

Na preparação das pastilhas fundidas, foi utilizado 1g de amostra (seca ao ar livre) pulverizada, para 8 g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Essa mistura é previamente submetida à homogeneização para melhor agregar a amostra. Em seguida, a mistura foi fundida a aproximadamente 1200 °C em um cadinho de platina, obtendo-se assim um material não cristalino (material vítreo) próprio para análise da fluorescência.

Para a produção da pastilha prensada, foram utilizados 3 g da amostra previamente pulverizada (semelhante à pulverização pelo método do pó da DRX). Em seguida foi adicionado à amostra 0,6 g de parafina para uma boa aglomeração. Por fim, esta mistura foi submetida a uma homogeneizada e depois, prensada.

4.2.2 Técnicas instrumentais

1) Difração de Raios-X

O difratômetro utilizado foi o X'Pert Pro PANalytical, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite. Tensão e corrente foram ajustadas para 40 kV e 30 mA, respectivamente. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5° a 75° 2 θ , steps de 2° com tempo de 30 s e fenda de 1/2. Para as amostras submetidas a DRX em amostra total e para as amostras analisadas sob forma de lâmina orientada foi usado o programa Argila Spinner parado, com tempo de 2:53 min. Todos os resultados foram tratados de modo digital

com softwares do próprio equipamento X'PERT HIGH SCORE e busca no banco de dados do PCPDFWIN (Powder Diffraction File – International Centre for Diffraction Data).

2) Fluorescência de Raios-X – análises químicas

A fluorescência de raios-X é constituída de quatro sistemas. O primeiro visa a produção de RX. O segundo, a excitação da amostra. O terceiro é um sistema ótico e o quarto é o que promove a detecção da radiação. A análise quantitativa é obtida através de medidas de intensidade das linhas do espectro característico de cada elemento existente na amostra. Os dados foram adquiridos através do software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados foi realizado pelo software *IQ+*, ambos da PANalytical.

Para comparar os dados de difração, uma amostra de palygorskita foi enviada para análise química em um laboratório comercial (Acme Analytical Laboratories, em Vancouver, Canadá), utilizando combinações de métodos como ICP-MS e FRX.

3) Análises Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

A análise de ATD/TG foi realizada através de um equipamento modelo *PL Thermal Science* com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 1100 °C.

4) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV) do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho = 15 mm. Tempo de contagem para aquisição dos elementos = 30 s. As amostras foram metalizadas com ouro durante 2 minutos.

CAPÍTULO – 5

ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA CERÂMICA

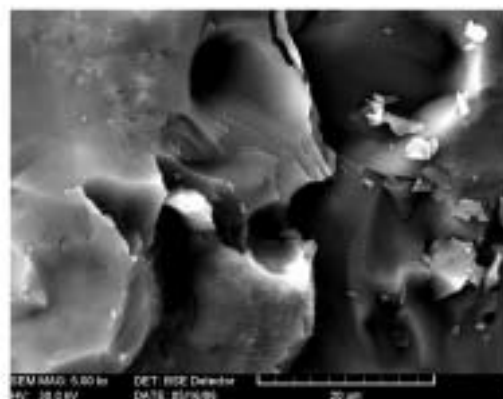
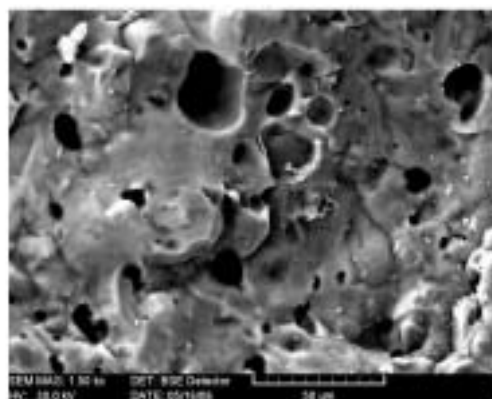
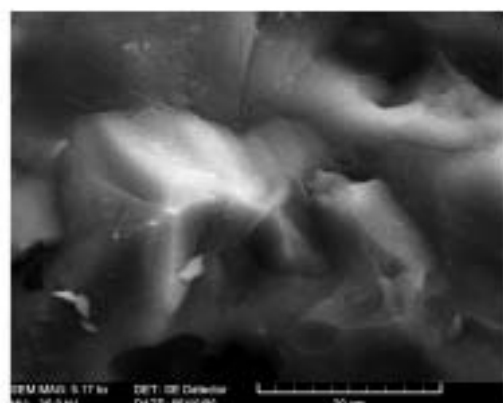
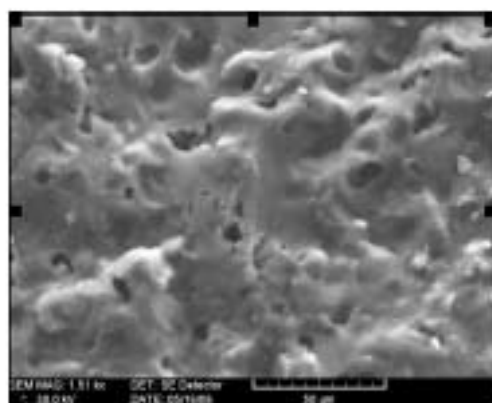
**Mineralogia e geoquímica da ocorrência
de palygorskita de Alcântara, Bacia de
São Luís-Grajaú, Maranhão**

Cerâmica

ISSN-0366-6913

ÓRGÃO OFICIAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA - ANO LVII - VOL. 57, 344- OUT/NOV/DEZ 2011

A S S O C I A Ç Ã O
B R A S I L E I R A



D E C E R Â M I C A

Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão

(Mineralogy and geochemistry of occurrence of palygorskite of Alcântara, S. Luís-Grajaú basin, Maranhão, Brazil)

K. B. Amorim, R. S. Angélica

*Instituto de Geociências, Laboratório de Caracterização Mineral, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, s/n, 66075-110 Belém, PA, Brasil
Kamilla.amorim@hotmail.com, angelica@ufpa.br*

Resumo

A Formação Alcântara (bacia de São Luis-Grajaú, região de Alcântara, MA) é constituída por pelitos, arenitos e dolomitos. Esses litotipos representam uma sucessão progradacional de depósitos de laguna/*washover* e canal de maré sobrepondo-se a depósitos de *shoreface* gerados por processos de tempestade. O presente trabalho tem como objetivo principal à caracterização mineralógica e geoquímica dos argilominerais que ocorrem nos níveis pelíticos da Formação Alcântara, especialmente a palygorskita. Foi descrito e amostrado um perfil geológico na praia da Baronesa, na cidade de Alcântara, MA, no qual foram coletadas 8 amostras, que após a preparação em laboratório, foram submetidas a análises mineralógicas e químicas por difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o perfil da praia da Baronesa é composto por arenitos na base, seguido de pelitos dominantes, com intercalações de dolomitos. Nos pelitos, foram descritos uma ampla assembléia de argilominerais, em ambiente lagunar, com variações no conteúdo de palygorskita, clorita, illita, esmectita e traços de caulinita. Observam-se ainda traços de dolomita, calcita e feldspatos. Os teores de palygorskita e dolomita (níveis dolomíticos) são acentuados, sugerindo que as condições climáticas durante o período de deposição foram áridas a semi-áridas. Duas gerações de palygorskita foram descritas: uma na forma de bolsões ou acumulações macroscópicas nos níveis pelíticos ricos em esmectita, frequentemente descritas na literatura, e outra na forma maciça, como o mineral dominante dos níveis pelíticos superiores do perfil da praia da Baronesa. Essa segunda geração está sendo descrita pela primeira vez, neste trabalho, podendo constituir em níveis métricos e que podem revelar interesse econômico.

Palavras-chave: Alcântara, palygorskita, argilominerais, esmectita, minerais industriais.

Abstract

The Alcântara Formation (S. Luis-Grajaú Basin, Alcântara region, northern Brazil) is mainly constituted by mudstones, sandstones and limestones. These lithotypes represent a progradational succession of lagoon/washover and tidal channel deposits that overlap huge shoreface deposits. The main purpose of this work is to carry out a mineralogical and geochemical characterization of the clay minerals association related to the pelitic rocks of the Alcântara Formation, specially the known palygorskite occurrences. One geological profile was sampled (eight samples) and described at the Baronesa beach (Alcântara city). The samples were submitted to mineralogical and chemical analysis by means of the following techniques: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermal analysis (TG-DTA) and scanning electron microscopy. The results showed that the Baronesa Beach profile is mainly composed by sandstones at the base, followed by mudstones with intercalations of limestones. A wide clay mineral assemblage was described in a lagoon environment, with different contents of palygorskite, chlorite, illite, smectite and traces of kaolinite. Small amounts of dolomite, calcite and feldspars were also observed. The genesis of these minerals assemblage are mainly related to arid to semi-arid climatic conditions during the deposition period, with high evaporation rates. Two generations of palygorskite were described: (1) white macroscopic accumulations easily observed in the field and frequently described in the literature; and (2) massive accumulation, as the dominant mineral, in the upper muddy levels of the Baronesa Beach profile. This second generation is described for the first time in this work, and may constitute metric levels with potential economic interest.

Keywords: Alcântara, Palygorskite, clay minerals, smectite, industrial minerals.

INTRODUÇÃO

A sucessão sedimentar da Formação Alcântara encontra-se muito bem exposta em afloramentos na porção central e norte da Bacia de São Luis-Grajaú, no município de Alcântara, MA (Fig. 1). Nesta região a fácies lagunar da formação anteriormente citada é

marcada por uma grande quantidade de pelitos, cuja mineralogia é marcada por argilominerais magnesianos. Dentre esses minerais, já era do conhecimento na literatura a ocorrência restrita de palygorskita [1]. A identificação em campo é muito simples, pois se trata de acumulações centimétricas, esbranquiçadas e com uma textura típica

assemelhando-se a “papelão molhado”. Durante os trabalhos de campo para a realização desta pesquisa, surpreendentemente, além das ocorrências pontuais anteriormente descritas, foram descobertos níveis métricos constituídos predominantemente de palygorskita, aparentemente, com grande extensão lateral e possibilidade de aproveitamento econômico. Vale ressaltar que há poucas ocorrências de palygorskita no Brasil, com apenas duas minas em produção, do Grotão do Angico e Boa Vista, ambas no município de Guadalupe, no Piauí [2]. Segundo o comitê de nomenclatura de argilominerais da AIPEA (Associação Internacional para o estudo de Argilas) [3] a palygorskita é classificada como um argilomineral não planar, do tipo 2:1, que pertence ao grupo das hornitas. É um silicato complexo de magnésio, que apresenta uma estrutura em canal aberto, formando cristais alongados e geralmente com aspecto fibroso. Pode apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio pelo alumínio e/ou ferro, caracterizando-se como uma estrutura cristalina semelhante aos anfíbios. Apresenta inúmeras aplicações industriais, com destaque para fluidos de perfuração, *cat litter*, carreadores na agricultura, absorventes industriais entre outros. O objetivo principal deste trabalho é apresentar o que se considera uma nova ocorrência de palygorskita no Brasil, seu contexto geológico e os resultados da caracterização química e mineralógica dos argilominerais, em especial da palygorskita, dos níveis pelíticos da Formação Alcântara.

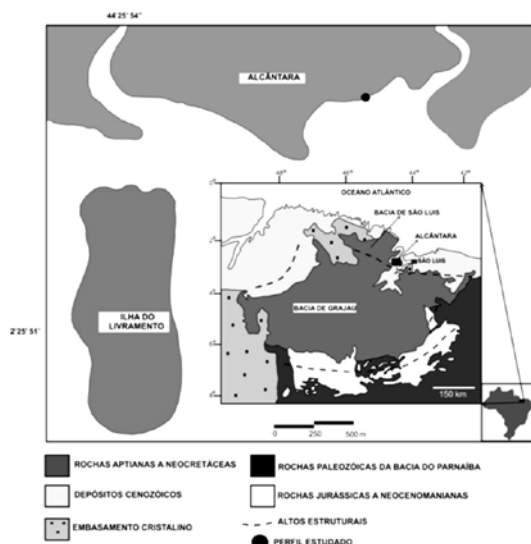


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo [4].
[Figure 1: Location map of the studied area [4].]

Contexto geológico

A geologia da área de estudo restringe-se aos litotipos da Formação Alcântara, que representa a porção inferior a intermediária do Grupo Itapecuru, que ocorre na Bacia de São Luís-Grajaú. Esta Formação é constituída por pelitos de coloração esverdeada a

avermelhada com algumas lentes de areia muito fina e silte, além de dolomitos de coloração cinza-esbranquiçada com muitas feições de bioturbação, superfícies microcársticas e brechas geradas por ressecamento. Ocorrem ainda arenitos de coloração esverdeada e avermelhada cuja granulometria varia de fina a grossa, que exibem diversas estruturas como laminações cruzadas cavalgantes, estratificações cruzadas de grande porte, estratificações cruzadas do tipo *swaley*, além de laminações sigmoidais e tangenciais. Esses litotipos representam uma sucessão progradacional com depósitos da laguna/*washover* e canal de maré sobrepondo-se a depósitos de *shoreface* gerados por processos de tempestade de grande intensidade [5, 6].

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram descritos e amostrados dois perfis na área de trabalho: um na praia da Baronesa e outro na ilha do Livramento (Fig. 1). Apenas o primeiro apresentou maior relevância, devido ao seu conteúdo rico em argila, principalmente com relação ao conteúdo de palygorskita. O perfil da ilha do Livramento mostrou-se mais arenoso, com apenas ocorrências pontuais deste mineral. Oito amostras (B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6, B-7, B-8) foram coletadas na falésia da praia da Baronesa, com quantidade aproximada de 3 kg. Adicionalmente, foi coletada uma pequena quantidade (cerca de 100 g) de palygorskita (PA), nos intervalos e bolsões/acumulação em que ocorria com maior frequência. Para efeito de comparação, os resultados obtidos foram comparados com um padrão de palygorskita de Guadalupe, PI, [2]. Também foi adquirido um padrão de referência, amostra PFI-1 (Clay Minerals Soc., Florida, EUA), para realização das análises comparativas nos nossos laboratórios, nas mesmas condições e equipamentos das amostras de Alcântara.

Aproximadamente 1 kg de cada amostra foi submetido à secagem. Em seguida, foram desagregadas em almofariz de ágata e pulverizadas a 325# para posterior análise. As 8 amostras foram submetidas à difratometria de raios X (DRX), método do pó, em difratômetro PANalytical X'Pert Pro, equipado com tubo de Cu e filtro kb de Ni, 40 kV e 30 mA. Os registros foram realizados no intervalo 2 θ de exposição de 5° a 75°. No laboratório de sedimentologia foi realizada a separação granulométrica das amostras. A fração argila obtida foi usada na preparação de lâminas orientadas para análise de difração de raios X. Primeiro, cerca de 12 g do material foi peneirado em uma malha de 62 μ m por via úmida. Depois a fração siltico-argilosa restante foi centrifugada para que essas duas frações fossem separadas. Em seguida, a argila foi pipetada sobre lâmina de vidro em condições de temperatura ambiente, até a secagem total. Neste momento a lâmina passou por análise por DRX, para então ser saturada com etilenoglicol e em seguida ser

aquecida a 550 °C por 2 h. Após cada uma destas etapas, a amostra é novamente analisada por DRX.

As análises químicas foram feitas por FRX – pastilhas fundidas, em que cerca de 1 g de amostra pulverizada é misturado a 8 g de fundente tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇). Essa mistura é previamente submetida à homogeneização para melhor agregar a amostra. Em seguida essa mistura foi fundida a aproximadamente 1200 °C em um cadinho de platina.

A análise térmica (ATD/ATG) foi feita em equipamento Thermal Science PL com analisador térmico simultâneo Stanton Redcroft STA1000/1500, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, em uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1100 °C.

Pequenas porções de palygorskita pura foram selecionadas para análise ao microscópio eletrônico de varredura. Essas amostras foram metalizadas com ouro, para permitir condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens através dos elétrons secundários. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss LEO 1430.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descrição do perfil

Na falésia da praia da Baronesa é encontrada uma das principais exposições da Formação Alcântara, em que se observa uma alternância de pelitos, arenitos e dolomitos, ressaltadas pelas variações de cores bem acentuadas (Fig. 2). Nesta falésia foi confeccionado um perfil, no qual foram coletadas oito amostras (Fig. 3). Na base deste perfil são encontrados arenitos finos (amostra B-1) de coloração esverdeada, grãos de quartzo bem arredondados, esfericidade alta e bem selecionados. Apresentam estratificação cruzada complexa de pequeno e grande porte, com estruturas internas como laminações cruzadas cavalgantes, recobertas por filmes de argila. Acima do arenito, e ao longo de todo o perfil, ocorrem alternâncias de níveis de pelitos com porções ricas em silte e areia muito fina. Os pelitos apresentam variações de coloração esverdeada (amostras B-4 e B-6) e avermelhada (amostras B-2, B-5 e B-7), que é uma das feições mais características desse afloramento. Esses pelitos apresentam um argilomineral esbranquiçado, que ocorre distribuído praticamente em todo o perfil, na forma de concentrações esbranquiçadas e pequenas

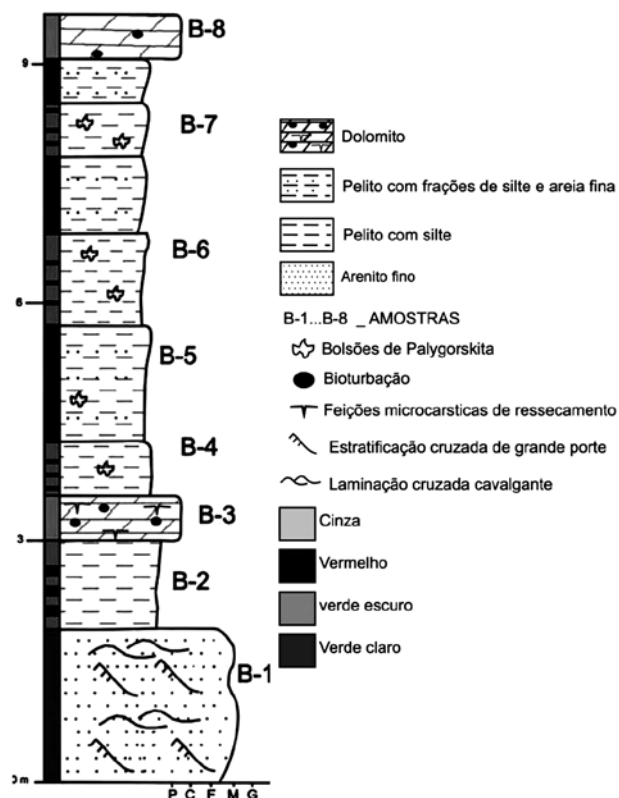


Figura 3: Perfil litológico da praia da Baronesa.

[Figure 3: Lithologic profile at the Baronesa beach.]

lentes. Esse mineral foi descrito como palygorskita, o que depois foi confirmado por DRX, conforme será descrito a seguir. Trabalhos já descreveram a ocorrência deste mineral como concreções dispersas em horizontes de paleossolo ou formando lâminas paralelas ao acamamento de depósitos argilosos [5, 6]. Níveis dolomíticos, que variam de 70 a 80 cm, (amostras B-3 e B-8) ocorrem intercalados aos pelitos. Estes dolomitos são finos, de coloração branca a acinzentada, que apresentam uma espécie de macroporosidade preenchida por argila e bioturbações. Também exibem feições de superfícies microcarsticas, raízes e micro brechas por ressecamento, que sugerem períodos em que provavelmente ocorreu emergência de água meteórica e pedogênese [7].



Figura 2: Falésia da praia da Baronesa.
[Figure 2: Baronesa beach cliff.]

Mineralogia da palygorskita

A palygorskita é um argilomineral que ocorre com frequência nos níveis pelíticos da praia da Baronesa, e aparece também associada aos níveis dolomíticos. Sua forma de ocorrência é como finas lentes intercaladas aos pelitos ou, mais frequentemente, como bolsões ou acumulações centimétricas, nitidamente visíveis em afloramento, e cuja feição diagnóstica principal é a coloração branca e semelhança a um papel molhado (Fig. 4). A análise mineralógica dessas acumulações de palygorskita mostrou que esse mineral é a fase dominante (praticamente monominerálica), indicando somente traços de dolomita (Fig. 5).

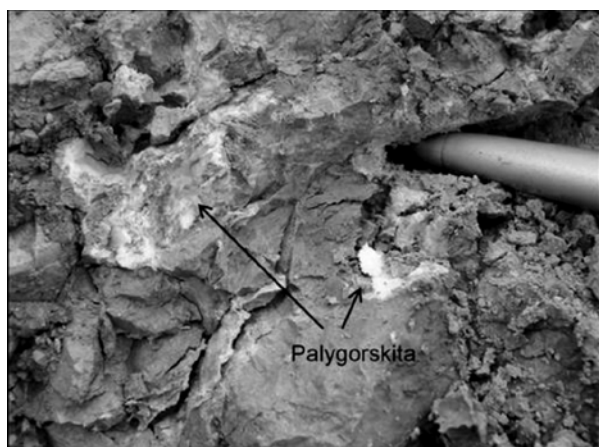


Figura 4: Palygorskita associada a níveis pelíticos esverdeados da praia da Baronesa.

[Figure 4: Palygorskite associated to green pelitic levels of Baronesa beach.]

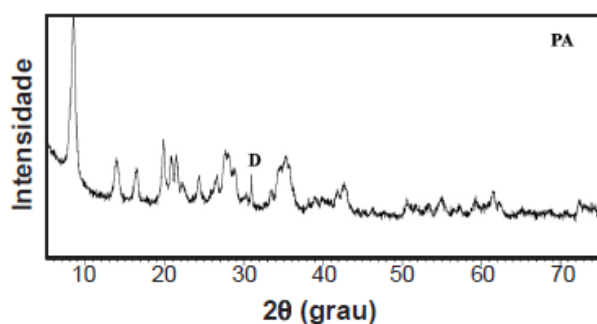


Figura 5: Difratoograma de raios X da palygorskita de Alcântara, PA, demonstrando que é a fase dominante, com apenas o pico principal da dolomita (D) identificado.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern of palygorskite from Alcântara, PA, Brazil, showing the dominance of this mineral, besides the main peak of dolomite (D) also described.]

Mineralogia do perfil da praia da Baronesa

A Fig. 6 apresenta a superposição de todos os difratogramas de raios X com a composição

mineralógica das amostras analisadas do perfil da praia da Baronesa. A amostra B-1 é composta quase que exclusivamente de quartzo,

mineral dominante do arenito fino da base do perfil. Porém, mesmo em pequenas quantidades, observa-se a presença do pico principal ou até mesmo mais de uma reflexão dos seguintes minerais: clorita, illita, palygorskita e traços de caulinita, que é perceptível apenas nas lâminas orientadas (Fig. 7). A amostra B-2 apresenta uma composição semelhante ao arenito da base, com menor teor de quartzo e maior conteúdo dos argilominerais, já descritos na amostra B-1. A amostra B-3 corresponde ao primeiro nível de dolomito que ocorre intercalado aos pelitos basais, constituída basicamente por dolomita, que é a fase dominante. A palygorskita ocorre nesta amostra como fase acessória. A amostra B-4, por encontrar-se sobrejacente ao nível dolomítico B-3, apresenta dolomita como fase dominante, seguida de palygorskita e quartzo, além de traços de mica e feldspato. Já as amostras B-5 e B-6 são muito semelhantes. A amostra B-5 apresenta a palygorskita em grande proporção, seguida de quartzo, illita, dolomita e traços de feldspato. E a amostra B-6 apresenta apenas a clorita como mineral distinto. É muito interessante ressaltar a ausência de esmectita na mesma, mostrando que os argilominerais dominantes nos pelitos são palygorskita e mica (illita). É de suma importância notar que ambas as amostras apresentam a palygorskita como fase dominante, com a notável ausência de argilominerais do grupo da esmectita, presente apenas na amostra B-2 (Fig. 7), que se admitia que fossem os argilominerais dominantes desses pelitos. Ou seja, a palygorskita não ocorre somente como as acumulações ou eflorescências esbranquiçadas observadas em afloramento, sendo a fase dominante da massa pelítica aflorante na falésia da praia da Baronesa. A amostra B-7 é constituída quase que exclusivamente de palygorskita, além de traços de quartzo, clorita, illita e hematita.

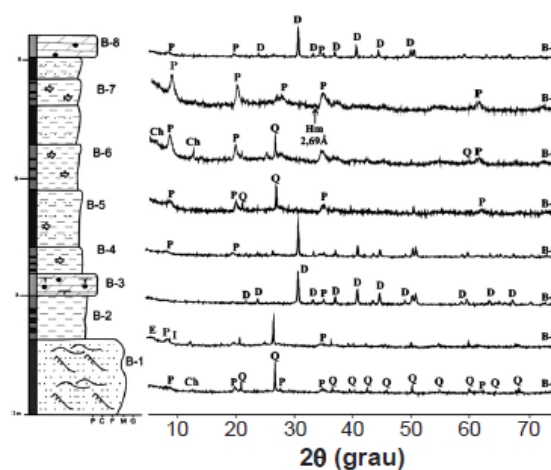


Figura 6: Perfil da praia da Baronesa, com amostragem e superposição dos difratogramas: palygorskita (P), esmectita (E), illita (I), quartzo (Q), dolomita (D), clorita (Ch) e hematita (Hm).

[Figure 6: Baronesa beach profile, with indication of samples and X-ray diffraction patterns superposition. Palygorskite (P), smectite (E), illite (I), quartz (Q), dolomite (D), chlorite (Ch) and hematite (Hm).]

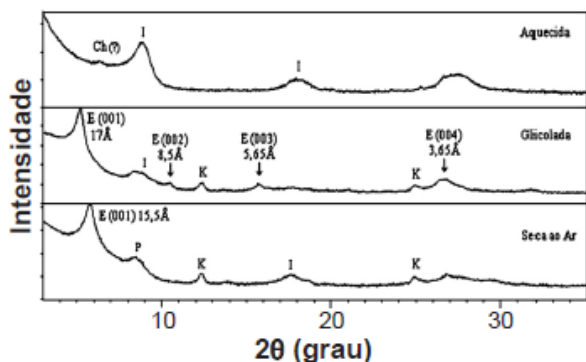


Figura 7: Difratoograma da fração argila (B-2): Esmectita (E), palygorskita (P), illita (I), clorita (Ch) e caulinita (K).

[Figure 7: X-ray diffraction patterns of clay fraction (B-2). Esmectite (E), palygorskite (P), illite (I), chlorite (Ch) and kaolinite (K).]

O pico principal da hematita está indicado, sendo que o mesmo é de pequena intensidade e, a princípio, seria o mineral responsável pela coloração avermelhada desses pelitos. Porém, admite-se que outros óxidos ou hidróxidos de ferro de baixa cristalinidade possam estar presentes, em pequenas quantidades, suficientes para “mancharem” o pelito da cor avermelhada, mas insuficientes para serem detectados pela DRX. O dolomito B-8, que ocorre no topo do perfil, é semelhante ao dolomito B-3 da base. Apresenta em sua constituição a dolomita como fase mineral dominante, e a palygorskita ocorre como fase acessória.

Comportamento térmico da palygorskita

A Fig. 8 apresenta os gráficos das análises termodiferencial e termogravimétrica da palygorskita de Alcântara (PA) e da palygorskita de referência PFL-1. É possível notar que as curvas apresentam certa semelhança, e a padrão clássico descrito na literatura [8]. Nas curvas de ATD, a posição dos principais picos endotérmicos é, praticamente, coincidente, nas duas amostras. A diferença principal está no alargamento dos mesmos (mais abertos na PFL-1), o que pode estar relacionado a um tempo maior de reação nesta amostra. O pico endotérmico principal acontece em torno de 110 °C, relacionado a água adsorvida, e característico de outras palygorskitas [9]. Na amostra PFL-1 é nítida a presença de dois picos endotérmicos, como que representando dois estágios de perda de água: um a ~75° C (umidade?) e outro a ~110 °C (água adsorvida, propriamente dita), enquanto na amostra PA esta separação não é tão bem delineada. Outras características das curvas de ATD são picos endotérmicos mais fracos, em aproximadamente 230° C e 440 °C, também descritos na literatura e relacionados à desidroxilação, além de outros picos endotérmicos mais fracos, em temperaturas mais elevadas. Neste último caso, apenas a PA apresenta um pico endotérmico fraco em 692 °C. Acima desta temperatura, os picos exotérmicos de pequena intensidade, que aparecem de forma mais clara apenas na PFL-1 (em ~886 °C). Na PA estes picos não são

claros, podendo, inclusive, se tratar de picos endotérmicos, relacionados a pequena quantidade de dolomita presente na amostra.

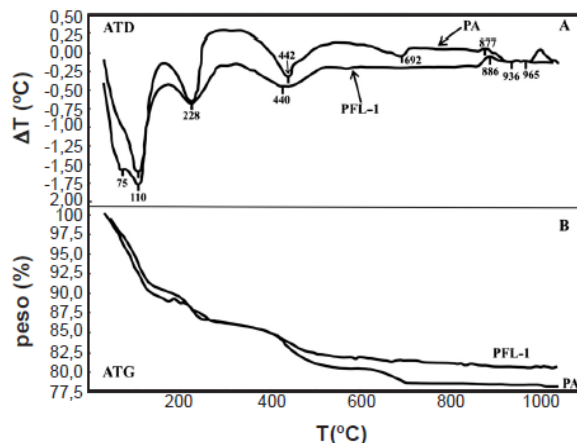


Figura 8: Curvas de análise termodiferencial (ATD) (A) e análise termogravimétrica (ATG) (B) da palygorskita de Alcântara (PA) e da palygorskita de referência PFL-1.

[Figure 8: Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) curves of the palygorskite from Alcântara (PA) and PFL-1 reference.]

As curvas de ATG também são bastante semelhantes, cujos pontos principais de inflexão refletem os picos endotérmicos principais descritos anteriormente. A diferença principal (o afastamento das duas curvas), se dá a partir de ~ 450 °C. A partir deste ponto, a PFL-1 apresenta uma maior tendência a linearidade, com pouca perda de massa, chegando a cerca de 18% de perda de massa total. Já a PA, continua o processo de perda de massa, a inflexão em torno de 700 °C confirma o pico endotérmico descrito anteriormente na ATD, uma última aparente inflexão em torno de 1000 °C e perda de massa total, ao final, em torno de 23%.

Análise micromorfológica da palygorskita

Ao MEV, a palygorskita dos bolsões ocorre como finas fibras entrelaçadas, em que os cristais estão levemente encurvados e alongados, como mostram as Figs. 9 A e B. Em outras porções, ela ocorre como finas fibras, formando uma espécie de teia, na qual os cristais encontram-se entrelaçados, como mostram as Figs. 9 C e D.

No caso da palygorskita “maciça”, dos níveis pelíticos, como da amostra B-6, do perfil da praia da Baronesa (Fig. 10A), é muito interessante observar que, de fato, trata-se de níveis maciços. Porém, após a obtenção de um grande aumento ao microscópio eletrônico, foi possível observar o hábito acicular característico desse mineral (Fig. 10B), em dimensões extremamente reduzidas (nanométricas), finamente entrelaçadas, que conferem essa característica maciça (Fig. 10C). Portanto, a diferença principal entre os dois tipos de palygorskita, do ponto de vista micromorfológico, está na dimensão dos cristais aciculares, extremamente finos no nível pelítico/macioso (Fig. 10D).

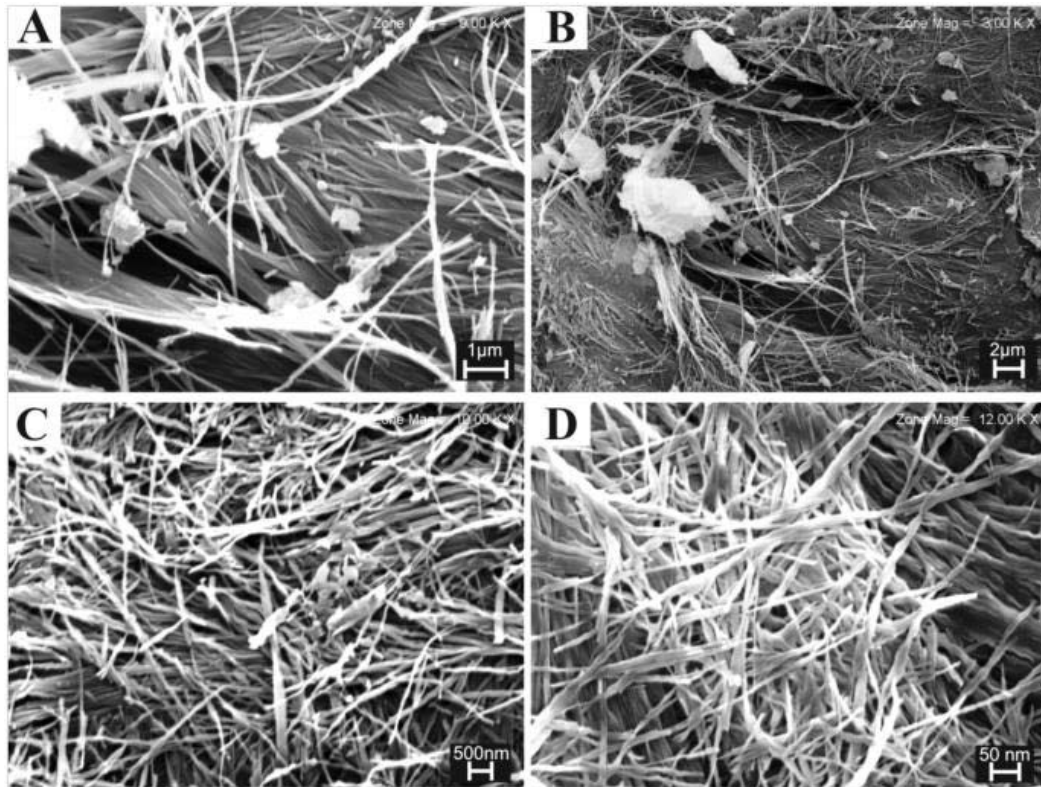


Figura 9: Imagem de elétrons secundários (MEV) da palygorskita dos bolsões/acumulações: cristais fibrosos e alongados levemente encurvados (a e b); cristais fibrosos entrelaçados com hábito em forma de teia (c e d).

[Figure 9: Secondary electron images of palygorskite from the accumulations: fibrous and elongated softly curved crystals (a and b); braided fibrous crystals with shaped habit (c and d).]

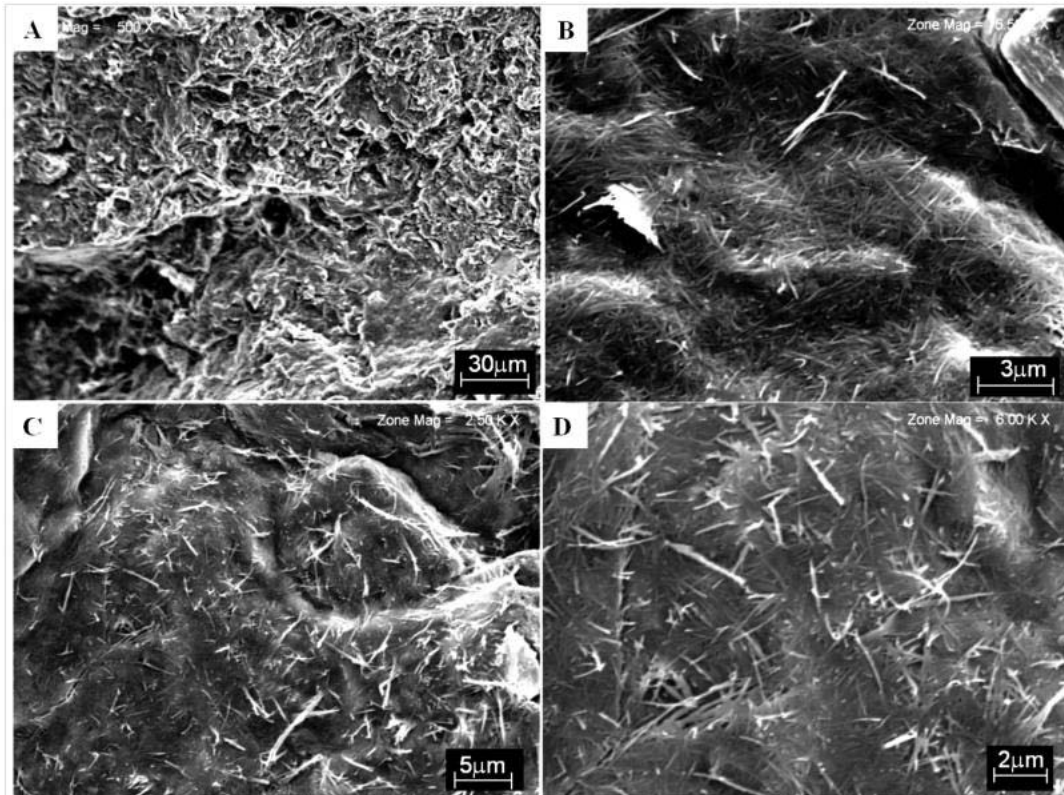


Figura 10: Imagem de elétrons secundários (MEV) da palygorskita maciça da amostra B-6: a) Pelito maciço; b) cristais aciculares na massa pelítica; c) acículas finas e entrelaçadas; d) acículas muito finas na massa pelítica.

[Figure 10: Secondary electron images of the massive palygorskite from sample B-6. a) Massive pelitic; b) acicular crystals in the pelitic matrix; c) Fine and braided acicular crystals; d) very fine acicular crystals in the pelitic matrix]

Tabela I - Resultados da análise química por FRX do perfil da praia da Baronesa.
 [Table I - XRF chemical analysis of Baronesa beach profile.]

Óxidos (%) Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.F	TOTAL
B-8	23,18	0,24	7,14	2,79	14,83	0,10	17,22	0,46	1,77	0,10	31,98	99,81
B-7	50,96	0,52	15,67	7,51	5,90	0,07	0,69	0,22	3,56	0,16	14,73	99,99
B-6	52,46	0,62	15,48	6,34	6,09	0,29	0,54	0,22	3,45	0,20	14,31	100
B-5	53,56	0,76	15,06	7,83	4,08	0,30	0,67	0,39	4,14	0,16	13,05	100
B-4	25,81	0,31	7,41	3,12	13,65	0,02	15,94	-	1,93	0,10	31,40	99,69
B-3	7,01	-	2,02	0,78	20,08	0,09	26,96	-	0,46	0,04	42,33	99,77
B-2	61,24	0,64	13,52	4,22	4,59	0,06	0,58	-	2,59	0,16	12,35	99,95
B-1	61,31	0,60	13,17	5,91	3,84	0,10	0,37	0,65	3,03	0,14	10,84	99,96

Análises químicas

Os resultados das análises das amostras do perfil da praia da Baronesa estão apresentados na Tabela I. De um modo geral, as amostras apresentam valores elevados de SiO₂ (50,96% a 61,31%), relacionados com a maioria dos minerais identificados por DRX, palygorskita e quartzo, principalmente, além de illita, caulinita e clorita, em menores proporções. As amostras também apresentam teores elevados de MgO, que juntamente com o Al₂O₃, podem ser o segundo ou terceiro elemento mais abundante. O MgO desempenha um papel importante neste ambiente, pois também está relacionado aos minerais predominantes, identificada, dos argilominerais e da dolomita. Este mineral também é responsável pelos teores elevados de CaO nas amostras B-3, B-4 e B-8. Vale lembrar que não foi detectada calcita nestas amostras. Os teores de Fe₂O₃ são relativamente elevados, na maioria das amostras, devido à presença de hematita, identificada nas análises mineralógicas por DRX. A presença de K₂O em quantidades relevantes está associada à ocorrência de illita em praticamente todas as amostras deste perfil. Traços de K-feldspatos também podem estar presentes. Os demais óxidos ocorrem em proporções menos significativas (teores inferiores a 1%), como mostra a Tabela I.

CONCLUSÕES

Do ponto de vista sedimentológico, o perfil da praia da Baronesa apresenta forte associação com ambiente lagunar, interpretada a partir da predominância de pelitos e dolomicritos. Seu conteúdo mineralógico é representado por quartzo, palygorskita, dolomita, clorita, esmectita, illita, caulinita, calcita e traços de feldspatos. O predomínio de palygorskita e dolomita indicam que prevaleceu um ambiente mais fechado dominante, provavelmente com condições climáticas áridas a semi-áridas, grande disponibilidade de Mg e elevada taxa de evaporação. Estas seriam as condições ideais para a formação destes dois minerais. As análises químicas confirmam o conteúdo mineralógico, identificados por DRX, dos litotipos da área de estudo.

Além disso, as análises químicas da palygorskita de Alcântara, em comparação aos padrões de referência, mostraram que ela apresenta teores mais elevados de MgO. Vale ressaltar que parte destes valores estão relacionados à dolomita, assim como os de CaO. Além dos novos resultados químicos e mineralógicos apresentados, considera-se que o presente trabalho traz importantes contribuições a respeito do conhecimento geológico da região, pois revelou a ocorrência de duas gerações de palygorskita. A primeira, palygorskita I, é maciça, está associada aos pelitos, identificada apenas por meio de difração de raios X. A segunda, palygorskita II, é observada como acumulações esbranquiçadas, visíveis a olho nu e admitidas como formadas posteriormente, ocorrendo na forma de eflorescências. Essa segunda geração de palygorskita não era conhecida, podendo constituir em níveis métricos e que podem revelar interesse econômico. A ocorrência de palygorskita na forma de níveis pelíticos maciços na falésia da praia da Baronesa revela que a análise de fácies pode ser usada como um guia prospectivo, pois, aliada à difração de raios X, permite observar com detalhe a presença dos minerais e indica quais níveis apresentam maior concentração do mineral de interesse.

AGRADECIMENTOS

À ANP (Agência Nacional do Petróleo) e ao PRH-06 da Universidade Federal do Pará, os quais tornaram viável o início da realização deste trabalho. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG, Do Instituto de Geociências (IG) da UFPA e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de mestrado à primeira autora. Ao CNPq pela concessão de bolsa de produtividade em pesquisa ao segundo autor (Proc. 304.566/2007-1). Ao Prof. Dr. Afonso Nogueira, do IG-UFPA, pelo incentivo e apoio nos trabalhos de campo e nas discussões geológicas. E à geóloga Joseanna Santos, pelas discussões a respeito do texto.

REFERÊNCIAS

- [1] D. F. Rossetti, W. Truckenbrodt, A. E. Santos Júnior, in A. M. Góes, D. F. Rossetti, W. Truckenbrodt, (Eds.), *O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú* (2001) 67-76.
- [2] A. B. Luz, S. L. M. Almeida, In: CETEM/MCT, RJ (2008) 223-238.
- [3] S. Guggenheim, J. M. Adams, D. C. Bain, F. Bergaya, M. F. Brigatti, V. A. Drits, M. L. L. Formoso, E. Galán, T. Kogure, H. Stanjek, *Clays and Clay Minerals*, 54 (2006) 761-772.
- [4] D. F. Rossetti, *J. Sediment. Res.* **68**. (1998) 299-310.
- [5] D. F. Rossetti, in M.L Costa, R. S. Angélica, (Eds.), *Contribuições à Geologia da Amazônia* (1997) 241-284.
- [6] D. F. Rossetti, in A. M. Góes, D. F. Rossetti, W. Truckenbrodt, (Eds.) *O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú* (2001) 32-34.
- [7] D. F. Rossetti, in Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 5, *Boletim* (1999) 485-489.
- [8] W. Smykatz-Kloss, *Applications of differential thermal analysis in mineralogy*, Springer-Verlag, Berlim (1982) 152.
- [9] J. L. Post, S. Crawford, *Appl. Clay Sci.* **36** (2007) 232-244.
(*Rec. 05/11/2010, Rev. 16/02/2011, Ac. 02/03/2011*)

Constante de mola de molas cerâmicas injetadas a baixa pressão (<i>Spring constant of low-pressure injection molded ceramic springs</i>) R. A. Barbieri, J. E. Zorzi	381
Lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha. Parte II: Incorporação do lodo em mistura de argilas para produção de cerâmica vermelha (<i>Sludge generated in the water treatment plant Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, as an additive in clay for red ceramic.</i> <i>Part II: Incorporation of sludge mixed with clay to produce red ceramic</i>) R. Tartari, A. N. Módenes, S. A. Pianaro, N. Díaz-Mora.....	387
Estudo da durabilidade de argamassas alternativas contendo resíduos (<i>Durability study of alternative mortars containing wastes</i>) J. Farias Filho, R. R. Menezes, H. S. Ferreira, L. N. L. Santana, G. A. Neves, H. C. Ferreira	395
Novas cerâmicas ferroelétricas transparentes com altos coeficientes eletroópticos: PLMN-PT (<i>New transparent ferroelectric ceramics with high electro-optical coefficients: PLMN-PT</i>) F. A. Londoño, J. A. Eiras, D. Garcia	404
Estudo da conformação de substratos cerâmicos por laminação a partir de suspensões concentradas de alumina (<i>Rolling study of ceramic substrates from concentrate alumina suspensions</i>) L. F. G. Setz, L. Koshimizu, A. R. F. Pardo, M. R. Morelli	409
Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa (<i>Optimization of the milling and drying processes of alumina/TiC powder obtained by reactive milling</i>) V. Trombini, A. H. A. Bressiani, E. M. J. A. Pallone, R. Tomasi	416
Funcionalização de superfícies vítreas por plasma de SiCl ₄ para a retenção de compostos orgânicos (<i>Glassy surface functionalization by SiCl₄ plasma aiming at organic compounds retaining</i>) O. B. G. Assis, L. G. Paterno	422
Potential barrier behavior in BiCuVOX materials (<i>Comportamento da barreira de potencial em materiais BiCuVOX</i>) S. M. Gheno, P. I. Paulin F., M. R. Morelli	428
Estudo comparativo entre a agressividade superficial obtida na retificação com rebolos de óxido de alumínio e CBN, fabricados com ligantes resinóide e vitrificado (<i>The evaluation of the bond resin and vitrified and abrasive grain CBN and alumina influence in the grinding wheel topography characteristics, by the study of the grinding wheel sharpness</i>) E. C. Bianchi, R. D. Monici, L. D. Neto, A. R. de Aguiar, L. G. Guermandi	431
Influência do Y ₂ O ₃ na sinterização rápida de mulita comercial (<i>Influence of Y₂O₃ on rapid sintering of commercial mullite</i>) P. M. Souto, R. R. Menezes, R. H. G. A. Kiminami	438
Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão (<i>Occurrence of a new brazilian bentonite in the weathered basalts of the Mosquito formation, Parnaíba basin, southern Maranhão, Brazil</i>) S. P. A. Paz, R. S. Angélica, R. F. Neves, R. Neumann, G. M. da Costa	444
Sintering and mechanical properties of porcelains prepared from algerian raw materials (<i>Sinterização e propriedades mecânicas de porcelanas preparadas com matéria-prima argelina</i>) S. Kitouni, A. Harabi	453
Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa (<i>Determination of kinetic parameters of sintering of ceramic type BIIa single firing</i>) M. Cargnin, S. M. A. G. U. de Souza, A. A. U. de Souza, A. De Noni Jr.	461
Avaliação preliminar do emprego de arenito zeolítico da região nordeste do Brasil como material pozolânico para cimento Portland (<i>Preliminary evaluation of sandstones from northeastern Brazil with pozzolanic properties for Portland cement</i>) M. S. Picanço, R. S. Angélica, M. S. Barata	467
Caracterização da matéria-prima cerâmica da Mina Tabajara (Limeira, SP) (<i>Characterization of Tabajara Mine ceramic raw materials (Limeira, SP)</i>) L. H. Godoy, M. M. T. Moreno, A. Zanardo	474
Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão (<i>Mineralogy and geochemistry of occurrence of palygorskite of Alcântara, S. Luís-Grajaú basin, Maranhão, Brazil</i>) K. B. Amorim, R. S. Angélica	483
Utilização do planejamento experimental em rede simplex no estudo de resíduo de rocha ornamental como filler para obtenção de máxima compactidade (<i>Use of simplex lattice experimental design in the study of ornamental rock waste as filler to obtain maximum compaction</i>) A. Z. Destefani, J. N. F. Holanda	491
Errata: Densificação, tamanho de grãos e condutividade elétrica da céria-samária (<i>Densification, grain size and electrical conductivity of samaria-doped ceria</i>) S. L. Reis, E. N. S. Muccillo, <i>Cerâmica</i> 57, 343 (2011) 371-380	499



CAPÍTULO – 6

HORIZONTES DE MAIOR CONCENTRAÇÃO EM PALYGORSKITA NO PERFIL DA PRAIA DA BARONESA: NOVOS DADOS MINERALÓGICOS

A partir dos dados obtidos e exibidos no Capítulo 5, foi realizada uma nova amostragem, mais detalhada, nos níveis mais enriquecidos em palygorskita do perfil da Praia da Baronesa (Figura 6.1). O objetivo era confirmar o enriquecimento nesse argilomineral, além da extensão desses níveis para uma possível avaliação econômica.

Foram coletadas 13 amostras, distribuídas entre os horizontes B-3 (B-3.1), B-5 (B-5.2, B-5.2, B-5.3), B-6 (B-6.1, B-6.2), B-7 (B-7.1, B-7.2, B-7.3), B-9, B-10, PALY B-5 e PALY B-6. Estas novas amostras foram submetidas à análises por DRX e MEV-EDS.

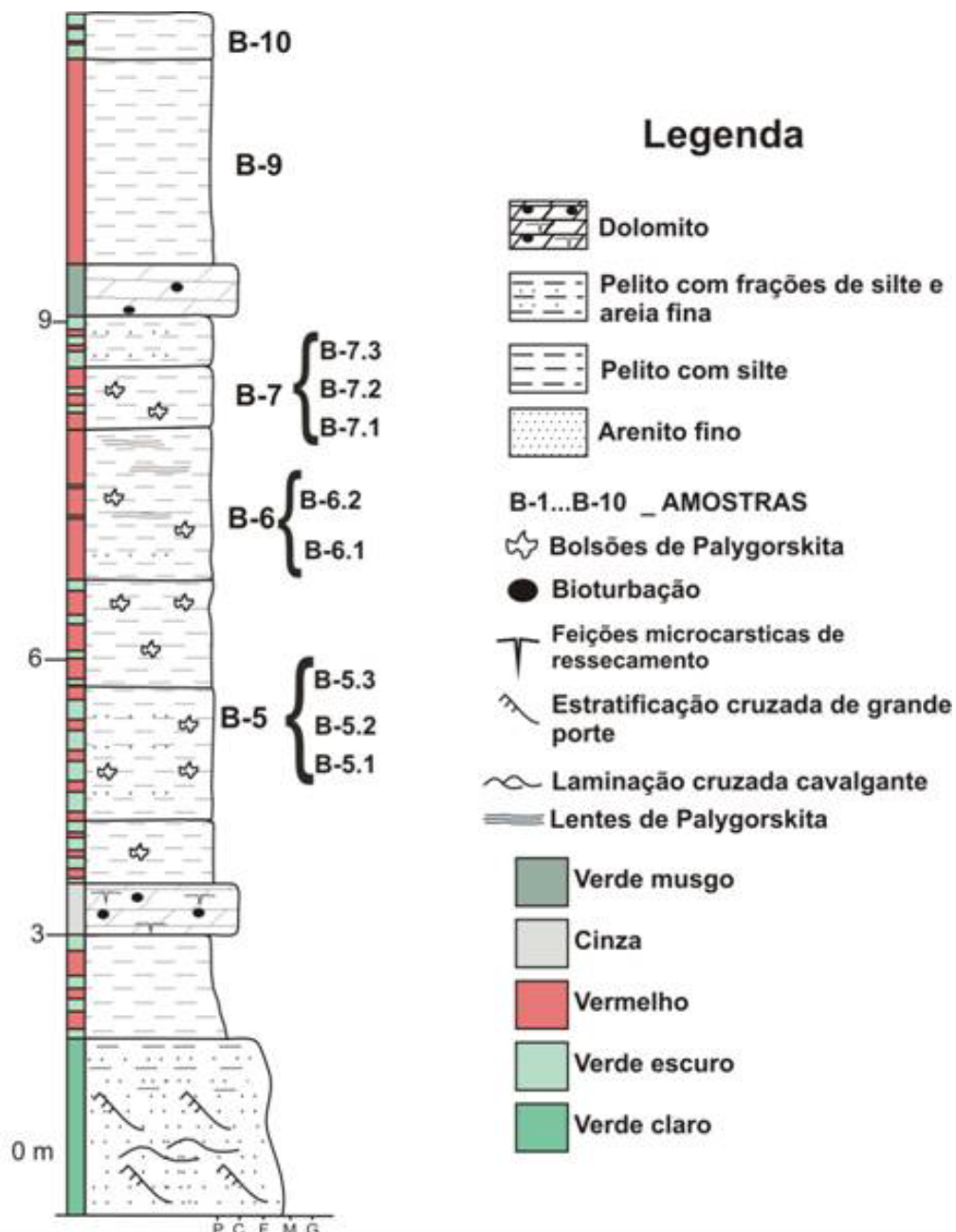


Figura 6.1 – Perfil geológico ampliado da Praia da Baronesa.

6.1 MINERALOGIA DETALHADA DOS NÍVEIS B-5, B-6 E B-7

Os dados obtidos através da DRX para as amostras B-5.1, B-5.2 e B-5.3, em comparação com a amostra B-5 (descrita no capítulo anterior), mostraram que a mineralogia é muito semelhante, porém com incremento significativo em palygorskita e dolomita. Além disso, ocorre uma diminuição nos teores de quartzo, como mostra a Figura 6.2.

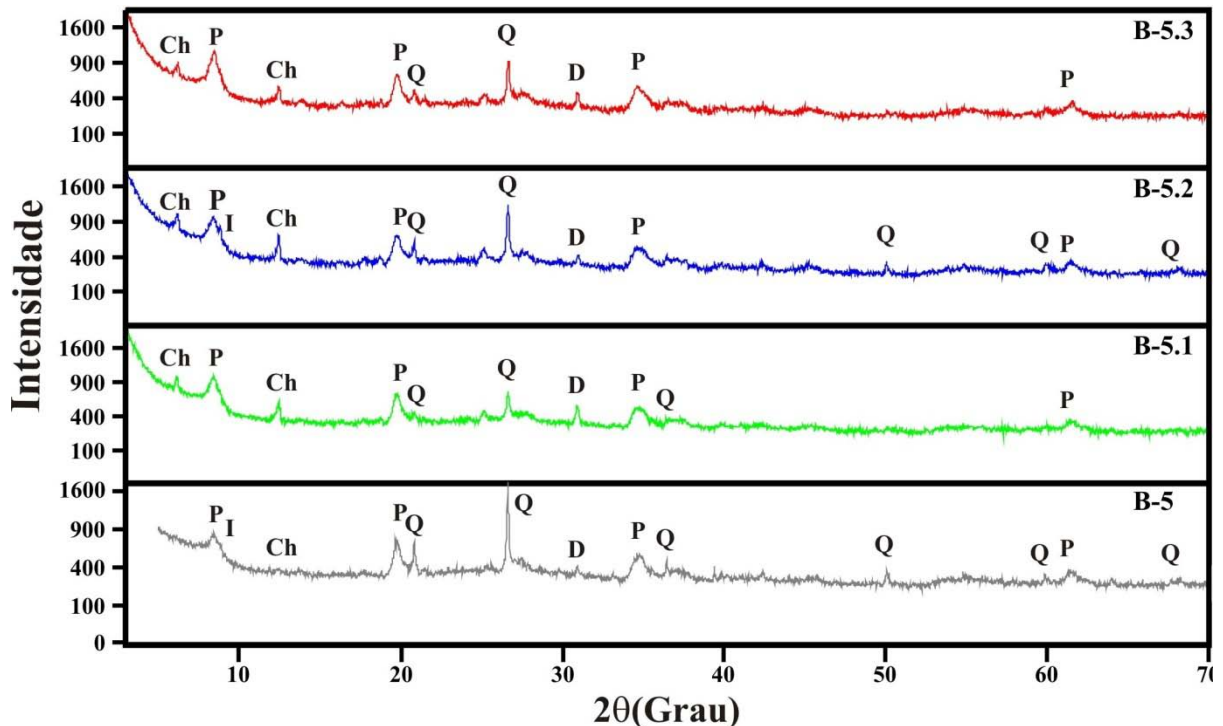


Figura 6.2 – Superposição dos difratogramas das amostras B-5, B-5.1, B-5.2 e B-5.3. Palygorskita (P), clorita (Ch), quartzo (Q), dolomita (D) e illita (I).

As amostras B-6.1 e B-6.2 também são semelhantes à amostra B-6, com relação ao conteúdo mineralógico (Figura 6.3). Entretanto, é muito importante ressaltar que nas duas primeiras amostras ocorre uma diminuição considerável dos teores de quartzo e um aumento notável da quantidade de palygorskita, assim como de dolomita, mostrando que esse nível pelítico é constituído basicamente por estes dois minerais, além de traços de clorita e illita.

Na superposição dos difratogramas das amostras B-7 (B-7.1, B-7.2 e B-7.3), é possível observar que a mineralogia é semelhante, porém com quantidades diferentes (Figura 6.4). Há uma concentração significativa de palygorskita tanto na amostra B-7 quanto nas B-7.1 e B-7.2, todavia os teores de dolomita são bastante elevados nas duas últimas amostras, diferentemente da amostra B-7. A amostra B-7.3, por sua vez, exibe teores muito elevados de palygorskita, sendo praticamente monominerálica.

Estes dados corroboram a ideia de que a palygorskita é a fase mineral dominante dos níveis pelíticos, em especial os níveis B-5, B-6 e B-7, e por vezes quase a única fase presente (B-7 e B-7.3). Nota-se também que estes níveis apresentam os maiores teores de palygorskita e menores de quartzo, e, ainda, que há uma forte associação entre palygorskita e dolomita, o que pode ser um dado importante na discussão sobre a gênese da palygorskita.

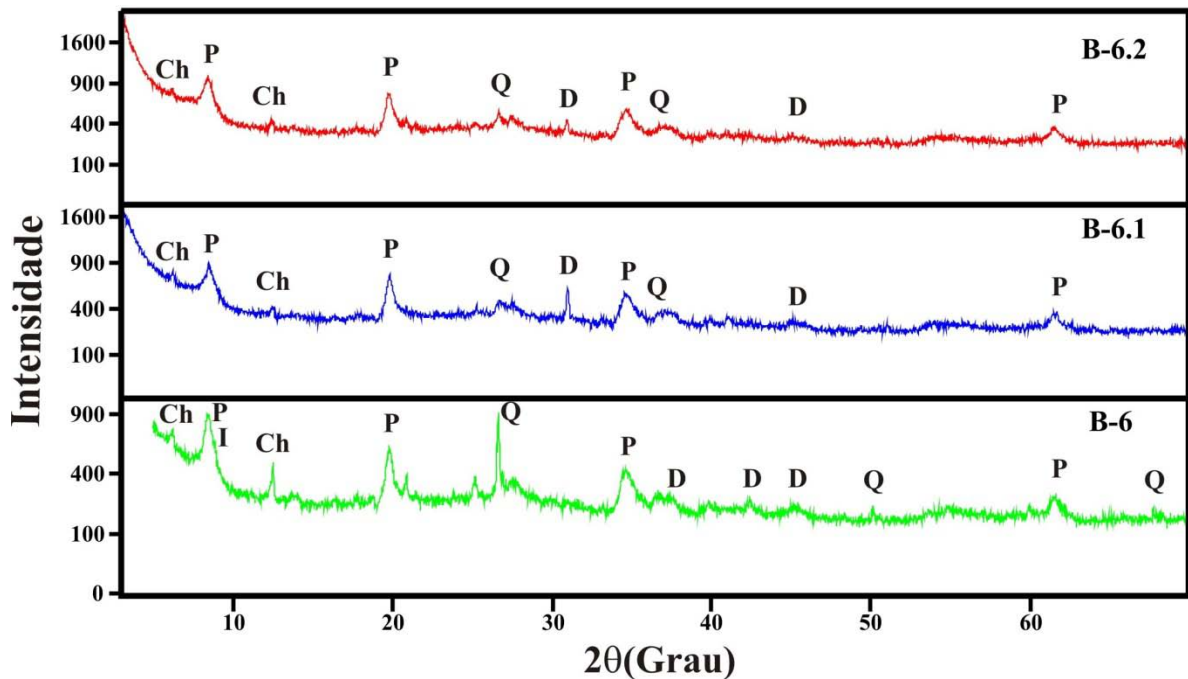


Figura 6.3 – Superposição dos difratogramas das amostras B-6, B-6.1 e B-6.2. Palygorskita (P), clorita (Ch), quartzo (Q), dolomita (D) e illita (I).

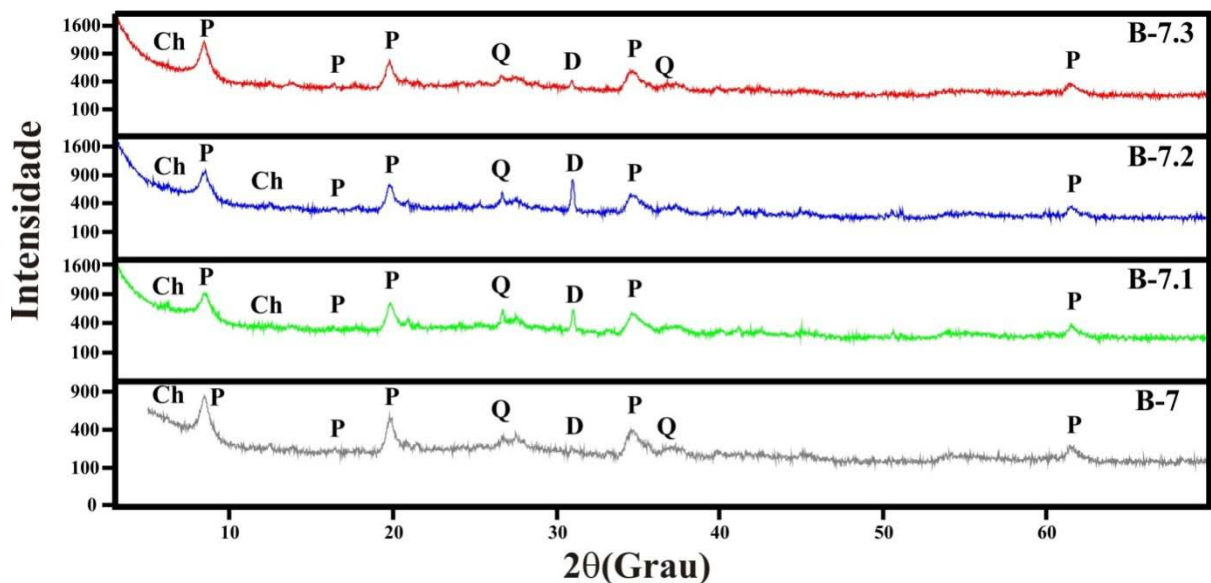


Figura 6.4 – Superposição dos difratogramas das amostras B-7, B-7.1, B-7.2 e B-7.3. Palygorskita (P), clorita (Ch), quartzo (Q), dolomita (D) e illita (I).

6.2 ASPECTOS MICROMORFOLÓGICOS DA PLYGORSKITA E DOS MINERAIS ASSOCIADOS

As análises micromorfológicas realizadas confirmam que a palygorskita é o argilomineral dominante nos níveis pelíticos (Figura 6.5), ocorrendo como principal constituinte da massa pelítica, na forma de microfibras (Figura 6.5 A) ou de fibras alongadas e encurvadas (figura 6.5 B), crescendo a partir da massa pelítica rica neste mineral.

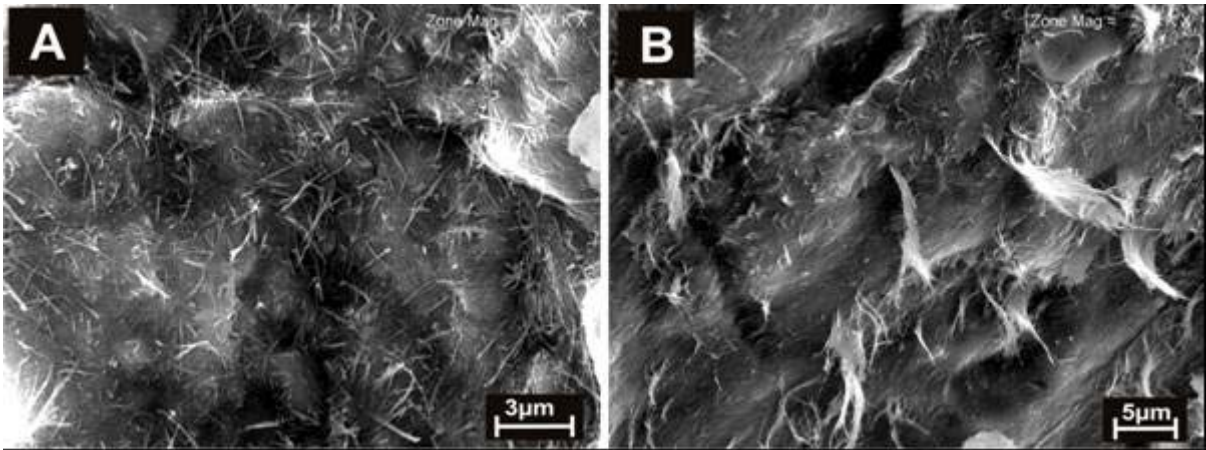


Figura 6.5 – A) Microfibras de palygorskita na massa pelítica (amostra B-6.1); B) Palygorskita crescendo a partir da massa pelítica (amostra B-5.3).

Além das fibras, observou-se também, a ocorrência da palygorskita associada a cristais de dolomita. Na Figura 6.6 (A e B), é nítida a presença de pequenos cristais de dolomita envolvidos por uma massa pelítica rica em palygorskita. Na Figura 6.6 (C e D), é notável a ocorrência de romboedros de dolomita, com seus planos de clivagem bem definidos, envolvidos também por uma massa pelítica e por finas fibras de palygorskita, ou até mesmo como se estivessem crescendo a partir desta massa (Figura 6.6 D).

Outras feições constantemente encontradas estão dispostas na Figura 6.6 (E e F), em que os romboedros de dolomita apresentam feições de dissolução. Junto com esta feição são identificadas fibras de palygorskita se desenvolvendo/crescendo sobre os cristais de dolomita. Estas feições permitem inferir que, provavelmente, para a formação/enriquecimento em palygorskita nessas rochas foi necessário o consumo/dissolução da dolomita.

As análises de MEV da amostra B-3.1 mostram que o carbonato dolomítico não é constituído apenas por dolomita, mas também por palygorskita, que recobre cristais de dolomita (Figura 6.7 A e B), cresce nos espaços porosos desta rocha (Figura 6.7 C e D) e também entre os cristais. Também são observadas feições de dissolução entre estes dois minerais (Figura 6.7 X).

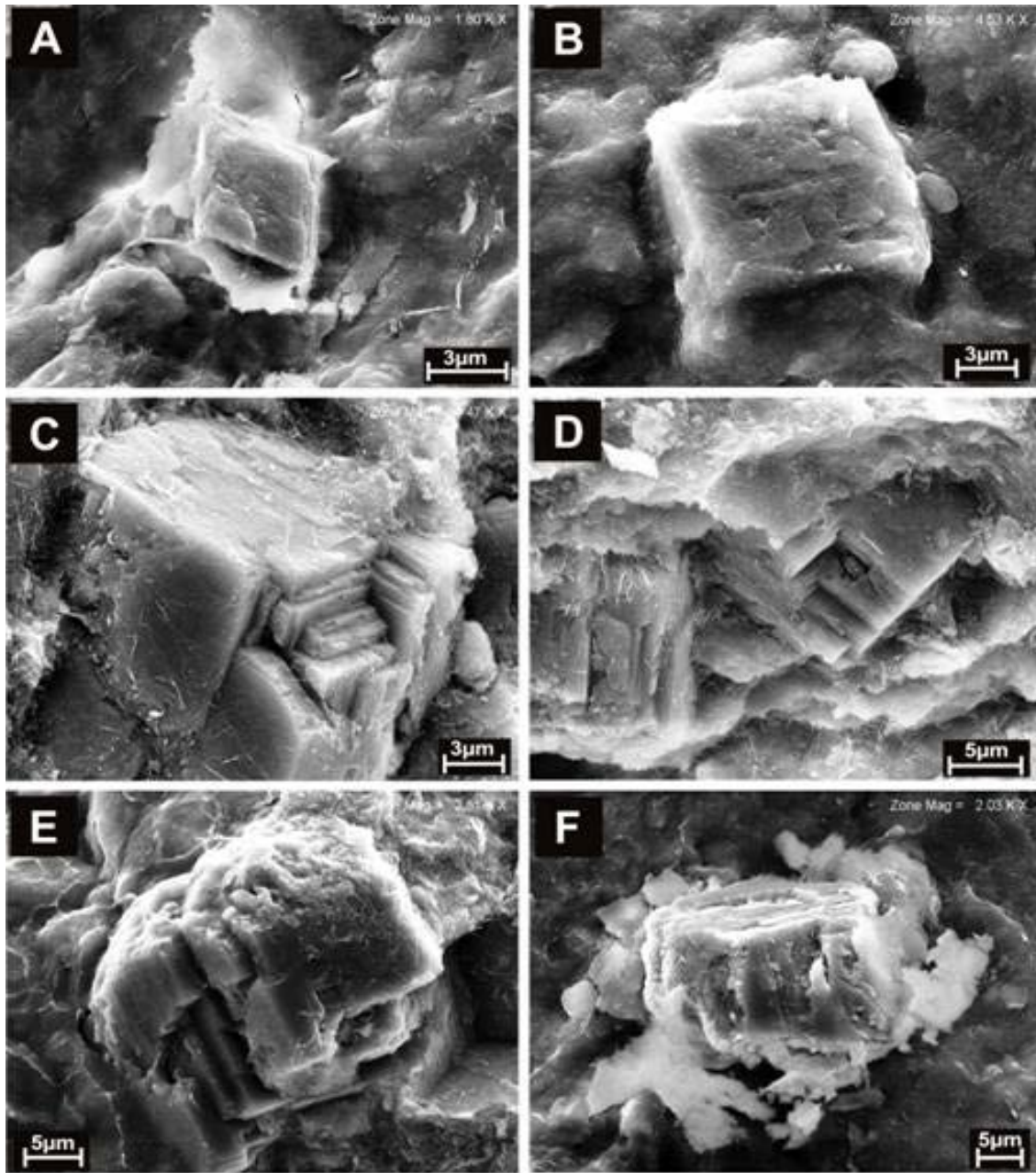


Figura 6.6 – Fotomicrografias da amostra PALY B-6: A e B - Cristais de dolomita imersos na massa pelítica; C e D - Romboedros de dolomita envolvidos pela massa pelítica e recobertos por palygorskita; E e F - Cristais de dolomita com feições de dissolução envolvidos por palygorskita.

A interação entre dolomita e palygorskita levanta várias hipóteses com relação à formação da palygorskita. Muitas ocorrências pelo mundo reportam esta associação e sugerem precipitação direta da palygorskita a partir de soluções enriquecidas em Mg, porém influenciadas pelo processo de diagênese ou dissolução da dolomita, como em Jamoussi *et al.* (2003), Khormali & Abtahi (2003) e Kadi'r *et al.* (2010).

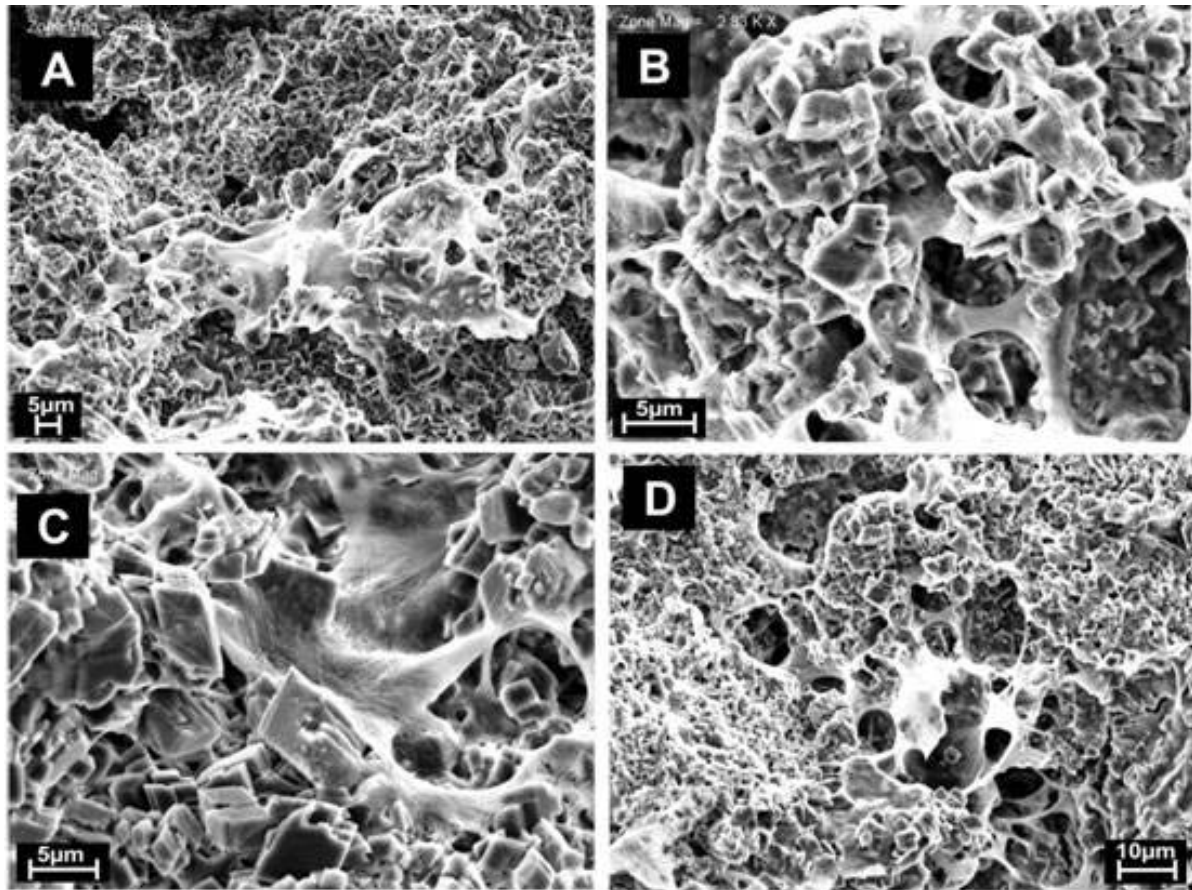


Figura 6.7 – Fotomicrografias da amostra B-3.1: A e B- Fibras de palygorskita recobrando cristais de dolomita; C e D – Fibras de palygorskita crescendo entre os poros do carbonato dolomítico.

6.3 MICROANÁLISES POR MEV- EDS

Na amostra B-5.3 (Figura 6.8), foi possível observar em quase todos os pontos analisados que a quantidade de SiO_2 é bastante significativa. Os teores elevados de MgO e Al_2O_3 estão relacionados à palygorskita e aos demais argilominerais associados, como a illita (Figura 6.8). Teores relevantes de K_2O nos pontos 1 e 3 também tendem a ser associados a estes dois últimos argilominerais.

Uma significativa redução de Al_2O_3 e K_2O ocorre no ponto 2, onde os teores de MgO e CaO são muito elevados e estão associados à presença de cristais de dolomita (Figura 6.8). Teores elevados de Fe_2O_3 também podem estar relacionados à presença de palygorskita, illita e clorita, argilominerais que ocorrem associados em quase todas as amostras.

As análises de EDS na amostra PALY B-5 (Figura 6.9) revelam teores bastante significativos de alguns óxidos, como CaO , que variam entre 61% a 94%. Os teores de SiO_2 são muito baixos, assim como os de K_2O .

O MgO , por sua vez, exibe comportamento bastante irregular. Apesar de a análise ter sido realizado em um único cristal de dolomita, em alguns locais, os teores são nulos (pontos

1 e 2) ou muito baixos (ponto 5), sendo relevantes apenas nos pontos 3 e 4 (Figura 6.9). Esta ausência, em especial próximo ao centro do cristal, pode indicar um processo de desdolomitização por dissolução, mostrado pela distribuição espacial dos teores deste óxido.

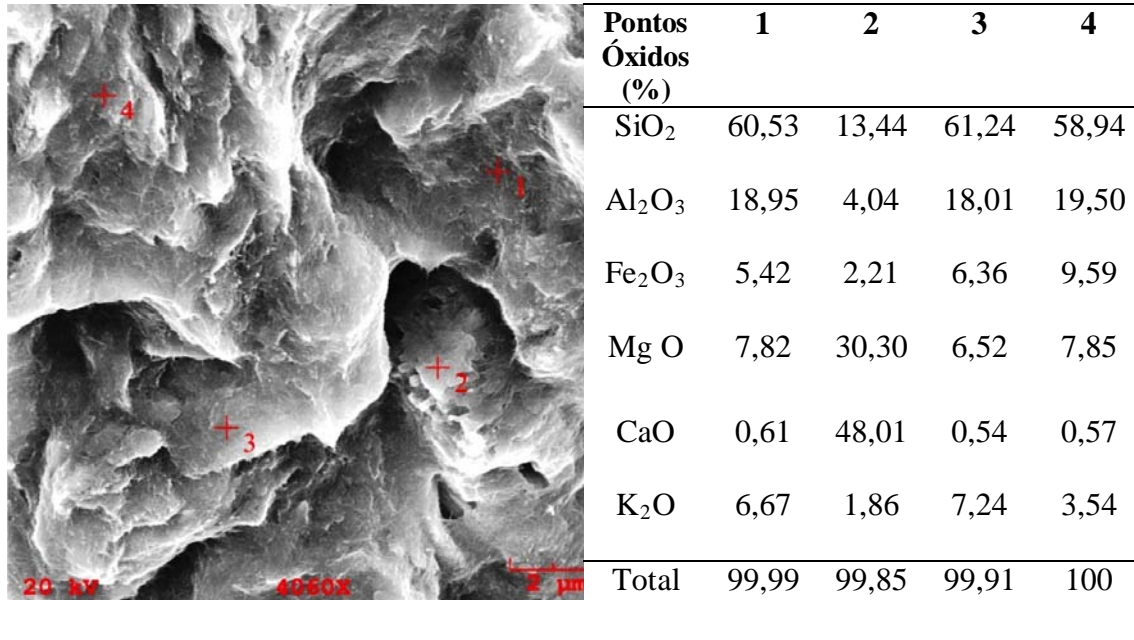


Figura 6.8 – Análise de EDS da amostra B-5.3.

Segundo Jamoussi *et al.* (2003) e Khormali & Abtahi (2003), a desdolomitização pode estar relacionada à interação de água meteórica com a rocha ao percolar os níveis dolomíticos através de bioturbações.

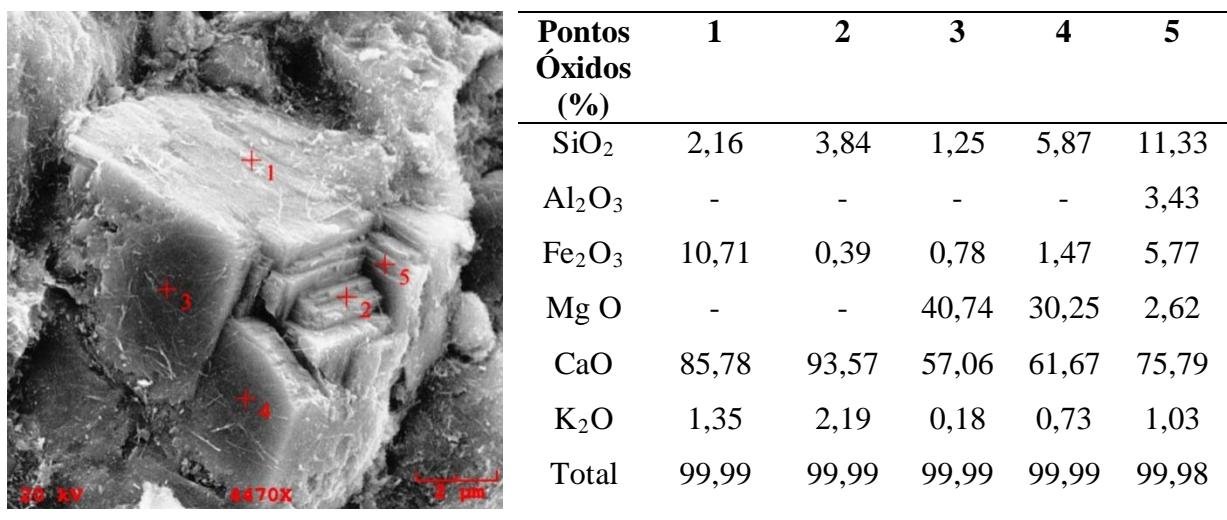


Figura 6.9 – Análise de EDS da amostra PALY B-5.

CAPÍTULO – 7

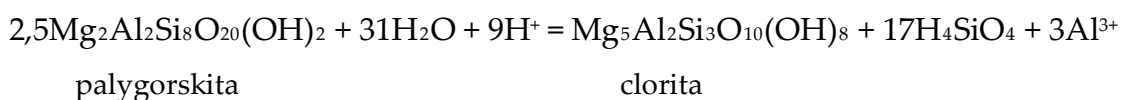
EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA: GÊNESE DA PLYGORSKITA

A palygorskita é um argilomineral encontrado em diversos ambientes geológicos. Em geral sua ocorrência está associada a sedimentos marinhos e lacustres, em ambientes árido/semi-árido e salinos. Segundo Velde (1985), Jones & Galan (1988), Singer 2002, Hong *et al.* (2007) e Tlili *et al.* (2010), as condições adequadas para a sua formação são clima árido ou semi-árido, condições alcalinas e alta atividade de Si e Mg, com disponibilidade de Al e pH alcalino.

Diversos modelos para a gênese da palygorskita foram mostrados na literatura. A maioria deles em ambientes marinho raso a transicional e lagunar, semelhantes ao ambiente sedimentar da unidade estudada neste trabalho.

O modelo de Velde (1985), Holoail (1995), Akbulut & Kadi'r (2003) e Khormali & Abtahi (2003), por exemplo, descreve ocorrências de palygorskita associada a rochas carbonáticas. Neste modelo, a palygorskita é autigênica e comumente associada a carbonatos dolomíticos, e sua gênese ocorre sob condições de clima subárido em crostas calcárias pedogênicas, em que este mineral de argila ocorre recobrindo grãos de carbonato ou poros interpartículas, e como preenchimento de poros.

Já o modelo de Hong *et. al* (2007), mostra que a formação da palygorskita ocorre a partir do consumo de clorita. Neste caso, clorita e palygorskita apresentariam composições químicas ideais, sendo possível o estabelecimento de uma relação de equilíbrio entre estes minerais. Deste modo, um poderia se originar a partir do outro, através da reação de hidrólise:



Outra hipótese para a formação de palygorskita seria sua gênese a partir da precipitação direta de soluções aquosas, em condições de aridez favoráveis e associada a rochas dolomíticas, como descrito por Chahi *et al.* (1993), Holoail & Al-Hajari (1997), Birsoy (2002), Jamoussi *et al.* (2003), Kadir *et al.* (2010) e Cavalcante *et al.* (2011).

As texturas observadas em imagens de MEV (fibras alongadas, encurvadas e bem desenvolvidas, porções recobrindo grãos e crescendo entre os de dolomita) revelam que a palygorskita é provavelmente de origem autigênica, visto que não há feições de desgaste ou retrabalhamento (Kadi'r & Karakas 2002, Jamoussi *et al.* 2003, Kadi'r *et al.* 2010).

No presente trabalho, observa-se uma relação marcante entre palygorskita e dolomita. As imagens de MEV mostram a palygorskita recobrindo grãos de dolomita, preenchendo

poros do carbonato dolomítico, e, em algumas porções, feições de dissolução nos cristais de dolomita (Figura 6.7).

Em Velde (1985), a gênese da palygorskita está fortemente relacionada à precipitação de carbonato devido à evaporação intensa, que poderia, então, causar a dissolução de sais e silicatos, principalmente aluminossilicatos. Assim, a precipitação de palygorskita seria resultado do equilíbrio entre a solução e os silicatos. Algumas características deste modelo são concordantes com as observadas neste trabalho. Entretanto, nenhum tipo de feição pedogenética foi identificado, o que torna incompatível a aplicação deste modelo para a área de estudo.

Apesar da forte associação da palygorskita com a dolomita, não se pode descartar a associação mineralógica do primeiro mineral com clorita e illita. Tal associação levanta a possibilidade de formação da palygorskita a partir do modelo de Hong *et al.* (2007). Todavia, na área de trabalho não foram observadas evidências de formas transicionais entre a illita ou clorita para a palygorskita, portanto, propor a gênese deste mineral a partir deste tipo de reação torna-se incoerente.

Os dados deste trabalho indicam que as possibilidades de formação da palygorskita a partir de soluções aquosas ricas em magnésio após a formação de dolomita se assemelham ao modelo de Holoail & Al-Hajari (1997), Birsoy (2002), Jamoussi *et al.* (2003) e Kadir *et al.* (2010).

As imagens de MEV mostram a ocorrência destes dois minerais juntos (palygorskita recobrando dolomita) e a presença de finas fibras de palygorskita na superfície de cristais de dolomita, além de indicarem um processo de desdolomitização (Warren 2000) (Figura 6.9).

O modelo de propõe ainda que a gênese da palygorskita está intimamente relacionada à precipitação química da solução após a formação de dolomita, junto/posterior ao processo de dolomitização do carbonato (Holoail & Al-Hajari 1997).

Ainda de acordo com Jamoussi *et al.* (2003), o fato de os cristais de dolomita serem encontrados recobertos por fibras de palygorskita ou apresentando diversas feições de dissolução (Figura 5.6) indicam que mudanças químicas de pequeno porte, devido às flutuações climáticas ou como resultado do início de transformações diagenéticas do carbonato, poderiam ter afetado o produto químico e as características da água ambiente de formação (laguna), alterando assim a relação Mg/Ca e pH do meio ambiente, e causando diferentes gerações de carbonato dolomítico, e o aparecimento de palygorskita.

Segundo os trabalhos de Chahi *et al.* (1993), o Si em solução pode ter sido fornecido em parte pela degradação de minerais detríticos. O mesmo vale para Al e Mg, que podem ter

vido fornecidos pela degradação de filossilicatos. De acordo com Paquet (1983), estes minerais e as argilas são instáveis em condições hiperalcalinas e tendem a dissolver-se, liberando Al, Mg, Si e Fe, que acabam se concentrando na solução, e posteriormente, precipitando-se na forma de outros minerais, como a palygorskita.

CAPÍTULO – 8

CONCLUSÕES

Os dados mostrados no capítulo 5 revelam que o conteúdo mineralógico da fácies lagunar da Formação Alcântara apresenta basicamente quartzo, palygorskita, dolomita, clorita, illita e traços de esmectita. As análises químicas e o predomínio de palygorskita e dolomita indicam condições climáticas áridas a semi-áridas e grande disponibilidade de Mg no ambiente de formação destes minerais.

O trabalho também apresenta uma significativa contribuição quanto ao entendimento geológico da área, pois propõe a ocorrência de duas gerações de palygorskita: Palygorskita I – maciça associada aos pelitos e identificada apenas através de DRX; Palygorskita II – acumulação esbranquiçada, visível a olho nu, admitidas como formações posteriores.

Através dos estudos da micromorfologia, definiu-se que a palygorskita é autigênica, ou seja, que se formou *in situ*, uma vez que não são observadas feições de desgaste ou retrabalhamento.

A relação inversamente proporcional entre os argilominerais clorita e illita, quando comparados à palygorskita, pode sugerir que este último mineral poderia se originar a partir da transformação dos dois primeiros. Porém, a falta de evidências texturais (observações ao MEV) da associação entre estes minerais impossibilita uma afirmação a respeito desta relação de gênese. Portanto, esse modelo não seria o adequado para a formação da palygorskita.

Sabe-se que a palygorskita pode ser encontrada associada a rochas carbonáticas e que as condições adequadas à sua formação são clima semi-árido a árido, alta atividade de Si e Mg com disponibilidade de Al e pH alcalino (~8). Levando-se em consideração estas condições e a assembleia mineralógica descrita nestas rochas, especialmente a ocorrência de palygorskita associada à dolomita, pode-se inferir que a concentração de Mg em solução provavelmente foi adequada à precipitação de palygorskita, após a formação da dolomita. Outros fatores como alteração das condições físico-químicas (incremento de sílica pelo consumo de outros minerais (clorita e illita?)) também podem ter favorecido a precipitação de palygorskita. Aliado a tais fatores, o provável processo de desdolomitização também pode ter favorecido a formação de palygorskita.

Além dos resultados observados, os novos dados de DRX mostraram que os horizontes superiores do perfil, aproximadamente 4m de pelitos, são os que apresentam as maiores concentrações de palygorskita.

A ocorrência deste mineral é bastante significativa, uma vez que apresenta teores muito elevados em alguns horizontes. Isto revela perspectivas de trabalhos futuros relacionados às propriedades industriais deste mineral, visando uma melhor quantificação e abre possibilidades quanto ao aproveitamento econômico.

REFEFÊNCIAS

- Akbulut A. & Kadi' r S. 2003. The Geology and Origin of sepiolite, palygorskite and saponite in Neogene lacustrine sediments of the Serinhisar-acipayam Basin, Deni'zli', sw Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **51**: 279–292.
- Anaisse Jr., Truckenbrodt, W. & Rossetti, D. F. 2001. Fácies de um sistema estuarino-lagunar no Grupo Itapecuru, região de Açailândia/MA, Bacia do Grajaú. *In: In: Góes, A.M., Rossetti, D.F., Trucknenbrodt, W. O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú*. Coleção Friedrich Katzer, Belém. p.: 119 - 150.
- Birsoy, R. 2002. Formation of sepiolite-palygorskite and related minerals from solution. *Clays and Clay Minerals*, **50**: 736–745.
- Botha, G.A. & Hughes, J.C. 1992. Pedogenic palygorskite and dolomite in a late Neogene sedimentary succession, northwestern Transversal, South Africa. *Geoderma*, **53**: 139 - 154.
- Brindley, G.W. 1980. Quantitative X-ray analysis of clays438 *in: Brindley G.W. & Brown, G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London, 411pp.
- Cavalcante, V.M.M, Bezerra, A.T. 1997. Depósito de atapulgita de Guadalupe, Piauí. Principais Depósitos Minerais do Brasil. *Rochas e Minerais Industriais*. DNPM/CPRM v 4: 173-192, parte B.
- Cavalcante F., Belviso C., Bentivenga M., Fiore S., Prosser G. 2011. Occurrence of palygorskite and sepiolite in upper Paleocene–middle Eocene marine deep sediments of the Lagonegro Basin (Southern Apennines—Italy): Paleoenvironmental and provenance inferences. *Sedimentary Geology*, **233**: 42–52.
- Chahi, A., Duplay, J., and Lucas, J. 1993. Analyses of palygorskites and associated clays from the Jbel Rhassoul (Morocco); chemical characteristics and origin of formation. *Clays and Clay Minerals*, **41**: 401–411.
- Daoudi L. 2004. Palygorskite in the uppermost Cretaceous–Eocene rocks from Marrakech High Atlas, Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, **39**: 353–358.
- García-Romero, E., Sua' rez, M., Santare'n, J., and Alvarez, A. 2007. Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the Allou Kagne deposits, Senegal. *Clays and Clay Minerals*, **55**: 606–617.
- Góes, A.M. & Rossetti, D.F. 2001. Gênese da Bacia de São Luis-Grajaú, Meio-Norte do Brasil. *In: GÓES, A.M.; ROSSETTI, D.F; TRUCKNENBRODT, W. O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú*. Coleção Friedrich Katzer, Belém. p.: 15 - 29.

- Guggenheim, S. J., Adams M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A. Formoso, M. L. L., Galán, E., Kogure, T. & Stanjek, H. 2006. Summary of Recommendations of Nomenclature Committees relevant to Clay Mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, **54**: 761-772.
- Holail, H. & Al-Hajari, S. 1997. Evidence of an Authigenic Origin of the palygorskite in Middle Eocene Carbonate Sequence from North Qatar. *Qatar Univ. Science Journal*, **17**(2): 405-418.
- Hong h. L., Yu N., Xiao P., Zhu Y. H., Zhang K. X. & Xiang S. Y. 2007. Authigenic palygorskite in Miocene sediments in Linxia basin, Gansu, northwestern China. *Clay Minerals*, **42**: 45-58.
- Isphording, W.C. 1973. Discussion of the occurrence and origin of sedimentary palygorskite-sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, **21**: 391-401.
- Jamoussi F., Aboud B.A. & Lopez-Galindo A. 2003. Palygorskite genesis through silicate transformation in Tunisian continental Eocene deposits. *Clay Minerals*, **38**: 187-199.
- Jones, B.F. and Galán, E. 1988. Sepiolite and palygorskite in: *Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*. *Mineralogical Society of America*, Washington D.C.: 631- 674
- Kadi' r S., Eren M., & Atabey E. 2010. Dolocretes and associated palygorskite occurrences in siliciclastic red mudstones of the Sariyer Formation (Middle Miocene), southeastern side of the c, Anakkale Strait, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, **58**:205-219.
- Kadı r S. & Karakas Z. 2002. Distribution and Origin of Clay Minerals in Konya Neogene Sedimentary Basin, Central Anatolia, Turkey. *Turkish Journal of Earth Science*,. **11**: 161-167.
- Khormali F. & Abtahi A. 2003. Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semi-arid soils of Fars Province, southern Iran. *Clay Minerals*, **38**: 511-527.
- Krekeler, M.P.S., Guggenheim, S., and Rakovan, J. 2004. A microtexture study of palygorskite-rich sediments from the Hawthorne Formation, Southern Georgia by transmission electron microscopy and atomic force microscopy. *Clays and Clay Minerals*, **52**: 263-274.
- Luz, A.B., Almeida, S.L.M. 2005. Ataplulgita e Sepeiolita. *Rochas e Minerais Industriais. Usos e especificações*. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, p.: 201-215.
- Luz, A.B., Almeida, S.L.M. 2008. Argila - Ataplulgita e Sepeiolita. *Rochas e minerais industriais. Usos e especificações*. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 223-238p.
- Millot, G. 1970. *Geology of Clays*. Springer-Verlag, New York, 429 pp.
- Murray, H.H. 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*. Elsevier, Amsterdam, 179pp.

- Paz, J.D. & Rossetti, D.F. 2001. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia de São Luis-Grajaú, MA. *In: Góes, A.M., Rossetti, D.F., Trucknenbrodt, W. O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú*. Coleção Friedrich Katzer, Belém. p.: 77 - 100.
- Paquet, H., Duplay, J., Vaççeron- Blanc, M.M. & Millot, G. 1987. Octahedral compositions of individual particles in smectite-palygorskite assemblages. *Proceedings of the international Clay Conference Denver*, 73-77pp.
- Post J. L., Crawford S. 2007. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic systems. *Applied Clay Science*, **36**: 232–244.
- Rossetti, D.F. 1997a. Facies Analyses of the Lower Succession of the Upper Itapecuru Formation, São Luis Basin, Northern Brazil. *In: Costa, M.L. & Angélica, R.S. Contribuições à Geologia da Amazônia*. Belém. p.: 241-284.
- Rossetti, D.F. 1997b. Internal architecture of mixed tide- and storm-influenced deposits: an example from the Alcântara Formation, northern Brazil. *Sedimentary Geology*, **114**:163-188
- Rossetti, D. F. & Truckenbrodt, W. 1997. Revisão estratigráfica para os depósitos do Albiano-Terciário Inferior (?) na Bacia de São Luís, Maranhão. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, série Ciências da Terra*. **9**: 29-41.
- Rossetti, D.F. 1998. Facies architecture and sequential evolution of an incisive-valley estuarine fill: the Cojupe Formation (Upper Cretaceous to ? Lower Tertiary), São Luis Basin, northern Brazil. *J. Sedimentary Research*, **8**: 299-310.
- Rossetti, D.F. & Truckenbrodt, W. 1999. Nomenclatura Estratigráfica de Depósitos Cretáceos expostos na Bacia de São Luis (MA). *In: Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil. Boletim*, Rio Claro. 5: 485 - 489.
- Rossetti, D.F. 2001. Arquitetura Depositional da Bacia de São Luis-Grajaú. *In: Góes, A.M., Rossetti, D.F., Trucknenbrodt, W. O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú*. Coleção Friedrich Katzer, Belém. p.: 31- 46.
- Rossetti, D.F, Truckenbrodt, W, Santos Júnior, A.E. 2001. Clima do Cretáceo no Meio-Norte brasileiro. *In: GÓES, A.M.; ROSSETTI, D.F; TRUCKNENBRODT, W. O Cretáceo da Bacia de São Luis-Grajaú*. Coleção Friedrich Katzer, Belém. p.:67-76.
- Rossetti, D.F. & Góes, A.M. 2003. Caracterização paleoambiental de Depósitos Albianos na borda sul da Bacia de São Luís-Grajaú: Modelo de delta fluvial influenciado por tempestade. *Revista Brasileira de Geociências*, **33(3)**: 299-312.
- Rossetti, D. F., Góes, A.M. & Paz, J.D. 2004. Facies Analysis of the Codó Formation (Late Aptian) in the Grajaú area, Southern São Luís-Grajaú Basin. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. **76(4)** p.: 791-806.
- Singer, A. and Norrish, K. 1974. Pedogenic palygorskite occurrences in Australia. *American Mineralogist*, **59**: 508–517.

- Smykatz-Kloss, W. 1982. Applications of differential thermal analysis in mineralogy, Springer-Verlag, Berlin, 152pp.
- Tlili A., Felhi M., & Montacer M. 2010. Origin and depositional environment of palygorskite and sepiolite from the ypresian phosphatic series, southwestern. *Clays and Clay Minerals*, **58**: 573–584.
- Velde B. 1985. Clay Minerals: a Physico-Chemical Explanation of their Occurrence. *Developments in Sedimentology*, **40**: 225-256.
- Warren J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important Associations. *Earth-Science Reviews*, **52**: 1–81
- Weaver, C.E. and Beck, K.C., editors 1977. Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in peri-marine environment. *Developments in Sedimentology*, **22**: 225–256.
- Yalcin, H. and Bozkaya, O. 1995. Sepiolite-palygorskite from the Hekimhanregi on (Turkey). *Clays and Clay Minerals*, **43**: 705–717.
- Zaaboub N., Abdeljaouad S. & López-Galindo A. 2005. Origin of fibrous clays in Tunisian Paleogene continental deposits. *Journal of African Earth Sciences*, **43**: 491–504.