

## ARGILOMINERAIS DA FORMAÇÃO CODÓ (APTIANO SUPERIOR), BACIA DE GRAJAÚ, NORDESTE DO BRASIL

Daniele Freitas GONÇALVES<sup>1</sup>, Dilce de Fátima ROSSETTI<sup>2</sup>, Werner TRUCKENBRODT<sup>1</sup>,  
Anderson Conceição MENDES<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Pará- Centro de Geociências CPGG/ UFPA,  
Av. Bernardo Sayão S/N Guamá C. P. 1611, 66075-110, Belém-PA

<sup>2</sup>INPE, Rua dos Astronautas 1758-CP 515, 12245-970 São José dos Campos-SP, rossetti@dsr.inpe.br

**Resumo:** A Formação Codó, exposta no leste e sul da Bacia de Grajaú, consiste em sistemas deposicionais dos tipos lacustre e *sabkha-salt pan*, respectivamente, cujos depósitos incluem evaporito, folhelho negro betuminoso, folhelho cinza-esverdeado e calcário organizados em ciclos de arrasamento ascendente. Neste trabalho, foram realizadas análises de difração de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura em rochas predominantemente argilosas desta unidade, objetivando a caracterização da assembléia de argilominerais e o registro de sua variabilidade vertical ao longo dos ciclos deposicionais, a fim de discutir sua origem e verificar sua aplicabilidade como indicadores paleoclimático e paleoambiental. Os resultados indicam uma assembléia de argilominerais dominada por esmectita, seguida por illita, caulinita e interestratificados irregulares illita/esmectita. A esmectita é, em sua maioria, detrítica e caracterizada por palhetas crenuladas e/ou esgarçadas dispostas em arranjo paralelo ou caótico, sendo dominantes na porção inferior dos ciclos deposicionais. Quando pura, a esmectita mostra cristalinidade boa, tendo sido classificada como dioctaédrica e pertencente à espécie montmorillonita. Para o topo dos ciclos de arrasamento ascendente, ocorre aumento relativo de caulinita e illita, estas com hábitos que revelam, pelo menos em parte, contribuição autigênica.

A constatação de origem detrítica para o maior volume de argilominerais presentes nos depósitos estudados tornou possível sua utilização com propósitos de interpretação paleoambiental e paleoclimática. De forma geral, o domínio de esmectitas detríticas revela deposição a partir de suspensões em praticamente toda a extensão do sistema deposicional, sendo condizente com ambientes calmos, típicos de sistemas lacustres e complexos de *sabkha-salt pan*, como proposto para as áreas de estudo através de dados faciológicos. O domínio de argilas revela bacia com topografia, no geral, plana, sendo a espécie montmorillonita típica de áreas continentais. Além disto, mesmo tendo sido constatada origem autigênica para a caulinita e illita, a coincidência sistemática de suas maiores ocorrências com o topo dos ciclos de arrasamento ascendente, sugere formação condicionada a mudanças paleoambientais específicas. Assim, propõe-se um modelo onde esmectitas detríticas teriam sido introduzidas em grande volume para áreas deprimidas durante períodos de nível de base elevado. À medida que o influxo e, conseqüentemente, o nível de base diminuiu, reduzindo a lâmina d'água, houve alternância de sedimentação clástica e química sob condições alternadamente subaquosas e subaéreas. A formação de caulinita e illita como produto de substituição da esmectita detrítica pode ter ocorrido por influência de freqüentes exposições subaéreas e pedogênese. Estudos futuros são ainda necessários para melhor entender a origem destes minerais autigênicos. Porém, a ocorrência de ambos minerais em mesmo horizonte estratigráfico associado com fácies lacustres marginais do topo dos ciclos de arrasamento ascendente da área de estudo sugere possível influência climática. Desta forma, a formação da illita ocorreria sob condições de maior evaporação (períodos mais secos), enquanto que a caulinita teria se formado sob condições de maior lixiviação por águas freáticas com pH baixo (períodos mais úmidos). O domínio de esmectita detrítica do tipo

montmorillonita é condizente com condições de lixiviação e intemperismo intermediários em solos temperados com boa drenagem e pH neutro ou solos pobremente drenados e alcalinos de zonas áridas. Estas características, aliadas à vasta ocorrência de evaporitos na região estudada, confirmam tendência de clima quente e semi-árido durante o Neoptiano da Bacia de Grajaú.

## EXTENDED ABSTRACT

### *Clay Minerals From The Upper Aptian Codó Formation, Grajaú Basin, Northeastern Brazil*

This work combines facies, stratigraphy, X-ray diffraction, SEM and petrographic analyses in order to investigate argillaceous rocks of the Codó Formation exposed in the Codó and Grajaú areas, northeastern Brazil (Fig. 1). The main goal is to characterize the clay mineral assemblage and record its variability along the depositional cycles in the attempt to discuss its origin and test its applicability as paleoclimatic and paleo-environmental proxy indicators.

The Codó Formation records the Upper Aptian deposition of the Grajaú Basin, a tectonically subsiding structure originated during the early stages of rifting that culminated with the opening of the South Atlantic Ocean along the Equatorial Brazilian Margin (Aranha *et al.*, 1990). This basin has been interpreted as a unique structure consisting of an intracontinental semi-graben, which was formed by combination of pure shear stress and strike-slip deformation (Góes and Rossetti, 2001). The sedimentary successions of this basin include three depositional sequences, designated as S1, S2 and S3 (Rossetti, 2001; Fig. 2), with the first including the Codó Formation studied herein.

The Codó Formation records a depositional system dominated by closed and hypersaline lakes and sabkhasalt pan complex (Paz, 2000; Paz & Rossetti, 2001; Paz & Rossetti, 2005a). In the Codó area, these deposits encompass a 25 m-thick prograding lacustrine succession arranged as shallowing-upward cycles that are attributed to central, transitional, and marginal lake facies associations. Central lake deposits include mostly evaporites and bituminous black shales. Transitional lake deposits consist of green to grey shales interbedded with limestones (lime-mudstone, laminated to massive peloidal wackestone to packstone and sparstone) formed in more oxygenated waters relative to the central lake deposits. Marginal lake deposits include massive and indurated pelite with brownish-red colours, fenestral calcarenite of calcite grains, ostracodal wackestone/grainstone, pisoidal packstone, rhythmite of ostracodal wackestone/grainstone, shale and microbial mats. These deposits show an abundance of features (i.e., paleosols, karstic features, fenestrae, meteoric cements, vadose pisoids) that are typically developed under exposure to subaerial conditions and/or meteoric waters. In the Grajaú area, evaporites dominate over the other facies, being represented by laminated gypsum and gypsarenite/gypsrudite.

The muddy lithofacies used in this study included black shale with high organic matter content, green to grey shale with low organic matter content, lime-mudstone, rhythmite of carbonate and shale, and massive pelite. The black shales and the green to grey shales show a clay mineral assemblage composed of smectite (Fig. 3a and b) and, subordinately, illite (Fig. 3b), kaolinite (Fig. 3c) and irregularly interstratified illite-smectite. The smectite is, in general, detrital in nature, being characterized by crenulated flakes with parallel or chaotic arrangements (Figs. 3a and b). The smectite, when pure, exhibits high crystallinity and has been classified as dioctahedral montmorillonite. Authigenic smectite is locally found and arranged as crystals averaging 2  $\mu\text{m}$  that show a honey-comb morphology, which usually drape ostracode shells in rhythmites. Kaolinite occurs as pseudohexagonal and equidimensional crystals averaging 1  $\mu\text{m}$  in diameter that replaces smectite, and as booklets averaging 8  $\mu\text{m}$  that fill pores (Fig. 3c). Its occurrence is substantially increased in marginal lake deposits, more specifically in the massive pelite facies. Illite occurs as hair-like crystals (Fig. 3b, arrows) in transitional lake deposits as replacement of smectite. However, it is possible that part of this mineral is detrital; in this case, it is characterized by a morphology in flakes that can hardly be differentiated from detrital smectites.

The lime-mudstone consists of calcite, sulphates, quartz grains and clay minerals similar to the ones found in the other sedimentary facies analysed in this study (Fig. 3d). The rhythmite of black shale/mudstone, typical of the marginal lake facies association, consists of parallel and laterally continuous laminae of micro-

bial mats and/or green-grey shale that alternate with mudstone to ostracodal packstone/grainstone that locally display ostracod shells arranged parallel to bedding (Fig. 3e and f). The dominant clay mineral in this facies is also smectite, which occurs either as parallel flakes with ragged margins or as honeycomb crystals (Fig. 3g). The massive pelite (Fig. 3h, i), typical of marginal lake deposits, is composed by calcite, clay minerals and quartz grains (Fig. 3h). The clay minerals include smectite flakes with ragged margins, as well as hairy illite and booklets of kaolinites that are up to 12  $\mu\text{m}$  of length (Fig. 3i).

Analysis of the X-ray diffractograms revealed that mixed illite/smectite interlayers are also present in the deposits characterized above (Fig. 4). The distribution of smectite and illite/smectite throughout the studied profiles shows an upward decrease relative to the amount of kaolinite and illite (Figs. 5 and 6). This tendency was also observed in some individual shallowing-upward cycles. Thus, central and transitional lacustrine deposits, located at the base of the successions, exhibit relatively increased amounts of smectite relative to kaolinite and illite, while the transitional and marginal deposits at the top show an inverse behavior. The large volume of detrital clay minerals allowed their use for discussing depositional paleoenvironment and paleoclimate. The dominance of detrital smectites revealed deposition from suspensions throughout the depositional setting, supporting low energy flows, typical of lacustrine and sabkha-salt pan complex, as proposed for the study area with basis on facies analysis. The presence of clays as the only clastics reveals a basin located in a region with low topography, and the species montmorillonite (Tabelas 1, 2 and 3) attests to continental areas. Despite the authigenic origin, the occurrence of the highest volumes of kaolinite and illite systematically at the top of the shallowing-upward cycles suggests influence of the depositional setting. Hence, a model is proposed where detrital smectites were introduced in large volumes into depressed areas during periods of high base level. As the inflow, and consequently, the base level dropped, the water level decreased, promoting alternation of clastic and chemical deposition under fluctuating subaqueous and sub-aerial conditions.

A semi quantitative study applying EDS revealed that smectites from the black shales contain higher Al relative to Mg, as well as significant values of K (Fig. 7). In addition, the green-grey shales and massive pelite display smectites with Si occupying a tetrahedric po-

sition (Tabelas 2 and 3). The octahedric position is occupied by Al, Mg, Fe<sup>3+</sup> and, secondarily, Ti. The excess of K confirms the presence of an illitic composition, associated with interstratified illite/smectite.

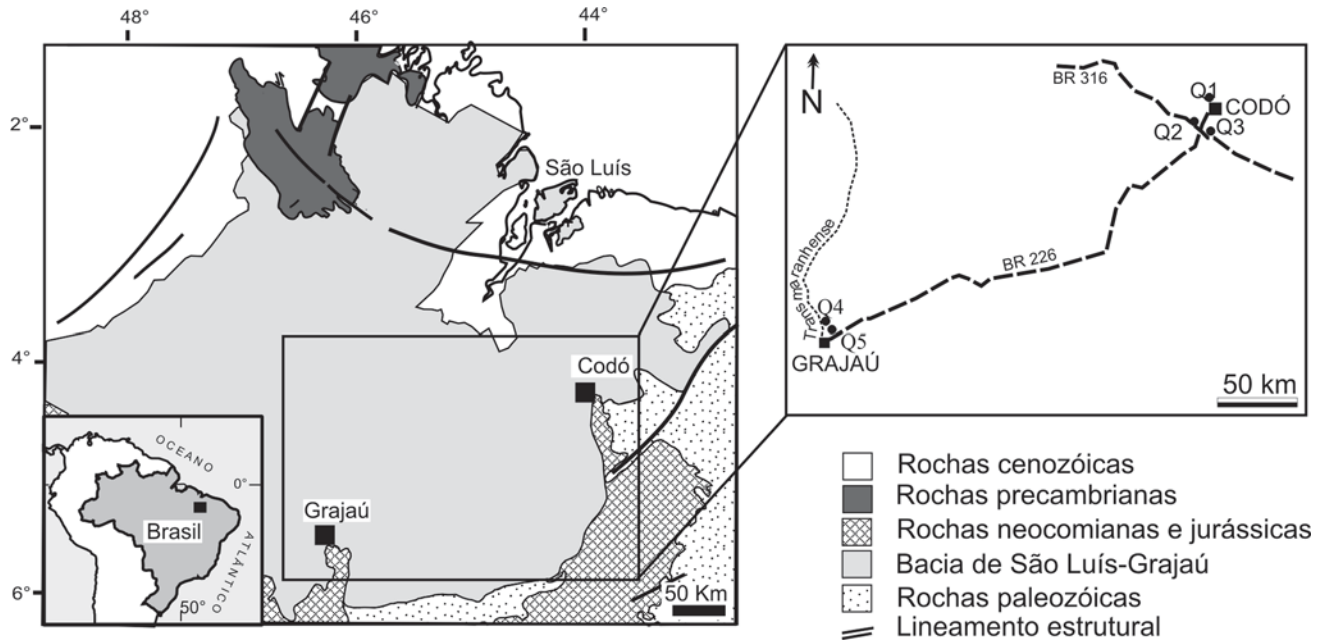
The formation of kaolinite and illite from detrital smectites would have occurred under influence of sub-aerial exposure and pedogenesis. Further studies are still needed in order to better understand the origin of these authigenic minerals. However, the occurrence of both minerals in a same stratigraphic horizon, associated with marginal lacustrine facies from the top of shallowing upward cycles led to invoke a possible climatic influence. Hence, the formation of illite would have occurred under increased evaporation (drier periods), while the kaolinite would have formed due to the influence of phreatic waters having low pH (relatively more humid periods). The dominance of detrital montmorillonite suggests its formation as a consequence of weathering in continental arid areas. These characteristics, added to the vast presence of evaporites in the study areas, led to indicate a prevailing hot, arid to semi-arid climate during the Late Aptian of the Grajaú Basin.

**Keywords:** paleoclimate, paleoenvironment, clay minerals, Late Aptian, northeastern Brazil.

**Palavras-chave:** paleoclima, paleoambiente, argilominerais, Neoptiano, nordeste do Brasil.

## INTRODUÇÃO

Depósitos aptianos, correspondentes à Formação Codó na Bacia de Grajaú, têm despertado interesse, não só pelo aspecto econômico (extração de calcário e gipso, e potencial como gerador de hidrocarbonetos), como também por se constituírem no principal registro exposto dos estágios iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial. Apesar desta importância, somente recentemente esta unidade vem sendo mais sistematicamente investigada em seus aspectos sedimentológicos, estratigráficos e geoquímicos, visando-se a caracterização de ambientes e reconstrução das condições paleohidrológicas de deposição (Paz, 2000; Paz e Rossetti, 2001; Rossetti *et al.*, 2004; Paz e Rossetti, 2005a,b). Estes estudos têm levado à proposição de sistema deposicional predominantemente lacustre, do tipo hipersalino, fechado e anóxico para os depósitos expostos na borda leste da bacia, e de complexo do tipo *sabkha-salt pan* para os depósitos expostos em sua borda sul. Em ambas as localidades, os estratos aptianos



**Figura 1.** Mapa de localização das áreas de estudo nas bordas sul e leste da Bacia de Grajaú. Q1 a Q5=localização dos perfis litostратográficos ilustrados na figura 5, onde Q1=Santo Amaro; Q2=Mina de Gesso; Q3=Mina CD-9; Q4= Barreirinho; Q5=Chorado.

**Figure 1.** Location map of the study area in the southern and eastern margins of the Grajaú Basin. Q1 to Q5=location of the lithostratigraphic profiles shown in figure 5, where Q1=Santo Amaro; Q2=Gypsum Quarry; Q3=CD-9 Quarry; Q4= Barreirinho; Q5=Chorado.

acham-se organizados em ciclos de arrasamento ascendente, formados em períodos sucessivos de expansão e contração da bacia lacustre ou *salt pan*.

Dado o contexto paleoambiental, a Formação Codó caracteriza-se por elevado volume de folhelhos e calcários, com excelente potencial de preservação de argilominerais que são úteis em estudos de reconstruções paleoambientais e paleoclimáticas. A aplicação de argilominerais em tais estudos requer, além de uma caracterização mineralógica, um controle adequado de sua distribuição nos estratos e, principalmente, sua relação com fácies sedimentares e história de soterramento.

Este trabalho tem como objetivos: a) caracterizar a assembléia de argilominerais da Formação Codó exposta em minas a céu aberto nas bordas leste e sul da Bacia de Grajaú (Fig. 1), bem como definir sua origem, visando contribuir em interpretações paleoambientais; b) testar a aplicabilidade dos argilominerais como indicadores paleoclimáticos; e c) verificar a variabilidade dos grupos de argilominerais identificados ao longo dos perfis e individualmente dentro dos ciclos de arrasamento ascendente, analisando-se as relações com fácies sedimentares e processos diagenéticos, a fim de decidir sobre sua utilidade como indicadores paleoambientais e paleoclimáticos.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

Os depósitos estudados ocorrem expostos nas bordas leste e sul da Bacia de Grajaú, limitada a sul pelo Arco Xambioá-Teresina, a leste pelo Lineamento Rio Parnaíba (Cordani *et al.*, 1984), a oeste pelo Lineamento Tocantins-Araguaia (Kegel, 1965), e a noroeste pelo Arco Capim (Góes, 1995). Esta bacia representa um semi-graben intracontinental, provavelmente resultante de cisalhamento simples durante o processo de separação dos continentes sul-americano e africano, iniciado no Eocretáceo como produto dos estágios finais da fragmentação gonduânica (Góes e Rossetti, 2001). Seu embasamento consiste em rochas sedimentares e ígneas da Bacia do Parnaíba, rochas metassedimentares da Faixa de Dobramentos Tocantins-Araguaia e rochas graníticas do Cráton São Luís.

A Bacia de Grajaú, com área aproximada de 130.000 Km<sup>2</sup> e espessura média de 800-900 m, teve seu preenchimento principal durante o Aptiano-Cenomaniano com a formação da sucessão Grajaú-Codó-Itapecuru, constituída em arenitos, argilitos, evaporitos e calcários depositados em ambientes eólico, flúvio-lacustre e estuarino. Esta sucessão compõe três seqüências deposicionais, designadas de S1, S2 e S3 (Rossetti, 2001;

Fig. 2). A seqüência S1 (Neoaptiano-Eoalbioano) inclui as formações Grajaú e Codó em sua porção basal. A Formação Grajaú é constituída de arenitos esbranquiçados, ricos em quartzo, com granulometria fina, e conglomerados quartzosos, de origem flúvio-deltaica e eólica (Mesner e Wooldridge, 1964; Lima e Leite, 1978). A Formação Codó compreende folhelhos betuminosos, anidritas, calcários e arenitos formados em ambientes lacustres e marinho-marginais (Mesner e Wooldridge, 1964; Aranha *et al.*, 1990). A seqüência S2 (Eoalbioano-Mesoalbioano), correspondente à Unidade Indiferenciada descrita na Bacia de São Luís por Rossetti e Truckenbrodt (1997), inclui principalmente arenitos e argilitos atribuídos a ambientes flúvio-deltaico e marinho marginal (Rossetti, 2001). A seqüência S3 (Meso/Neoalbioano-?Cenomaniano/Maastrichtiano) é representada por arenitos, argilitos e, subordinadamente, calcários. As duas sucessões mais superiores desta seqüência são correspondentes às formações Alcântara e Cujupe da Bacia de São Luís, conectada a norte com a Bacia de Grajaú (Rossetti e Truckenbrodt, 1997). A primeira unidade é atribuída a ambientes transicionais com influência mista de processos de maré e onda de tempestade (Rossetti, 1996), e a segunda a sistemas estuarinos (Rossetti, 1998).

Os depósitos cretáceos da Bacia de Grajaú são recobertos por unidades delgadas formadas a partir do Oligoceno/Mioceno, correspondentes às formações Pirabas e Barreiras e Sedimentos Pós-Barreiras (Rossetti e Truckenbrodt, 1997; Rossetti, 2000, 2004).

### CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO CODÓ

Existem vários estudos enfocando a Formação Codó (Lima e Leite, 1978; Fernandez e Della Piazza, 1978; Aranha *et al.*, 1990; Rodrigues *et al.*, 1994). Porém, estudos sistemáticos surgiram somente na última década e se concentram em informações de superfície oriundas das bordas leste e sul da Bacia de Grajaú. A análise palinológica desta unidade definiu sua idade como neoaptiana com base na presença do pólen-guia *Sergipea variverrucata* (Paz, 2000; Rossetti *et al.*, 2001). A caracterização sedimentológica da Formação Codó já foi apresentada na literatura (Paz, 2000; Paz e Rossetti, 2001; Paz e Rossetti, 2005a), sendo apenas sumarizada abaixo a fim de contextualização e integração com os dados de argilominerais aqui apresentados.

Três ambientes deposicionais foram reconhecidos na região de Codó: 1) lago central; 2) lago transicional; e 3) lago marginal. A associação de fácies de lago cen-

tral é constituída de pacotes, com até 10 m de espessura, de folhelho negro betuminoso e evaporito, os quais compõem a base dos ciclos de arrasamento ascendente. O folhelho negro betuminoso é rico em ostracodes e localmente contém pirita e enxofre nativo. O evaporito é constituído de gipso nodular, acicular, fibroso e radial e, subordinadamente, anidrita. A associação de fácies de lago transicional, entre as associações de fácies de lago central e lago marginal, é constituída de folhelho cinza-esverdeado ou intercamadados de folhelho cinza-esverdeado e calcário com até 5 m de espessura. A associação de fácies de lago marginal compreende pacotes com até 7,5 m de espessura, sendo representada por pelito maciço, calcita-arenito, gipso-arenito, calcário ostracodal, calcário pisoidal, tufa e ritmito calcário/

Idade		Estratigrafia		
CENOZÓICO	Neocretáceo	Sedim. Pós-Barreiras Fm. Pirabas/Barreiras		
		S1	Formação Cujupe	
CRETÁCEO	Albiano	Meso	Grupo Itapecuru	Formação Alcântara
				Neo
	Eo	S2		
	Neoaptiano	S3	Formações Codó/Grajaú	

Figura 2. Síntese da estratigrafia da Bacia de Grajaú

Figure 2. Summary of the stratigraphy in the Grajaú Basin.



folhelho. Estes depósitos apresentam horizontes de paleossolo, carstificação, fenestra, além de marcas de ondas.

Na região de Grajaú, a Formação Codó é constituída por três grupos litológicos: evaporitos, calcários e argilitos (Rossetti *et al.*, 2004). Dentre estes, os evaporitos são mais abundantes, sendo melhores desenvolvidos e diversificados em relação aos da região de Codó, e incluem gipso laminado (formado por camadas alternadas de gipsita nodular e em cristais verticais), gipso maciço macrogranular e gipsarenito. Os calcários, menos abundantes e variáveis relativamente aos da região de Codó, ocorrem comumente intercamadados com argilitos e evaporitos, sendo representados por *mudstone* maciço, *packstone-mudstone* laminado, tufa, *boundstone* estromatolítico e brecha. Os argilitos são de coloração cinza, laminados ou maciços, ou negra (folhelho betuminoso).

A Formação Codó, na região de Codó, foi interpretada como predominantemente lacustre com base nas seguintes evidências: abundância de ostracodes tipicamente não-marinhos, pertencentes aos gêneros *Harbinea* e *Candona* (Maria Inês Ramos 2003, informação verbal); ausência de fósseis marinhos; e dados isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  variando entre 0.707824 e 0.709280, e 16.12 e 17.89 ‰, respectivamente (Paz, 2000; Rossetti *et al.*, 2000; Paz e Rossetti, 2005b). Ainda, os dados faciológicos mostram que o paleo-lago era caracterizado por uma bacia hidrologicamente fechada, sem aporte de grãos terrígenos grossos, e com lâmina d'água relativamente rasa (Paz 2000). Na região de Grajaú, esta unidade é atribuída a um complexo do tipo *sabkha* salino associado com lagos rasos e isolados. Nesta região, dominavam condições muito mais efêmeras, com águas melhor oxigenadas e precipitação evaporítica apenas nas margens e ao longo de planícies de lama adjacentes a *salt pans* (Rossetti *et al.*, 2004).

Os estratos continentais da Formação Codó, expostos na área de estudo, acham-se organizados em ciclos completos e incompletos de arrasamento ascendente, caracterizados pela sobreposição de fácies representativas de regiões centrais e marginais do sistema lacustre ou *salt pan* (Paz & Rossetti, 2005a).

## MATERIAL E MÉTODOS

Um total de 134 amostras, principalmente pelitos, oriundos de seções estratigráficas localizadas nas áreas de Codó e Grajaú, bordas leste e sul da Bacia de Grajaú, respectivamente, foi examinado empregando análises

petrográficas, difratometria de raios-X, petrografia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Seções delgadas e polidas de rochas pelíticas, impregnadas com epoxy, foram examinadas com microscópio petrográfico convencional avaliando-se, principalmente, textura e estrutura. Amostras representativas das diferentes fácies foram também estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se microscópio eletrônico LEO modelo 1450 VP, nos modos de elétrons secundários e retroespalhados e o sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS), com detector marca Gresham, acoplado ao MEV.

Para a determinação de argilominerais (grupos) por difração de raios-X utilizou-se, de cada amostra, a fração <2 mm orientadas, nas condições seca ao ar, saturada com etilenoglicol e aquecida a 550°C/1hora. A fração <2 mm foi separada por centrifugação de suspensão, esta obtida da amostras desagregada e dispersa em aparelho de ultrassom. Quando necessário, as amostras foram tratadas com HCl a 5% para dissolução de carbonato, e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para extração de matéria orgânica. A análise semi-quantitativa, para mostrar tendências na distribuição dos argilominerais ao longo de seções estratigráficas, baseou-se na determinação de razões entre as áreas das reflexões de ilita 001 e esmectita 001 glicolada, bem como caulinita 001 glicolada. A identificação de interestratificados ilita/esmectita, nas condições de saturação com etilenoglicol, baseou-se na determinação das reflexões de compromisso 001ilita/002esmectita e 002ilita/003esmectita (Moore e Reynolds, 1977), bem como na avaliação da "cristalinidade de esmectita", obtidas pela razão vale/pico (V/P) da reflexão 001 em amostra glicoladas (Byscaye, 1965). A análise de reflexões 060 de algumas amostras desorientadas permitiu a distinção entre minerais di e trioctáedricos.

As análises de difratometria foram realizadas utilizando um difratômetro de raios-X Philipps PW 3020, instalado no Laboratório de Difração de raios-X do CG/UFGA, e equipado com monocromador de grafite, operando sob as seguintes condições: radiação CuK $\alpha$ , 40kV 40 mA, fenda de divergência 1/4°, fenda receptor 0.2 mm, velocidade do goniômetro 2° 2q/min, passo de 0.02°, tempo de contagem 0.5 s e intervalo de registro de 3 a 36° 2q.

## RESULTADOS

Foram selecionados, para este estudo, afloramentos expostos nas minas de Gesso, CD-6 Santo Amaro, Chorado e Barreirinho, as três primeiras situadas na

BR-316, nas proximidades da cidade de Codó (MA), e as últimas situadas nas proximidades de Grajaú (Fig. 1). As fácies utilizadas na extração dos argilominerais incluíram (Fig. 3A-I): a) folhelho negro; b) folhelho cinza-esverdeado; c) *mudstone-wackestone*; d) ritmito folhelho negro-*mudstone*; e e) pelito maciço.

### Descrição das Litofácies e Caracterização Óptica dos Argilominerais

**Folhelho Negro:** A fácies de folhelho negro betuminoso é rica em matéria orgânica principalmente de origem algálica, típica de ambientes de lago central que ocorrem na base dos ciclos de arrasamento ascendente, apresenta-se sob forma de camadas horizontais e lateralmente contínuas. O folhelho negro ocorre também, localmente, como bolsões métricos, inseridos em camadas maciças de evaporitos, sendo constituídos de esmectita, ilita e caulinita. A esmectita ocorre em palhetas de, em média, 2  $\mu\text{m}$  de comprimento, sendo crenuladas e esgarçadas, e dispostas paralelamente (Fig. 3A). Além de esmectitas, caulinita e ilita acham-se presentes, como revelado por difração de raios-X (ver seção subsequente). Porém, esta última não foi detectada sob o microscópio eletrônico de varredura, possivelmente por ocorrer em pequena quantidade. Partículas típicas de ilita não foram observadas, porém se deduz sua presença pelo conteúdo localmente elevado de K.

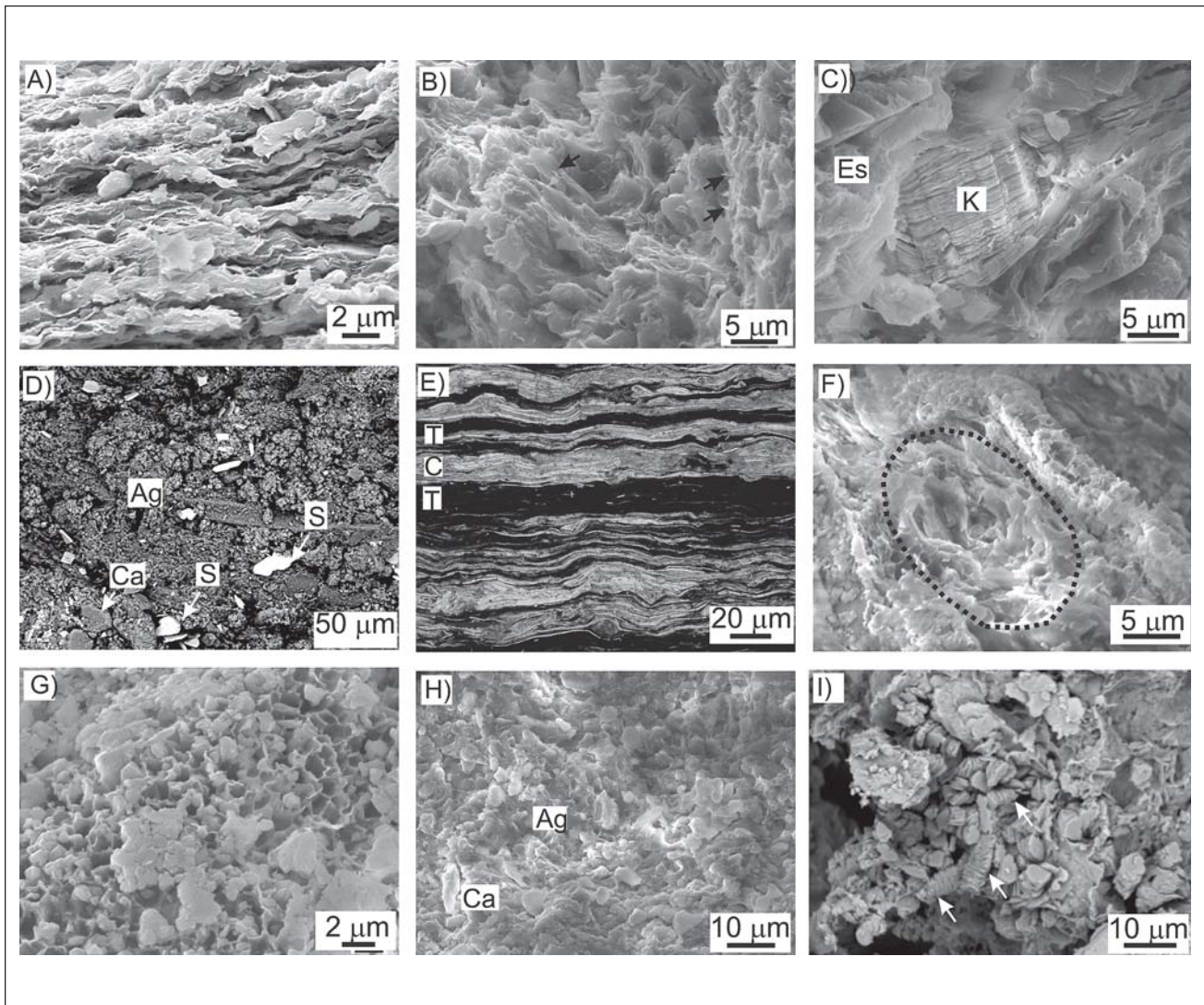
**Folhelho cinza-esverdeado:** Esta fácies, típica da associação de lago transicional, ocorre em camadas laminadas paralelamente, sendo lateralmente contínuas e, localmente, deformadas e bioturbadas. Este folhelho, pobre em matéria orgânica, apresenta-se com coloração que varia de cinza-esverdeado a verde-oliva e verde-amarronzada, e contém lentes carbonáticas e cristais de gipsita acicular entre os planos de acamamento. Lâminas dispostas paralelamente são compostas de esmectita e ilita, ambas mostrando hábitos em palhetas de diâmetros médios de 2  $\mu\text{m}$ , com bordas crenuladas e esgarçadas (Fig. 3B). Também se observam cristais capilares com dimensões de até 1  $\mu\text{m}$  de comprimento (Fig. 3B, ver setas), que são interpretados como partículas de ilita. Além disto, cristais pseudo-hexagonais de caulinita arrançados em grupos sob forma de livretos com tamanhos de até 8  $\mu\text{m}$ , ocorrem localmente nesta fácies (Fig. 3C).

**Mudstone/wackestone Calcífero:** Esta fácies, que ocorre em depósitos de lago transicional e marginal, é de

coloração cinza-esverdeada, formando camadas lateralmente contínuas, internamente maciças ou incipientemente laminadas, e podendo apresentar marcas onduladas, em geral simétricas, de poucos centímetros de amplitude. O *mudstone/wackestone* calcífero constitui-se de calcita microcristalina, sulfatos (gipsita), argilominerais, e grãos de quartzo dispersos (Fig. 3D). Os argilominerais constituem-se predominantemente de esmectita e ilita com morfologias similares às encontradas em fácies previamente descritas. Esmectita com hábito em colméia e ilita em cristais capilares também ocorrem localmente. Outros grupos de argilominerais não foram detectados sob o microscópio eletrônico de varredura, embora caulinita seja também revelada em pequenas quantidades por difração de raios-X.

**Ritmito de folhelho negro/mudstone:** Este depósito, típico da associação de fácies de lago marginal, consiste em camadas horizontais, lateralmente contínuas, constituídas por lâminas milimétricas de tapetes microbianos e/ou folhelho cinza-esverdeado laminado, alternadas com calcário que varia de *mudstone* a *packstone/grainstone* ostracodal, localmente com conchas bastante estiradas e arrançadas paralelamente ao acamamento (Fig. 3E). Os tapetes microbianos, com aspecto crenulado, mostram composição elevada de carbono. O argilomineral predominante nesta fácies é a esmectita, que se apresenta em duas morfologias. A primeira morfologia é similar àquela descrita nas fácies anteriores, consistindo em palhetas de até 2  $\mu\text{m}$  de comprimento dispostas paralelamente e contendo bordas crenuladas e/ou esgarçadas; cristais filiformes de ilita ocorrem intimamente associados a esta esmectita. A esmectita com esta morfologia ocorre localmente entre conchas de ostracodes, formando agregados arrançados em padrões que lembram flocos (Fig. 3F). O segundo tipo morfológico de esmectita encontrado nesta fácies consiste em cristais alveolares de 1-2 mm de diâmetro, arrançados em padrão alveolar ou de "colméia" (Fig. 3G). Este tipo de esmectita foi observado comumente revestindo conchas de ostracodes e/ou preenchendo poros. Embora identificada por difração de raios-X, a caulinita não foi observada opticamente nesta fácies.

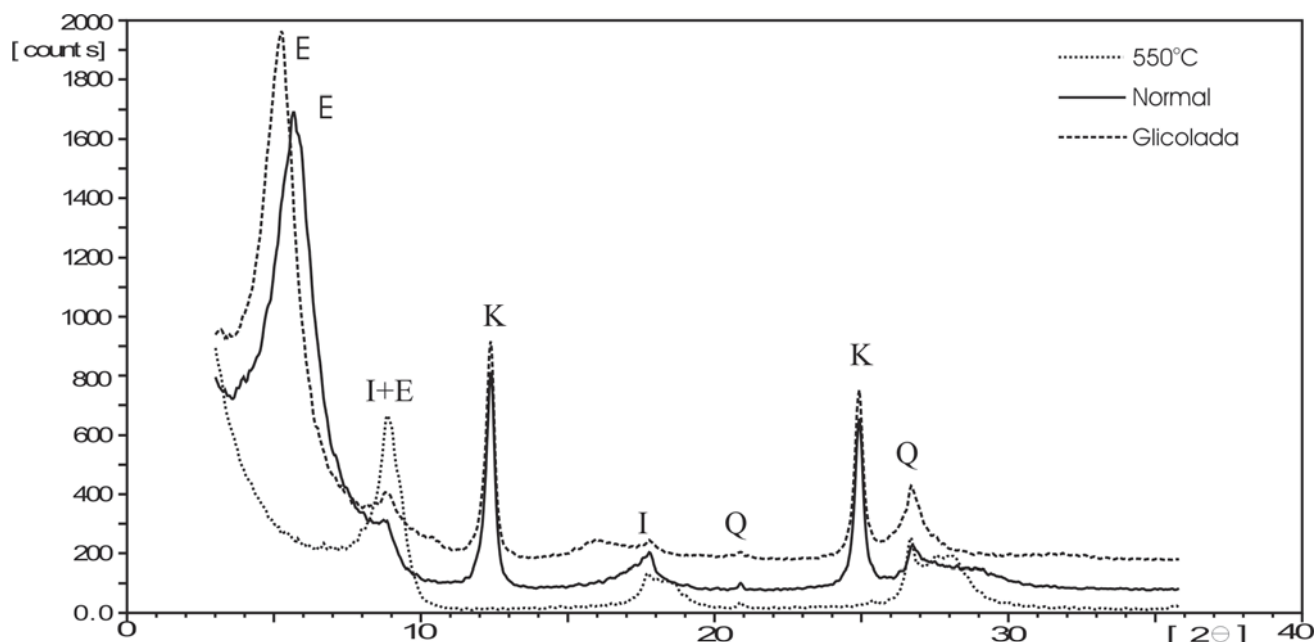
**Pelito Maciço:** Esta fácies (Fig. 3H,I), que integra a associação de fácies de lago marginal, apresenta textura blocky e fraturas irregulares localmente preenchidas por calcita fibrosa. Seu topo mostra contato brusco, localmente erosivo, por vezes apresentando intensa ferruginização. O argilito é constituído de carbonatos (calcita),



**Figura 3.** Características sedimentológicas das fácies sedimentares utilizadas para a extração dos argilominerais. A) Esmectita de origem detrítica, típica da fácies folhelho negro e folhelho cinza-esverdeado, que é caracterizada por palhetas com disposição paralela e bordas crenuladas e esgarçadas (MEV, elétrons secundários). B) Cristais capilares de illita autigênica (setas) associados a palhetas de esmectita da fácies folhelho cinza-esverdeado (MEV, elétrons secundários). C) Caulinita (K) em cristais arranjados sob forma de livretos em meio a palhetas de esmectita (Es) da fácies folhelho cinza-esverdeado (MEV, elétrons secundários). D) *Mudstone* calcífero, representado por mistura de carbonato (Ca), sulfatos (S) e argilominerais (Ag) (MEV, elétrons retro-espalhados). E) Fácies de ritmito formado por intercalações de *mudstone* calcífero/*packstone*/*grainstone* ostracodal (C) com tapetes microbiais/folhelho cinza-esverdeado (T). Notar no *packstone* ostracodal o domínio de conchas estiradas dispostas de acordo com a laminação (luz natural). F) Palhetas de esmectita formando arranjo em flocos entre conchas de ostracode da fácies ritmito (MEV, elétrons secundários). G) Esmectita autigênica com cristais arranjados em padrão alveolar ou em "colméia", presente na fácies ritmito (MEV, elétrons secundários). H) Detalhe da fácies pelito maciço, constituído por mistura de argilominerais (Ag) e carbonatos (Ca) (MEV, elétrons secundários). I) Livretos de caulinita autigênica (setas) da fácies pelito maciço (MEV, elétrons secundários).

**Figure 3.** Characteristics of the sedimentary facies used for the extraction of clay minerals. A) Detrital smectites, typical of black shales and green to grey shales, consisting of parallel crystals with crenulated and ragged margins (SEM, secondary electrons). B) Hairy authigenic illite crystals (arrows) replacing detrital smectites associated to green to gray shales (SEM, secondary electrons). C) Authigenic kaolinite (K) arranged as booklets surrounded by detrital smectites (Es) from laminated argillite facies (SEM, secondary electrons). D) Calcimudstone showing a mixture of carbonate (Ca), sulfate (S) and clay minerals (Ag) (SEM, backscatter). E) Rhythmite consisting of alternating ostracodal grainstone/*packstone* (C) and microbial mats/green to grey shale (T). Note in the ostracodal grainstone/*packstone* the prevalence of stretched shells parallel to bedding (natural light). F) Smectite arranged as flakes between ostracodes in a rhythmite (SEM, secondary electrons). G) Authigenic smectite with crystals forming an alveolar or "honey-comb" pattern in a rhythmite (SEM, secondary electrons). H) Details of massive pelite showing a mixture of clay minerals (Ag) and carbonates (Ca) (SEM, secondary electrons). I) Booklets of authigenic kaolinite (arrows) in massive pelite (SEM, secondary electrons).





**Figura 4.** Difractograma representativo da fácies de folhelho cinza-esverdeado da área de estudo, onde se registra a mistura de esmectita (E), caulinita (K) e illita (I).

**Figure 4.** Diffractogram representative of the green to grey shale, where there is a mixture of smectite (E), kaolinite (K) and illite (I).

argilominerais e grãos de quartzo (Fig. 3H). Os argilominerais incluem esmectita, illita e caulinita. A esmectita ocorre em palhetas com bordas crenuladas com diâmetros de, em média, 2-3  $\mu\text{m}$ . A illita ocorre em cristais filiformes com dimensões variando de 1-2  $\mu\text{m}$  associados à esmectita. A caulinita é menos abundante e ocorre sob forma de livretos com dimensões de aproximadamente 12  $\mu\text{m}$  de comprimento (Fig. 3I).

#### Difração de Raios-X e Distribuição Vertical dos Argilominerais

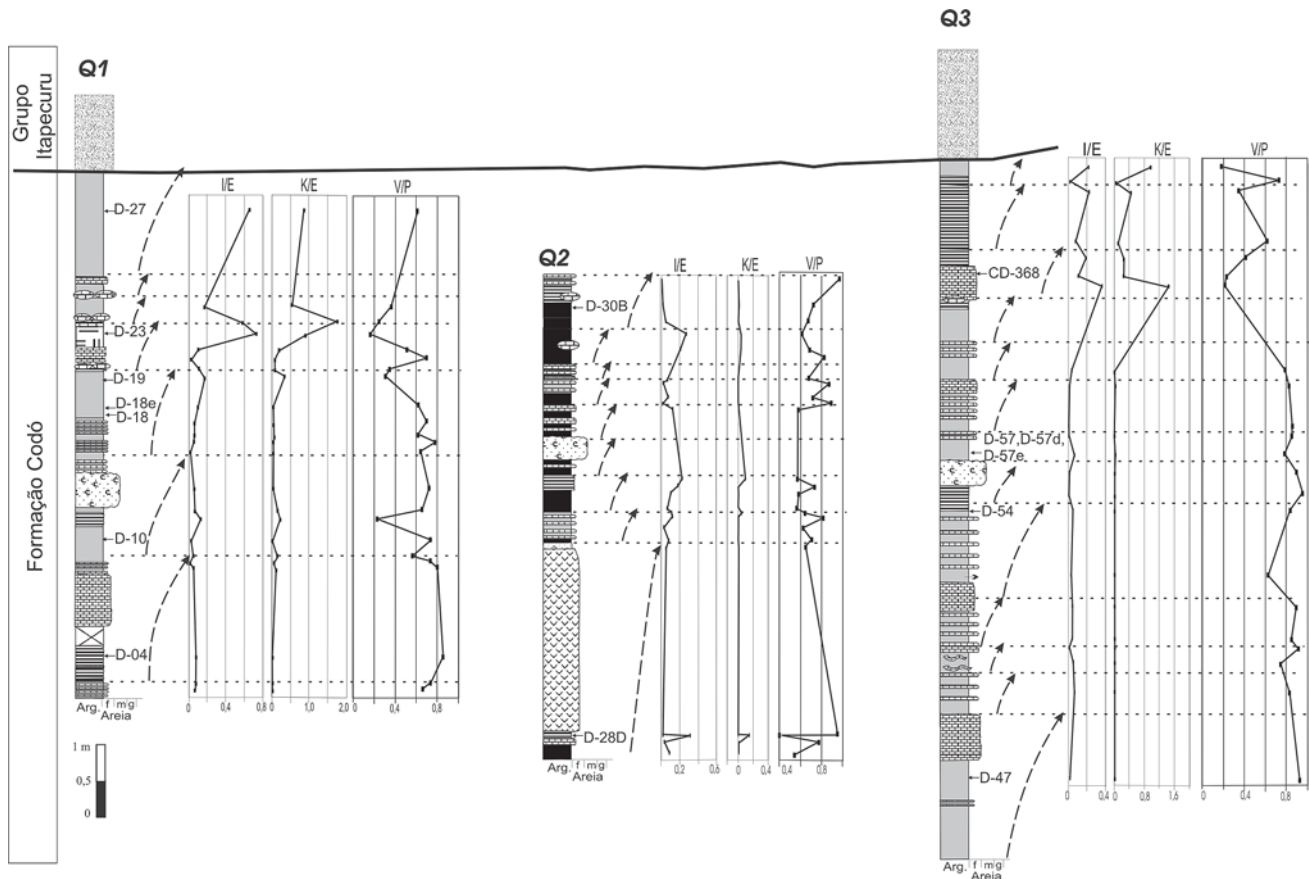
Os argilominerais identificados na fração <2 mm são esmectita, interestratificado irregular illita/esmectita, illita e caulinita (Fig. 4). Com base na diferença das reflexões de compromisso do interestratificado illita/esmectita, representado pela equação  $^{\circ}\Delta 2\theta = 002/003^{\circ} 2\theta - 001/002^{\circ} 2\theta$ , que é geralmente inferior a  $5.49^{\circ} 2\theta$ , pode-se concluir que o componente illítico é menor do que 10% (Moore e Reynolds, 1997). Em virtude desta proporção pequena, o interestratificado irregular illita/esmectita foi incluído como esmectita discreta.

A esmectita e illita acham-se presentes em todas as amostras, enquanto a caulinita está ausente na base de alguns perfis. Em geral, ocorre diminuição da esmectita para cima nos perfis, enquanto que a caulinita e illita

mostram comportamento inverso. Do mesmo modo, ciclos de arrasamento ascendente localizados na parte superior dos perfis estudados mostram tendência a aumento desses dois últimos argilominerais relativamente à esmectita (Figs. 5 e 6).

A "cristalinidade" da esmectita, cujo baixo grau caracteriza a presença do interestratificado illita/esmectita, tende a diminuir, em geral, em direção ao topo dos perfis (Figs. 5 e 6). Na Mina de Santo Amaro, os máximos valores estão em torno de 0,8 a 0,85 na base do perfil e na base dos ciclos de arrasamento ascendente, sendo que para o topo estes valores atingem até -0,17. Na mina de Gipso os valores máximos atingem até 0,95 na base do perfil, enquanto que para o topo este valor chega a 0,57. Na mina CD-06, a situação é semelhante com valores ainda mais discrepantes. Assim, na base do perfil ocorrem valores de aproximadamente 0,9, que diminuem progressivamente para o topo do perfil, chegando a atingir valores de até -0,18. Na área de Grajaú, o índice de cristalinidade da esmectita mostra variações dentro do mesmo padrão verificado na área de Codó, ou seja, com tendência geral à diminuição para o topo.

Os valores de  $d(060)$  e  $^{\circ} 2\theta$  entre 1,499-1,504, e 61,70-61,93, respectivamente, permite classificar as esmectitas como dioctaédricas pertencentes à espécie montmorillonita (Tabela 1).



**Figura 5:** Perfil litoestratigráfico representativo da área de estudo localizada em Codó, borda leste da Bacia do Grajaú, com a distribuição vertical das proporções entre os argilominerais e variações do grau de cristalinidade da esmectita. (S=esmectita; K=caulinita; I=ilita; V/P=cristalinidade da esmectita com base na razão vale/pico da reflexão 001 de amostra glicolizada. D-18= localização das amostras utilizadas para cálculos da reflexão (060) e fórmulas estruturais apresentadas nas tabelas 1 a 3. (Q1 a Q2=perfis estudados, localização na figura 1).

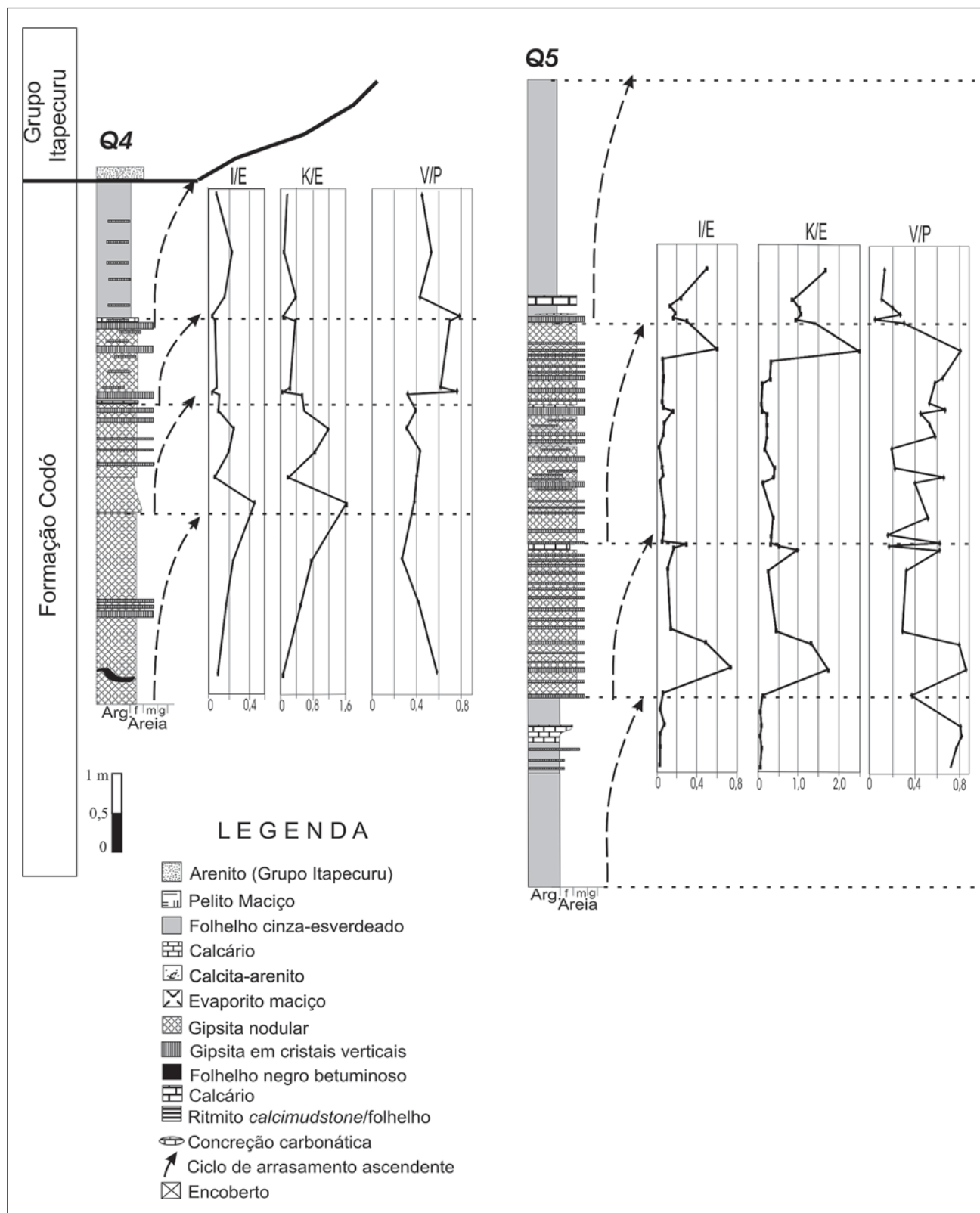
**Figure 5:** Lithostratigraphic profile representative of the study area situated in the Codó area, eastern Grajaú Basin, with the vertical distribution of proportions between clay minerals and smectite crystallinity (S=smectite; K=kaolinite; I=illite; V/P=smectite crystallinity based on valley/peak ratio obtained from the reflection 001 of glycolized samples. D-18=location of samples used for analysis of the reflection (060) and structural equations presented in tables 1 to 3. (Q1 to Q3=studied profiles, see location in figure 1).

### Análise Química Semi-quantitativa da Esmectita

A análise de EDS revelou que as esmectitas das fácies folhelho negro contém concentrações elevadas de Al relativamente ao Mg, além de valores significativos de K, este alcançando valores médios entre 3 a 4% (Fig. 7). Além disto, a composição química da esmectita obtida para as fácies de folhelho cinza-esverdeado e pelito maciço revelou que a posição tetraédrica é ocupada apenas pelo Si (Tabelas 2 e 3), sendo que no caso do pelito maciço existe uma pequena contribuição de Al. Em posição octaédrica, encontram-se Al, Mg, Fe<sup>3+</sup> e, subordinadamente, Ti. No espaço interplanar, o cátion predominante tanto na esmectita do folhelho cinza-esverdeado como na do pelito maciço é K, seguido de

Ca e Na. O excesso de Si na folha tetraédrica pode ser explicado pela limitação do método que não apresenta análises 100% precisas, mas que para fins de aproximações da fórmula estrutural e da identificação da espécie esmectítica tem sido efetivo. O excesso de K pode ser atribuído a componente íltica que comumente ocorre interestratificada a esmectita.

A maior parte das substituições iônicas que ocorrem na folha octaédrica gera um aumento da carga total no octaedro em relação ao tetraedro. Assim, as relações entre as cargas totais no octaedro e tetraedro mostram valores maiores que a unidade, que indicam que a espécie esmectítica em questão é a montmorillonita, visto que dentro do sub-grupo de esmectitas dioctaédricas (montmorillonita, beidellita e nontronita), a montmo-



**Figura 6:** Perfil litoestratigráfico representativo da área de estudo localizada em Grajaú, borda leste da Bacia do Grajaú, com a distribuição vertical das proporções entre os argilominerais e variações do grau de cristalinidade da esmectita. (S=esmectita; K=caulinita; I=ilita; V/P=cristalinidade da esmectita com base na razão vale/pico da reflexão 001 amostra glicolizada. (Q4 a Q5=perfis estudados, localização na figura 1).

**Figure 6:** Lithostratigraphic profile representative of the study area situated in the Grajaú area, eastern Grajaú Basin, with the vertical distribution of proportions between clay minerals and smectite crystallinity (S=smectite; K=kaolinite; I=illite; V/P=smectite crystallinity with basis on valley/peak ratio obtained from the reflection 001 of glycolized samples. (Q4 to Q5=studied profiles, see location in figure 1).

Amostra	$d(060)$	$2\theta$
D-04	1,504	61,83
D-10	1,503	61,93
D-19	1,504	61,70
D-27	1,504	61,88
D-28-D	1,496	61,96
D-30-B	1,501	61,74
D-47	1,499	61,81
D-54	1,499	61,83
CD-368	1,504	61,85

**Tabela 1:** Valores de  $d(060)$  e  $2\theta$  para esmectitas da Formação Codó.  
**Table 1:** Values of the reflection  $d(060)$  e  $2\theta$  for smectites of the Codó Formation.

rillonita é a única espécie em que sua carga de camada é originada primariamente na folha octaédrica (Moore e Reynolds, 1997). Dessa forma, admite-se através destes dados, em combinação com os resultados das reflexões 060, que a espécie esmectítica encontrada nos litotipos da Formação Codó é a montmorillonita.

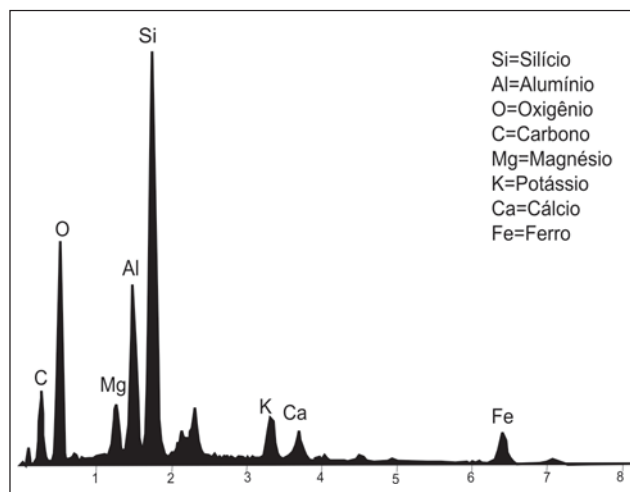
## DISCUSSÕES

Os dados obtidos da distribuição dos argilominerais contribuem para a melhor caracterização paleoambiental e paleoclimática da Formação Codó exposta nas bordas sul e leste da Bacia do Grajaú.

### Implicações Paleoambientais

A variabilidade vertical das proporções relativas de argilominerais ao longo dos perfis estudados e, internamente em alguns ciclos de arrasamento ascendente, revela controle ambiental. Isto porque, se por um lado o aumento da razão illita/esmectita e caulinita/esmectita para cima nos perfis estudados poderia estar associado à discordância do topo da Formação Codó, a coincidência sistemática das maiores ocorrências de illita e caulinita com o topo dos ciclos de arrasamento ascendente, sugere formação condicionada a mudanças paleoambientais.

De forma geral, o domínio de argilas detríticas revela



**Figura 7:** Espectrograma obtido com análise de EDS de esmectita detrítica, caracterizada por concentrações elevadas de Al relativamente ao Mg, além de valores significativos de K.

**Figure 7:** Spectrogram of detrital smectite, obtained with EDS analysis, which reveals high Al relative to Mg, and subordinate values of K.

deposição a partir de suspensões em praticamente toda a extensão do sistema deposicional. Esta característica é condizente com sedimentação em ambientes calmos, típicos de sistemas lacustres e complexos de sabkha-salt pan, como sugerido para as áreas de estudo através de dados faciográficos. O domínio de argilas revela bacia de drenagem com topografia, no geral, plana, sendo montmorillonita típica de áreas continentais.

Dentro do contexto paleoambiental proposto para os depósitos estudados, sugere-se um modelo onde esmectitas detríticas foram introduzidas em grande volume para áreas deprimidas do sistema durante períodos de nível de base elevado. A abundância deste mineral, relativamente aos demais grupos de argilominerais, é consistente com esta interpretação. À medida que o influxo e, conseqüentemente, o nível de base diminuiu reduzindo a lâmina d'água nas áreas deprimidas, houve alternância de sedimentação clástica e química, levando à formação de folhelhos e calcários intercalados, preferencialmente desenvolvidos em ambientes de lago intermediário e marginal e áreas centrais das salinas. Com o arrasamento do sistema houve alternância de sedimentação subaquosa e subaérea nas margens do sistema, registrado pelas fácies de pelito maciço (representativos de influência pedogenética), ritmitos de folhelho e mudstone calcífero, e calcita-arenito, este localmente associado com feições cársticas e fenestras.

A abundância de evaporitos atesta condições de



%Óxido	D-10				D-18				D-18e				D-23			
	M	PM	Eqg	C/UF	M	PM	Eqg	C/UF	M	PM	Eqg	C/UF	M	PM	Eqg	C/UF
SiO <sub>2</sub>	72,82	60,08	4,85	4,26	72,14	60,08	4,80	4,25	67,43	60,08	4,49	4,04	65,38	60,08	4,35	3,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,13	101,96	1,07	1,25	17,12	101,96	1,01	1,19	19,59	101,96	1,15	1,38	22,10	101,96	1,30	1,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68	159,69	0,10	0,12	2,87	159,69	0,11	0,13	3,95	159,69	0,15	0,18	7,98	159,69	0,30	0,36
TiO <sub>2</sub>	0,32	79,90	0,02	0,01	0,61	79,90	0,03	0,03	0,64	79,90	0,03	0,03	0,26	79,90	0,01	0,01
MnO	0,07	70,94	0,00	0,00	0,09	70,94	0,00	0,00	0,12	70,94	0,00	0,01	0,09	70,94	0,00	0,00
MgO	2,85	40,30	0,14	0,25	2,33	40,30	0,12	0,20	2,83	40,30	0,14	0,25	1,43	40,30	0,07	0,13
CaO	0,72	56,08	0,03	0,05	2,47	56,08	0,09	0,16	2,35	56,08	0,08	0,15	1,15	56,08	0,04	0,07
Na <sub>2</sub> O	0,24	61,98	0,01	0,03	0,23	61,98	0,01	0,03	0,23	61,98	0,01	0,03	0,21	61,98	0,01	0,02
K <sub>2</sub> O	2,16	94,20	0,05	0,16	2,14	94,20	0,05	0,16	2,87	94,20	0,06	0,22	1,42	94,20	0,03	0,11
Total			6,25				6,21				6,12				6,12	
F*			0,2843				0,2823				0,2781				0,2780	

%Óxido	D57				D57d				D-57e			
	M	PM	Eqg	C/UF	M	PM	Eqg	C/UF	M	PM	Eqg	C/UF
SiO <sub>2</sub>	65,38	60,08	4,35	3,91	69,28	60,08	4,61	4,15	70,35	60,08	4,68	4,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,10	101,96	1,30	1,56	17,02	101,96	1,00	1,20	17,84	101,96	1,05	1,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,98	159,69	0,30	0,36	4,24	159,69	0,16	0,19	3,16	159,69	0,12	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,26	79,90	0,01	0,01	0,68	79,90	0,03	0,03	0,50	79,90	0,03	0,02
MnO	0,09	70,94	0,00	0,00	3,52	40,30	0,17	0,31	3,23	40,30	0,16	0,29
MgO	1,43	40,30	0,07	0,13	1,54	56,08	0,05	0,10	1,66	56,08	0,06	0,11
CaO	1,15	56,08	0,04	0,07	0,25	61,98	0,01	0,03	0,25	61,98	0,01	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,21	61,98	0,01	0,02	3,47	94,20	0,07	0,27	3,01	94,20	0,06	0,23
K <sub>2</sub> O	1,42	94,20	0,03	0,11			6,12				6,17	
Total			6,12				0,2781				0,2804*	
F*			0,2780									

M=média das percentagens dos elementos (convertidos em óxidos); P.M.=peso molecular; Eqg=número de equivalentes-grama; C/U.F.=número de cátions por unidade de fórmula; F\*=fator de normalização; M=average of the elemental percentages (converted into oxides); P.M.=molecular weight; Eqg=number of gram-equivalents; C/UF= number of cations per equation; F\*=normalizing factor.

**Tabela 2:** Características químicas obtidas a partir dos teores dos elementos com base em análise de EDS, convertidos em óxidos.  
**Table 2:** Chemical properties obtained from elemental analysis using EDS, converted into oxides.

hipersalinidade. Sob tais circunstâncias, é comum que argilominerais sejam depositados sob forma de flocos, decorrentes da alta troca iônica na água (O'Brien e Slatt, 1990). Entretanto, o estudo óptico mostrou domínio de palhetas arranjadas sob forma de lâminas paralelas. É possível que, inicialmente, os argilominerais tenham se depositado como flocos, mas com o soterramento e compactação desfizeram-se, resultando no paralelismo atual das palhetas. Isto é sugerido com base na presença de flocos de esmectita na fácies de ritmito. Pelo menos em alguns casos, o modo de ocorrência destes flocos, entre conchas de ostracodes, leva a suspeitar que sua preservação possa ter sido favorecida por estarem isolados e protegidos pelas conchas. Com a compactação, estas conchas foram esmagadas e estiradas, enquanto

as esmectitas assumiram progressivamente arranjos laminados paralelamente, sendo os flocos preservados apenas localmente.

Apesar do domínio de argilas detríticas, a presença de esmectita, ilita e caulinita, respectivamente, sob forma de colméia, em cristais filiformes, e em livretos, atestam que parte dos argilominerais formou-se autigenicamente no sítio de deposição. A esmectita ocorre como revestimento de conchas de ostracodes, demonstrando gênese como cimento que preenche espaço entre conchas e material pelítico. O entendimento da formação da ilita e da caulinita nos depósitos estudados é mais complexo.

A ilitização é um processo que pode ocorrer com ou sem a presença de esmectita. A ilita pode se formar

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

XT=carga total no tetraedro (tetrahedral total charge)

XO=carga total no octaedro (octahedral total charge)

XI=carga no espaço interplanar (charge in interplanar space)

XO/XT=relação das cargas totais no octaedro e tetraedro (ratio between octahedral and tetrahedral total charges)

**Tabela 3:** Fórmulas estruturais das esmectitas das litologias analisadas baseadas em 11 oxigênios.

**Table 3:** Structural equation of smectites from the study areas based on 11 oxygens.

a partir de um mineral precursor como, por exemplo, a caulinita, desde que ocorra um suprimento de K adequado. Estudo realizado em depósitos paleozóicos da Formação Pottsville, nordeste da Pensilvânia demonstrou a formação de illita na ausência de esmectita em perfis de paleossolo por enriquecimento de K oriundo da atividade de plantas (Gill & Yemane 1999). Há também o registro de formação de illita por enriquecimento biogênico de K (p.e., Hower *et al.* 1976; Curtis 1985). Se efetivo na área de estudo, o processo de ilitização da caulinita teria se processado a profundidades rasas e baixas temperaturas, resultando em uma mistura de caulinita-illita no topo dos ciclos de arrasamento ascendente. Portanto, uma possibilidade de interpretação similar às illitas da Formação Pottsville pode ser aventada, tendo-se em vista que a illita acha-se principalmente associada com a caulinita, ocorrendo em horizontes com elevado conteúdo de matéria orgânica, representada por camadas de tapetes microbianos, presentes em depósitos com origem exclusivamente lacustre marginal. Entretanto, se a illita formou-se a partir da caulinita, o aumento no volume daquele mineral implicaria na diminuição deste, o que não ocorre na área de estudo, onde os teores mais elevados destes minerais são coincidentes. Além disto, o estudo de microscopia eletrônica não registrou nenhum caso onde a illita estivesse

substituindo a caulinita, o que leva a descartar a ilitização da caulinita, uma vez que certamente a temperatura não favoreceu este processo neste caso.

A ilitização da esmectita é freqüentemente registrada na literatura, porém este processo é comum com o aumento de profundidade (cerca de 2-3 km) e temperatura (70-95°C) em condições de soterramento profundo (Hower *et al.*, 1976; Singer e Muller, 1983; Curtis, 1985; Iman e Shaw, 1985; Jennings e Thompson, 1986; Weaver, 1989). Na área de estudo, a illita é sistematicamente restrita a depósitos lacustres marginais, sugerindo-se que a ilitização tenha ocorrido próximo à superfície. Ilitização de esmectita é um processo freqüente em áreas marginais de lagos salinos submetidos a contrastes de estações. Este processo foi registrado em vertissolos paleozóicos da Bacia Apalacheana dos Estados Unidos da América, tendo sido formado em função de alternâncias de períodos secos e úmidos durante a pedogênese (Mora *et al.*, 1998). Adicionalmente, illita autigênica tem sido registrada em áreas marginais de lagos salinos modernos como, por exemplo, nos lagos Albert e Manyara, leste da África (Singer e Stoffers, 1980) e Lago Albert no Oregon (Jones e Weir, 1983; Banfield *et al.*, 1991). Nestas localidades, este mineral é atribuído à substituição de esmectitas detríticas durante fases de dessecação do lago. A grande ocorrência de esmectita, e o fato de que o volume de esmectita diminui proporcionalmente ao aumento de illita, são fatores que levam a sugerir este mesmo processo de formação para a illita na área de estudo. Além disso, a análise de microscopia eletrônica revelou a presença de cristais filiformes de illita associados a esmectitas detríticas. Os dados de EDS, com valores significativos de K, também podem ser interpretados como registro de ilitização incipiente. Levando-se em consideração estas informações, propõe-se que a formação da illita na área de estudo ocorreu próximo à superfície a partir da transformação da esmectita detrítica, sendo este processo incentivado pelas características deposicionais em áreas marginais de lagos, onde a flutuação da lâmina d'água foi comum, possibilitando freqüentes exposições subaéreas e pedogênese.

A caulinita é um mineral tipicamente formado em associação com perfis de intemperismo (p.e., Millot, 1970; Carroll, 1970). Sua formação está associada à hidrólise de silicatos precursores (p.e., Chamley, 1989), sendo favorecida sob condições de boa drenagem e pH baixo. Volumes significativos de caulinita ocorrem associados com perfis lateríticos (Plaquet e Clauer, 1997). Assim como a illita, a distribuição da caulinita ao longo

dos perfis estudados mostra claramente seu íntimo relacionamento com os depósitos marginais do lago. Sua morfologia indica origem autigênica, sendo revelado por sua ocorrência sob forma de livretos bem desenvolvidos. Este mineral seria também esperado em uma situação de clima tropical úmido, porém sua presença dentro do contexto paleoambiental proposto de lago hipersalino/complexo de *sabkha-salt pan*, é intrigante. Este problema torna-se ainda maior se consideramos sua formação a partir da esmectita, como revelado pelo estudo óptico, onde os cristais de caulinita gradam para palhetas de esmectitas. Assim, tem-se uma situação em que a esmectita detrítica transforma-se ora para caulinita, ora para ilita. Uma hipótese para explicar esta ocorrência é a de que alternâncias sazonais teriam favorecido a formação da ilita sob condições de maior evaporação (estações secas), enquanto que a caulinita teria se originado a partir da transformação de esmectitas, possivelmente refletindo momentos episódicos de introdução de águas freáticas com pH relativamente mais baixo. Entretanto, a formação da caulinita requer lixiviação intensa o suficiente para mobilizar a sílica, o que não é condizente com o ambiente árido proposto. Estudos mais aprofundados são, portanto, ainda necessários para melhor decifrar a ocorrência simultânea destes dois minerais a partir da transformação de esmectitas em ambientes marginais de lagos salinos.

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

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

### Implicações Paleoclimáticas

Argilominerais detríticos e autigênicos formados em ambientes pedogenéticos e eodiagenéticos são úteis na determinação das condições climáticas prevaletentes durante a deposição (p.e., Parry e Reeves, 1968; Singer, 1984; Chamley, 1989; Tucker, 1991). Praticamente todos os tipos de argilominerais podem ser produzidos em perfis de solo e mantos intempéricos (Tucker, 1991). Seu aparecimento é controlado pela intensidade de hidrólise que, por sua vez, está relacionada às condições reinantes da área em que os argilominerais ocorrem. Assim, em regiões onde a precipitação é elevada, e, portanto, a lixiviação mais intensa e os solos mais ácidos, como ocorrem em baixas latitudes, a caulinita é favorecida. Áreas com lixiviação limitada, como ocorre tipicamente em regiões temperadas, favorecem a formação de ilita e clorita. Esta última, porém, é mais comum em solos ácidos, por ser facilmente oxidada (Tucker, 1991). A esmectita é típica de regiões com lixiviação restrita e solos alcalinos, ocorrendo comumente sob climas áridos ou com tendência à aridez.

O domínio de esmectitas da espécie montmorillonita na área de estudo, adicinada à abundância de evaporitos, confirma que a Formação Codó depositou-se sob domínio de climas áridos ou com tendência à aridez. Estudos anteriores haviam sugerido a formação das esmectitas desta unidade em vertissolos, fonte principal deste tipo de mineral (Rossetti *et al.*, 2001).

A proposição de condições climáticas áridas para a Formação Codó é, ainda, consistente com dados paleontológicos obtidos em folhelhos negros indicando abundância de coníferas e gimnospermas, vegetação comum em climas quentes e áridos (Lima *et al.*, 1980; Lima, 1982; Batista, 1992). Além disto, a presença de insetos hemiptera das famílias Pricecoridae e Laticutellidae também suporta climas quentes (Pinto e Ornellas, 1974). Com isto, pode-se concluir que os argilominerais da Formação Codó podem ser utilizados como bons indicadores das condições climáticas prevaletentes durante a deposição.

### CONCLUSÕES

A integração de informações faciológicas e estrati-

gráficas com dados de DRX, MEV e petrografia dos litotipos estudados da Formação Codó, permitem apresentar as seguintes conclusões:

1) Os argilominerais da Formação Codó incluem esmectita, illita e caulinita, os quais ocorrem tanto sob forma detrítica como autigênia. Destes, as esmectitas são predominantemente detríticas, enquanto que illita e caulinita são principalmente autigênicas. Interestratificados irregulares illita/esmectita também ocorrem de forma subordinada.

2) O predomínio de argilominerais detríticos, particularmente esmectita e interestratificado irregular illita/esmectita, aliado ao fato da vasta ocorrência de evaporitos na Formação Codó exposta na borda leste da Bacia de Grajaú, confirma deposição sob climas áridos ou com tendência à aridez.

3) A distribuição faciológica dos argilominerais detríticos pode ter sido resultante de deposição diferencial, com caulinita e illita depositando-se primeiramente, enquanto esmectita, mais fina, foi transportada mais distalmente em ambientes de lago central.

4) A espécie esmectítica, identificada como montmorillonita, mostra uma diminuição do grau de "cristalinidade" para o topo dos perfis, atribuída a processos intempéricos devido à proximidade da discordância do topo da Formação Codó. O baixo grau de "cristalinidade" também está intimamente relacionada a interestratificação deste argilomineral com illita produzindo o interestratificado irregular illita/esmectita.

5) A análise de microscopia eletrônica foi fundamental na identificação de caulinita, illita e, em menor proporção, esmectita autigênicas. A origem destes argilominerais autigênicos permanece por ser decifrada, porém pelo menos para o caso da caulinita e illita, suas ocorrências consistentemente nas fácies marginais do lago leva a supor relação com processos pedogenéticos ou influência de água meteórica, hipóteses que permanecem abertas a estudos futuros.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Hilton Costi pelo apoio na análise de microscopia eletrônica de varredura, e à Prof. Valderez pela assistência durante as análises de difração de raios-X. Ao CNPq, pelo auxílio financeiro junto ao projeto #460252/01.

Os agradecimentos são extensivos ao Dr. Virgínio Newmann e Dr. Héctor J. M. Morras pelas importantes contribuições durante o processo de revisão do manuscrito.

### REFERÊNCIAS

- Aranha, L.G., H.P. Lima, R.K. Makino, e J.M. Souza, 1990. Origem e evolução das bacias de Bragança-Viséu, S. Luis e Ilha Nova. In E.J. MILANI & G.P. RAJA GABAGLIA (Eds.), Origem e evolução das bacias sedimentares. PETROBRÁS, p. 221-234, Rio de Janeiro.
- Banfield, J. F., B.F. Jones e D.R. Veblin, 1991. An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Albert Lake, Oregon: II. Diagenetic modification of the sedimentary assemblage. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:2795-2810.
- Batista, A. M., 1992. Caracterização paleoambiental dos sedimentos Codó-Grajaú, Bacia de São Luís (MA). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, 102pp.
- Biscaye, P. E., 1965. Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76:803-832.
- Caroll, D., 1970. Clay minerals in Arctic Ocean sea-floor sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40:814-821.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, 623 pp.
- Cordani, U.G., B.B. Brito Neves, R.A. Fuck, R. Porto, A. Thomaz Filho e F.M.B. Cunha, 1984. Estudo preliminar de integração do Pré-Cambriano com eventos tectônicos das bacias sedimentares. *Ciência, Técnica, Petróleo, Seção de Exploração do Petróleo*, 15:20-27.
- Curtis, C.D., 1985. Clay mineral precipitation and transformation during burial diagenesis. *Philos.* 315:91-105.
- Fernandes, G. e H. Della Piazza, 1978. O Potencial Oleogênico da Formação Codó. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 21:3-16.
- Gill, S. e K. Yemane, 1999. Illitization in a Paleozoic, peat-forming environment as evidence for biogenic potassium accumulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 170:327-334.
- Góes, A.M., 1995. A Formação Poti (Carbonífero Inferior) da Bacia do Parnaíba. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 171 pp.
- Góes, A.M. e D.F. Rossetti, 2001. Gênese da Bacia de São Luís-Grajaú, Meio-Norte do Brasil. In: D.F. Rossetti, A.M. Góes, W. Truckenbrodt (Eds.), *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Museu Paraense Emílio Goeldi (Coleção Friedrich Katzer), Belém, p. 15-30.
- Hower, J., E.V. Eslinger, M.E. Hower e E.A. Perry, 1976. Mechanisms of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of American Bulletin*, 87:725-737.
- Iman, M.B. e H.F. Shaw, 1985. The diagenesis of Neogene clastic sediments from the Bengal Basins Bangladesh. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55:665-671.
- Jennings, S. e G.R. Thompson, 1986. Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River Delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56:89-98.
- Jones, B.F. e A. Weir, 1983. Clay Minerals of Lake Albert, an alkaline, saline lake. *Clay and Clay Minerals*, 31:161-172.
- Kegel, W., 1965. A estrutura geológica do nordeste do Brasil. *Boletim Divisão de Geologia e Mineralogia*, 227:1-47.
- Lima, E.A. e J.F. Leite, 1978. Projeto estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba. Integração geológica-metalogenética. Relatório Interno DNPM/CPRM, Recife, 437 pp.
- Lima, M.R., 1982. Palinologia da Formação Codó, Maranhão. *Boletim do Instituto de Geociências da USP*, 13:223-228.
- Lima, M.R., V.J. Fúlfaro e A. Bartorelli, 1980. Análise Palinológica de sedimentos cretáceos da região de Marabá, estado do Pará. *Boletim do Instituto de Geociências da USP*, 11:155-161.



- Mesner, J.C. e L.C. Wooldridge**, 1964. Maranhão Paleozoic Basin and Cretaceous Coastal Basins, north Brazil. *Bulletim of American Association of Petroleum Geologists*, 48:1475-1512.
- Millot, G.**, 1970. *Geology of Clays*. Springer-Verlag, Paris, 425 pp.
- Moore, D.M. e R.C. Reynolds Jr.**, 1997. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York, 378 pp.
- Mora, C.A., B.T. Sheldon, W.C. Elliott e S.G. Driese**, 1998. An oxygen isotope study of illite and calcite in three Appalachian Paleozoic vertic paleosols. *Journal of Sedimentary Research*, 68:456-464.
- O'Brien, N.R e R. M. Slatt**, 1990. *Argillaceous Rock Atlas*. Springer-Verlag, New York, 141 pp.
- Parham, W.E.**, 1963. Lateral variations in certain Pennsylvania underclays. *Clays and Clay Minerals*, 12:581-612.
- Parry, W.T e C.C. Reeves**, 1968. Clay mineralogy of pluvial lake sediments, Southern High Plain, Texas. *Journal of Sedimentary Petrology*, 38:516-529.
- Paz, J.D.S.**, 2000. Análise faciológica da Formação Codó (Aptiano Superior) na região de Codó (MA), Leste da Bacia do Grajaú. Belém. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, 146 pp.
- Paz, J.D.S. e D.F. Rossetti**, 2001. Reconstrução paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, MA. In: D.F. Rossetti, A.M. Góes, W. Truckenbrodt (Eds.), *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Museu Paraense Emílio Goeldi (Coleção Friedrich Katzer), Belém, p. 77-100.
- Paz, J.D.S. e D.F. Rossetti**, 2005a. Tectonically-Driven Lacustrine Cycles: An Example From The Codó Formation (Late Aptian), Northeastern Brazil. *Geological Magazine* (no prelo).
- Paz, J.D.S. e D.F. Rossetti**, 2005b. A Late Aptian saline pan/lake system from the Brazilian Equatorial Margin: integration of facies and isotopes. *Sedimentology* (no prelo)
- Pinto, I.D. e L.P. Ornellas**, 1974. New Cretaceous Hemiptera (Insects) from Codó Formation, northern Brazil. 28 Congresso Brasileiro De Geologia Anais 2:289-304. Porto Alegre.
- Plaquet, H. e N. Clauer**, 1997. *Soils and Sediments, Mineralogy and Geochemistry*. Springer-Verlag, New York, 369 pp.
- Rodrigues, T.L.N., C.A.C. Favila, E. Canizzato e L.S. Veríssimo**, 1994. Programa de levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Programa Grande Carajás. Folha SB-23-X-A (BACABAL). C.PR.M., 124 pp.
- Rossetti, D.F.**, 1996. Sequence Stratigraphic Significance of two Estuarine Valley fills: the Upper Itapecuru Formation in the São Luís Basin, Northern Brazil. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra*, 19:111-125.
- Rossetti, D.F.**, 1998. Facies Architecture and sequential evolution of incised valley estuarine fills: The Upper Itapecuru Formation (São Luís Basin), northern Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, 68:299-310.
- Rossetti, D.F.**, 2000. Influence of low amplitude/high frequency relative sea-level changes in a wave-dominated estuary (Miocene), São Luís Basin, northern Brazil. *Sedimentary Geology*, 133:295-324.
- Rossetti, D.F.**, 2001. Arquitetura deposicional da Bacia de São Luís-Grajaú. In: D.F. Rossetti, A.M. Góes, W. Truckenbrodt (Eds.), *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Museu Paraense Emílio Goeldi (Coleção Friedrich Katzer), Belém, p. 31-46.
- Rossetti, D.F.**, 2004. Paleosurfaces from Northeastern Amazonia as a key for reconstructing paleolandscapes and understanding weathering products. *Sedimentary Geology*, 169:151-174.
- Rossetti, D.F. e W. Truckenbrodt**, 1997. Classificação estratigráfica para o Albiano-Terciário Inferior (?) na Bacia de São Luís, MA. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi-Série Ciências da Terra*, 9:31-43.
- Rossetti, D.F., A.M. Góes e W. Truckenbrodt**, 2001. O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú. Museu Paraense Emílio Goeldi (Coleção Friedrich Katzer), Belém, 264 pp.
- Rossetti, D.F., J.D.S. Paz e A. M. Góes**, 2004. Facies Analysis of the Codó Formation (Late Aptian) in the Grajaú area, Southern São Luis-Grajaú Basin. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 76:791-806.
- Singer, A.**, 1984. The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments-a review. *Earth Science Reviews*, 21:251-293.
- Singer, A. e G. Muller**, 1983. Diagenesis in argillaceous sediments. In: G. Larsen & G.V. Chilingar (Eds.) *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks 2*. Elsevier, Amsterdam, p.115-212.
- Singer, A. e P. Stoffers**, 1980. Clay mineral diagenesis in two East African Lake sediments. *Clay Minerals*, 15:291-307.
- Tucker, M.E.**, 1991. *Sedimentary Petrology*. Blacwell Scientific Publications, Oxford, 260 pp.
- Weaver, C.E.**, 1989. *Clays, Muds and Shales*. Elsevier, Amsterdam, 819 pp.