

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

CLAY MINERALS FROM THE UPPER APTIAN CODÓ FORMATION, GRAJAÚ BASIN, NORTHEASTERN BRAZIL

Título Resumido: Argilominerais da Formação Codó
Short running title: Clay minerals from the Codó Formation

Daniele Freitas Gonçalves¹, Dilce de Fátima Rossetti², Werner Truckenbrodt³, Anderson Conceição Mendes³

¹ Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, CPGG/ UFPA, Av. Bernardo Sayão S/N Guamá C. P. 1611, 66075-110, Belém-PA

² INPE, Rua dos Astronautas 1758-CP 515, 12245-970 São José dos Campos-SP,

rossetti@dsr.inpe.br

³ Iniciação Científica, Departamento de Geologia, CG, UFPA, Av. Bernardo Sayão S/N Guamá C. P. 1611, 66075-110, Belém-PA

CORRESPONDING AUTHOR

Dilce de Fátima Rossetti²

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS-INPE
CENTRO DE OBSERVAÇÃO DA TERRA
DIVISÃO DE SENSORIAMENTO REMOTO-DSR
RUA DOS ASTRONAUTAS 1758- JARDIM DA GRANJA--CP 515
SÃO JOSÉ DOS CAMPOS- CEP 12245-970 SÃO PAULO BRASIL
Fone: (012) 39456451 Fax: (012)39456488
e-mail: rossetti@dsr.inpe.br

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

CLAY MINERALS FROM THE UPPER APTIAN CODÓ FORMATION, GRAJAÚ-BASIN, NORTHEASTERN BRAZIL

Daniele Freitas Gonçalves¹, Dilce de Fátima Rossetti², Werner Truckenbrodt³, Anderson Conceição Mendes³

¹ Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, CPGG/ UFPA, Av. Bernardo Sayão S/N Guamá C. P. 1611, 66075-110, Belém-PA

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

³ Iniciação Científica, Departamento de Geologia, CG, UFPA, Av. Bernardo Sayão S/N Guamá C. P. 1611, 66075-110, Belém-PA

RESUMO

A Formação Codó, exposta no leste e sul da Bacia de Grajaú, consiste em sistema deposicional dos tipos lacustre e *sabkha-salt pan*, respectivamente, cujos depósitos incluem evaporitos, folhelhos betuminosos, argilito laminado e calcários 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, a definição de sua origem, e o registro de sua variabilidade vertical ao longo dos ciclos deposicionais, bem como verificando sua aplicabilidade como indicadores paleoclimático e paleoambiental. Os resultados indicam uma assembléia de argilominerais dominada por esmectita, seguida por ilita, caulinita e interstratificados irregulares ilita/esmectita. A esmectita é, em sua maioria, detrítica sendo 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

montmorilonita. 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 paleoambiental e paleoclimático. 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 faciográficos. O domínio de argilas revela bacia com topografia, no geral, plana, sendo a espécie montmorilonita 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 foram 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 nas áreas deprimidas, 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 teria ocorrido por influência de freqüentes exposições subaéreas e pedogênese. A ocorrência de ambos minerais em mesmo horizonte stratigráfico sugere alternâncias sazonais, tendo a formação da illita ocorrido sob condições de maior evaporação (estações secas), e da caulinita sob condições de águas freáticas com pH baixo (estações úmidas). O domínio de esmectita detrítica do tipo montmorilonita 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.

ABSTRACT

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, with the main goal to characterize the clay mineral assemblage, define the origin of the clay minerals and evaluate their utility as paleoenvironmental and paleoclimatic proxy indicators. This unit records a depositional system dominated by closed and hypersaline lakes and sabkha-salt pan complex, respectively. In the Codó area, the deposits consists of a 25 m-thick prograding lacustrine succession arranged as shallowing-upward cycles representing central, transitional, and marginal lake facies associations. Central lake deposits consist mostly of evaporites and bituminous black shales. Transitional lake deposits consist of grey to olive-green laminated argillite 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 sedimentary 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, laminated argillite, lime-mudstone, massive pelite and rhythmite of carbonate and shale. These facies show a clay mineral assemblage composed of smectite and, subordinately, illite, kaolinite and irregularly interstratified illite-smectite. The smectite is, in general, detrital in nature, being characterized by crenulated flakes with parallel or chaotic arrangements. The smectite, when pure, exhibit high crystallinity and has been classified as dioctaedric montmorillonite. Authigenic smectite can be locally found and is

arranged in crystals averaging $2\mu\text{m}$ that show a honey-comb morphology, usually drapping ostracode shells in rhythmites. Kaolinite occurs as pseudo-hexagonal and equidimensional crystals averaging $1\mu\text{m}$ in diameter that replaces smectite, and as booklets averaging $8\mu\text{m}$ that fill vugs. Its occurrence is substantially increased in marginal lake deposits, more specifically in the massive pelite facies. Illite occurs as hair-like crystals in transitional lake deposits as replacement of smectite. 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 distribution of smectite and illite/smectite throughout the studied profiles shows an upward decrease relative to the amount of kaolinite and illite. This tendency was also observed in some individual shoaling-upward cycles. Thus, central and transitional lacustrine deposits, located at the base of the successions, exhibit relatively increased amounts of smectite relative to kaolinite and illite, while the transitional and marginal deposits at the top show an inverse behavior.

The large volume of detritic clay minerals allowed their use for discussing depositional paleoenvironment and paleoclimate. The dominance of detritic smectites revealed deposition by 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 attests to continental areas. Even being authigenic, the occurrence of highest volumes of kaolinite and illite systematically at the top of the shallowing-upward cycles, suggests an origin under 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 subaerial conditions.

The formation of kaolinite and illite from detrital smectites would have occurred under influence of subaerial exposure and pedogenesis. The occurrence of both clay minerals together in a

same stratigraphic horizon is take as indication of seasonal fluctuations, with formation of illite during periods of high evaporation (dry season), and kaolinite during periods of phreatic water inflow (wet season). The dominance of detrital montmorillonite supports 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.

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

Key-words: paleoclimate, paleoenvironment, clay minerals, Late Aptian, northeastern Brazil.

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 & Rossetti, 2001; Rossetti *et al.*, 2004; Paz & 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 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-se 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 indicador paleoambiental e paleoclimático.

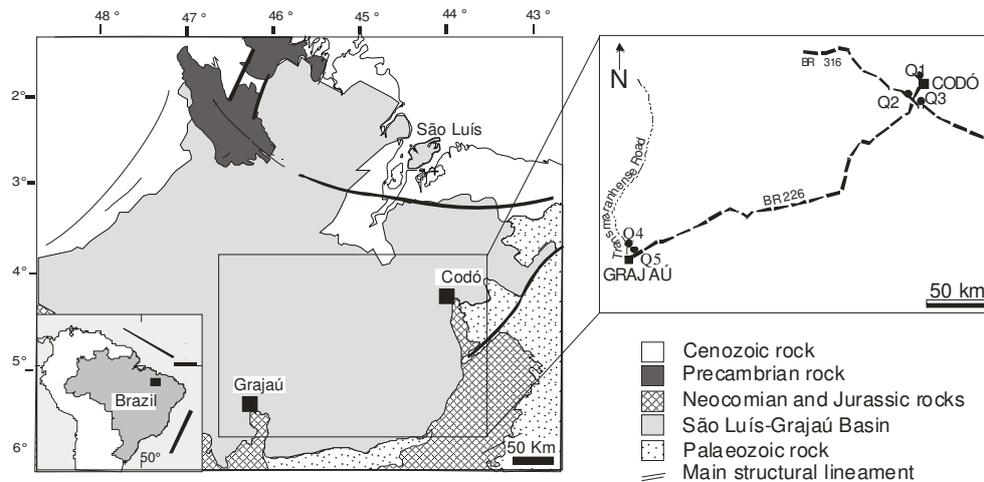


Fig. 1: Mapa de localização das áreas de estudo nas bordas sul e leste da Bacia de Grajaú. Q1 a Q5=localização dos perfis litoestratigráficos ilustrados na figura 5, onde Q1=Santo Amaro; Q2=Mina de Gesso; Q3=Mina CD-9; Q4= Barreirinho; Q5=Chorado.

Fig. 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.

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 & 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 Km² 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-Eoalbiano) 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 & Wooldridge, 1964; Lima & Leite, 1978). A Formação Codó compreende folhelhos betuminosos, anidritas, calcários e arenitos formados em ambientes lacustres e marinho-marginais (Mesner & Wooldridge, 1964; Aranha *et al.*, 1990). A seqüência S2 (Eoalbiano-Mesoalbiano), correspondente à Unidade Indiferenciada descrita na Bacia de São Luís por Rossetti e Truckenbrodt (1997), inclui principalmente arenitos e argilitos atribuídos a ambientes flúvio-deltaico e marinho marginal (Rossetti 2001). A seqüência S3 (Meso/Neoalbiano–?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 & 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).

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

Fig. 2: Síntese da estratigrafia da Bacia de Grajaú

Fig. 2: Summary of the stratigraphy in the Grajaú Basin.

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 & Truckenbrodt, 1997; Rossetti, 2000, 2004).

CARACTERIZAÇÃO DA FORMAÇÃO CODÓ

Existem vários estudos enfocando a Formação Codó (Lima & Leite 1978; Fernandez & Della Piazza, 1978; Aranha *et al.*, 1990; Rodrigues *et al.*, 1994). Porém, estudos sistemáticos surgiram só na última década e se concentram em informações de superfície nas bordas leste e sul da Bacia de Grajaú. A análise palinológica desta unidade definiu sua idade como neopálio 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 & Rossetti, 2001; Paz & 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 central 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 é betuminoso, 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 argilito laminado ou intercamadados de argilito laminado 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/folhelho. Estes depósitos apresentam horizontes de paleossolo, carstificação, fenestra, além de marcas de ondas normais.

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 melhor 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 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (Paz, 2000; Rossetti *et al.*, 2000; Paz & Rossetti, 2005b). Ainda, os dados faciológicos mostram que o paleolago 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 µm orientadas, nas condições seca ao ar, saturada com etilenoglicol e aquecida a 550°C/1hora. A fração <2 µm foi separada por centrifugação de suspensão, esta obtida da amostras desagregada e dispersa em aparelho de ultrasom. Quando necessário, as amostras foram tratadas com HCl a 5% para dissolução de carbonato, e H₂O₂ para extração de matéria orgânica. A análise semiquantitativa, para mostrar tendências na distribuição dos argilominerais ao longo de seções estratigráficas, baseou-se na determinação de razões entre as áreas das reflexões de illita₀₀₁ e esmectita₀₀₁ glicolada, bem como caulinita₀₀₁ glicolada. A identificação de interestratificados illita/esmectita, nas condições de saturação com etilenoglicol, baseou-se na determinação das reflexões de compromisso 001_{illita}/002_{esmectita} e 002_{illita}/003_{esmectita} (Moore & 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 trioctaédricos.

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/UFPA, e equipado com monocromador de grafite, operando sob as seguintes condições: radiação CuK α , 40kV 40 mA, fenda de divergência 1/4°, fenda receptor 0.2 mm, velocidade do goniômetro 2° 2 θ /min, passo de 0.02°, tempo de contagem 0.5 s e intervalo de registro de 3 a 36° 2 θ .

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) argilito laminado c) *mudstone-wackestone*; d) ritmito folhelho negro-*mudstone*; e) pelito maciço.

Descrição das Litofácies e Caracterização Óptica dos Argilominerais

Folhelho Negro: A fácies de folhelho negro, betuminoso, 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, illita e caulinita. A esmectita ocorre em palhetas de, em média, 2µm de comprimento, sendo crenuladas e esgarçadas, e dispostas paralelamente (Fig. 3A). Além de esmectitas, caulinita e illita 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. A illita apresentar-se sob forma de palhetas com bordas crenuladas, similares à esmectita, podendo confundir-se a esta, porém tendo sido distinguidas por apresentar valores anômalos de K.

Argilito Laminado: Esta fácies, típica da associação de lago transicional, ocorre em camadas laminadas paralelamente, sendo lateralmente contínuas e, localmente, deformadas e bioturbadas. O argilito laminado apresenta-se com coloração que varia do verde-oliva a verde-amarronzada e contém lentes carbonáticas e cristais de gipsita acicular entre os planos de acamamento. Lâminas dispostas paralelamente são compostas de esmectita e illita, ambas mostrando hábitos em palhetas de diâmetros médios de 2 µm, com bordas crenuladas e esgarçadas (Fig. 3B). Palhetas de esmectita/illita podem ocorrer juntamente com illita sob forma de cristais capilares com dimensões de até 1 µm de comprimento (Fig. 3B, ver setas). Além disto, cristais pseudo-hexagonais de caulinita

arranjados em grupos sob forma de livretos com tamanhos de até 8 μm , ocorrem localmente nesta fácies (Fig. 4C).

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 nas 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 argilito laminado, alternadas com calcário que varia de *mudstone* a *packstone/grainstone* ostracodal, localmente com conchas bastante estiradas e arranjadas paralelamente ao acamamento (Figs. 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 μm de comprimento dispostas paralelamente e contendo bordas crenuladas e/ou esgarçadas; cristais filiformes de ilita ocorrem intimamente associados a esta esmectita. Localmente, este tipo de esmectita ocorre entre conchas de ostracodes, formando agregados arranjados em padrões que lembram flocos (Fig. 3F). O segundo tipo de esmectita, encontrado nesta fácies, consiste em cristais alveolares variando entre 1 e 2 μm de diâmetro,

arranjados em padrão 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 maciço é constituído de carbonatos (calcita), 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 μm . A illita ocorre em cristais filiformes com dimensões variando de 1-2 μm associados à esmectita. A caulinita é menos abundante e ocorre sob forma de livretos com dimensões de aproximadamente 12 μm de comprimento (Fig. 3I).

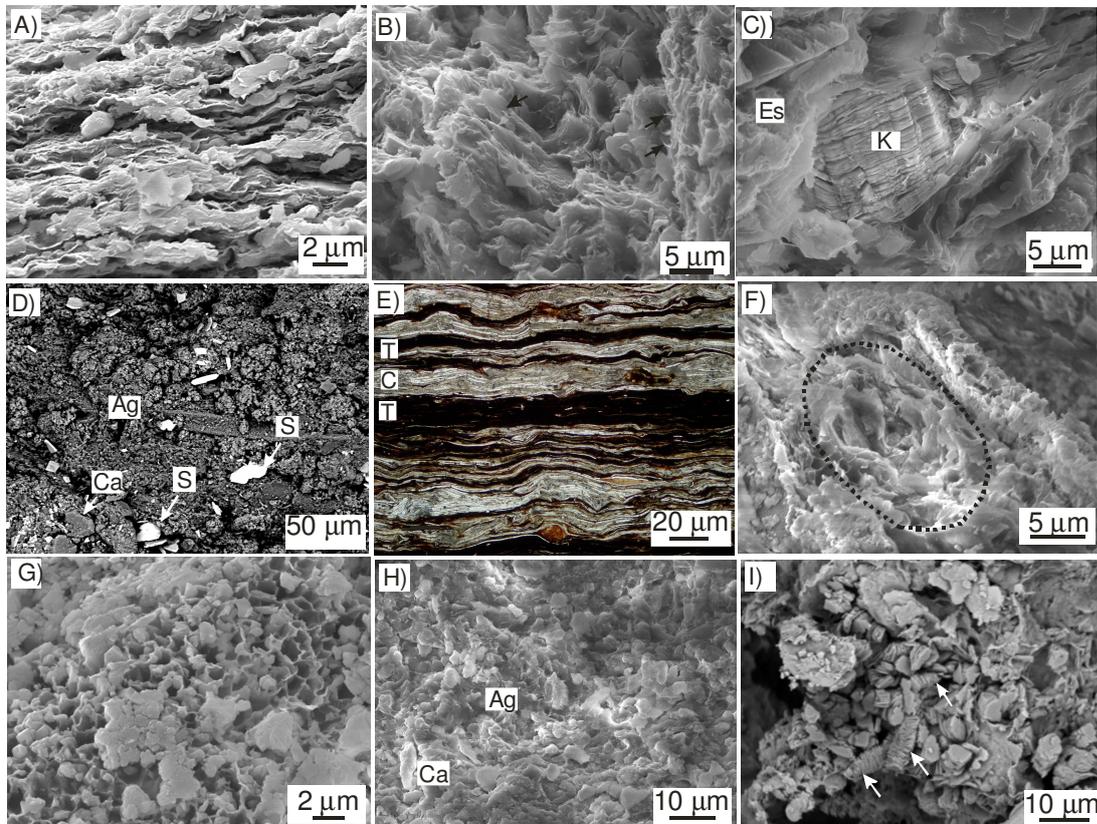


Fig. 3: Características sedimentológicas das fácies sedimentares utilizadas para a extração dos argilominerais. A) Esmectita de origem detrítica, típica da fácies folhelho negro e folhelho laminado, que é caracterizada por palhetas com disposição paralela e bordas crenuladas e esgarçadas (MEV, elétrons secundários). B) Cristais capilares de illita autigênica (setas) associados a palhetas de esmectita da fácies argilito laminado (MEV, elétrons secundários). C) Caulinita (K) em cristais arranjados sob forma de livretos em meio a palhetas de esmectita (Es) da fácies argilito laminado (MEV, elétrons secundários). D) *Mudstone* calcífero, representado por mistura de carbonato (Ca), sulfatos (S) e argilominerais (Ag) (MEV, elétrons retroespalhados). E) Fácies de ritmito formado por intercalações de *mudstone* calcífero/*packstone*/*grainstone* ostracodal (C) com tapetes microbiais/argilito laminado (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 alveolares arranjados em padrão de 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).

Fig. 3: Characteristics of the sedimentary facies used for the extraction of clay minerals. A) Detrital smectites, typical of black shales and laminated argillites, consisting of parallel crystals with crenulated and ragged margins (SEM, secondary electrons). B) Hairy authigenic illite crystals (arrows) replacing detrital smectites from laminated argillite facies (SEM, secondary electrons). C) Authigenic kaolinite (K) arranged as booklets surrounded by detrital smectites (Es) from laminated argillite facies (SEM, secondary electrons). D) Calcimudstone consisting of 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/laminated argillite (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 alveolar crystals forming a honey-comb pattern in a rhythmite (SEM, secondary electrons). H) Details of massive pelite composed by a mixture of clay minerals (Ag) and carbonates (Ca) (SEM, secondary electrons). I) Booklets of authigenic kaolinite (arrows) in massive pelite (SEM, secondary electrons).

Difração de Raios-X e Distribuição Vertical dos Argilominerais

Os argilominerais identificados na fração <2 μm são esmectita, interstratificado irregular ilita/esmectita, ilita e caulinita (Fig. 4). Com base na diferença das reflexões de compromisso do interstratificado ilita/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 ílítico é menor do que 10% (Moore & Reynolds, 1997). Em virtude desta proporção pequena, o interstratificado irregular ilita/esmectita foi incluído como esmectita discreta.

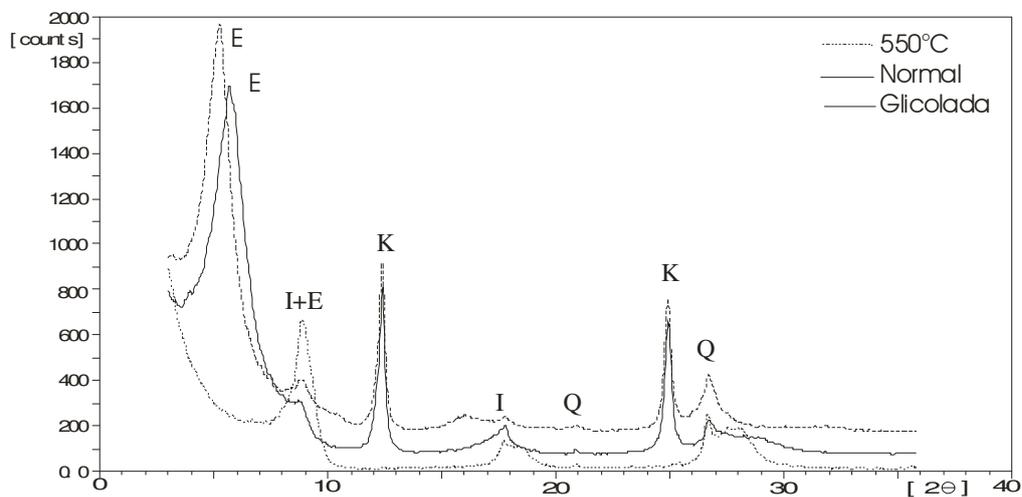


Fig. 4: Difratoograma representativo de amostra de argilomineral na área de estudo, onde se registra mistura de esmectita (E), caulinita (K) e ilita (I).

Fig. 4: Diffractogram representative of the clay mineral assemblage from the study areas, where there is a mixture of smectite (E), kaolinite (K) e illite (I).

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 mostra 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 and 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 and 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 ascendentes, 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 à diminuição para o topo, passando de 0,18 e 0,45 a 0,77 e 0,58 para cima nos perfis das minas do Chorado e Barreirinho, respectivamente.

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 montmorilonita (Tab. 1).

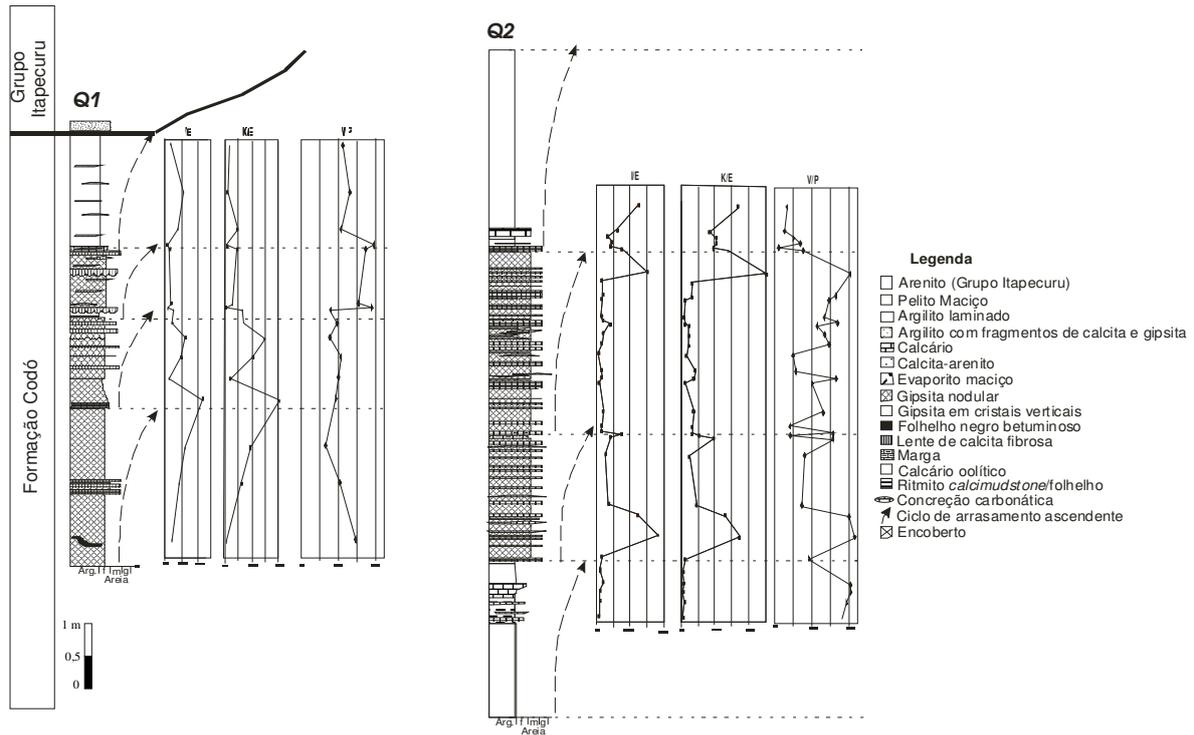


Fig. 5: Perfil litoestratigráfico representativo da área de estudo localizada em Codó, borda leste da Bacia do Grajaú, com a distribuição vertical das proporções entre os argilominerais e variações do grau de cristalinidade da esmectita. (S=esmectita; K=caulinita; I=ilita; V/P=cristalinidade da esmectita com base na razão vale/pico da reflexão 001 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).

Fig. 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 with basis on valley/peak ratio obtained from the reflection 001 of glicolized samples. D-18=location of sampples 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).

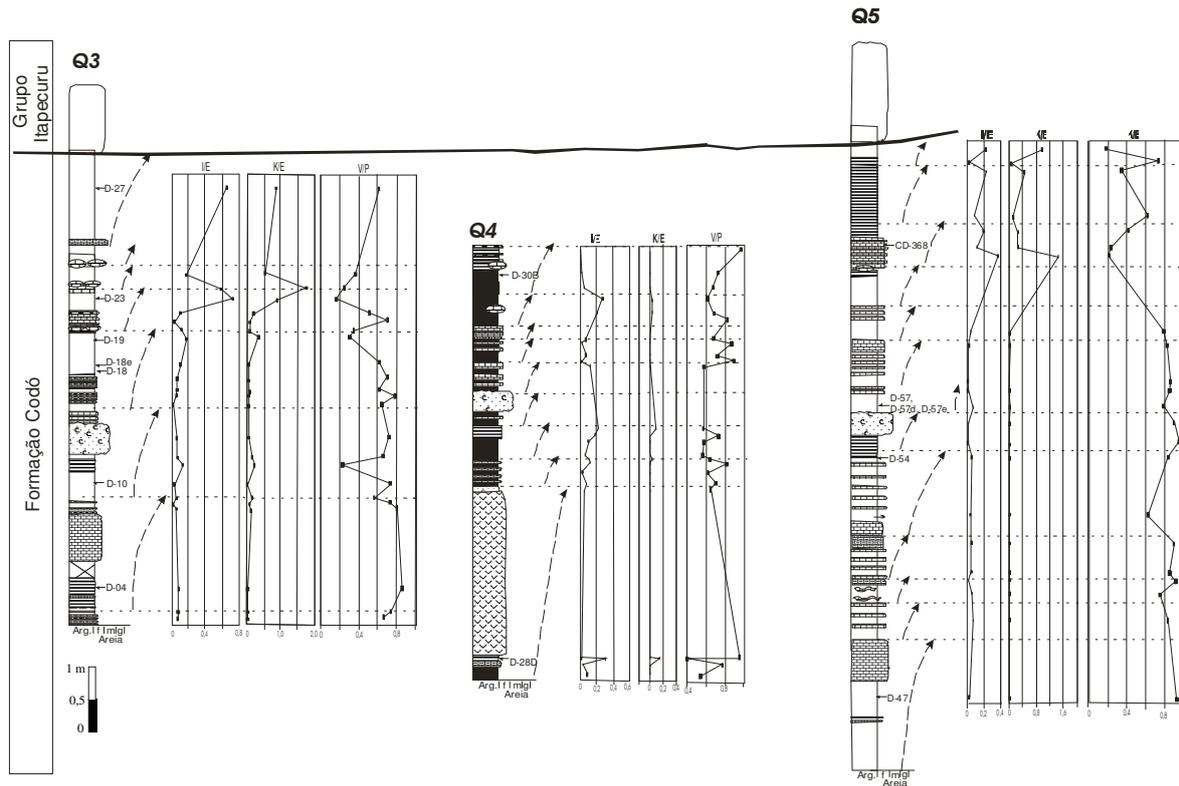


Fig. 6: Perfil litoestratigráfico representativo da área de estudo localizada em Grajaú, borda leste da Bacia do Grajaú, com a distribuição vertical das proporções entre os argilominerais e variações do grau de cristalinidade da esmectita. (S=esmectita; K=caulinita; I=ilita; V/P=cristalinidade da esmectita com base na razão vale/pico da reflexão 001 amostra glicolizada. D-18=localização das amostras utilizadas para cálculos da reflexão (060) e fórmulas estruturais apresentadas nas tabelas 1 a 3. Q4 a Q5=perfis estudados, localização na figura 1).

Fig. 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 glicolized samples. D-18=location of samples used for analysis of the reflection (060) and structural equations presented in tables 1 to 3. Q4 to Q5=studied profiles, see location in figure 1).

Amostra	d(060)	°2θ
---------	--------	-----

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

Tab. 1: Valores de $d(060)$ e $^{\circ}2\theta$ para esmectitas da Formação Codó.

Tab. 1: Values of the reflection $d(060)$ and $^{\circ}2\theta$ for smectites of the Codó Formation.

Análise Química Semi-quantitativa da Esmectita

A análise de EDS revelou que as esmectitas da fácies folhelho negro contém concentrações elevadas de Al relativamente ao Mg, além de valores significativos de K_2O , este alcançando valores médios entre 3 a 4% (Fig. 7). Além disto, a composição química da esmectita obtida para as fácies de argilito laminado e pelito maciço revelou que a posição tetraédrica é ocupada apenas pelo Si (Tabs. 2 e 3), sendo que no caso do pelito maciço existe uma pequena contribuição de Al. Em posição octaédrica, encontram-se Al, Mg, Fe^{3+} e, subordinadamente, Ti. No espaço interplanar, o cátion predominante tanto na esmectita do argilito laminado como na do pelito maciço é K, seguido de Ca e Na. O excesso de Si na folha tetraédrica pode ser explicado pela limitação do método que não apresenta análises 100% precisas, mas que para fins de aproximações da fórmula estrutural e da identificação da espécie esmectítica tem sido efetivo. O excesso de K pode ser atribuído a componente ílítica que comumente ocorre interestratificada a esmectita.

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

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

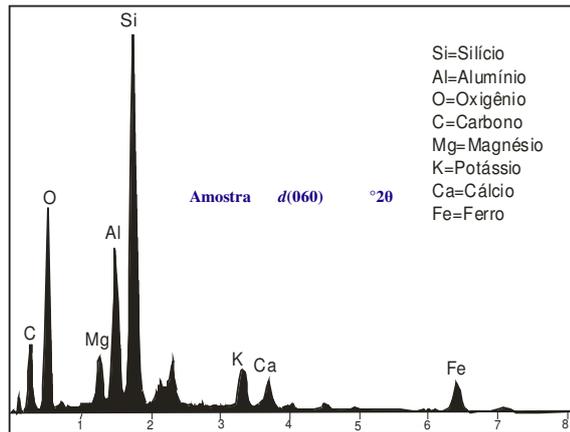


Fig. 7: Espectrograma obtido com análise de EDS de esmectita detrítica, caracterizada por concentrações elevadas de Al relativamente ao Mg, além de valores significativos de K_2O .

Fig. 6: Spectrogram of detrital smectite, obtained with EDS analysis, which reveals high Al relative to Mg, and subordinate values of K_2O .

% Óxido	D-10				D-18				D-18e				D-23			
	M	PM	Eqg	C/UF												
SiO ₂	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 ₂ O ₃	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 ₂ O ₃	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 ₂	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 ₂ 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 ₂ 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	Egg	C/UF	M	PM	Egg	C/UF	M	PM	Egg	C/UF
SiO ₂	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 ₂ O ₃	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 ₂ O ₃	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 ₂	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 ₂ 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 ₂ 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; Egg=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; Egg=number of gram-equivalents; C/UF= number of cations per equation; F*=normalizing factor.

Tab. 2: Características químicas obtidas a partir dos teores dos elementos com base em análise de EDS, convertidos em óxidos.

Tab. 2: Chemical properties obtained from elemental analysis using EDS, converted into oxides.

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)

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

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

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 ilita/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 ilita 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 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 faciológicos. O domínio de argilas revela bacia de drenagem com topografia, no geral, plana, sendo montmorilonita 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 hipersalinidade. Sob tais circunstâncias, é comum que argilominerais sejam depositados sob forma de flocos, decorrentes da alta troca iônica na água (O'Brien & 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 a partir de um mineral precursor como, por exemplo, a caulinita, desde que ocorra um suprimento de K adequado. Estudo realizado em depósitos paleozóicos da Formação Pottsville, nordeste da Pensilvânia demonstrou a formação de ilita na ausência de esmectita em perfis de

paleossolo por enriquecimento de K oriundo da atividade de plantas (Gill & Yemane 1999). Há também, o registro de formação de ilita por enriquecimento biogênico de K (p.e., Hower *et al.* 1976; Curtis 1985). 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-ilita no topo dos ciclos de arrasamento ascendente. Portanto, uma possibilidade de interpretação similar às ilitas da Formação Pottsville pode ser aventada, tendo-se em vista que a ilita 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 ilita 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 ilita 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 & Muller 1983; Curtis 1985; Iman & Shaw 1985; Jennings & Thompson 1986; Weaver 1989). Na área de estudo, a ilita 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, ilita autigênica tem sido registrada em áreas marginais de lagos salinos modernos como, por exemplo, nos lagos Albert e Manyara, leste da África (Singer & Stoffers 1980) e Lago Albert no Oregon (Jones & Weir 1983; Banfield *et al.* 1991). Nestas localidades, este mineral é atribuído à

substituição de esmectitas detríticas durante fases de dissecação do lago. A grande ocorrência de esmectita, e o fato de que o volume de esmectita diminui proporcionalmente ao aumento de ilita, são fatores que levam a sugerir este mesmo processo de formação para a ilita na área de estudo. Além disso, a análise de microscopia eletrônica revelou a presença de cristais filiformes de ilita 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 ilita 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; Caroll 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 & Clauer 1997). Assim como a ilita, 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 originou-se a partir da transformação de esmectitas pela ação de águas freáticas com pH baixo (estações úmidas). Estudos mais aprofundados são ainda necessários para 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 illita 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, illita 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 1966). No caso da Formação Codó, isto poderia explicar a maior concentração de illita e caulinita em fácies mais marginais do paleolago Codó. Entretanto, neste caso ter-se-ia que considerar illita e caulinita como argilominerais de origem detrítica. Como mencionado anteriormente, pelo menos parte de illita 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 illita 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 prevalentes durante a deposição (p.e., Parry & 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 ocorre em baixas latitudes, a caulinita é favorecida. Áreas com lixiviação limitada, como ocorre tipicamente em regiões temperadas, favorecem a formação de illita 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 montmorilonita na área de estudo, adicionada 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 palinológicos 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 *Latiscutellidae* também suporta climas quentes (Pinto & Ornellas 1974). Com isto, pode-se concluir que os argilominerais da Formação Codó podem ser utilizados como bons indicadores das condições climáticas prevalecentes durante a deposição.

CONCLUSÕES

A integração de informações faciológicas e estratigráficas com dados de DRX, MEV e petrografia dos litotipos estudados da Formação Codó, permitem apresentar as seguintes conclusões:

- 1) A Formação Codó contém argilominerais predominantemente detríticos, incluindo esmectita, interstratificado irregular illita/esmectita, illita e caulinita. Estes últimos são, pelo menos em parte, autigênicos, ocorrendo concentrados nas fácies marginais do lago.

2) Os argilominerais autigênicos foram originados a partir de processos pedogenéticos associados principalmente às fácies marginais do lago. A distribuição faciológica dos argilominerais detríticos pode ter sido resultante de deposição diferencial, com caulinita e illita se depositando primeiramente, enquanto esmectita, mais fina, foi transportada mais distalmente em ambientes de lago central.

3) 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 áridas ou com tendência à aridez.

4) A espécie esmectítica, identificada como montmorilonita, 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 utilização da análise de microscopia eletrônica foi fundamental na identificação de caulinita e illita autigênicas. A tendência de aumento progressivo de caulinita autigênica no topo dos ciclos de arrasamento ascendente acha-se associada com variações paleoambientais, registrando substituições a partir de outros minerais e/ou deposição diferencial de acordo com a posição no sistema lacustre.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- Aranha, L.G., H.P. Lima, R.K.Makino, & J.M. SOUZA, 1990. Origem e evolução das bacias de Bragança-Viseu, 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 & 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 Artic Ocean sea-floor sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40:814-821.
- Chamley, H., 1989. *Clay Sedimentology*. Spriger-Verlag, Berlin, 623 pp.
- Cordani, U.G., B.B. Brito Neves, R.A. Fuck, R. Porto, A. Thomaz Filho & 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. & H. Della Piazza, 1978. O Potencial Oleogenítico da Formação Codó. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 21:3-16.
- Gill, S. & K. Yemane, 1999. Illitization in a Paleozoic, peat-forming enviroment 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. & 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.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. & H.F. Shaw, 1985. The diagenesis of Neogene clastic sediments from the Bengal Basins Bangladesh. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55:665-671.
- Jennings, S. & 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. & 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. & Leite, J.F. 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 & 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. & 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. & 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 & 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 & 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 & 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. & Rossetti, D.F. 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. & 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. & 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. & 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. & 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 & L.S. Veríssimo, 1994. *Programa de levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Programa Grande Carajás*. Folha SB-23-X-A (BACABAL). C.P.R.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., 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., 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., 2004. Paleosurfaces from Northeastern Amazonia as a key for reconstructing paleolandscapes and understanding weathering products. *Sedimentary Geology*, 169:151-174.
- Rossetti, D.F. & 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 & 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 & 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. & 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. & P. Stoffers, 1980. Clay mineral diagenesis in two East African Lake sediments. *Clay Minerals*, 15:291-307.