

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA NO ESTUDO DE ARGILAS

CASOS DE SOLOS E SEDIMENTOS DE ANGOLA

Electron Microscopy in Study of Clays

por

J. A. HORTA DA SILVA

RESUMO – A microscopia electrónica desempenha grande papel nos estudos mineralógicos e microestruturais de argilas. Neste trabalho, apresentam-se alguns exemplos da aplicação da microscopia electrónica de transmissão e reflexão no estudo de solos e sedimentos de Angola. Referem-se casos de ocorrência de paligorskite nos calcários da Cazenga, natureza, cristalinidade e morfologia de óxidos e hidróxidos de ferro e de caulinite de solos ferruginosos e lateríticos de Luanda, Luso, Cela, etc., ocorrência de alunite e jarosite nos sedimentos de Luanda e microestruturas de argilas expansivas.

SYNOPSIS – Electron microscopy plays a very important rôle in the mineralogical and microstructural studies of clays. In this paper, some examples are given of the use of transmission electron-microscopy and scanning electron-microscopy in the studies of Angola soils and sediments. The occurrence of polygorskite in the Cazenga limestones, the nature, crystallinity and morphology of iron oxides and hydroxides and of kaolinites from Luanda, Luso, Cela, etc., ferruginous and lateritic soils, the existence of alunite and jarosite in Luanda sediments, and microstructures of expansive soils are reported.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Dois grandes domínios do estudo de argilas têm beneficiado, consideravelmente, com a utilização da microscopia electrónica, a saber:

- a) – mineralogia;
- b) – microestrutura.

* Geólogo-especialista, chefe da Divisão de Solos e Rochas do L.E.A. (1974). Actualmente técnico principal do Gabinete da Área de Sines. GEOTECNIA 18

Existem, actualmente, em uso corrente, dois tipos distintos de microscópios electrónicos:

- a) – microscópio de transmissão;
- b) – microscópio de reflexão ou “estereoscan”*.

No domínio da mineralogia das argilas, a identificação dos minerais, por microscopia electrónica, baseia-se fundamentalmente em evidências morfológicas. No entanto, as características morfológicas dos cristais podem não ser suficientes, aparecendo frequentemente casos ambíguos. Por exemplo, a ilite e a nontronite apresentam mais do que um tipo de forma. A utilização da difracção electrónica, usualmente incorporada nos microscópios electrónicos de transmissão, representa um precioso auxiliar no diagnóstico mineralógico, em certos casos em que a morfologia dos cristais não é por si suficiente.

Não obstante, a difracção electrónica vive ainda uma fase de aperfeiçoamento e as suas limitações, relativamente à difracção de raios-X, são grandes. Por exemplo, no estudo dos filossilicatos só se conseguem obter os reflexos (hKO), Fig. 1, uma vez que o feixe electrónico incide perpendicularmente aos planos reticulares (001). A utilização, relativamente recente, de platinas basculantes, veio em parte superar esta dificuldade. Outra dificuldade resulta da impossibilidade de obter diagramas de difracção de cristais espessos. Neste caso procura-se uma esquirola ou uma aresta do mineral, mas nem sempre os resultados são satisfatórios.

Ultimamente, o uso nos microscópios electrónicos de outro acessório importante, a sonda electrónica, permite ainda a análise química dos cristais, o que facilita em certa medida o seu diagnóstico. A sonda electrónica é comumente usada como acessório nos microscópios electrónicos de reflexão. A análise química por este processo assenta nas mesmas bases da fluorescência de raios-X.

Em mineralogia de argilas, tanto podem ser utilizados microscópios de transmissão como de reflexão, no entanto os clássicos microscópios de transmissão são, realmente, preferidos devido ao seu maior poder resolvente.

No domínio da microestrutura de solos e sedimentos argilosos a microscopia electrónica tem relevado nos últimos anos resultados surpreendentes e o avanço rápido que se tem operado neste campo deve-se, em grande parte, ao aparecimento do microscópio electrónico de reflexão “estereoscan”.

* Em língua inglesa “scanning electron microscope”.

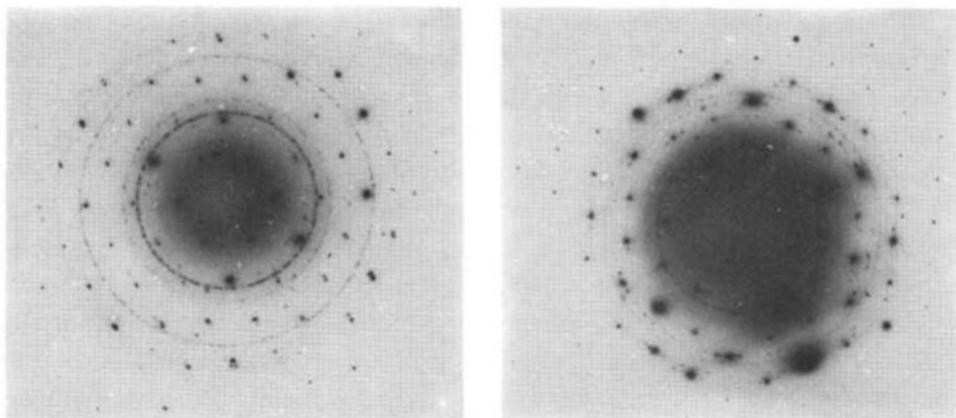


Fig. 1a – Diagramas de difracção electrónica de um cristal de caulinite (à esquerda) e de um cristal de ilite (à direita) utilizando Al como padrão interno (sedimento de Luanda).

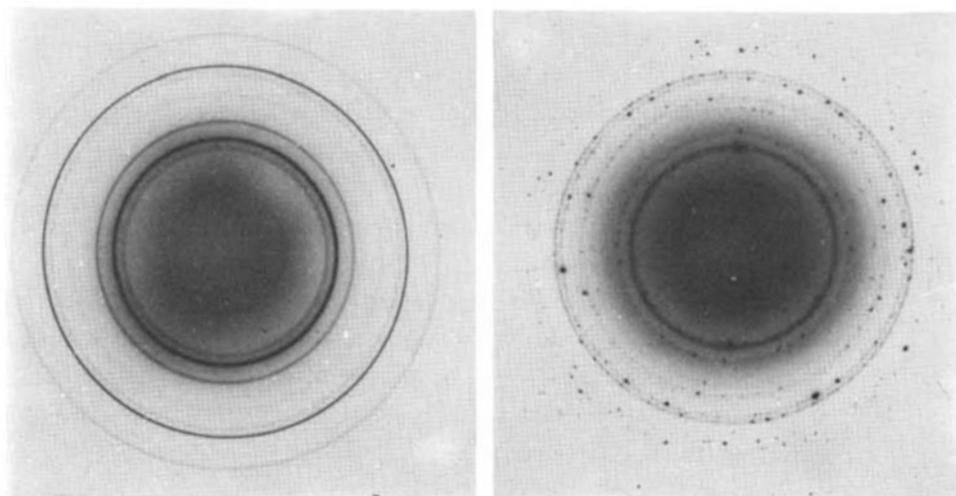


Fig. 1b – Diagramas de difracção electrónica de um agregado de minerais em plaquetas, do grupo de caulinite, obtido com movimento rotativo da platina (à esquerda) e de um agregado de óxidos e hidróxidos de ferro recobrendo ilite (à direita), utilizando Al como padrão interno (solo fersalítico).

Segundo Brewer (1964) a estrutura de um solo* é a constituição física do solo expressa em termos do tamanho, forma e arranjo espacial das partículas sólidas e dos vazios e a fábrica é a constituição física do solo expressa em termos do arranjo espacial das partículas sólidas e dos vazios. A fábrica de um solo é, consequentemente, parte integrante da sua estrutura.

A microscopia electrónica desempenha um papel preponderante nestes trabalhos permitindo, em argilas, estudar não só a forma dos minerais e ter uma ideia aproximada da sua dimensão, mas também estudar o arranjo espacial dos mesmos minerais e dos interstícios. No estudo da forma das partículas tanto podem ser utilizados os microscópios de transmissão como os de reflexão, dependendo a utilização, do estado de divisão dos minerais que se desejam analisar e, no estudo da fábrica, dá-se preferência ao microscópio de reflexão, não obstante haja estudos, desta natureza, feitos com o microscópio de transmissão.

As vantagens e inconvenientes dos dois equipamentos poder-se-ão resumir deste modo:

- a) – o microscópio de transmissão tem maior poder resolvente, mas a preparação dos provetes, quando se pretende analisar os minerais em relevo, exige técnicas sofisticadas e demoradas de sombreamento, preparação de réplicas ou preparação de secções muito finas transparentes ao feixe electrónico;
- b) – o microscópio de reflexão tem menor poder resolvente, mas a preparação dos provetes é rápida, a superfície destes é analisada directamente e em relevo, permitindo a grande profundidade de focagem examinar distintamente as superfícies rugosas;
- c) – o poder resolvente dos novos microscópios electrónicos de transmissão é menor que 5 \AA e as grandes ampliações até 250 000 vezes permitem a análise, em perfeitas condições, dos minerais argilosos com diâmetros equivalentes do intervalo das substâncias coloidais e os microscópios de reflexão, muito embora com poderes resolventes bastante inferiores, são perfeitamente adequados para o estudo da microestrutura podendo observarem-se áreas que vão até $4 \mu^2$.

* Em geotecnia, solo é qualquer conjunto natural de partículas minerais que pode ser desagregado, por agitação, em água (LNEC, 1971). Esta definição engloba materiais que são considerados solos no domínio da pedologia e materiais que são considerados rochas não lapidificadas no domínio da geologia.

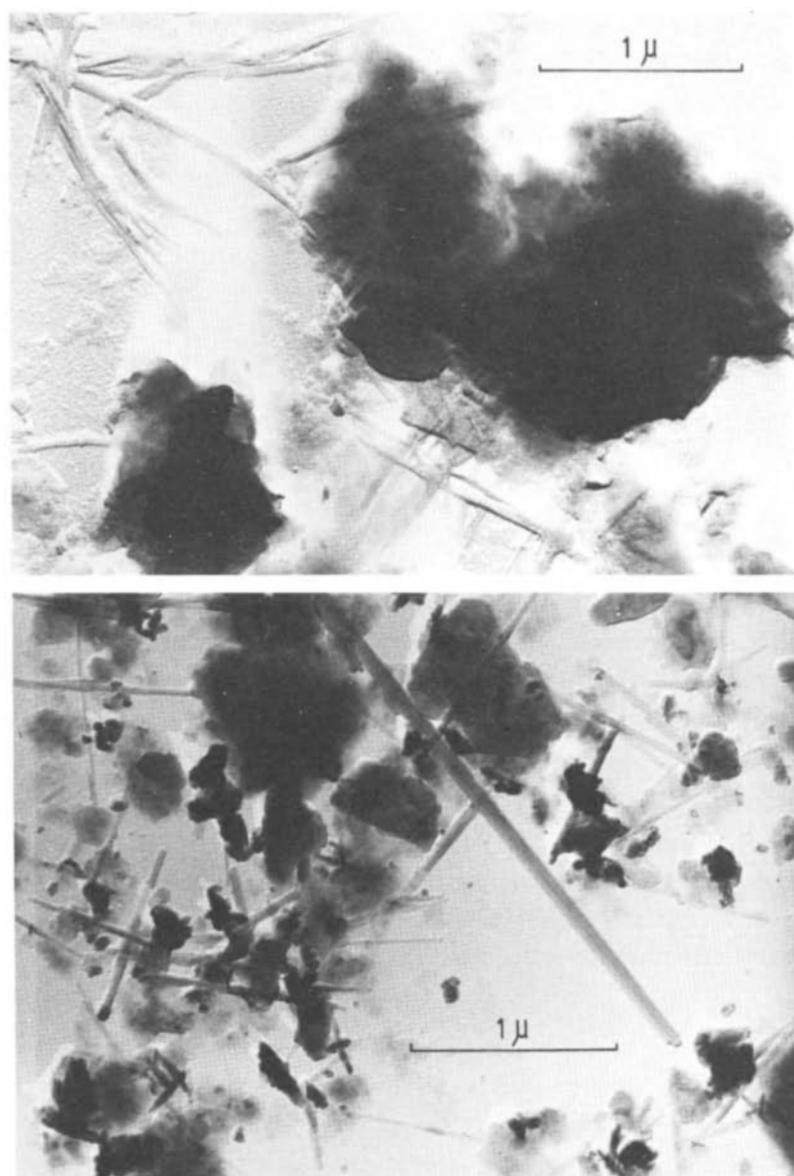


Fig. 2 – Microfotografias do resíduo insolúvel dos calcários da Cazenga obtidas com o microscópio electrónico de transmissão. Em cima: preparação sombreada mostrando paligorskite, montmorilonite e illite. Em baixo: preparação sombreada mostrando paligorskite, montmorilonite, caulinite, illite e goethite.

1.2 – No decurso dos estudos mineralógicos e microestruturais de solos e sedimentos de Angola levados a efeito pelo Laboratório de Engenharia de Angola para fins de natureza geotécnica, recorreu-se em muitos casos ao auxílio da microscopia electrónica. Estes estudos foram realizados não só no LEA mas também no “The Macaulay Institute for Soil Research” durante um estágio realizado pelo autor em 1967-68 e durante a sua última visita efectuada àquela instituição em 1972.

Os exemplos focados a seguir foram extraídos dos estudos acima referidos.

2 – MINERALOGIA DE ARGILAS

2.1 – *Paligorskite nos calcários da Cazenga*

No estudo da composição e génese das argilas negras expansivas da Cazenga (vertissolo) foi necessário fazer a análise mineralógica detalhada não só da argila negra do topo mas também das rochas calcárias que lhe são subjacentes, Horta da Silva, (1969, 1971).

O estudo do resíduo insolúvel destes calcários por difracção de raios-X não revelou a existência de paligorskite. Aliás, quando em pequena quantidade, a existência de paligorskite é difícil de diagnosticar pelos raios-X, muito em especial, se existe na amostra montmorilonite e ilite. As dificuldades aumentam quando a percentagem destes minerais é elevada e quando a ilite, já em degradação, dá origem a interestratificados da sequência de alteração ilite-montmorilonite.

A análise por meio do microscópio electrónico de transmissão revelou, no entanto, a ocorrência de minerais com morfologia fibrosa ou em acículas, de arestas bem marcadas, por vezes em feixes, Fig. 2. Estas características, típicas do grupo dos minerais argilosos com estrutura em cadeias (hormites), permitiram considerar a existência de paligorskite ou de sepiolite. Os diagramas de difracção electrónica obtidos a partir de várias fibras, utilizando *Al* como padrão interno, revelaram um importante reflexo a cerca de $10,2\text{\AA}$ (110) conducente à conclusão da ocorrência de paligorskite. Posteriormente ensaios de análise térmica diferencial levados a efeito com alta sensibilidade revelaram a existência de certas reacções que se podem atribuir a este mineral.

2.2 – Óxidos e hidróxidos de ferro dos solos ferruginosos e ferralíticos

Os óxidos e hidróxidos de ferro existentes nos solos ferruginosos e lateríticos desempenham um papel importante no seu comportamento geotécnico.

No entanto o mesmo tipo mineralógico, por exemplo a goethite, pode apresentar um comportamento diferente, consoante a sua morfologia e cristalinidade. Existem variedades bem cristalizadas cujo comportamento se aproxima do da areia ou do silte, sem plasticidade, enquanto que outras variedades desordenadas e de dimensão coloidais apresentam um comportamento que se aproxima do das argilas, já com certa plasticidade, embora baixa.

Análises ao microscópio electrónico de transmissão levados a efeito com solos ferruginosos e ferralíticos de Luanda, Luso, Silva Porto, Cela, etc., mostraram que a goethite, quando bem cristalizada, apresenta formas em bastonete ou acículas mais ou menos largas e quando de fraca cristalinidade aparece sem forma própria e aspecto esponjoso, Fig. 3, podendo reter água que, em parte, é inefectiva em produzir plasticidade. Esta água faz aumentar substancialmente o valor do limite de liquidez dos solos, cuja argila é predominantemente caulínica, mas também contribui para aumentar o valor do limite de plasticidade, resultando do facto que o índice de plasticidade não sofre grande alteração.

Associado ao material de tipo coloidal e de aspecto esponjoso encontram-se, muitas vezes, cristais pseudo-hexagonais ou ligeiramente arredondados de dimensões inferiores a $0,4\mu$ que dão um diagrama de difracção de electrões onde se pode medir assiduamente os reflexos $2,51\text{ \AA}$ (110) e $1,45\text{ \AA}$ (300) da hematite e pequeninas acículas frequentemente radiadas de goethite, Fig. 1. No entanto, os diagramas de raios-X do mesmo material, isolado da caulinite por dissolução parcial desta, nem sempre mostram a existência de hematite, pelo que se supõe a ocorrência de óxidos de ferro com uma ordenação estrutural do tipo da hematite que difractam o feixe electrónico e não difractam os raios-X. A estes complexos esponjosos de goethite mal cristalizada e hematite devem andar ainda associados certos complexos orgânicos.

2.3 – Morfologia e grau de ordenação de certos minerais do grupo da caulinite

A existência de haloisite nos solos argilosos induz um comportamento geotécnico anómalo, devido à água localizada entre as folhas do mineral e dentro dos tubos, que também é inefectiva em produzir plasticidade.

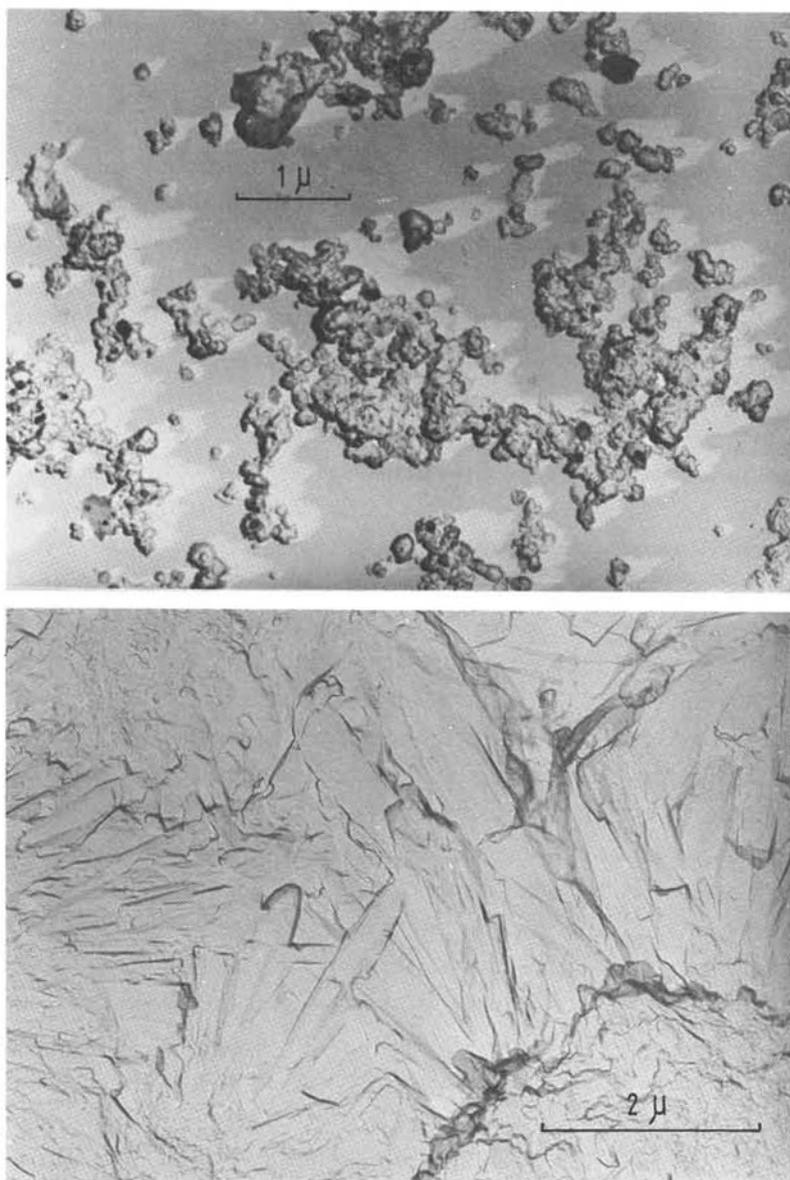


Fig. 3 – Microfotografias de óxidos e hidróxidos de ferro obtidas com o microscópio electrónico de transmissão. Em cima: réplica mostrando óxidos e hidróxidos de ferro deficientemente cristalizados de solos ferralíticos do Luso. Em baixo: réplica mostrando goethite bem cristalizada de concreções ferruginosas de solos da região de Luanda.

Não obstante, devido aos trabalhos de Brindley e Souza Santos (1966), Chukhrov e Zvyagin (1966) e outros, reconheceu-se que nem todos os minerais do grupo da caulinite com morfologia tubular são minerais desordenados com água localizada entre as folhas e dentro dos tubos e, por outro lado, reconheceu-se também que existem minerais em plaquetas que têm um comportamento que se aproxima do das haloisites, possuindo elevado grau de desordem e capacidade anormal de adsorção de água.

No decurso de um trabalho, ainda não concluído, sobre a morfologia, grau de ordenação e plasticidade de alguns minerais do grupo da caulinite, foram analisadas várias amostras provenientes não só de solos de Angola, mas também de uma coleção de argilas adquirida por intermédio da Ward's Natural Science.

As amostras fornecidas por esta firma como sendo haloisite (Bedford, Indiana) e haloisite (Wagon Wheel, Colorado) analisadas por difracção de raios-X de acordo com a técnica da intercalação de acetato de potássio e glicol (Miller e Keller, 1962; Alietti, 1966) deram resultados totalmente diferentes. A primeira expandiu, completamente, de 7,29 Å a 14 Å com acetato e fixou-se em 10 Å com o glicol, enquanto que a segunda expandiu, parcialmente, de 7,2 Å para 14 Å e na lavagem com glicol voltou a 7,2 Å com excepção de uma percentagem vestigial que se fixou em 10 Å. Analisando o mesmo material ao microscópio electrónico de transmissão, Fig. 4, verificou-se que ambas as argilas têm morfologia tubular, sendo os tubos mais pequenos e mais finos na haloisite (Bedford, Indiana). Grande número dos tubos da haloisite (Wagon Wheel, Colorado) parecem originados por minerais lamelares que se enrolaram em forma de mortalha.

Análises de espectrografia de absorção de infravermelhos revelaram, ainda, para o mineral de Wagon Wheel, uma estrutura reticular muito mais ordenada do que a do mineral de Bedford, que se pode considerar como uma haloisite típica. Em consequência dos resultados passou a considerar-se o material de Wagon Wheel composto, principalmente, por um mineral tubular enrolado, de espaçamento 7,2 Å ou mineral do tipo *C* de acordo com a classificação de Pedro (1967).

Por outro lado, certas caulinites dos solos de Angola com forma de plaquetas, em cristais de dimensão $< 0,2\mu$ e de contornos irregulares ou pseudo-hexagonais, Fig. 4, apresentam um comportamento ao tratamento do acetato de potássio e um grau de ordenação inferior a 1-D que se aproxima do mineral de Wagon Wheel. Na mesma figura apresenta-se, ainda, como termo de comparação, uma caulinite desordenada segundo o eixo dos *b*, típica, caulinite *pM(1D)* ou do tipo *B* segundo Pedro (1967) de hábito tabular, em cristais pseudo-hexagonais perfeitos.

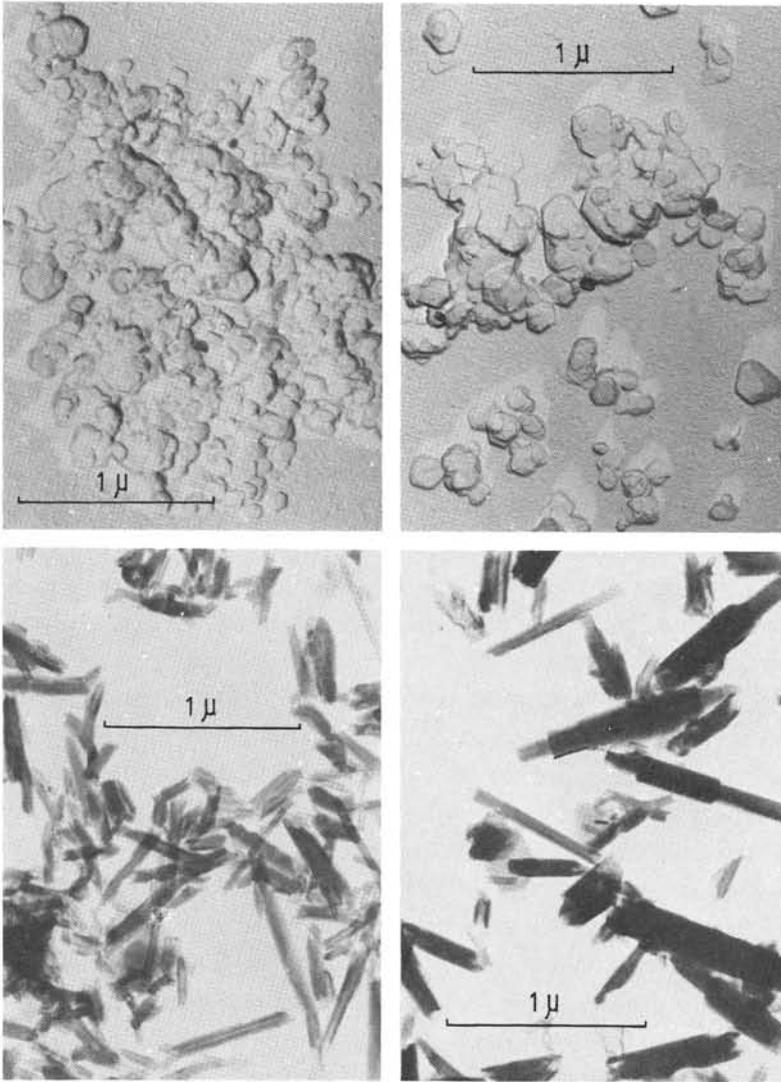


Fig. 4 – Microfotografia de minerais do grupo da caulinite obtidas ao microscópio electrónico de transmissão. Em cima: réplicas de minerais com morfologia em plaquetas, das areias vermelhas do Luso e de Luanda; à direita, caulinite tipo B e grau de ordenação 1D e à esquerda, caulinite tipo C e grau de ordenação 2D. Em baixo: microfotografias de transparência de minerais com morfologia tubular fornecidos pela Ward's Natural Science; à direita, mineral da Wagon Wheel e à esquerda, mineral de Bedford tipo D ordenação 2D (haloisite típica).

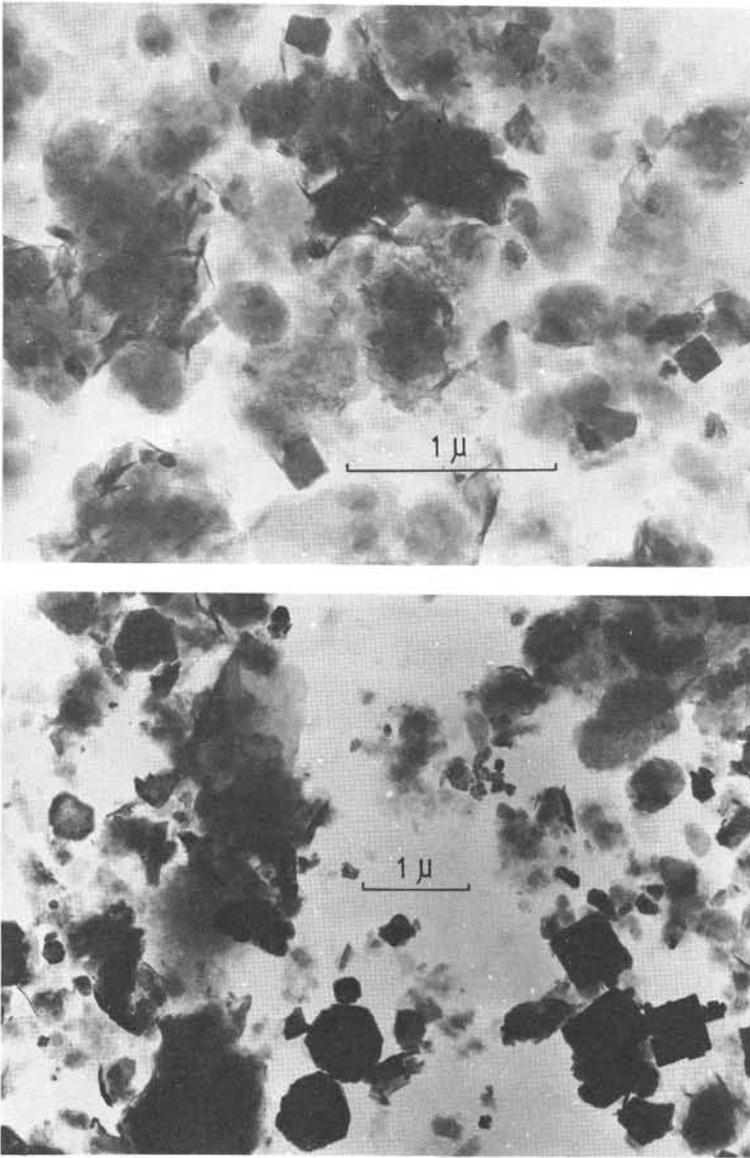


Fig. 5 – Microfotografias de minerais dos grupos da alunite e jarosite associados a sedimentos argilosos de Luanda obtidas com o microscópio electrónico de transmissão. Em cima: microfotografia de transparência mostrando alunite no seio de montmorilonite, caulinite e ilite. Em baixo: microfotografia de transparência mostrando alunite e jarosite associada a montmorilonite, micas, caulinite e óxidos de ferro.

Estes factos corroboram os dados apresentados por Brindley e Souza Santos (1966) e Chukhrov e Zvyagin (1966).*

2.4 – Alunite e jarosite nos sedimentos de Luanda

No decurso dos trabalhos relativos aos sedimentos de Luanda verificou-se, ao microscópio electrónico de transmissão, a ocorrência nas fracções argilosas e siltosas de cristais espessos e poliédricos, que, à primeira vista, não foi possível identificar. Estes minerais aparecem juntamente com montmorilonite, micas, caulinite, interestratificados, quartzo, feldspatos, calcite, gesso, hematite, goethite, etc., Fig. 5.

Nos diagramas de difracção de raios-X a sua identificação era ainda difícil pela circunstância destes minerais aparecerem em pequenas quantidades e os seus reflexos se sobrepõem aos dos restantes minerais presentes nas amostras analisadas. No entanto nos diagramas de a.t.d. surgiam, por vezes, reacções que poderiam ser atribuídas a sulfatos dos grupos da alunite e jarosite.

A compartimentação das amostras em várias fracções como seja $<0,2\mu$, $0,2\mu-1\mu$, $2\mu-10\mu$, $10\mu-20\mu$ e $20\mu-63\mu$ permitiu uma segregação dos minerais e finalmente a identificação de reflexos relativos a alunite e jarosite.

Utilizando concreções de alunite colhidas nas formações sedimentares de Luanda (Horta da Silva, 1965) e notando que o material amarelo que preenche frequentemente as fendas das argilas miocénicas de Luanda era, em parte, composto por jarosite, fizeram-se estudos ao microscópio electrónico de transmissão no sentido de analisar a morfologia destes dois minerais. Estes estudos revelaram que a forma dos minerais dos grupos da alunite e da jarosite existentes nas concreções e no material amarelo era idêntica ao dos minerais poliédricos existentes nas fracções argilosa e siltosa dos sedimentos estudados, Fig. 6. Análises químicas espectrográficas revelaram ainda que estes minerais dos grupos da alunite e jarosite correspondem não só a alunites e jarosites propriamente ditas, mas também a natroalunite e natrojarosite. No entanto estes estudos estão fora do âmbito do presente trabalho.

Associada à alunite foram ainda descobertos minerais tubulares que se supõe tratar-se de halosite, Fig. 6.

* O estudo repete-se, presentemente, com hidrazine (Range *et al.*, 1969) resultados que esperamos divulgar mais tarde.

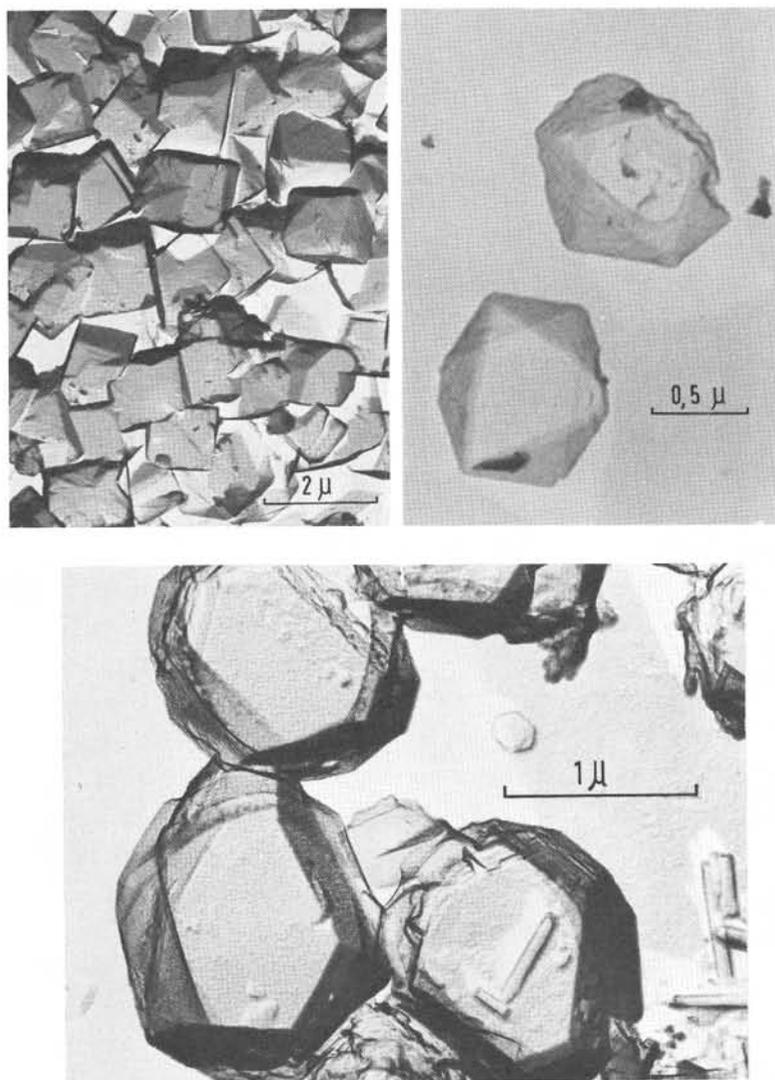


Fig. 6 – Microfotografias de minerais dos grupos da alunite e jarosite de sedimentos de Luanda obtidas ao microscópio electrónico de transmissão. Em cima, à direita: réplica de cristais de jarosite, do material amarelo que preenche as fendas das argilas miocénicas de Luanda. Em cima, à esquerda: réplica da fractura duma concreção de alunite. Em baixo: réplica de cristais de alunite obtidos por fragmentação e dispersão ultrassónica de concreções; notar a ocorrência de grande quantidade de minerais do grupo da caulinite, de morfologia tubular, associados à alunite.

3 – MICROESTRUTURA DE ARGILAS

As argilas de Luanda podem dividir-se em dois grandes grupos:

- a) – solos negros tropicais da Cazenga, também conhecidos por vertissolos, derivados da alteração de rochas calcárias e da intervenção de certos factores pedogenéticos conducentes à formação de argilas vérticas;
- b) – sedimentos, predominantemente marinhos, da formação Luanda (Mioceno-Burdigaliano).

Estas argilas são expansivas originando uma série de problemas relativos à construção de edifícios e estradas.

O estudo da instabilidade volumétrica realizado no LEA em amostras intactas e remodeladas (ensaios edométricos e ensaios de expansão LNEC) mostrou que as argilas da Cazenga apresentam percentagens de expansão e tensões de expansão inferiores às das argilas miocénicas, quando ensaiadas intactas, mas apresentam maiores percentagens de expansão do que as argilas miocénicas, quando ensaiadas remodeladas. Para um melhor controlo do papel desempenhado pela mineralogia e microestrutura, os resultados comparativos foram obtidos com amostras cujas percentagens de partículas $<2\mu$ e teores de humidade eram sensivelmente iguais.

As análises mineralógicas das fracções argilosas das amostras da Cazenga revelaram que predomina um mineral montmorilonítico do tipo beidelítico, ou montmorilonite anormal (Horta da Silva, 1971), acompanhado por pequenas percentagens de caulinite e quartzo e por vezes de ilite e de interestratificados da sequência de transformação ilite \rightarrow montmorilonite. Análises quantitativas mostraram ainda que a montmorilonite existe em percentagens da ordem dos 80 a 95% e a caulinite não ultrapassa os 15%. Nas argilas miocénicas, as fracções argilosas têm uma constituição muito mais complexa, predominando montmorilonite, caulinite e minerais micáceos, associados, geralmente, a interestratificados de camadas ílíticas e montmoriloníticas e pequenas quantidades de quartzo e feldspatos. Como acessórios podem ainda aparecer gesso, jarosite, alunite, hematite, goethite, pirite, etc.. A percentagem de montmorilonite e de outros minerais de rede expansiva oscila na ordem dos 40 a 60%, Novais-Ferreira e Horta da Silva (1973).

Deste modo, verifica-se que os resultados dos ensaios de expansão obtidos com as amostras remexidas são consentâneos com a mineralogia, enquanto que os resultados obtidos com as amostras intactas, preservando a estrutura natural do solo, são contraditórios com a composição mineralógica das amostras.

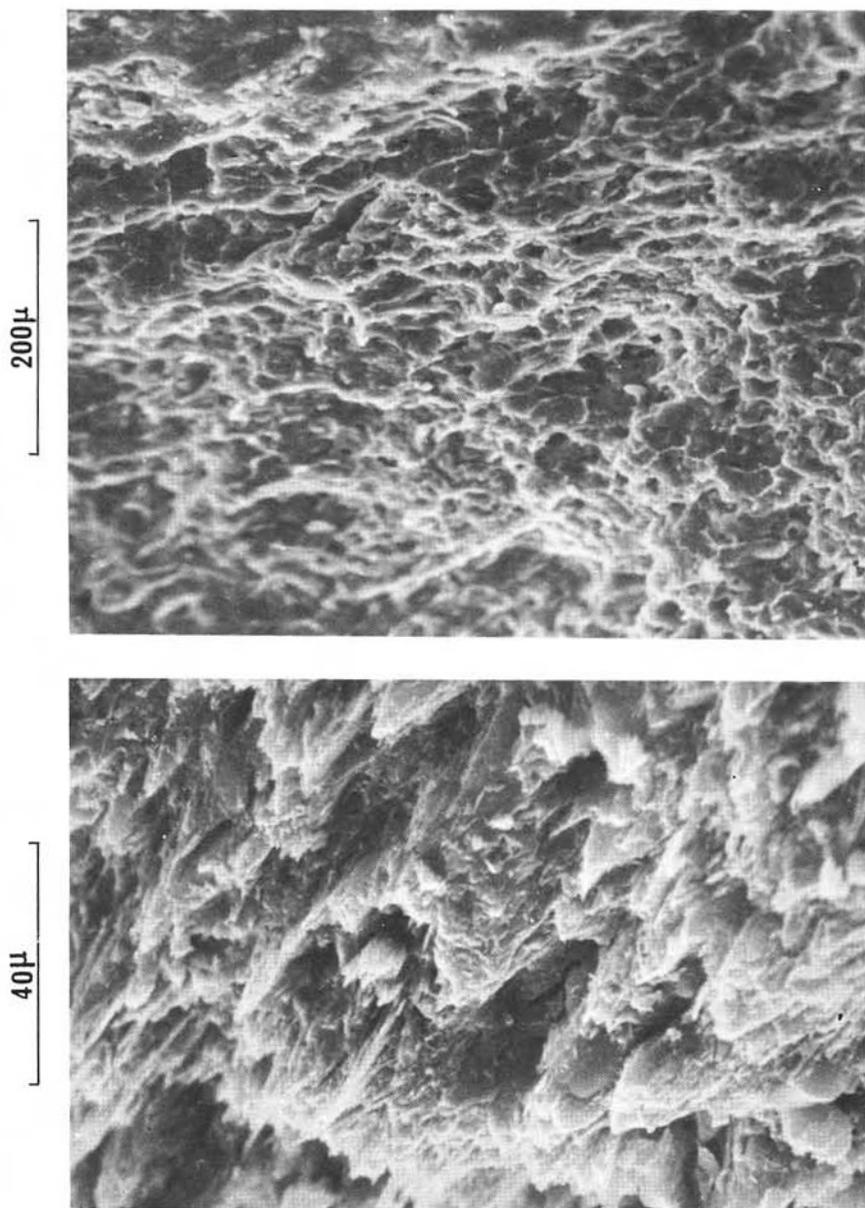


Fig. 7 – Microfotografias de argilas miocénicas de Luanda obtidas com o microscópio electrónico tipo “estereoscan”. Aspectos da fábrica mostrando a orientação preferencial dos minerais.

Um dos factores que desempenha papel relevante no comportamento expansivo de amostras intactas é a microestrutura do solo ou do sedimento, em grande parte ligada à história das tensões e deformações do material, no decurso da sua história geológica.

A microestrutura das argilas de Luanda tem vindo a ser estudada por microscopia óptica, microscopia electrónica e difracção de raios-X.

Refere-se, neste trabalho, uma síntese dos resultados obtidos por microscopia electrónica, utilizando o microscópio electrónico de reflexão, muito em especial, no que se prende com a fábrica, Figs. 7 e 8.

Nas argilas miocénicas, os filossilicatos encontram-se associados formando agregados com os minerais orientados como num baralho de cartas e estes agregados estão dispostos espacialmente uns em relação aos outros face com face ou aresta com aresta induzindo um certo grau de orientação preferencial paralelo à orientação dos estratos. Este arranjo é quebrado pela ocorrência local de material granular siltoso e arenoso (quartzo, feldspatos, etc.) e pela ocorrência de microfissuras. Mais raramente os minerais granulares estão concentrados na vizinhança de certos pontos ficando os minerais argilosos a estabelecer as ligações de contacto entre eles, aparecendo então os agregados distorcidos com diferentes orientações.

A orientação dos filossilicatos nas argilas miocénicas do Bungo foi quantificada por difracção de raios-X, utilizando o conceito do elipsóide de Morgenstern e Tchalenko (Horta da Silva, 1973), mas este assunto está para além do âmbito deste artigo.

As argilas miocénicas apresentam-se ainda ao microscópio electrónico como um material muito compacto, no estado de dessecação natural, sendo o índice de vazios baixo variando entre 0,45 e 0,6. Os interstícios com dimensões dos mesovazios, microvazios e ultravazios estão dispostos nas zonas de contacto entre os agregados de argila e entre os grânulos e ao longo de microfissuras que, no entanto, são em pequeno número.

Nas argilas da Cazenga destacam-se grãos de areia e de silte, predominantemente compostos por quartzo e entre eles, estabelecendo a ligação, encontram-se agregados de montmorilonite. Os minerais montmoriloníticos encontram-se associados formando os chamados tactóides de arestas enroladas e forma ondulada e estes agrupam-se em agregados maiores com os tactóides mais ou menos justapostos. Os agregados de tactóides encontram-se finalmente distribuídos entre os grãos, caoticamente orientados no espaço.

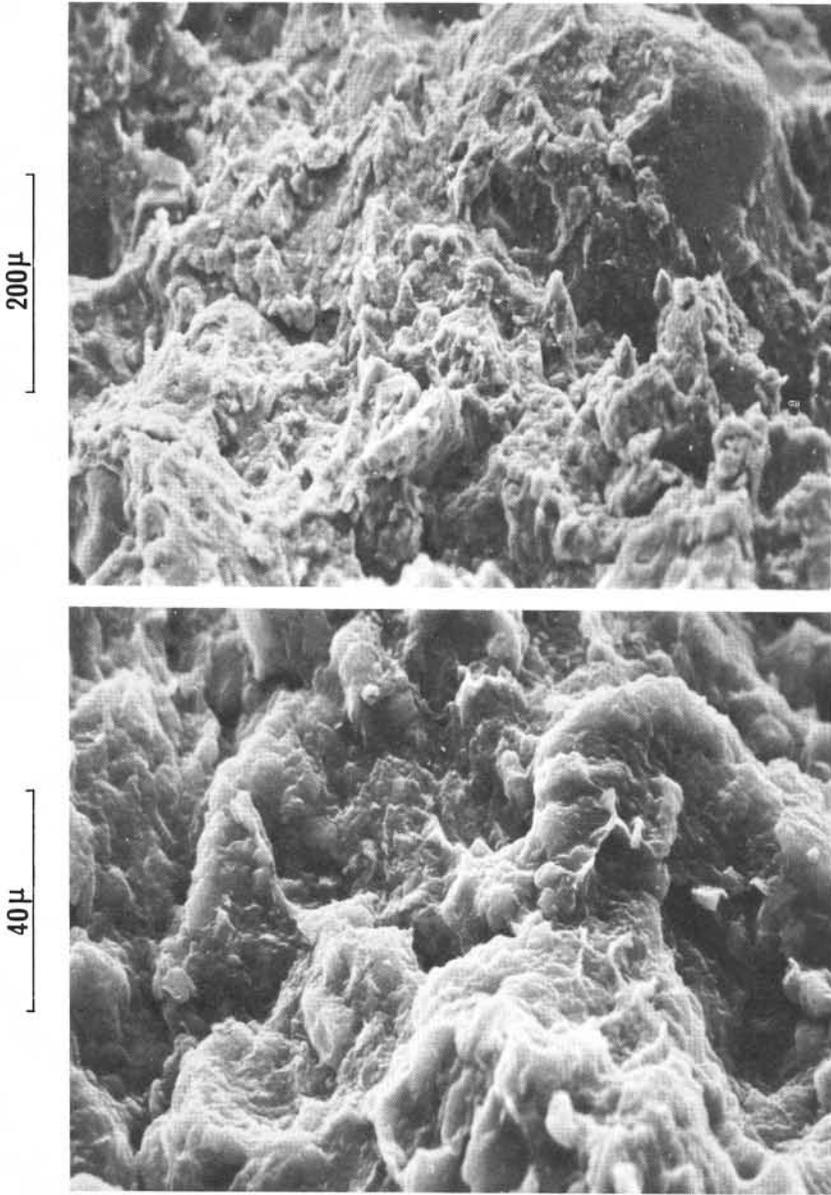


Fig. 8 – Microfotografias de argilas da Cazenga obtidas com o microscópio electrónico tipo “estereoscan”. Aspectos da fábrica mostrando a matriz argilosa a ligar os grãos de quartzo e pormenores dos agregados de montmorilonite.

O solo está ainda intensamente microfissurado, contribuindo a distorção ocasionada pela microfissuração para aumentar o estado de orientação dos agregados argilosos. O índice de vazios é superior ao das argilas miocénicas, o que seria de esperar, apresentando valores que em média se situam entre 0,62 e 0,80.

A orientação preferencial dos filossilicatos nas argilas miocénicas, o seu elevado estado de compacidade e a existência de energia armazenada, nas amostras, resultante dos fenómenos tenso-deformacionais operados durante a história geológica do material, serão os directos responsáveis pelo comportamento anómalo verificado, sobrepondo-se à influência da composição mineralógica.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. W. McHardy do "The Macaulay Institute for Soil Research" de Aberdeen os valiosos ensinamentos que colheu durante o estágio realizado e a ajuda relativa à obtenção e interpretação dos dados de microscopia electrónica apresentados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 - ALIETTI, A. (1966) - *Identification of disordered kaolinites* - Clay Minerals, Vol. 6.
- 2 - BREWER, R. (1964) - *Structure and mineral analysis of soils* - in Soil Clay Mineralogy; The University of North Carolina Press., Chapel Hill.
- 3 - BRINDLEY, G. W. e SOUZA SANTOS, P. (1966) - *New varieties of kaolin-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature* - Proc. of the International Clay Conference, Jerusalem.
- 4 - CHUKHROV, F. V. e ZVYAGIN, B. B. (1966) - *Halloysite, a crystallo-chemically and mineralogically distinct species* - Proc. of the International Clay Conference, Jerusalem.
- 5 - HORTA DA SILVA, J. A. (1965) - *Alunite dos arredores de Luanda - Angola* - Revista dos Estudos Gerais Universitários de Moçambique, Lourenço Marques.
- 6 - HORTA DA SILVA, J. A. (1969) - *Geology and engineering behaviour of expansive and collapsing soils of Angola* - Dissertation; Imperial College of Science and Technology, London.
- 7 - HORTA DA SILVA, J. A. (1971) - *Geology and engineering behaviour of expansive clay from Cazenga region* - Proc. 5th Regional Conference for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Luanda.
- 8 - HORTA DA SILVA, J. A. (1973) - *Sobre a microestrutura de algumas argilas miocénicas de Luanda* - LEA, Bol. 15675, para publicação na Junta de Investigações do Ultramar.

- 9 - LNEC (1971) - *Termos de petrografia mais utilizados em engenharia civil.*
- 10 - MILLER, W. D. e KELLER, W. D. (1962) - *Differentiation between endellite, halloysite and kaolinite by treatment with potassium acetate and ethylene glicol* - Clays and Clay Minerals, 10th Conference.
- 11 - NOVAIS-FERREIRA, H. e HORTA DA SILVA, J. A. (1973) - *Luanda expansive clays and laboratory appreciation criteria* - 3rd International Conference on Expansive Soils, Haifa.
- 12 - PEDRO, G. (1967) - *Commentaires sur la classification et la nomenclature des minéraux argileux* - Bulletin du Groupe Français de Argiles, Tome XIV.
- 13 - RANGE, K. J. et al. (1969) - *Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals* - International Clay Conference, Tokyo.