

GEOQUÍMICA DO BROMO EM HALITAS DA SUB-BACIA EVAPORÍTICA DE MACEIÓ(*)

CONTRIBUIÇÃO AO IGCP PROJETO 381 SOUTH ATLANTIC MESOZOIC CORRELATIONS

Cláudio Pires Florencio¹
Evaristo Ribeiro Filho²

Resumo

Análises químicas efetuadas em halitas basais da fase Paripueira, obtidas em amostras de testemunhos de sondagem na área da sub-bacia evaporítica de Maceió – Bacia de Sergipe/Alagoas, exibem teores de bromo variáveis, com média de 69 ppm. Tais valores são compatíveis para halitas primárias formadas a partir da água do mar e comprovam, pela primeira vez, a origem marinha desses sais.

Abstract

Chemical analysis performed on samples of basal halites of Paripueira phase, obtained from cored strata of Maceió evaporitic sub-basin – Sergipe/Alagoas Basin, show variability in bromide contents, of about 69 ppm. These values are compatible with primary halites cristalized from brines of sea water, corroborating, for the first time, the marine origin of these deposits.

Introdução

A importância da avaliação dos teores de bromo em depósitos evaporíticos reside no fato de que a concentração desse elemento em rochas salinas pode ser utilizada como critério genético, possibilitando reconhecer a origem marinha ou não marinha desses depósitos (Braitsch, 1966; Holser, 1979).

O teor de bromo em sedimentos evaporíticos também tem sido usado como importante indicador de paleossalidade (Valiashko, 1956; Herrmann, 1972; Raup & Hite, 1978), pois permite reconhecer as variações de concentração da salmoura por ocasião da formação desses minerais.

Ainda, a determinação dos teores de bromo pode ser empregada, com relativo sucesso, na prospecção geoquímica desses depósitos. Um bom exemplo é a utilização do teor de bromo em halitas como guia de detecção de horizontes de alta concentração, a partir dos quais pode-se avaliar a possibilidade da presença de sais potássiferos (Hite & Japakasetr, 1979; Komov *et al.*, 1987).

(*) Apoio FAPESP

(1) Pós-graduando em Recursos Minerais USP – IG / DGE – Caixa Postal 11.348 – CEP 05.422-970 – São Paulo – SP

(2) Prof. Titular USP – Instituto de Geociências /Depto. de Geologia Econômica

Neste trabalho são apresentados os resultados analíticos para os teores de bromo contidos nas halitas da fase Paripueira, cujos valores, associados à relação sódio/cloro, comprovam pela primeira vez a origem marinha desses depósitos.

Material Estudado

Na Bacia de Sergipe/Alagoas são encontrados os depósitos evaporíticos Paripueira e Ibura, respectivamente inseridos nos membros Maceió e Ibura – Formação Muribeca (Schaller, 1969), com características bem distintas, tanto litológicas quanto estratigráficas (Carvalho *et al.*, 1974). Na porção alagoana da bacia os evaporitos Paripueira estão distribuídos em três importantes áreas (Teixeira & Saldanha, 1968), denominadas informalmente de sub-bacias Paripueira, Maceió e Coruripe (Florenco, 1996). Tais depósitos foram formados durante o Andar Alagoas, conforme definição cronoestratigráfica local (Regali & Viana, 1989), tendo-se como base o estudo de palinomorfos encontrados em clásticos intercalados aos pacotes de halitas (Uesugui, 1987; Caldas & Florenco, 1992; Caldas & Florenco, 1994).

Na sub-bacia evaporítica de Maceió (Fig.1) o intervalo salífero é representado predominantemente por halitas, com folhelhos e rochas carbonáticas intercaladas, além de arenitos nas seções basais (Florenco, 1995). As amostras selecionadas para análises correspondem ao intervalo de halitas basais do poço de pesquisa 3, da Salgema Mineração, obtidas num intervalo de -1.044,0 a -1.059,6 metros de profundidade, respectivamente topo e base, com espaçamento aproximado de 1,2 metros entre cada amostragem (Fig.2). As análises foram realizadas nos laboratórios da Mina de Potássio de Taquari Vassouras, em Sergipe, determinando-se, dentre outros, os valores para Br⁻, Na⁺, Cl⁻ e resíduos insolúveis (R.I.) – Tabela I. Os métodos analíticos utilizados foram os seguintes: volumetria para cloro e bromo, e espectrometria de absorção atômica para sódio.

Tabela 1 – Resultados analíticos para amostras de halitas basais do PP-3.

Amostra nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Br ⁻ (ppm)	38	46	52	76	96	98	104	95	53	55	58	66	66
Na ⁺ (%)	35,87	38,97	38,91	38,95	38,94	39,06	39,00	37,84	39,00	38,95	39,02	38,82	38,83
Cl ⁻ (%)	55,62	60,17	60,17	60,11	60,14	60,32	60,21	58,63	60,22	60,11	60,30	59,98	59,97
R.I. (%)	7,80	0,43	0,59	0,65	0,63	0,01	0,10	2,92	0,27	0,27	0,28	0,95	0,71

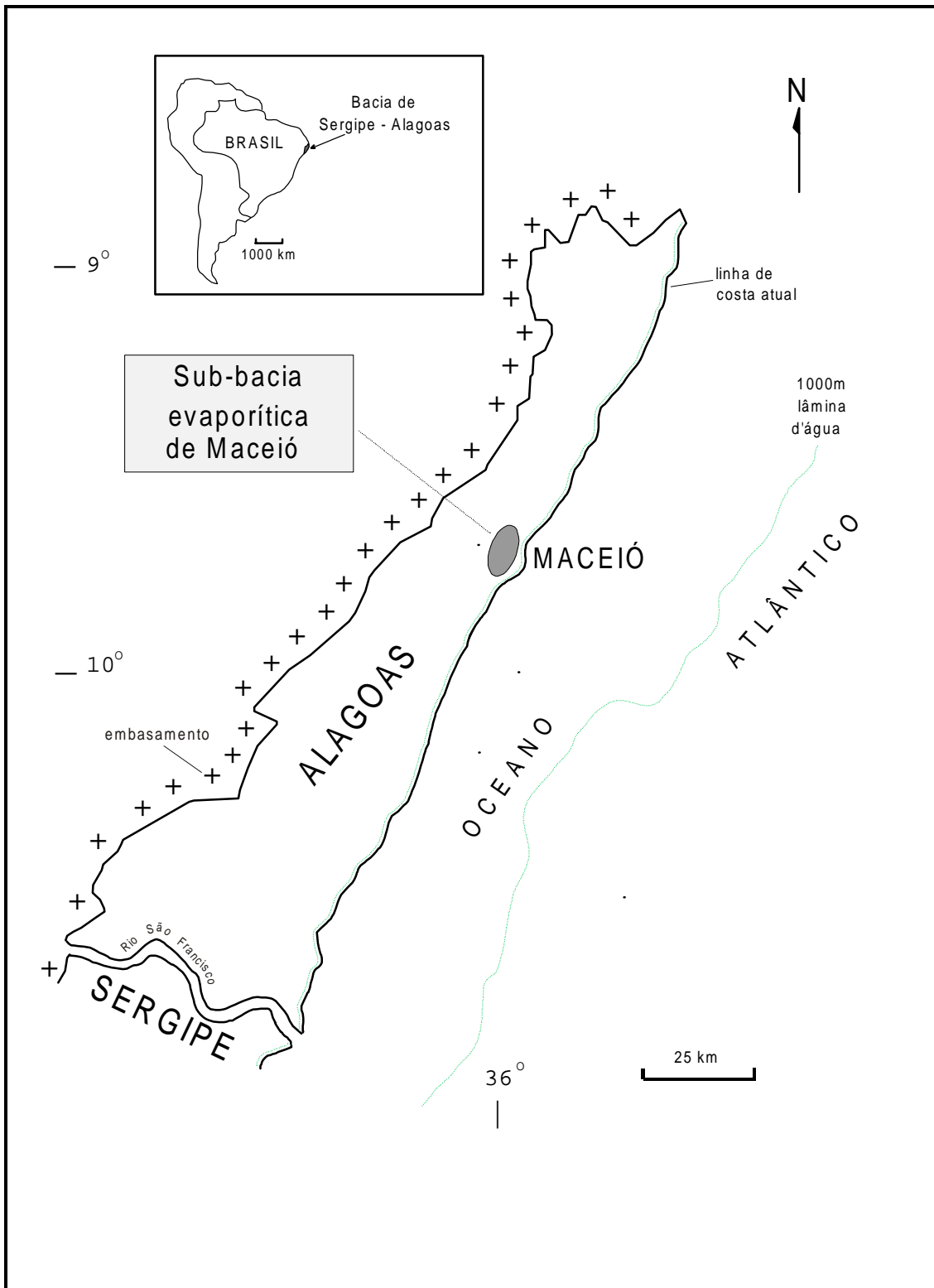


Fig. 1 – Localização da sub-bacia evaporítica de Maceió.

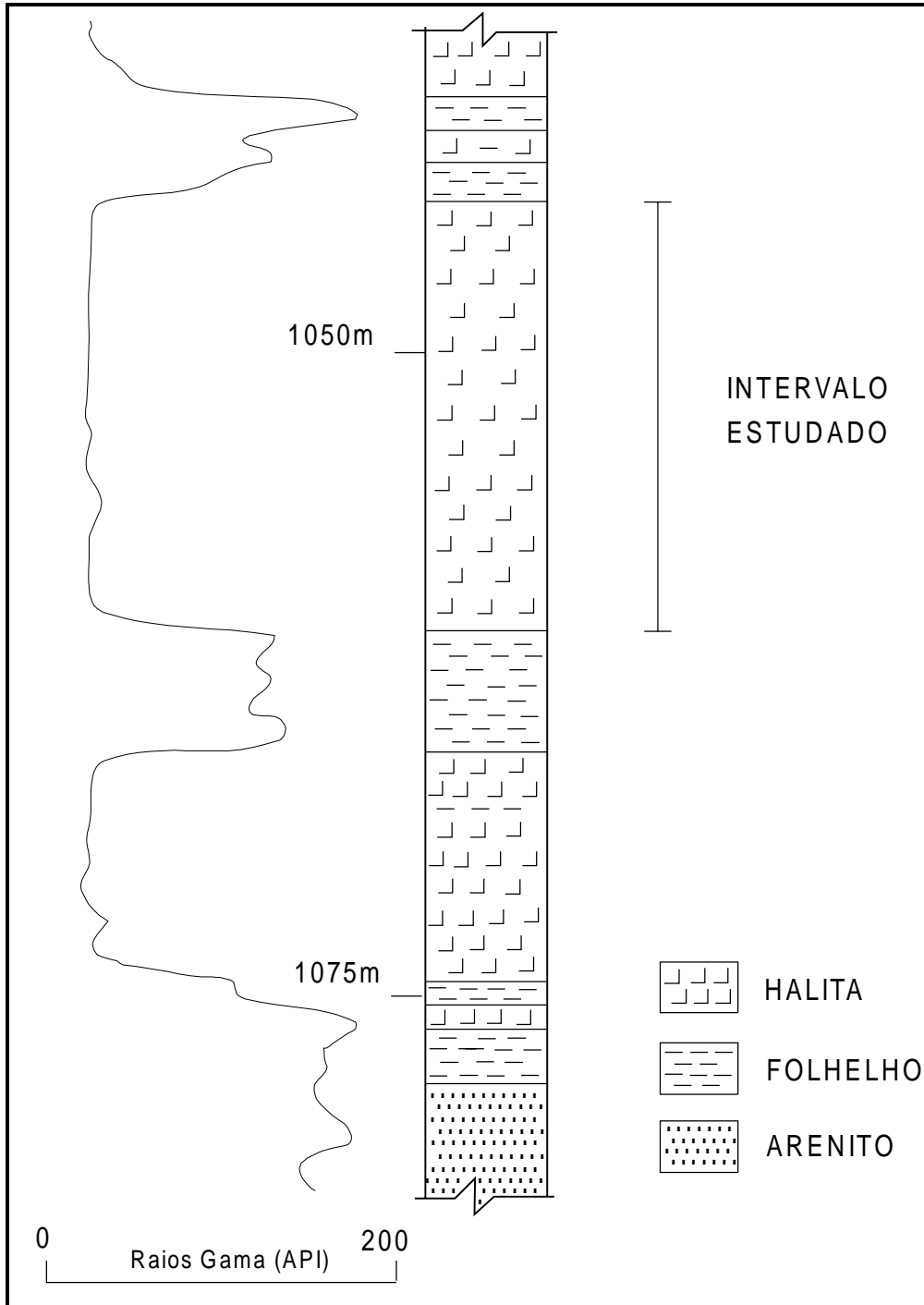


Fig. 2 – Perfil do intervalo estudado.

Geoquímica do Bromo

A maior parte dos principais depósitos evaporíticos, economicamente importantes, foi diretamente precipitada a partir da água do mar, concentrada em bacias restritas, separadas do oceano por barreiras que impediam a sua livre circulação (Stewart, 1963).

Em um ambiente evaporítico, a contínua evaporação da salmoura faz aumentar gradativamente a concentração dos sais em solução, os quais são precipitados seletivamente à medida que são atingidos os seus respectivos pontos de saturação. Assim, os sais menos solúveis, como os carbonatos e sulfatos de cálcio, são os primeiros a serem depositados, seguidos pelos sais de cloreto de sódio, de potássio e de magnésio, respectivamente em ordem crescente de solubilidade (Fig.3).

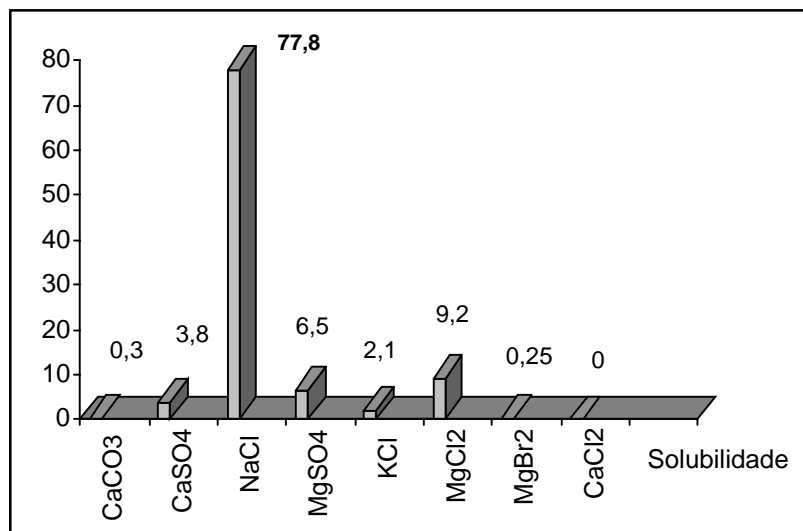


Fig. 3 – Composição normativa dos sais dissolvidos na água do mar, em função de sua solubilidade (adaptado de Carvalho *et al.*, 1974).

O teor de bromo na água do mar é de aproximadamente 65 ppm, sendo considerado muito baixo se comparado ao teor de cloro que é de 18.980 ppm em média (Tabela 2). Tais valores têm se mantido praticamente constantes desde o final do Pré-Cambriano (Baar, 1977), não havendo mudanças significativas na relação Cl/Br até os dias atuais (Holland, 1974; Horita *et al.*, 1991; Holland, 1992).

Tabela 2 – Teor médio dos sais contidos na água do mar (Braitsch, 1971).

Íon	Teor (ppm)	Íon	Teor (ppm)
Cl ⁻	18.980	Ca ⁺⁺	400
Na ⁺	10.560	K ⁺	380
SO ₄ ⁻⁻	2.650	HCO ₃ ⁻	140
Mg ⁺⁺	1.270	Br ⁻	65

Ao ocorrer a evaporação, a salmoura conserva o bromo na sua forma iônica (Br^-) como a sua solubilidade é elevada, apenas uma pequena fração de brometo precipita-se com os cristais de sal, substituindo o cloro, aumentando gradualmente a sua concentração na salmoura residual (Valiashko, 1956). Portanto, na seqüência de precipitados também haverá um acréscimo gradual do teor de brometo, pois o total desse íon na fase sólida dos cloretos dependerá da sua concentração na solução original (Raup & Hite, 1978).

Com base nestes conhecimentos pode-se relacionar o teor de bromo de um cloreto a o teor de brometo da salmoura, a partir da qual esse cloreto se cristalizou. Tal relação pode ser expressa por um coeficiente de distribuição (ou partição), que representa a percentagem em peso de Br^- na fase líquida, a partir da qual ocorreu a cristalização (Braitsch, 1971). Ou seja, o coeficiente representa a relação entre o conteúdo de bromo no precipitado e na salmoura, sendo diferente para cada evaporito e até para um mesmo mineral.

Discussão dos Resultados

Os processos evaporíticos em uma bacia de circulação restrita são muito sensíveis às mudanças das condições ambientais, especialmente a alterações no regime influxo-refluxo entre o mar aberto e a bacia evaporítica. Assim, um processo de evaporação progressiva pode ser revertido, independentemente do grau de concentração alcançado. Essa reversão no grau de concentração da salmoura foi denominada por Richter-Bernburg (1972) de “evaporação recessiva”, sendo aplicada aos casos onde um processo de evaporação progressiva, com concentrações crescentes, é revertido para uma situação onde as concentrações decrescem gradualmente.

Os resultados analíticos para os teores de bromo das halitas dos evaporitos Paripueira na sub-bacia de Maceió mostram, para o intervalo estudado, a existência de duas fases bem distintas de salinidade. A primeira corresponde a uma fase de salinidade inicial progressiva, cujo máximo é de 104 ppm de Br^- . A segunda mostra uma salinidade recessiva, cujo mínimo é de 38 ppm de Br^- (Fig.4).

A fase final de salinidade recessiva, constatada através do perfil de bromo, mostra que o processo de inversão de salinidade progressiva ocorreu de forma gradual e contínua, ao contrário da fase inicial que teve uma discreta tendência recessiva. Admite-se que o processo recessivo, nesse intervalo, seja uma conseqüência da diluição da salmoura, resultante de um novo influxo ou do aporte de águas continentais, traduzido pelo alto teor de insolúveis contidos em parte das amostras analisadas. Este fato é reforçado, não só pela relação bromo *versus* insolúveis, como também pela deposição de folhelhos imediatamente sobrepostos à camada de sal.

Os teores de bromo obtidos para os evaporitos Paripueira são compatíveis com as afirmações de Raup & Hite (1978), os quais mencionam um mínimo teórico de 75 ppm de Br^- para as halitas formadas a partir da contínua evaporação da água do mar. Porém, a maioria das halitas de origem marinha em muitas bacias evaporíticas possui um teor de bromo situado entre 35 e 50 ppm (Holser *et al.*, 1972), a exemplo dos sais do nordeste da Tailândia, onde os teores situam-se em torno de 40 ppm (Hite & Japakasetr, 1979).

Herrmann (1972) calculando o teor de bromo, com base em coeficiente de partição entre 0,12 e 0,14, afirma que o início da precipitação de halita, a partir de água do mar, ocorre quando os teores de bromo estão entre 60 e 75 ppm, sendo tais valores semelhantes aqueles encontrados em vários depósitos salinos de diversas idades geológicas.

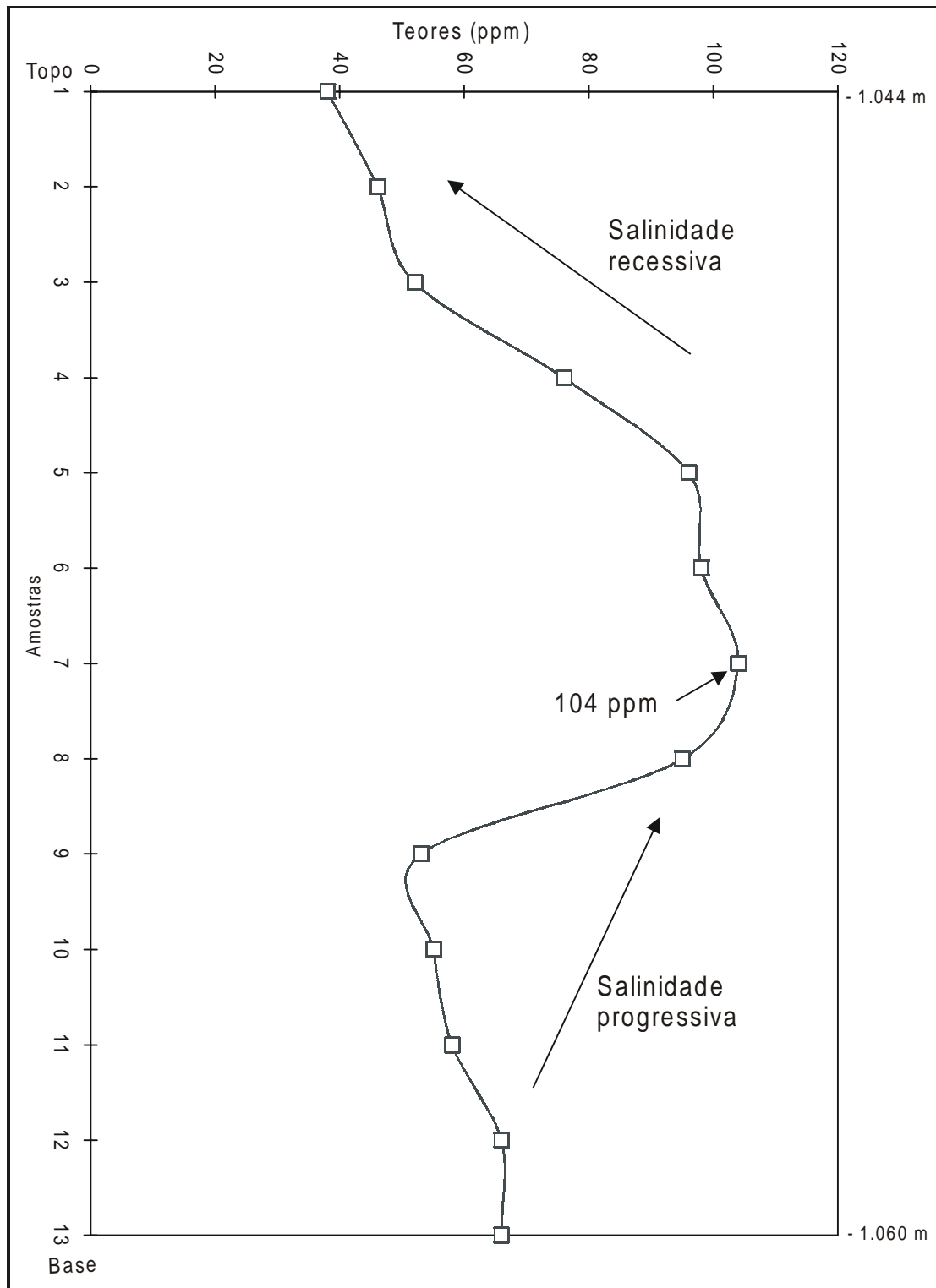


Fig. 4 – Variação dos teores de bromo.

Conclusões

Atribui-se o aumento de salinidade ao contínuo processo de evaporação na bacia, concentrando gradualmente a salmoura existente. Este processo, caso não tivesse sofrido interferência com a diluição da salmoura, teria um desenvolvimento normal, com concentrações crescentes, culminando com a deposição de sais de potássio e magnésio.

Apesar dessas halitas estarem relacionadas a um ambiente de baixa concentração relativa de salmouras, não permitindo a deposição de sais mais solúveis que NaCl, os teores de bromo são compatíveis para halitas primárias, formadas a partir da evaporação da água do mar, pois apresentam, em média, uma concentração de 69 ppm. Essa afirmação é reforçada pela relação Na/Cl obtida com essas mesmas amostras, com valores praticamente constantes para todo o intervalo estudado (Fig. 5), ou seja, em média 0,647. Este resultado é equivalente aos dados de Hudec & Sonnenfeld (1989), para os quais a relação Na/Cl na água do mar é de 0,559 e, na halita, essa mesma relação é de 0,648.

Análises realizadas com halitas basais dos evaporitos Ibura (Lisboa *et al.*, 1973), de origem comprovadamente marinha (Carvalho *et al.*, 1974), revelaram que as variações dos teores de bromo situam-se entre 37 e 116 ppm, o que torna coerente os resultados aqui apresentados.

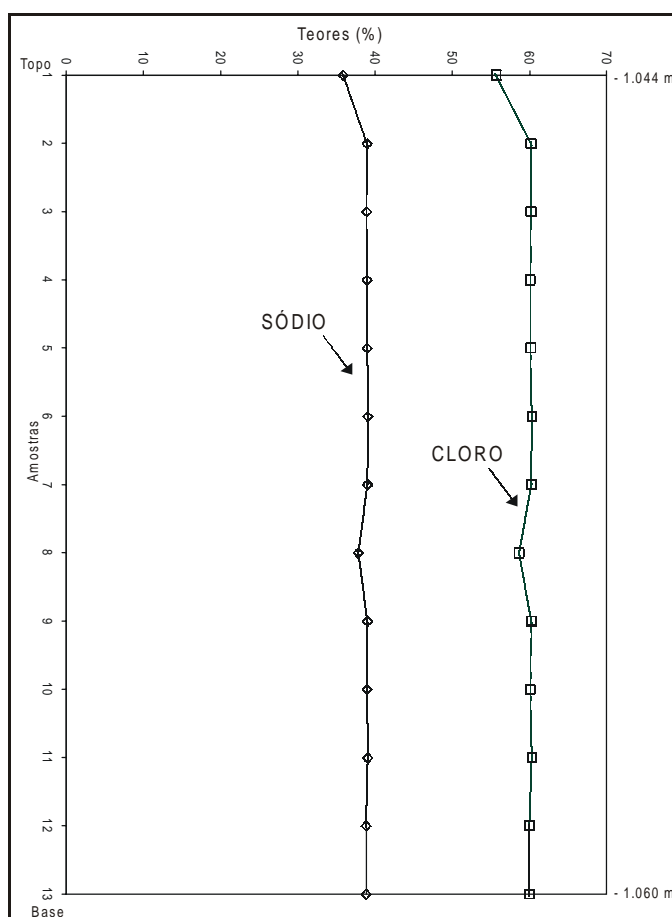


Fig. 5 – Teores de sódio e cloro.

Agradecimentos

Os autores agradecem à direção da Salgema Mineração pelo acesso aos testemunhos de sondagens da sua área de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- BAAR, C.A. – 1977 – Applied salt-rock mechanics 1. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 283p.
- BRAITSCH, O. – 1966 – Bromine and rubidium indicators of environment during sylvite and carnalite deposition of the Upper Rhine Valley evaporite. *In: Symp. on Salt*, 2nd., Ohio, 1:293–301.
- BRAITSCH, O. – 1971 – Salt deposits their origin and composition. Ed. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 297p.
- CALDAS, E.B. & FLORENCIO, C.P. – 1992 – A idade dos evaporitos Paripuera na região de Maceió, Bacia Sedimentar de Sergipe/Alagoas. *In: Simp. sobre bacias cretácicas brasileiras*, 2, Rio Claro, resumos expandidos, UNESP, p. 22–24.
- CALDAS, E.B. & FLORENCIO, C.P. – 1994 – Palinomorfos dos folhelhos do intervalo evaporítico do Membro Maceió – Fm. Muribeca, Bacia de Sergipe/Alagoas. *Revista de Geologia, Universidade Federal do Ceará*, 7:83–88.
- CARVALHO, R.S.; SIMÕES, I.A.; TIBANA, P.; LEITE, D.C. – 1974 – Evaporitos de Sergipe – Geologia e Geoquímica. PETROBRÁS, Rel. interno – Projeto Evaporitos, Aracaju, v.I, 155p.
- FLORENCIO, C.P. – 1995 – Aspectos petrográficos do intervalo salífero da sub-bacia evaporítica de Maceió. *In: XVI Simpósio de Geologia do Nordeste, Recife-PE, resumos expandidos*, 14(1):376–378.
- FLORENCIO, C.P. – 1996 – Geologia dos evaporitos Paripueira na porção alagoana da Bacia de Sergipe/Alagoas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 94 p.
- HERRMANN, A. G. – 1972 – Bromine distribution coefficients for halite precipitated from modern sea water under natural conditions. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 37:249–252.
- HITE, R.J. & JAPAKASETR, T. – 1979 – Potash deposits of the Khorat Plateau, Thailand and Laos. *Economic Geology*, 74:448–458.
- HOLLAND, H.D. – 1972 – The geologic history of sea water – in attempt to solve the problem. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 36:637–651.
- HOLLAND, H.D. – 1974 – Aspects of the geologic history of seawater. *In: Origins of Life*, D. Reidel Publ. Co., p. 87–91.
- HOLSER, W.T. – 1979 – Mineralogy of evaporites. *In: Reviews in Mineralogy*, Ed. Min. Soc. of Amer., 6:295–346.
- HOLSER, W.T.; WARDLAW, N.C.; WATSON, D.W. – 1972 – Bromide in salt rocks: extraordinarily low content in the lower Elk Point Salt, Canada. *In: Geology of saline deposits. Proc. Hanover Symp.*, 1968, Earth Sciences, 7:69–75.
- HORITA, J.; FRIEDMAN, J.; LAZAR, B.; HOLLAN, H.D. – 1991 – The composition of Permian seawater. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55:417–432.
- HUDEC, P.P. & SONNENFELD, P. – 1989 – Comparison of composition and concentration of some lagoonal and continental brine lakes. *Sedimentary Geology*, 64:265–270.

KOMOV, I.L.; LUKASHEV, A.N.; KOPLUS, A.V. – 1987 – Geochemical methods of prospecting for nonmetallic minerals. VNU Science Press., Netherlands, 241p.

LISBOA, M.A.; ABUD, J.; SANTANA, G.; ARAUJO, C.S.; BARBOSA, B.M. – 1973 – Análise química dos evaporitos de Sergipe. *In: Congr. Bras. Geol.*, 27, Aracaju, Anais... Aracaju, SBG, v.II, p.267–286.

RAUP, O.B. & HITE, R.J. – 1978 – Bromine distribution in marine halite rocks. *In: Marine evaporites – SEPM Short Courses IV*, Oklahoma, p.105–123.

REGALI, M.S.P. & VIANA, C.F. – 1989 – Sedimentos do Neojurássico–Eocretáceo do Brasil: idade e correlação com a escala internacional. Rio de Janeiro, Ed. Gávea, PETROBRÁS, 95P.

RICHTER–BERNBURG, G. – 1972 – Sedimentological problems of saline deposits. *In: Geology of Saline deposits. Proc. Hanover Symp.*, 1968, Earth Sciences, 7:33–39.

SCHALLER, H. – 1969 – Revisão estratigráfica da Bacia Sergipe/Alagoas. *Bol. Téc. PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, v.12(1):21–86.

STEWART, F.H. – 1963 – Marine evaporites. USGS Prof. Paper 440–Y, p.1–52.

TEIXEIRA, A.A., SALDANHA, L.A.R. – 1968 – Bacia salífera aptiana de Sergipe/Alagoas: ocorrência de sais solúveis. *Bol. Téc. PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, 11(2):221–230.

UESUGUI, N. – 1987 – Posição estratigráfica dos evaporitos da Bacia de Sergipe/Alagoas. *Rev. Bras. Geoc.*, 17(2):131–134.

VALYASHKO, M.G. – 1956 – Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion. *Geochemistry*, 6:570–589.