

## SEDIMENTOGENEZA CHIMICA

### Factorii proceselor chimice

### Alterarea mineralelor si rocilor Solurile.

### Solutii naturale si precipitate chimice

În domeniul sedimentar - mult mai mult decât în cel magmatic sau metamorfic - apa constituie un factor petrogenetic fundamental. Ea se află și la originea proceselor chimice, a reacțiilor care conduc în ariile continentale la transformarea "exogenă" a rocilor preexistente, iar în bazinele marine și oceanice la separarea din "soluții" a produselor de precipitație care îmbracă forma agregatelor autigene. Indiferent de sensul pe care-l imprimă proceselor naturale, acțiunea ei ca "factor chimic" este aproape întotdeauna dependentă de proprietățile sale de solvent, deci de capacitatea de a provoca disocierea compusilor naturali, de a-și modifica compoziția și de a interacționa cu substratul mineral sau cu atmosfera gazoasă.

O analiză cât de sumară a complicatelor procese chimice pe care le controlează apa impune și o cunoaștere a calităților sale chimice, implicit a principalilor parametri care-i determină proprietățile: pH-ul, Eh-ul, continutul în gaze. Comportarea față de apă a elementelor chimice - ușurința cu care ele trec în soluție sau facilitatea pe care o manifestă în realizarea unor compusi cristalini - este, în primul rând, expresia potențialului lor ionic, iar "calitățile" apei, grație acestei interacțiuni, se pot modifica treptat.

Dincolo de acești factori, procesele sedimentare chimice evoluează în condiții termo-barice specifice suprafeței terestre sau foarte aproape de acestea și, de aceea, spre deosebire de procesele endogene, foarte departe de punctele critice ale apei. Asociațiile minerale care se nasc într-un astfel de context vor fi stabile și vor oferi oricând posibilitatea reconstituirii "mediului chimic" care le-a generat.

### Factorii proceselor chimice

**Potențialul ionic al elementelor.** Comportarea elementelor chimice în prezența apei este o funcție a capacității lor de polarizare sau a electronegativității lor; această proprietate, la rândul ei, este dependentă de rază și sarcina ionilor respectivi. Raportul dintre sarcina ( $z$ ) și raza ( $r$  în Å) este cunoscut ca potențial ionic ( $e$ ) și este folosit în literatura geochimică drept criteriu de apreciere a solubilității ionice. Valoarea potențialului ionic urmează îndeaproape și valoarea electronegativității elementelor și definește energia necesară transformării unui element în ion pentru o anumită stare de valență (fig. 1.20).

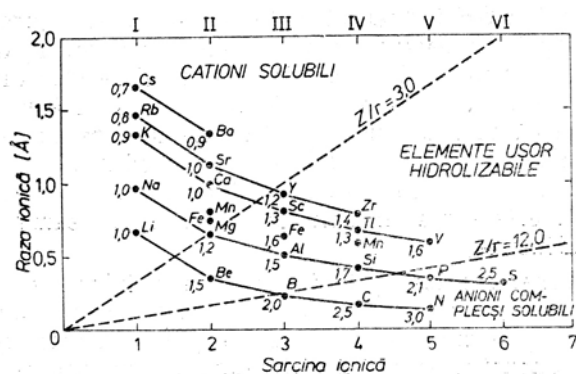


Fig. 1.20. Limitele de variație ale potențialului ionic al elementelor chimice în funcție de valoarea razei și sarcinii lor [13].

Ionii cu raza mare,  $r > 1 \text{ \AA}$  ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  etc.) având electronegativitate mică ( $< 1,2$ ) și  $z/r < 3$  au capacitate de polarizare redusă. Interacțiunea acestor cationi cu dipolul de apă conduce la legături simple, în care cationul este coordonat de molecule de apă și rămâne în soluție: mediul respectiv capătă un caracter alcalin puternic ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  +  $OH^-$ ).

Cationii a căror rază este mai mică decât 1 și mai mare decât  $0,5 \text{ \AA}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ), polarizează mai puternic dipolul de apă, eliberează unul din hidrogenii dipolului și favorizează apariția unor hidroxizi insolubili  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  etc. și a unui mediu slab alcalin.

În fine, cationii cu razele cele mai mici,  $r < 0,5 \text{ \AA}$  ( $S^{6+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $N^{5+}$ ,  $C^{4+}$ ), cu electronegativitatea cea mai mare ( $> 1,9$  și  $z/r > 12$ ) au cea mai mare capacitate a dipolului de apă. Prin aceasta, ei determină ruperea legăturii dintre oxigen și hidrogen, formează cu oxigenul anioni complecși ( $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) și eliberează ambii hidrogeni; mediul care rezultă este, evident, acid.

**Apa ca solvent și pH-ul soluțiilor.** Momentul dipol ridicat, al moleculei de apă, provocat de diferența dintre electronegativitatea hidrogenului și cea a oxigenului, determină proprietățile sale de solvent, și facilitează disocierea substanțelor. Trecerea în soluție a elementelor se realizează datorită forței de atracție care apare între dipol și ionii de la suprafața cristalelor cu care apa vine în contact. O consecință a acestei proprietăți o constituie posibilitatea de modificare permanentă a compoziției sale chimice la contactul cu rocile în care se găsește și, de aici, variația parametrilor chimici sub care evoluează procesele mediate de apă.

Concentrația ionilor de hidrogen sau de hidroniu, rezultată prin disocierea spontană a apei la temperatură normală ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), este egală cu  $10^{-7}$  moli/l și corespunde unei cantități echivalente de ioni de hidroxil, adică

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ moli/l};$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ moli/l}.$$

Concentrația ionilor de hidrogen a unei soluții fiind în funcție de temperatură, valoarea  $pH = 7$  indică un mediu neutru numai pentru soluțiile cu temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; din această cauză,  $pH$ -ul neutru se definește mai corect ca fiind condiția de egalitate între concentrația ionilor de hidrogen și concentrația ionilor  $OH^-$  indiferent de temperatură. În figura 1.21 constanta de disociere a apei, respectiv curba  $pH$ -ului neutru, apare ca o funcție evidentă a temperaturii și, deci, a adâncimii; reiese clar din figură că, de exem-

plu, un pH = 6 la o temperatura de 120 °C indică un mediu neutru, ceea ce înseamnă că în condițiile de adâncime în care au loc unele procese de diagenză, valoarea pH = 7 indică un mediu alcalin; este absolut necesar, deci, ca în aprecierea naturii alcaline sau acide a mediului în care se desfășoară diversele reacții chimice să se țină seama de temperatură (și deci și de adâncime).

Ionii de hidrogen rezultați prin disocierea apei înlocuiesc cationii metalici de la suprafața cristalelor cu care vin în contact, aceștia fiind mobilizați în soluție de către forțele dipol. În felul acesta, pH-ul soluției devine și efectul mobilității componentelor și nu numai cauza acestui proces.

Valoarea pH-ului apelor de la suprafața scoartei poate declanșa sau inhiba solubilizarea și precipitarea mineralelor. Comportarea elementelor față de agresivitatea apelor subterane și superficiale are un caracter specific și echilibrele multor elemente implicate în procesele exogene sunt condiționate în mod deosebit, de valoarea pH-ului. Figura 1.22 redă domeniile de solubilizare și precipitare a principalelor elemente chimice și minerale ca o funcție a acidității și alcalinității mediilor naturale.

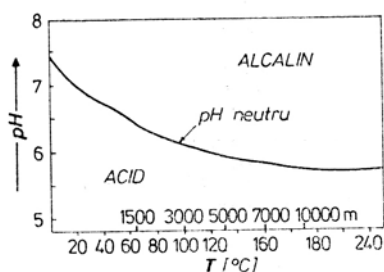


Fig. 1.21. Variația constantei de disociere a apei în funcție de temperatură și adâncimea apelor în bazinele marine și oceanice.

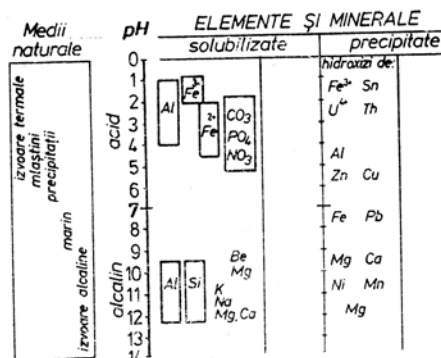


Fig. 1.22. Domeniile de solubilizare și precipitare a principalelor elemente chimice și minerale ca o funcție a acidității și alcalinității mediilor naturale [4].

Vâscozitatea și tensiunea superficială influențează direct capacitatea de mișcare a apei prin pori și astfel deplasarea descendentă gravitațională până la adâncimi considerabile și deplasarea ascendentă capilară. În felul acesta, poate controla formarea compusilor chimici în spațiile intergranulare (aparitia cimentului) sau se poate provoca germinarea cristalelor în sedimente preexistente.

Influența chimică a apei asupra rocilor cu care intră în contact se manifestă în următoarele moduri principale:

- stabilește mediul fizico-chimic de transformare a rocilor în scoarta superficială prin variațiile pH-ului și Eh-ului;
- determină solubilitatea O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> și a diversilor acizi și, în felul acesta, facilitează acțiunea lor; determină solubilizarea și descompunerea mineralelor, transportul în soluții coloidale și ionice și depunerea compusilor chimici respectivi.

**Potentialul de oxido-reducere (Eh-ul).** O altă trăsătură fundamentală a mediilor apoase de la suprafața scoartei o constituie capacitatea lor de oxidare sau de reducere a elementelor cu care vin în contact. Această capacitate se exprimă prin potentialul de oxido-reducere (sau potential redox) și se notează Eh. Aprecierea cantitativă a energiei

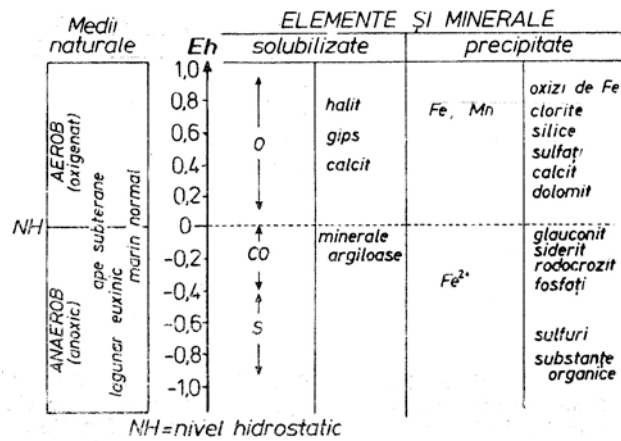
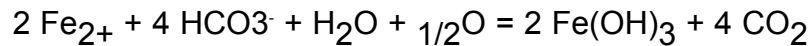
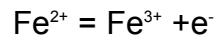


Fig. 1.23. Domeniile de solubilizare și precipitare a principalelor elemente chimice și minerale în condiții aerobe și anaerobe a mediilor naturale, funcție de valoarea Eh-ului [4].

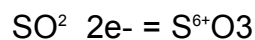
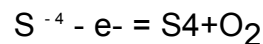
de oxidare devine foarte semnificativă în sistemele redox-reversibile, adică în acele sisteme în care se găsesc simultan formele oxidată și redusă ale unui compus chimic. De exemplu:



sau simplificat:



Potentialul de oxido-reducere influențează puternic comportarea elementelor polivalente (Fe, Mn, S etc.) și a substanței organice. În prezența oxigenului și a variațiilor Eh are loc o reducere a sarcinilor electrice, astfel:



Mediile naturale au caracter oxidant în prezența oxigenului și deasupra nivelului hidrostatic și caracter reducător sub acest nivel și de regulă, în prezența substanței organice și a proceselor anaerobe (cu degajare de H<sub>2</sub>S, de exemplu). Ca și pH-ul, Eh-ul soluțiilor controlează solubilitatea sau stabilitatea elementelor chimice (fig. 1.23). Astfel, în mediile oxidante sunt stabili oxizii, hidroxizii, unele săruri oxigenate, iar substanța organică este distrusă; în mediile reducătoare se formează carbonați de fier, sulfuri etc., iar substanța organică se poate conserva.

**Continutul de gaze.** La suprafața uscatului, influența gazelor asupra rocilor se exercită direct prin atmosferă sau, indirect, prin intermediul apelor superficiale în care ele se găsesc dizolvate. Gazele din atmosferă trec în apă atunci când presiunea lor parțială din aer este mai mare decât presiunea parțială a gazului din apă. Solubilitatea gazelor în apă depinde de temperatura și de coeficientul de solubilitate a gazului respectiv. Concentrația sa (C) se măsoară în mg/l și se exprimă prin relația

$$C = p + Kt,$$

în care: p este presiunea parțială a gazului, iar Kt - coeficientul de solubilitate a gazului la temperatura dată. Dintre gazele existente în atmosferă - N (78 %), O<sub>2</sub> (20,9%), A (0,9%), CO<sub>2</sub> (0,03%) și H, O<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S (în ppm) - numai oxigenul și dioxidul de carbon au un rol deosebit în procesele de geneză a formațiunilor sedimentare.

Dioxidul de carbon este un gaz atmosferic care, având o mare solubilitate în apă,

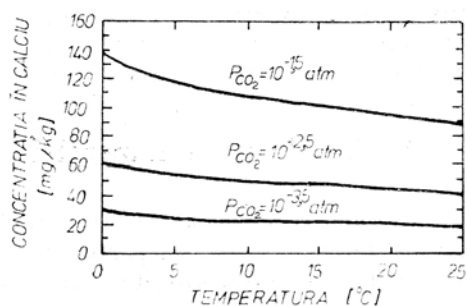


Fig. 1.24. Relatiile dintre pCO<sub>2</sub> atmosferic și concentrația în Ca<sup>2+</sup> a apelor saturate în calcit (funcție de temperatură °C)

imprimă acesteia un caracter slab acid, iar prin disociere generează anionul bicarbonic:

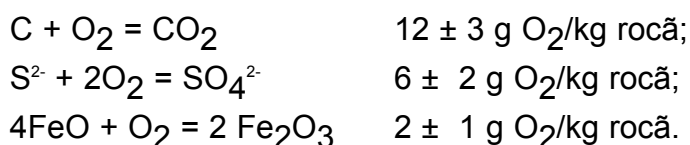


Abundent în soluțiile interstițiale din soluri (0,15 - 0,65% și până la 5% în fracțiunea fină) în care este generat prin descompunere microbiană a substanței organice și frecvent în apele de circulație de la suprafața continentelor (în care poate atinge 2 - 3 %) el constituie un regulator al pH-ului și Eh-ului, influențând aciditatea soluțiilor și fiind implicat în reacțiile de oxidare. CO<sub>2</sub> este introdus în sistemul atmosferă-ocean prin activitatea vulcanică (gazele vulcanice conțin 10% CO<sub>2</sub>) și izvoarele termale-minerale legate de surse juvenile și este conservat în procesele de transformare a silicatilor de calciu sau de formare a sărurilor oxigenate bogate în Ca<sup>2+</sup> și Mg<sup>2+</sup> (calcit, dolomit etc.).

În mediul marin P<sub>CO<sub>2</sub></sub> crește progresiv cu adâncimea apelor (deci cu presiunea hidrostatică) și invers proporțional cu temperatura (fig. 1.24). Apele reci de pe fundul bazinului constituie un cadru favorabil dizolvării lui. Concentrația sa la adâncimi de 4 000 - 3 500 m atinge valori de 40 - 45 cm<sup>3</sup>/l, ceea ce imprimă acestora un pH slab acid, provocând, astfel, solubilizarea carbonatilor. Variația în soluție a concentrației CO<sub>2</sub> (sau a presiunii sale) este cauza fundamentală a solubilizării și precipitării carbonatilor și fosfatilor.

Oxigenul este un gaz atmosferic solubil în apă și implicat în foarte variate procese sedimentare. Ciclul O<sub>2</sub> este legat de elementele chimice polivalente, care și modifică ușor starea de valență și, în special, de C, S, Fe și Mn. Un rol important în aportul de oxigen la suprafața scoartei terestre îl are procesul de fotosinteză, care poate elibera 1,9 10<sup>17</sup> g O<sub>2</sub>/an, ceea ce ar însemna, după Holland, că întreaga cantitate de oxigen din atmosferă ar putea fi reciclată, prin intermediul biosferei, în 6000 ani.

Oxigenul din atmosferă și cel dizolvat în ape este principalul regulator al potențialului redox (Eh) și prin aceasta controlează toate reacțiile de oxidare. Implicat în fixarea ionilor metalici și nasterea oxizilor sau în formarea anionilor complecși (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) și apariția sărurilor oxigenate, oxigenul este principalul factor al proceselor chimice de alterație și precipitare. Astfel, cantitatea totală de oxigen, legată, la suprafața scoartei, prin reacții cu C, S sau Fe este estimată la (4±1)10<sup>14</sup> g O<sub>2</sub>/an și rezultată din:



În apele marine, el provine direct din atmosferă sau prin procesele de fotosinteză și atinge la suprafață concentrații de  $6 \text{ cm}^3/\text{l}$ . În lipsa unor curenți descendenți care să transporte  $\text{O}_2$  spre fundul bazinelor de sedimentare conținutul său în apă scade la mai puțin de  $1 \text{ cm}^3/\text{l}$ , iar mediul devine anoxic.

Prin aceasta, cantitatea de oxigen din apele marine, devine și un regulator al conținutului de materie organică; ea se va conserva în mediile anoxice și se va distruge, prin eliberare de  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ , în mediile oxigenate.

### Alterarea mineralelor și rocilor

Contactul nemijlocit, dintre litosferă - pe de o parte - și atmosferă și hidrosferă - pe de altă parte - pune față în față sisteme naturale cu proprietăți fundamentale diferite și impune, pentru fazele minerale ajunse la suprafața scoartei terestre, realizarea unor echilibre termodinamice care să corespundă excesului de apă și oxigen existent aici.

Cum se comportă feldspatul și cuarțul dintr-un granit, de exemplu, când roca este expusă factorilor atmosferici și hidrosferici și care sunt consecințele unor eventuale modificări?

Se știe că starea de echilibru a mineralelor din scoartă este definită, la fiecare nivel al ei, de anumite valori termice, barice și de densitate (implicit, de compoziție). Modificarea echilibrului pentru fazele mineral formate în interiorul scoartei - la temperaturi și presiuni înalte - este impusă de trecerea lor în condițiile de la suprafață și se traduce prin stări de metastabilitate și instabilitate. Astfel, un agregat mineral cristalizat în condiții endogene și ajuns în condiții exogene caută să se readapteze prin reacții chimice care vor avea tendința de a scoate din "sistem" elementele foarte mobile ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...) și de a le organiza pe cele mai puțin mobile ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ...) în "neoformări minerale" caracteristice noilor condiții.

Procesele acestea specifice părții superficiale, a scoartei terestre și cunoscute sub denumirea generală ALTERARE se desfășoară atât, în zonele continentale sub-aerene, cât și în cele subacvatice (lacustre sau marine) și conduc la individualizarea de produse "secundare" sau depozite reziduale.

Alterarea, ca proces geologic, acționează simultan cu dezagregarea și este stimulată de gradul mare, de fragmentare a rocilor preexistente; în felul acesta crește suprafața lor specifică și se multiplică contactele constituentilor minerali cu apa și/sau aerul. Raportată întotdeauna la "materialul parental", intensitatea alterării și, deci, extinderea produselor sale, sunt controlate de natura mineralogică și petrografică a rocilor afectate și de calitatea chimică a mediului în care ea acționează (Eh, pH etc.).

În evoluția scoartei terestre, procesele de alterare au fost acelea care au menținut un echilibru între calitatea factorilor și calitatea mediului, determinând aportul de elemente chimice în rețeaua hidrografică și apele mării și "punctând" în ariile continentale, prin produsele sale fosile, momentele de exondare din istoria Pământului și, implicit, paleorelieful vechilor zone de uscat.

**a. Alterarea subaeriană (în arii continentale).**

a1 **Factori:** materialul parental, clima, si relieful

Ritmul si intensitatea alterării sunt controlate de structura rețelei cristaline si chimismul mineralelor ce compun rocile preexistente, de caracterele lor petrografice (textura, structura, porozitate, permeabilitate) si de pozitia lor în raport, cu factorii de climă si relieful.

Structura reticulară a mineralelor, exprimând fidel tipurile de legături chimice dintre elemente, se reflectă în usurinta cu care compusii caracterizati prin legături ionice - (sarea gemă, de exemplu), disociază în prezenta apei si, respectiv, în stabilitatea mai mare pe care o prezintă compusii cu legături covalente. Dintre acestia, silicatii, caracterizati printr-o mai mare diversitate reticulară, oferă exemplul cel mai concludent.

Energia de legătură a tetraedrului de  $SiO_4^{4-}$ , net superioară în raport cu aceea a legăturii dintre oxigen si alti cationi, de ex. C, N, S... explică rezistenta la alterare a silicatii față de carbonati, azotati, sulfati etc. În figura 1.25 silicatii grupati după structura lor reticulară si natura cationilor legati în rețea ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  pentru mineralele femice si  $Al^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  pentru mineralele salice) sunt ordonati în sensul creșterii gradului lor de stabilitate. Această ordine corespunde, de fapt, creșterii energiei de legătură de la nezosilicati (~ 30 000 cal/mol) la filo- si tectosilicati (cu 31 000 - 34 000 cal/mol) si explică instabilitatea - în raport cu factorii exogeni - a olivinei si piroxenilor sau a plagioclazilor calცი față de muscovit, microclin si, albit.

Prezenti în asociatii naturale de origine magmatică si metamorfică, silicatii, prin structura si chimismul lor, modifică si comportarea rocilor în care se găsesc. Apare, ca o consecință logică si întotdeauna verificată în teren, alterarea mai rapidă si mai profundă a dunitelor, gabbrourilor si serpentinitelor - roci bogate în minerale femice - decât cea a granitelor, gnaiselor si micasisturilor - roci bogate în minerale salice.

Atunci când pentru diferite tipuri de roci asociatiile de minerale sunt identice (de exemplu, cazul gabbrou-bazalt, granodiorit-dacit-paragnais), trăsăturile lor texturale si

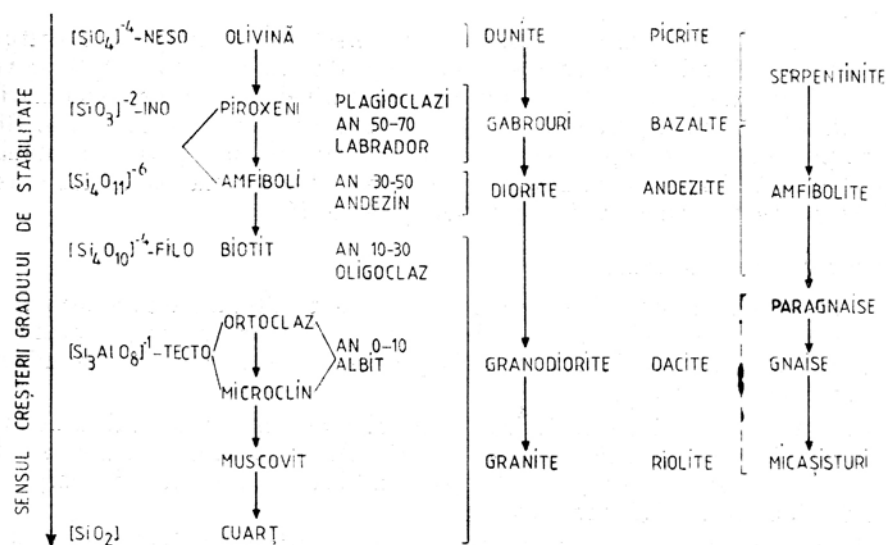


Fig. 1.25. Ordinea de alterare a principalilor silicați mafici și felsici și a rocilor plutonice, vulcanice și metamorfice pe care asocierea lor le determină (An - conținutul în anortit al plagioclazului).

structurale sunt cele care controlează comportarea la alterare. Structurile afanitice compacte (în bazalte, dacite) conferă rocilor o stabilitate mai mare decât structurile faneritice și inechicristaline (în gabbrouri, ranite). Agregatele cu texturi masive față de cele cu texturi sistoase sau fluidale sunt lipsite de căi evidente de acces și circulație a apei și, de aceea, se vor altera mai lent. În cazul rocilor sedimentare ajunse în situația de a se altera, porozitatea și permeabilitatea lor apar ca două trăsături funcție de care se poate realiza (sau nu) un contact mai prelungit între apă și constituenții minerali, favorizând (sau nu) transformările de natură chimică.

Dincode aspectul "particular" al alterării exprimat de natura materialului parental, caracterul său regional, exprimat prin acțiunea sa pe întreaga suprafață a globului terestru devine o funcție a condițiilor de climă și relief. Aceste condiții - diferențiate prin regim pluviometric, temperatura atmosferică și altitudine - vor determina mari variații în cantitatea și gradul de transformare a produselor de alterare, imprimând astfel, un caracter zonal modificărilor chimice pe care le suferă rocile preexistente la suprafața scoartei.

În acest context, o compoziție mineralogică considerată stabilă într-o anumită zonă climatică sau de relief devine instabilă atunci când aceste condiții se modifică, pentru că și din punctul de vedere al apei și oxigenului situația se modifică. Dacă în mod obișnuit se consideră că, de exemplu, cuarțul, caolinitul și oxizii de fier sunt minerale stabile în condițiile zonei de alterare, afirmația este valabilă pentru zonele temperate, deoarece în zonele tropicale atât cuarțul cât și caolinitul devin instabile.

Zona ecuatorială, caracterizată prin umiditate și temperaturi ridicate, este cea mai favorabilă desfășurării alterării. Aici, reacțiile chimice sunt de 4 - 5 ori mai rapide decât cele care se desfășoară în zonele temperate și conduc la concentrarea masivă a oxizilor liberi de fier și aluminiu. Zonele tropicale - datorită umidității insuficiente - sunt improprie desfășurării unor procese de alterare. În zonele temperate, cu umiditate și temperatură moderată, modificările chimice suferite de mineralele primare sunt frecvente și conduc la acumulări de minerale argiloase (caolinit, montmorillonit, hidromice). În zonele subpolare, datorită menținerii îndelungate a unor temperaturi sub 0 °C, alterarea rocilor se desfășoară într-un ritm foarte lent sau lipsește cu desăvârșire.

Fenomenul de alterare are un caracter selectiv și în funcție de altitudinea și morfologia reliefului. În acest sens, se poate urmări o zonalitate pe verticală, evidențiată prin creșterea treptată, de la nivelul mării spre zona marilor înălțimi, a intensității produselor de transformare a rocilor preexistente. Relieful cu pante line și scurgere redusă, care deci menține un contact îndelungat între substrat, și apă, favorizează dezvoltarea alterării mai mult decât relieful cu pante puternic înclinate și scurgere rapidă.

### *Procese chimice de alterare*

Transformarea mineralelor și rocilor în zona de alterare are loc prin dizolvare, care duce la disocierea lor în elemente chimice componente, și prin reacții de schimb, care facilitează apariția produselor secundare (sau a mineralelor de neoformare).

Prin alterare sunt eliberați ionii metalelor alcaline și calcoalcaline și se consumă oxigen și apă pentru a fixa Fe, Mn, Al, S, C, ... Desfășurarea acestor procese la suprafața scoartei stabilește echilibrul chimic dintre compoziția hidrosferei, atmosferei și litosferei.



**Solubilizarea.** Prima reacție pe care o manifestă o fază minerală în contact cu apa este aceea de a disocia, de a trece, deci în soluție și a schimba, astfel, compoziția "solventului". În ariile continentale, procesul se desfășoară frecvent sub influența precipitațiilor atmosferice și a apelor curgătoare și, de aceea, desfășurarea unor astfel de reacții se consideră că are loc în sistem deschis. Practic, toate mineralele prezintă un anumit grad de solubilitate, dar, desigur, cele caracterizate prin legături ionice (de exemplu, NaCl, CaCO<sub>3</sub>) sunt mult mai solubile decât cele cu legături covalente (silicații, de exemplu).

Trecerea în soluție poate avea loc continuu astfel încât raportul ionic al elementelor disociate rămâne constant și egal în același timp cu raportul elementelor din rețeaua mineralului (este cazul solubilizării congruente), sau dizolvarea poate avea un caracter selectiv și discontinuu, atunci când raportul ionic al elementelor disociate diferă de cel existent între elementele din "rețea" care, de regulă, se dizolvă și reprecipită imediat pentru a genera noi faze minerale (este cazul solubilizării incongruente). În ambele cazuri, sistemul funcționând deschis, nu se poate realiza un echilibru termodinamic între solvent și faza minerală. O regulă care reflectă, de fapt, energia de legătură a fazei minerale este aceea că stabilitatea sa față de dizolvare crește invers proporțional cu viteza de trecere în soluție.

Cunoașterea relațiilor care se stabilesc între fazele minerale și "solvent" permite nu numai stabilirea unei ierarhii privind ordinea de trecere în soluție a mineralelor, dar și efectele pe care acest proces elementar le va avea asupra compoziției chimice a solventului. Acesta va suferi modificări continue pe măsura avansării solubilizării, ceea ce va afecta, în mod evident, capacitatea lui de reacție în continuare și într-un același mod cu substratul. Schimbarea calității sale ține, în primul rând, de modificarea pH-ului și Eh-ului. Dacă o soluție; inițial acidă, solubilizează săruri oxigenate care leagă metale din grupa I sau a II-a (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> etc.), pH-ul ei va deveni, treptat, neutru și apoi alcalin. În aceste condiții, efectul solventului asupra sărurilor respective încetează; el va deveni agresiv față de alți constituenți (silicați, silice etc.).

*Solubilizarea congruentă.* Ca proces natural, solubilizarea congruentă capătă semnificație geologică atunci când este analizată comportarea compusilor naturali cu o largă răspândire în edificiile petrografice de la suprafața scoartei. Ei se întâlnesc în clasa halogenurilor, sulfatilor, carbonatilor și oxizilor și oferă exemple clasice privind condițiile de solubilizare a mineralelor cu legături ionice (fig. 1.26).

*Solubilizarea incongruentă.* Trecerea în soluție a silicaților exprimă cel mai fidel condițiile solubilizării incongruente, iar mecanismul a fost studiat adesea și pe cale experimentală, pentru a permite o mai bună înțelegere a treptelor pe care le parcurge alterarea rocilor.

Pulberi de silicați traversate de soluții cu diverse pH-uri și la diverse temperaturi au fost dizolvate cu viteze variate în funcție de natura mineralelor: întotdeauna în trepte, la început, mai rapid, cu eliberarea cationilor de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> și, apoi, mai lent, cu trecerea în soluție a reziduurilor de alumosilicați hidratați (care nu au fost

retinute de membranele instalatiei de solubilizare).

Solubilitatea silicatilor are la bază procesul de hidratare si de schimb ionic, care facilitează dizolvarea. În contact cu dipolul de apă, din cauza valentelor nesatisfăcătoare de la suprafata silicatilor apare o permutatie între (OH-) din solutie si oxigenul din "complexul" Si - O - Si, cu formarea unor legături de tip Si - OH mai puternice decât Si - O. Schimbul de anioni precede dizolvarea propriu-zisă când cationii metalicii Na, K, Mg... ies din retea si cedează locul lor (H)+ sau (OH)- simultan cu trecerea în solutie a cationilor solubili; Al<sup>3+</sup> si Si<sup>4+</sup> se redistribuie în cadrul rețelei, alături de grupări (OH), si formează învelisuri de protectie stabile (de fapt germenii produselor reziduale care rezultă prin alterarea silicatilor). Evolutia schimbului de ioni în procesul de dizolvare atrage după sine, pe de o parte, slăbirea rețelei primare a silicatilor, iar pe de altă parte, o reactie alcalină a mediului apos, ce întretine solubilizarea, în continuare, a silicatilor.

Studiul silicatilor care formează în rocile magmatice si metamorfice constituentii accesorii, iar în cele sedimentare "fractiunea grea" a permis asezarea lor în ordinea cresterii gradului de stabilitate în contact cu apa, astfel: olivina, piroxeni, amfiboli, epidot, granat, andaluzit, sillimanit, disten, sfen, turmalină, zircon. Dintre tectosilicati, feldspatoizii sunt mult mai solubili decât feldspatii, iar în cazul ortoclazilor si plagioclazilor, dizolvarea lor are loc prin reactii succesive de tipul:

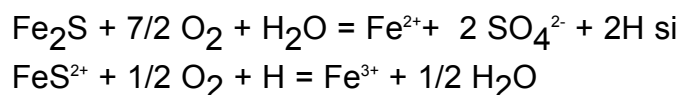
I)  $KAlSi_3O_8 + 8 H_2O = K^+ + Al(OH)_4 + 3 H_4SiO_4$  la o cantitate de 10 moli de feldspat solubilizat;

II)  $KAlSi_3O_8 + 8 H_2O = K^+ + OH^- + 3 H_4SiO_4 + Al(OH)_3$ , când s-a ajuns la  $6 \cdot 10^{-6}$  moli feldspat solubilizat, dar produsul format, instabil, intră imediat în reactie, astfel că:

III)  $2Al(OH)_3 + 2 H_4SiO_4 = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5 H_2O$ ; toată cantitatea de gibbsit dispare când cantitatea de feldspat disociat ajunge la  $10^{-5}$  moli. Produsul de reactie prin solubilizarea incongruentă a ortoclazului este caolinitul; trecerea în solutie a feldspatului K este de  $3 \cdot 10^{-7}$  moli/litru, iar a feldspatului Na de  $6 \cdot 10^{-7}$  moli/litru.

**Autigeneza prin oxidare si hidroliză.** Paralel cu trecerea în solutie a mineralelor cu legături ionice si, partial, a celor instabile, cu legături covalente, în zona de alterare, în prezenta oxigenului si a apei, se desfășoară cu intensitate crescută reactii de oxidare si hidroliză din care rezultă o mare varietate de minerale de neofomatie: oxizi, hidroxizi, sulfati, silicati etc.

Procese de oxidare. Elementele chimice cu variate stări de valentă - S, Fe, Mn etc. - legate în rețeaua unor minerale cristalizate în conditii reducătoare, aduse în prezenta oxigenului manifestă tendinta de a pierde electroni si de a intra în combinatii noi, mai stabile în zona superficială a scoartei terestre. Astfel, sulfurile, si silicatii trec în oxizi, sulfati si carbonati, iar solutiile care au mediat procesul își modifică sever pH-ul. Un exemplu ilustrativ îl constituie reactia de descompunere a piritei în care pot fi surprinse modificări succesive în starea de valentă atât a S, cât si a Fe:



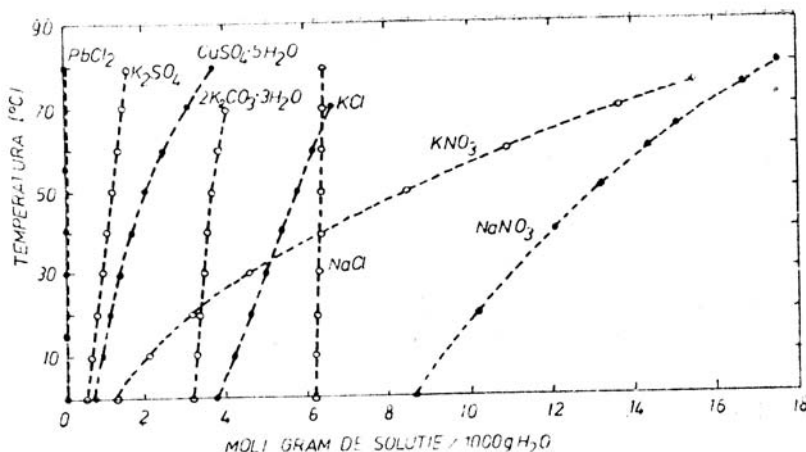
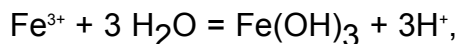


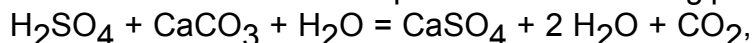
Fig. 1.26. Exemple de compuși naturali cu solubilitate congruentă; variația solubilității cu temperatura [50].

Fierul trivalent ca produs de oxidare a fierului bivalent este instabil în prezența apei și precipită ca hidroxid:



iar în prezența oxigenului, ca oxid.

Acidul sulfuric format prin oxidarea piritei poate fi neutralizat în prezența carbonatilor, în urma unei reacții a cărei produs mineral este gipsul:



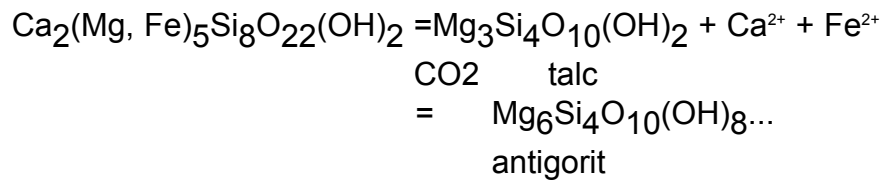
Dacă, însă, soluțiile rezultate din descompunerea sulfurilor ajung în contact cu silicatii, ele accelerează punerea în libertate a Na, K, Ca, Mg și își modifică treptat chimismul (și, implicit, pH-ul). Alți compuși generați prin astfel de procese sunt oxizii și hidroxizii de Mn și Al (piroluzit -  $\text{MnO}_2$ , psilomelan -  $(\text{BaH}_2)\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ , hidrargilit -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

**Procese de hidroliză.** Compușii minerali metastabili și instabili în prezența apei hidrolizează schimbând cationii lor bazici cu ionii de hidrogen sau oxidril proveniți din disocierea apei. În esență, hidroliza este o reacție de schimb prin care elementele chimice cu potențial ionic mic sunt îndepărtate din sistem prin solubilizare, iar reziduu se reorganizează sub forma unor edificii cristaline care aditionează grupări OH sau molecule de apă.

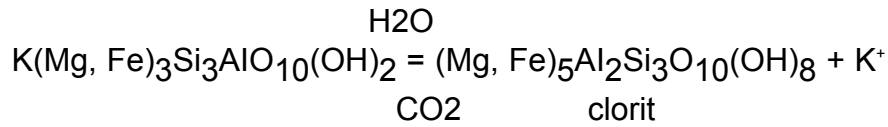
În timpul alterării rocilor preexistente, hidroliza silicailor este procesul cel mai frecvent întâlnit. Mineralele feldice sunt mai puțin stabile decât cele salice, iar silicatii cu grupări insulare (neso-) și "în lanțuri" (ino-) se transformă mai ușor și mai repede decât cei cu grupări planare (filo-) și tridimensionale (tecto-). Prin hidroliza lor, neoformatiile generate vor avea structura de filosilicati (cea mai stabilă în zona de alterare) și vor fi îmbogățite în grupări oxidril.

Dintre silicatii feromagnezieni, olivinele, piroxenii și amfibolii hidrolizează și dau naștere la produse secundare de tipul talcului, serpentinei, uralitului și, uneori, cloritului, adesea însoțite de oxizi sau hidroxizi de fier. Reacțiile se desfășoară în trepte; de exemplu, prin alterarea amfibolilor magnezieni rezultă, succesiv, talc și antigorit:

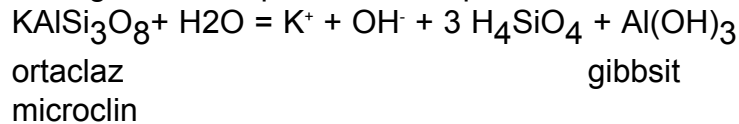
H<sub>2</sub>O



Biotitul eliberează  $\text{K}^+$  și trece în clorit (eventual și goethit) dacă rămâne fier disponibil:



Feldspatii sunt metastabili și pot hidroliza în prezența soluțiilor cu pH alcalin ( $> 9$ ) și a unui Eh pozitiv; în condiții experimentale, ei au fost solubilizați și în soluții cu pH = 8. Contactul prelungit cu apă și temperaturile ridicate accelerează desfășurarea procesului. Principalele produse secundare formate prin alterarea feldspatiilor sunt pirofilitul (illitul), caolinitul și gibbsitul, după reacții de tipul:



Gibbsitul este nestabil în prezența  $\text{SiO}_2$  trece rapid în pirofilit -



Mentineră pH-ului alcalin poate duce la îndepărtarea silicei și reprecipitarea definitivă a gibbsitului:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

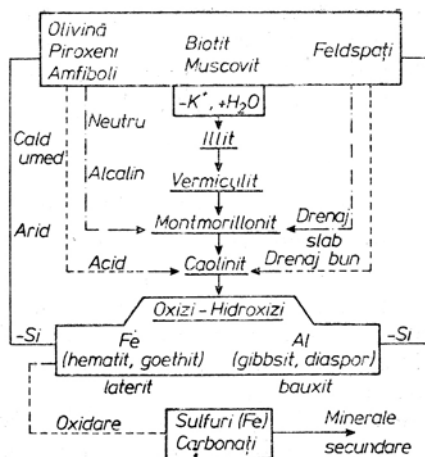


Fig. 1.27. Direcțiile de alterare a principalilor silicați din roci și produsele de neoformare realizate [78].

Feldspatii calcici hidrolizează mai repede decât cei sodici și trec în caolinit:



În zona de alterare, hidroliza se conturează ca cel mai activ mecanism de transformare a silicailor și se confundă, practic, cu procesele de caolinizare, sericitizare, serpentinizare, uralitizare etc. (fig. 1.27). În comparație cu fenomene identice afiliate hidrotermalismului juvenil și autometamorfismului intensitatea lor descrește cu adâncimea, iar izotopii oxigenului argumentează originea exogenă a proceselor care le-

au generat.

Alte procese fundamentale care însoțesc oxidarea și hidroliza din zona de alterare sunt carbonatarea și hidratarea; ele sunt responsabile pentru ocurențele de calcit, malachit, azurit, gips etc.

### *Produsele alterării*

Interacțiunea care se stabilește între litosferă, pe de o parte, și atmosferă, hidrosferă, biosferă, pe de altă parte, se materializează în timp geologic prin formarea unor învelisuri discontinue cu compoziție și proprietăți fizico-mecanice distincte de ale rocilor care le-au generat. În ariile continentale ele formează scoartele de alterare și solurile.

**Scoarta de alterare.** Este rezultatul acțiunii simultane a meteorizării (dezagregării) și alterării rocilor preexistente. Ea se individualizează la partea superioară a scoartei terestre sub forma unei cuverturi cu grosimi foarte variabile (între ordinul cm și a zecilor de m), plasată între materialul parental (pe roca proaspătă) și învelisul de sol. Caracterizată prin porozitate și permeabilitate mult mai ridicate decât ale substratului care a generat-o, scoarta de alterare reprezintă o zonă cu bun drenaj al apelor de precipitație. Compoziția sa mineralogică - de o mare complexitate - va exprima, atât natura materialului parental (roci magmatice, metamorfice, sedimentare) și esența proceselor

Tabelul 1.4. Specii minerale cu diverse grade de stabilitate provenite din compuși coloidal

Geluri instabile		Agregate metastabile	Minerale stabile
silice (opal)	(Si)	calcedonie	cuarp
gel limonitic	(Fe)	turgitmeta	hematit
sporogelit	(Al)	diaspor	diaspor
wad	(Mn)	psilomelan	piroluzit
giobertit	(Mg)	hidromagnezit	magnezit
procaolin	(Al, Si)	hidrocaolinit	caolinit

chimice care le-au generat, cât și poziția lui în raport cu factorii de climă și relief. Structurile ei pot fi clastice, brecioase, metacoloïdale, spongioase, concreționare, pătate, reticulare, pământoase.

Privită în ansamblu, scoarta de alterare grupează câteva categorii genetice de constituenți și anume: minerale relict, compuși coloidal și minerale de neoformare.

Mineralele relict reprezintă constituenții cei mai stabili ai materialului parental, fracțiunea care nu a suferit transformări în cursul alterării. Reprezentate, aproape întotdeauna, prin minerale accesorii ale rocilor preexistente, granulele relict din scoartele de alterare sunt un indicator sensibil al naturii petrografice a rocilor supuse alterării: zircon, rutil, turmalină, casiterit, topaz, corindon, disten, monazit, baritină etc. sau chiar cuarț, aur.

Compuși coloidal, care sunt instabili în timp în stare de geluri, se întâlnesc în

scoartele recente; formați în primele momente ale alterării, ei au tendința de a trece în agregate cripto- și microcristaline. Din punct de vedere mineralogic ei aparțin silicei, oxizilor și hidroxizilor, carbonatilor și, mai rar, silicatilor (tab. 1.4).

Mineralele de neoformare au caracter autigen și rezultă prin oxidare, hidroliză, carbonatarea și hidratarea compusilor preexistenți în roci supuse alterării, sau prin precipitare directă din soluții care drenează "sistemul" devenit, permeabil al scoartelor de alterare. În condițiile existente la suprafața scoartei terestre, aceste minerale prezintă o maximă stabilitate și reprezintă, din punct de vedere chimic:

- a) oxizi -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$
- b) hidroxizi -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO.OH}$ ,  $\text{FeO.OH}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$
- c) silicati - minerale argiloase (caolinit, montmorillonit, illit, vermiculit), clorite, minerale serpentinite, zeoliti
- d) carbonati -  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$
- d) sulfati -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Examenul unei secțiuni transversale executate în scoarta de alterare pune, adesea, în evidență o zonalitate verticală marcată de particularități mineralogice și structurale comune pentru diversele niveluri dispuse între pătura de sol și roca proaspătă. Această zonalitate reflectă, de fapt, relația care se stabilește între poziția nivelului hidrostatic din regiunea analizată și ambianța chimică pe care el o creează. În raport cu acest nivel, cu modul de circulație al apei libere și accesul oxigenului în mediul respectiv se poate vorbi de două zone distincte:

a) *zona de oxidare sau de aerare*, cuprinsă între contactul scoartei cu atmosfera și nivelul hidrostatic; aici apele meteorice circulă descendent, au un pH acid și se caracterizează printr-un potențial redox pozitiv ( $E_h > 0$ ). Transformările mineralelor preexistente sunt profunde, iar neoformările stabile și frecvente aparțin oxizilor și hidroxizilor de Fe, Mn, Al (goethit, lepidocrocit, piroluzit, diaspor);

b) *zona de cimentare sau de saturare cu apă* (activă și pasivă) extinsă sub nivelul hidrostatic; se caracterizează printr-un mediu neutru și alcalin ( $\text{pH} = 5,5 - 8,5$ ) și printr-un potențial redox negativ ( $E_h < 0$ ). În partea sa superioară sunt stabili filosilicatii de Al și hidroxizii de Ni și Co, iar în baza sa se conservă minerale relict (cuart, biotit) alături de neoformări de minerale argiloase și sulfuri secundare. Aceste zone au o deosebită importanță economică atunci când scoarta de alterare, intersectând zăcăminte metalifere se confundă - în zona de oxidare - cu "pălăria de fier" mult îmbogățită în oxizi și hidroxizi de Fe și Mn, și se îmbogățește, în zona de cimentare, în sulfuri (în special de cupru - covelină, calcozină, bornit). Un exemplu în acest sens îl reprezintă zăcămintul de la Altân Tepe (Dobrogea Centrală).

Privită prin prisma materialului parental, zonalitatea verticală a scoartelor de alterare reflectă particularitățile mineralogice ale rocilor din substrat: granite, granodiorite, gnase, gabbrouri, bazalte, amfibolite etc. În tabelul 1.5 se poate urmări compoziția mineralogică a scoartelor de alterare formate pe roci acide (granite) și bazice (gabbrouri) și sensul transformărilor suferite de constituenții lor principali în fiecare zonă determinată

Tabelul 1.5. Asociații mineralogice formate în scoarța de alterare pe roci acide și bazice (după Neclăman și Anastasiu, 1983)

		PROCESUL DE ALTERARE			
		OXIDARE	HIDROLIZĂ	OXIDARE	HIDROLIZĂ
Zona de oxidare pH < 5,5	Neoformații	Limonit (Fe) Goethit (Fe) Psilomelan (Mn) Diaspor (Al)		Limonit, Goethit Psilomelan Opal Calcedonie	
Zona de cimentare pH = 5,5 ... 8,5		Gips Calcit	Caolinit Montmorillonit Hidrociorit Hidromice	Hidroxizi de Fe Opal Magnezit Dolomit	Ferimontmorillonit Nontronit Caolinit Serpentină, Talc Clorit
Roca proaspătă	Relicte	Cuarț Muscovit	Biotit	Plagioclazi	Amfiboli
	Nealterat	GRANIT	*1) amfiboli 2) mize 3) albit 4) ortoză 5) cuarț	GABBROU	*1) olivină 2) piroxeni 3) amfiboli 4) plagioclazi

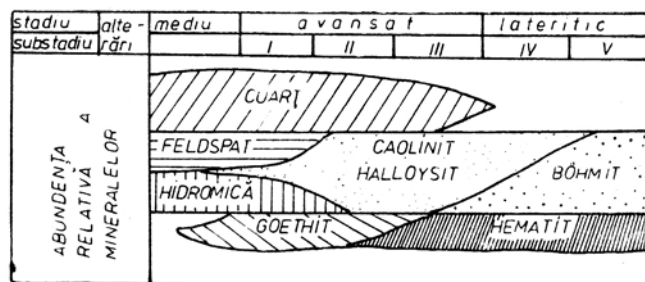


Fig. 1.28. Proporția mineralelor reziduale și de neoformație în partea superioară a scoarței de alterare, în zone temperate, subtropicale și tropicale [7].

de poziția nivelului hidrostatic.

Zonalitatea areală este o funcție a modificărilor climatice și a diversității reliefului pe Glob (fig. 1.28). Scoartele de alterare sunt foarte groase (60 m) în regiunile cu climă caldă și umedă (ecuator) și foarte subțiri sau practic absente în regiunile subpolare și polare. Pe baza compoziției lor mineralogice Ruhin (1960) a propus separarea a trei tipuri fundamentale:

- *sialitic saturat* sau hidromicaceu, specific regiunilor reci și temperate, cu alterare chimică relativ slabă și fără migrarea silicei. Asociații mineralogice specifice: montmorillonit, beidelit, hidroclorit, hidromice;

- *sialitic nesaturat* sau argilitic, caracteristic zonelor calde cu alterare chimică activă, din care silicea a fost parțial îndepărtată. Asociații mineralogice specifice: caolin-it, halloysit, nontronit, cuarț;

- *litic* sau lateritic, propriu regiunilor ecuatoriale cu temperaturi ridicate și umiditate accentuată; alterarea este foarte intensă, silicea este complet îndepărtată, iar alumiul este reprecipitat sub formă de hidroxizi.

Asociații mineralogice specifice: hidrargilit, diaspor, oxizi și hidroxizi de fier, meta-halloysit.

Scoarta de alterare constituie un depozit rezidual, adesea cu caracter de eluviu, caracterizat printr-o mare mobilitate chimică. Ea este sediul transformărilor care conduc în timp geologic la îmbogățiri în aluminiu, fier și minerale hidroxilate și reprezintă, în foarte multe cazuri, un material care va evolua spre bauxite. În timpurile actuale, scoarta de alterare este suportul pe care microorganismele și vegetația facilitează formarea și evoluția solurilor.

**Solurile.** Scoartele de alterare își pot modifica sensul evoluției lor în momentul în care devin un suport pentru microorganismele și, implicit, se asociază cu substanța organică. Factorul climatic are un rol esențial în accelerarea sau frânarea proceselor chimice și biologice care conduc pe fondul scoartei de alterare, la individualizarea solului: un învelis superficial al ei, adesea discontinuu, dar întotdeauna caracterizat prin fertilitate (capacitatea sa de a constitui un mediu de viață pentru plante asigurând nevoile lor de apă și substanțe nutritive).

Reflectând substratul litologic, condițiile climatice și de relief, precum și natura vegetației care se dezvoltă pe ele, solurile constituie produse cu o mare capacitate de transformare. Procese fizico-chimice și biochimice foarte active determină remobilizarea elementelor dintr-un loc într-altul și, implicit, diferențierea organică și mineralogică a constituenților. În sol se diferențiază astfel, orizonturi pedogenetice - niveluri centimetrice sau decimetrice, cu proprietăți mineralogice, texturale și structurale distincte. În mod convențional, principalele orizonturi pedogenetice au fost notate cu literele A, E, B, C, R, G, O, T și se caracterizează prin următoarele trăsături diagnostice (grosime, culoare, conținut mineral și substanță organică, textură și structură):

**"A"** - orizont bogat în humus, situat întotdeauna la partea superioară a solului prin amestecul intim dintre constituenții minerali și substanța organică. Are culori închise și grosimi variabile. După gradul de saturatie în baze (Ca, Mg, K, Na) și cantitatea de humus poate fi:

- molic (Am) - cu mai mult de 55% baze și până la 35 %, humus; este orizont diagnostic pentru clasa molisolurilor, tipul-cernoziom;

- umbric (Au) - cu mai puțin de 55% baze și humus acid;

- ocric (Ao) - deschis la culoare și sărac în substanță organică.

**"E"** - orizont mineral (intermediar), îmbogățit rezidual în silice prin eluvierea argilei, oxizilor/hidroxizilor de fier și substanței organice. Are culori deschise și poate fi:

- luvic (El) - de culoare galben cenușiu și cu structură poliedrică;

- albic (Ea) - de culoare cenușiu-albicios, nestructurat;

- spodic (Ep) sau podolic - de culoare cenușiu-deschisă, nestructurat și



textură nisipoasă; orizont diagnostic pentru clasa spodosolurilor (tipul podzol, cu îmbogățiri în silice).

**"B"** - orizont mineral situat în partea inferioară a profilului de sol, sub orizontul A sau E și caracterizat prin acumularea sau neformarea fracțiunii argiloase și depunerea coloizilor de fier (de regulă, proveniți din orizonturile superioare). El poate fi:

- cambic (Bv) - cu neformarea de minerale argiloase (caolinitul este propriu solurilor cu reacție acidă, iar montmorillonitul celor cu reacție alcalină) și culori brune, ruginii, relativ structurat; este orizont diagnostic pentru clasa cambisolurilor;

- argiloiluvial (Bt) - bogat în fracțiune argilooasă adusă din orizonturile superioare (apare ca pelicule la suprafața agregatelor structurate); nu conține săruri solubile și carbonați; prin distrugerea coloizilor organici de protecție are loc precipitarea hidroxizilor de fier (goethit, lepicrocrocit), este orizont diagnostic pentru clasa argiluvisolurilor

**"G"** - orizont mineral individualizat în condiții restrictive, de umiditate excesivă, periodică sau permanentă și caracterizat prin formarea "argilelor" smectitice - cenușiu-verzui; este diagnostic, pentru solurile gleice.

**"O"** - orizont organic (nehidromorf), acumulat la suprafața solurilor cu drenaj normal, formate sub vegetație lemnoasă;

**"T"** - orizont turbos (sau organic hidromorf), cu grosime minimă de 20 cm, format la suprafața solurilor exclusiv umezite, aproape tot timpul anului.

Orizonturile din baza profilului de sol definesc de multe ori natura materialului parental ("roca mamă") și fac tranziția spre scoarta de alterare. Astfel:

- orizontul **"C"** corespunde unui interval parental reprezentat prin depozite friabile, neconsolidate, cu (Cca) sau fără carbonați;

- orizontul **"R"** este alcătuit din roci compacte dure sau epiclastite mobile grosiere (pietrisuri) lipsite de carbonați;

- orizontul **R<sub>rz</sub>** - rendzinic - are drept corespondent litologic calcare și dolomite compacte sau roci metamorfice și magmatice bazice și ultrabazice.

Sucesiunea diferitelor orizonturi pedogenetice într-o anumită regiune con-

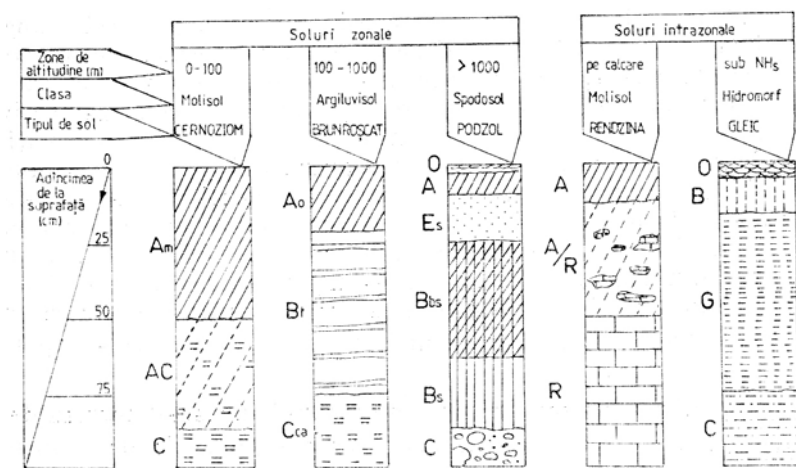


Fig. 1.29. Clase și tipuri de soluri zonale și intrazonale cu precizarea profilurilor pedogenetice respective.

stituie profilul de sol și condiționează stabilirea unităților taxonomice: clasa de sol și tipul de sol.

Constituindu-se ca un produs dependent de condițiile de climă și relief, profilul de sol la suprafața globului se va putea repeta simetric de la ecuator la poli și din regiunile de câmpie spre cele montane. Tipurile astfel conturate se înscriu în categoria solurilor

zonale din clasa cambisoluri (tip terra-rossa), molisoluri (tip cernoziom), argiluvisoluri (tip brun-roscat), spodosoluri (tip podzol) (fig. 1.29). În zonele temperate și reci, cu umiditate pronunțată, în profilul de sol se pot păstra cuarțul și fracțiunea grea (zircon, rutil) ca reziduu insolubil și pot apărea neoformatii de filosilicati - illit, vermiculit, montmorillonit. În zonele calde (subtropicale și ecuatoriale) și umede, silicea din cuarț și silicati este îndepărtată prin solubilizări și apar neoformatii de caolinit, gibbsit, și goethit. În zonele aride (desertice) și în cele foarte reci (polare), solurile nu sunt evoluat și, de aceea, nu se poate vorbi de diferențiere în orizonturi pedogenetice.

Variații locale, de ordin litologic, microclimatic sau determinate de poziția nivelului hidrostatic permit dezvoltarea unor soluri intrazonale al căror profil se abate de la regula generală impusă de poziția sa în raport cu latitudinea sau altitudinea. În această categorie intră solurile hidromorfe (tipul gleic), solurile halomorfe (solonceacurile și soloneurile) și histosolurile (cu orizont turbos - T).

Cunoașterea compoziției mineralogice a solului, a caracterelor sale texturale și structurale și, prin aceasta, a permeabilității pentru apă și aer devin condiții indispensabile pentru aprecierea fertilității sale și, în final, pentru dirijarea culturilor agricole. Implicarea mineralogiei și petrografiei în cercetările pedologice a devenit, în zilele noastre, o necesitate.

Produs exclusiv al zonelor continentale subaerene și format în strânsă dependență cu scoartele de alterare, solul este supus permanent, transformărilor (chimice, mineralogice, organice) și simultan expus degradării și îndepărtării sale de către agenții exogeni (eroziune torentială, alunecări de teren etc.). Din aceste două cauze fundamentale profilul de sol actual nu se poate conserva în timp și, astfel, regăsi în profilul scoartelor de alterare fosile. Cercetări recente ale unor depozite reziduale paleozoice și mezozoice caută să găsească criterii pentru corelarea unor microzonalități mineralogice și organice cu vechi orizonturi pedogenetice.

## **b. Alterarea subacvatică**

Alterarea - ca proces geologic - trebuie privită și în mediul subacvatic, pentru a avea imaginea reală a câștilor și locurilor prin și în care apar produse reziduale. Ea se manifestă atât asupra clastelor ajunse în rețeaua hidrografică, cât și asupra aceluia care se depun sub formă de suspensii în lacuri și mări. Contactul prelungit al apei cu particulele alogene este o condiție a creșterii gradului lor de alterabilitate, adesea continuarea unui proces început în zona dezagregărilor mecanice și transformărilor chimice subaerene. Modificările de compoziție pe care le suferă aceste particule, după îngroparea lor, aparțin proceselor postdepozitionale (diagenezei).

Căutând însă o similitudine cu poziția și evoluția pe care o au scoartele de alterare în ariile continentale, o discuție despre alterarea subacvatică ar însemna o analiză a transformărilor chimice și mineralogice suferite de rocile preexistente în contact direct și prelungit cu apa (din râuri, lacuri și mări).

O parte din factorii de care depinde transformarea substratului vor fi în mod evident aceiași pe care i-am considerat și în procesele subaerene, cu deosebirea că în această nouă situație contactul permanent dintre "faza minerală" și "soluția apoasă" va accelera desfășurarea reacțiilor. În mediul subacvatic, hidroliza și, uneori, oxidarea sunt procesele cele mai active care strică echilibrul chimic în rocile preexistente și generează neoformatii. Dificultatea observării directe a acestor transformări și, în general, a aprecierii contextului geologic nu permite o estimare a ponderii pe care alterarea în

mediul subacvatic o are în generarea de produse reziduale; de asemenea, este greu de precizat raportul în care aceste produse se află cu unele "precipitate directe" din mediul acvatic. De exemplu, în ce măsură glauconitul, oxizii de Mn sau zeoliti trebuie priviti ca produse secundare sau ca "precipitate", cunoscându-se foarte bine faptul că toate aceste minerale se pot forma pe ambele căi.

Alterarea submarină sau halmiroliza (descrise sub acest termen de Hummel, 1922), cu ponderea cea mai mare printre procesele de transformare subacvatică, se desfășoară sub controlul unor factori relativ constanti (salinitatea solutiilor este ridicată, pH-ul alcalin = 8-8,2 și are un caracter selectiv). Variațiile mineralogice la care ne așteptăm sau pe care le sesizăm vor fi determinate de contaminarea apelor marine cu solutii juvenile (în lungul - sistemelor de fracturi crustale, a zonelor cu flux termic ridicat, a manifestării unor activități vulcanice submarine etc.) de diversitatea petrografică a substratului sau/si de aportul de oxigen în apele de fund. Din analiza carotelor extrase din sedimente și roci submarine (Golful Mexic, Oc. Atlantic, Pacificul de est etc.) a rezultat că halmiroliza este activă în raport cu rocile magmatice și metamorfice feldspatice deschise în canioanele marginilor continentale, cu bazaltele de fund oceanic și cu produsele vulcanice acumulate în aceste regiuni (sticle, cenusi). Alături de feldspati, vor suferi modificări ino- și nesilicatii, care trec în talc și minerale serpentinice, micele feromagnezice (biotitul, de exemplu, care trece în clorit) etc. Concentrația, relativ ridicată în  $Mg^{2+}$  a apelor marine dirijează halmiroliza spre substitutii de tipul:

Ca - montmorillonit +  $Mg^{2+}$  (legat în nivele brucitice) ®

Mg - clorite (cu structuri dublu stratificate).

Glauconitul, un mineral autigen frecvent în sedimentele marine, poate fi privit și ca un efect al alterării filosilicailor detritici, cu structură tristratificată, bogati în aluminiu. Elementele necesare pentru formarea glauconitului  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $K^+$  provin din apa mării și înlocuiesc  $Al^{3+}$  în momentul în care potentialul redox permite fixarea acestor elemente (la un  $Eh = 0$ , realizat prin descompunerea substanței organice asociată fracțiunii detritice). Zeoliti, asociati frecvent cu sticla vulcanică și lave bazaltice submarine, se consideră și ei a avea o astfel de proveniență "secundară". Ei sunt reprezentați prin analcim, phillipsit-harmotom etc.

Produsele reziduale se vor dezvolta la interfața substrat-apă, sub forma unei "scoarte de alterare" cu grosimi, de regulă, mai mici decât cele continentale. Evoluția ei este posibilă în ariile în care sedimentarea terigenă lipsește. Efectul unor astfel de procese pe fundul mării este complex. Ioni eliberați prin hidroliză și oxidare se vor recombina cu ionii în exces existenți în solutiile marine pentru a genera, prin precipitare, alte produse autigene (ortoclorite, oxizi de mangan, zeoliti, mice etc.). Astfel, hidroliza, ca proces global, este nu numai un efect al reacțiilor care se petrec în mediul marin între apă și rocă, dar și o cauză a dezechilibrelor chimice în solutii saline.

### Solutii naturale și precipitate chimice

Pe lângă celelalte funcții ale sale, apa constituie și un mediu chimic, un solvent cu compoziție foarte variată, din care elementele care-si ating și depășesc "pragul de saturatie" se separă prin precipitare sub formă de compusi minerali.

Apele continentale - din fluvii, lacuri, mlăștini -, precum și cele lagunare sau marine reprezintă solutii naturale cu caracter electrolitic sau coloidal în care se găsesc dizolvate elemente ușor solubile:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  și

greu solubile  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  sub formă de cationi și anioni. Compoziția lor foarte diferită reflectă tendința către un echilibru chimic, rezultat din interacțiunea hidrosferei cu litosfera și atmosfera (prin procese de alterare, prin evaporare, prin contaminare cu surse juvenile, prin cristalizarea compusilor excedentari etc.).

Trăsăturile petrogenetice ale compusilor separați din astfel de soluții reflectă, în primul rând, caracterul coloidal sau electrolitic al mediului din care au provenit și apoi particularitățile sale chimice (pH, Eh).

Soluțiile electrolitice (ionice sau moleculare) sunt sisteme ultradisperse rezultate prin dizolvarea congruentă și incongruentă a fazelor minerale; deși îndeplinesc condiția unui sistem omogen, ele prezintă proprietăți variabile în funcție de cantitatea de substanțe dizolvate. Elementele chimice frecvent întâlnite în soluțiile electrolitice sunt  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

Coloizii sunt sisteme disperse, aparent omogene, alcătuite din particule cu dimensiuni cuprinse între  $10^{-6}$  și  $10^{-3}$  mm, care nu permit decantarea lor când mediul este în repaus. Această caracteristică face din coloizi, o fază intermediară între suspensii și soluții electrolitice. După natura chimică a fazei disperse, coloizii naturali pot fi: de dispersie, moleculari și "de asociație" sau micelari.

Coloizii de dispersie au caracter metalic iar particulele fazei disperse sunt alcătuite din atomi identici nelegati chimic între ei.

Coloizii moleculari sunt hidrofilii și alcătuiti din particule macromoleculare (atomi uni covalent) care se încarcă cu sarcini electrice. Astfel,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbS}$  se găsesc frecvent în mediul apos sub formă de coloizi cu sarcini negative.

Coloizii de asociație rezultă din gruparea unui număr mare de molecule legate slab prin forțe Van der Waals și caracterizează elementele chimice greu solubile și substanțele organice; ei îmbracă forma compusilor  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , încărcați cu sarcini pozitive. În toate tipurile de coloizi mișcarea browniană a particulelor componente încetinește pe măsură ce diametrul acestora crește. Orice mediu natural, prin volumul de apă pe care-l reprezintă și dinamica acesteia în cadrul "bazinului" respectiv, poate îndeplini alternativ sau simultan calitatea de soluție electrolitică sau soluție coloidală. Analiza succesiunii produselor precipitate va constitui măsura calității mediului chimic care le-a generat.

### a. Compoziția chimică a apelor naturale (fluvii și mări)

Reteaua hidrografică ce drenează ariile continentale înmagazinează o foarte bună parte din elementele rezultate prin solubilizare și hidroliză, și le transportă în soluție spre bazinele marine și oceanice. Cantitatea de substanțe solide anorganice dizolvate în apa unui râu determină gradul său de mineralizare, care se exprimă, în g/m<sup>3</sup> și se poate calcula prin relația

în care: S este cantitatea de substanțe chimice "uscate", în g;  
V - volumul probei, în cm<sup>3</sup>.

Cantitatea totală de săruri dizolvate în apele fluviale oscilează între 37 și 8 000 ppm și se înscrie mult; sub continuturile apelor marine. Din punct de vedere chimic ele sunt dominate de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , și  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , o bună parte din compusii săi provenind

Tabelul 1.6. Originea și conținutul principalilor cationi și anioni în apele fluviiale (valori medii) și în oceane (după Holland, 1984)

Sursa	Anioni (meg/kg)			Cationi (meg/kg)				m sol/kg SiO <sub>2</sub>
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
Timp de rezidență	4,5...4,9	6,9	7,9	5,9	7,0	7,7	6,7	3,8
log <sub>10</sub> (pao)/ani	-			0,14	0,20	0,10	0,05	0,21
Alterarea - silicailor		-	-	0,50	0,13	-	-	-
- carbonatilor	0,31	-0,07	-	0,07	-	-	-	-
- sulfatilor		0,07	-	0,01	0,01	0,11	0,01	-
- sulfurilor	-	-	0,16	-	-	-	-	-
- clorurilor	-	-	-0,06					
C. organic	0,07	0,09	0,22	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01
Atmosfera	0,58	0,23		0,75	0,35	0,26	0,07	0,22
TOTAL	0,96	1935						
În oceane	2712	0		412	1294	10760		399
145 (ppm)								

direct din atmosferă (astfel pot ajunge în ape, CO<sub>2</sub> și respectiv HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> și SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). În această asociatie de elemente se poate remarca legătura dintre comportarea Na<sup>+</sup> și a Cl<sup>-</sup>, precum și legătura dintre conținutul de K<sup>+</sup> și SiO<sub>2</sub>, și solubilizarea silicailor (tabelul 1.6).

Cunoscând gradul de mineralizare al unei ape curgătoare se poate aprecia debitul substantelor chimice transportate de acestea (P) și, implicit, cantitățile introduse în bazinele în care se varsă. Astfel:

$$P=M.Q/10^3 \text{ [kg/s]}$$

în care: M este gradul de mineralizare, în g/m<sup>3</sup>;

Q - debitul de apă, în m<sup>3</sup>/s.

Holland (1984) a apreciat rata denudării chimice în ariile continentale la 2,2 10<sup>-3</sup> g solide/cm<sup>2</sup>, ceea ce corespunde cu un transport în soluție al sărurilor solubile efectuat de întreaga rețea hidrografică de pe glob de cca 42 10<sup>14</sup> g/an. Valorile obținute par a fi determinate de natura și reactivitatea substratului, de condițiile climatice din aria bazinului hidrografic respectiv și, mai puțin, de altitudinea reliefului traversat (totuși pentru zonele cu altitudini medii reduse, unde scurgerea este mai lentă, posibilitățile de dizolvare ale râurilor sunt mai mari).

Apa mărilor și oceanelor, mult mai concentrată în săruri decât apa fluviilor, consti-

Tabelul 1. 7. Concentrația elementelor minore în apele fluviale și apele oceanice (valori medii)

Elementul	în fluvii g/kg	în oceane g/kg	Timp de rezidență
Ag	0,09	0,008	5
Al	360	2	2
Au	0,010	0,005	5
B	12	-	7
Ba	45	20	4,5
Cu	5,3	0,3	4
Fe	480	2	2
Ga	0,09	0,03	4
Mn	20	0,2	4
Mo	1,8	10	5
Ni	10	0,6	4
P	20	60	4
Pb	4,0	0,03	2,6
Th	0,096	0,0015	2
Ti	8,6	1	-
Zn	45	3	4

tuie o soluție de cloruri, bromuri, sulfati, carbonati și foarte puține săruri ale elementelor alcaline și alcalino-pământoase. Deosebiri calitative și cantitative între cele două medii - fluviatil și marin - sugerează ideea că sărurile din apele marine nu pot fi considerate rezultatul concentrării prelungite a compusilor deversati prin rețeaua hidrografică; originea lor trebuie legată de contaminarea apelor cu produsele vulcanismului și magmatismului din primele momente de formare și consolidare a crustei terestre, precum și a manifestărilor vulcanice submarine din toată perioada de evoluție a spațiului oceanic; un rol deloc neglijabil l-a avut și schimbul de elemente al hidrosferei marine cu atmosfera.

În constituția apelor marine intră elemente thalasofile (Cl, Br, SO<sub>4</sub>, B, Na, K, Ca, Mg, Sr) în concentrații care depășesc cantitatea furnizată hidrosferei de alterație și eroziune, și elemente thalasoogene (Fe, Al, Si, Mn, Sc, Mo etc.) legate, în special, de fazele solide care ajung în mediul marin și pe care le eliberează prin hidroxizi (v. tabelul 1.7).

Chimismul global al apelor marine și concentrația în săruri a acestora sunt apreciate, în mod curent, prin salinitate, care exprimă cantitatea totală de săruri dizolvate la 1 litru de apă de mare când toți carbonatii au fost convertiți în oxizi, bromurile și iodurile înlocuite prin cloruri și toată materia organică oxidată. Valoarea medie a salinității apelor marine este de 35 g/l și derivă din coexistența următoarelor tipuri de săruri și, respectiv, ioni disociați:

Compoziția apelor marine se consideră pentru o anumită regiune constantă, întrucât concentrația elementelor chimice se reglează singură în așa fel încât "iesirile" chimice "precipitățile" echilibrează "intrările" într-o perioadă de timp egală cu de câteva ori timpul de rezidență a elementelor în soluție; Elementele cu timpi de rezidență mai mici de 1 000 ani tind să aibă o distribuție eterogenă față de elementele cu timp de rezidență

Tabelul 1.8. Conținutul în săruri al apelor marine

Raportat la greutatea apei [%]		Raportat la cantitatea desăurii dizolvate [%]
NaCl	2,72	77,75
MgCl	0,38	10,87
MgSO <sub>4</sub>	0,17	4,73
CaSO <sub>4</sub>	0,12	3,60
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,09	2,46
MgBr <sub>2</sub>	0,01	0,21
CaCO <sub>3</sub>		
°ialele	0,01	0,34

1 Timpul de rezidență reprezintă raportul dintre cantitatea totală  $A_0$  a substanței respective în apa marină și rata  $dA/dt$  a aportului rebele hidrografice. El poate varia de la (perioada de amestec a apelor până la 108 ani; (perioada de amestec a apei oceanice în primii 100 m este de 10 ani; amestecul apelor în adâncime are loc în cca 1000 ani). De exemplu, pentru Na 260 000 000 ani; Mg - 12 000 000 ani; K - 11 000 000 ani; Ca - 1000 000 ani; Si - 8 000 ani; Mn - 7 000 ani; Fe - 140 ani; Al - 100 ani.

dentă mai mare Na, K, Mg, Ca, Cl, Br = 108 ani, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 105 ani) care realizează distribuții omogene; elementele care intră în ciclurile biologice (Si, P, N) se abat de la această regulă având timpi de rezidență mult redusă. Astfel, concentrația acestor elemente este redusă în stratul de apă de la suprafață, în care abundă organismele, crește în apele de adâncime în care reintră din cauza descompunerii oxidante a organismelor, și este complicată de transportul fizic al maselor de apă în oceane.

În mod curent însă, față de valoarea medie a salinității apei oceanice și marine prezintă abateri mari, conditionate de zona climatică în care se găsesc (și deci de temperatură și evaporatie), de adâncimea la care ne referim, de relația cu marginea continentală unde există un raport substanțial de ape dulci, de prezența lor în vecinătatea sectoarelor de divergență a plăcilor crustale, unde temperatura este mult, mai ridicată și aportul de soluții juvenile aproape omniprezent. Din aceste cauze, salinitatea tinde să scadă spre fundul bazinelor la 34‰ dar tot aici să atingă în zonele de rift, 175‰ (M. Rosie), Marea Moartă, un bazin închis situat într-o regiune cu evaporatie foarte intensă, are la suprafață 200‰, în Marea Rosie S = 40‰, Marea Neagră - un bazin semiînchis care beneficiază de aportul a două fluvii, Dunărea și Nistrul, are o salinitate de 18 - 22‰ iar Marea Caspică, bazin intracontinental, are S = 1 - 15‰. Pentru a ne apropia cât mai mult de situațiile naturale care controlează diversitatea produselor chimice separate din soluții, s-a încercat o grupare a mediilor naturale după concentrația lor în săruri, în diferite "faciesuri de salinitate". Astfel, au fost separate:

0-0,5‰ - facies *dulcicol*, în ape curgătoare și lacuri;

0,5 - 5‰ - facies *oligohalin*, în lacuri și unele mări închise;

5 - 16,5‰ - facies *salmastru*, în unele mări marginale sau închise, (Marea Caspică);

16,5 - 30‰ - facies *brachihalin*, în mări semiînchise (M. Neagră);

30 - 50‰ - facies *marin propriu-zis*, în mări și oceane;

> 50‰ - facies *hipersalin* (sau lagunar), în golfuri și lagune (G. Persic, Coorong Lagoon etc.).

## b. Autigeneza prin precipitare chimica

Separarea compusilor anorganici si formarea mineralelor autigene din solutii naturale - coloidale sau electrolitice - reprezintă un proces de esență chimică si urmează aceleasi legi, indiferent de originea si natura fluidelor (juvenile sau meteorice, fluviatile sau marine); pentru acest motiv pot exista unele similitudini structurale si texturale între produsele endogene si cele exogene (de exemplu, între agregatele silicioase formate prin precipitare din solutii marine si cele depuse din solutii hidrotermale subacvatice sau între zeoliti autigeni si cei vulcanogeni etc.).

În domeniul sedimentar, procesele de autigeneză sunt larg răspândite si vizează atât formarea unor edificii petrografice de origine chimică bine individualizate în coloanele litologice (calcare, evaporite, fosforite, silicolite) cât si depunerea din solutii interstitiale a cimentului ce leagă clastele sedimentelor detritice (calcit, gips, apatit, calcedonie) (vezi si capitolul "Procese postdepozitionale").

Depunerea mineralelor autigene sub formă de geluri sau agregate cristaline este strict controlată de concentratia în săruri a solutiilor, de pH-ul, Eh-ul si temperatura lor de evaporatie, precum si de factori geologici, cum ar fi: volumul si adâncimea apei în bazin, gradul de deschidere a acestuia spre ocean, circulatia apelor si pozitia bazinului în raport cu factorii de climă.

Coagularea coloizilor. Precipitarea solutiilor coloidale si pierderea stabilității coloizilor se realizează atunci când energia superficială a particulelor ( $E_s$ ) - ca expresie a produsului dintre tensiunea superficială ( $s$ ) si suprafata particulei ( $A$ ) (adică  $E_s = s A$ ) tinde să crească peste o limită admisă. Acest lucru se petrece prin neutralizarea sarcinilor electrice (în contact cu solutii care determină alăturarea particulelor coloidale) sau prin evaporarea mediului de dispersie, adesea în corelatie cu cresterea temperaturii.

Trecerea bruscă a solutiilor coloidale dintr-o stare în alta - de exemplu, la transferul acestora din rețeaua hidrografică în bazinele marine bogate în electroliti - grăbeste evident depunerea lor si face, din zonele deltaice si cele litoral-neritice, spatii oportune pentru concentrarea gelurilor de Al, Fe, Mn, Si. Un fenomen similar poate avea loc la întâlnirea a două mase de apă cu temperaturi diferite; de asemenea, o cantitate mare de suspensii în bazinul în care ajung coloizii poate declansa coagularea acestora (în special, a celor de Fe si Si).

Acumularea centrilor de coagulare conduce la mase gelatinoase cu structură corpusculară sau fibroasă, întotdeauna cu proprietăți izotrope, puternic absorbante si bogate în molecule de apă. Morfologia "corpurilor de gel" este întotdeauna specifică, mamelonară, reniformă, cu suprafete rotunjite si, adesea, lucioase. Afinitatea unor microelemente (U, Th, Cu, Pb) față de astfel de produse este o expresie a proprietăților lor aditive (adsorbante).

Precipitarea solutiilor electrolitice. Elementele chimice dissociate în solutie pot reactiona între ele pentru a forma compusi minerali atunci când ating simultan o anumita concentratie si solutia devine suprasaturată. Conditia valabilă la un moment dat pentru un anumit compus, de exemplu, pentru carbonati, nu este suficientă pentru altul, de exemplu pentru sulfati. Aceasta înseamnă că în mediu natural "pragul de saturatie" pentru diversele săruri ce-i determină compozitia chimică se va atinge progresiv, iar separarea lor din solutie, prin cristalizare, se va realiza succesiv, într-o ordine care întotdeau-



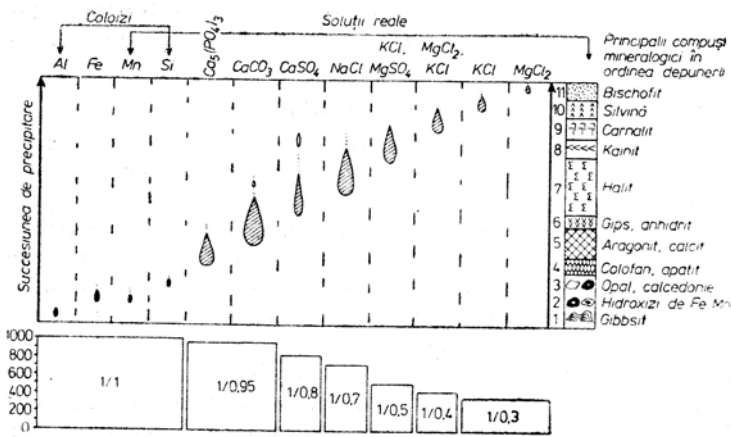


Fig. 1.30. Ordinea ideală de precipitare a mineralelelor autigene în raport cu volumul apei în bazin.

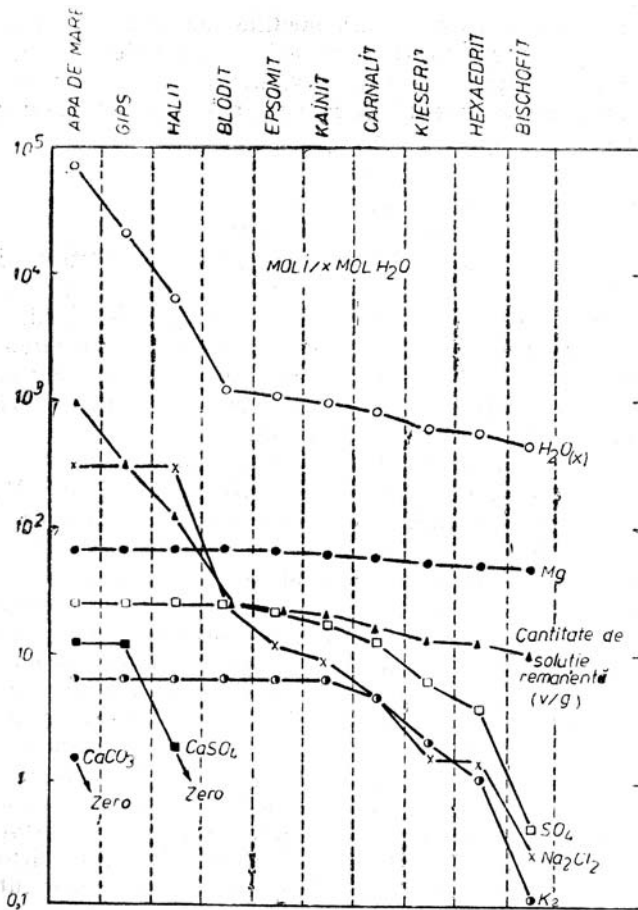


Fig. 1.31. Compoziția apelor oceanice și începutul precipitării sulfatilor și clorurilor în condiții izoterme (la 25 °C) (!) în loc de hexaedrit se citește hexahidrat.

1 Soluția suprasaturată conține o cantitate mai mare de substanță dizolvată decât cea corespunzătoare solubilității ei în condițiile date și reprezintă întotdeauna un sistem chimic instabil; excesul de substanțe poate cristaliza brusc și în cantitate mare. O soluție saturată - care conține dizolvată cantitatea maximă dintr-o substanță nu este întotdeauna și o soluție concentrată; dacă solubilitatea substanței respective este foarte redusă - cazul  $\text{SiO}_2$ , 6 ppm în fluvii - soluția saturată poate fi foarte diluată.

na este invers proporțională cu ordinea de solubilizare. Acest prag de saturatie, pentru un anume produs, poate fi atins prin cresterea concentratiei în solutie (deci prin adaos din afara sistemului, prin ridicarea temperaturii si evaporarea solutiei, prin modificări esentiale ale conditiei de pH si Eh) în raport, cu care, în conditiile initiale ale intrării sale în solutie, produsul respectiv este stabil (de exemplu  $\text{CaCO}_3$  disociază în solutii acide si reprecipită din solutii alcaline).

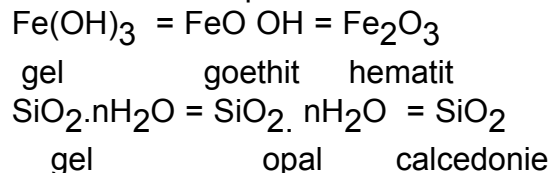
O asemenea succesiune, care cuprinde oxizi, hidroxizi, silice - ca geluri - si apoi fosfati, carbonati, sulfati de calciu, halit, kainit, carnalit, silvină, bischofit - ca minerale autigene cristalizate - s-ar putea realiza în conditii ideale dacă bazinul în care are loc precipitarea ar fi foarte stabil, ar fi lipsit de aport terigen si ar fi supus continuu unei evaporări care să modifice concentratia sărurilor în solutie. În natură, astfel de situatii se consideră accidentale, iar coloanele litologice din formatiunile sedimentare surprind, de regulă, doar secvente ale acestei succesiuni. Astfel este frecvent descrisă asociatia dintre Fe si Si, silicolite si fosforite, fosforite si calcare, sulfati si cloruri

### c. Medii naturale chimice (cadru geologic)

În domeniul sedimentar, precipitarea din solutii electrolitice se circumscrie ca un proces petrogenetic major, care are drept cadru de desfășurare, atât ariile continentale - în jurul izvoarelor, în lacuri si mlastini, în zone lagunare - cât si bazinele marine si oceanice. Formarea asociatiilor minerale chimice în aceste domenii este expresia complexă a faciesului de salinitate a apelor si a regimului hidrodinamic (caracterul stagnant sau mobil al lor) si, implicit, a tipului de bazin (închis/deschis) si a pozitiei lui în raport cu factorii de climă (caldă-temperată, umedă-aridă).

Într-un cadru geologic natural astfel conditionat se vor naste asociatii minerale si succesiuni de edificii petrografice capabile oricând să fundamenteze reconstituirea unui context chimic care, astăzi, este generalizat din punct de vedere sedimentologic în cinci medii ale sedimentării autigene: lacustru (în climat umed), marin normal, marin restrictiv, lacustru în climat arid si euxinic (lagunar sau marin) (fig. 1.32).

Asociatiile de facies dulcicol - din mediile lacustre, de climat umed sunt dominate de produsele consolidării gelurilor de fier si silice din solutii cu pH slab acid si potential redox pozitiv. Din punct de vedere mineralogic, ele reprezintă acumulări de goethit, hematit, opal si calcedonie după reactiile:



si sunt identificate în asociatii litologice sub forma depozitelor de ferilite si, respectiv, silicolite chimice, care se acumulează astăzi în lacurile situate la latitudini mari din nordul Europei, Asiei si Americii de Nord.

Asociatiile de facies marin normal formate în bazine cu circulatie permanentă pot începe în bază cu depozite feruginoase si silicioase, dar sunt dominate de ocurente de carbonati, fosfati, silicati (glauconit, leptoclorite, minerale argiloase, feldspati, zeoliti) si oxizi de mangan. Silicea, cu un continut mediu de 4 - 6 mg/kg, precipită mai usor sub formă de opal decât de quart si, în prezenta hidroxizilor de Al, Fe, Mn, Mg, chiar din solutii diluate cu pH mai mic de 8. Rata de depunere a compusilor amorfi este apreciată la 3,6 10<sup>14</sup> g/an, ceea ce nu compensează aportul de SiO<sub>2</sub> introdus în mare de rețeaua hidrografică (si egal cu 6 10<sup>14</sup> g/an). Apele marine - la suprafață - sunt de regulă suprasaturate în calcit si aragonit si nesaturate în adâncime datorită presiunii mari a CO<sub>2</sub> si temperaturii scăzute a apelor, factori care inhibă precipitarea carbonatilor.

Tipul de bazin	închis	deschis	semi-închis		
Regimul hidrodinamic	Ape stagnante	Circulație permanentă		Ape stagnante	Ape stagnante
Poziția tectostructurală	Cratonic continental	Margine continentală-ocean	Margine continentală	Cratonic	Infracratonic
MEDIUL SEDIMENTARII AUTIGENE	LACUSTRU umed	MARIN normal	MARIN RESTRICTIV	LACUSTRU arid-lagunar	EUXINIC lacustru-marin
Faciesul de salinitate	dulcicol	marin	hipersalin	hipersalin	salmastru
Salinitatea					
pH					
Eh	(+), (-)	(+)	(+)	(+)	(-)
Hematit					
Calcedonie					
Piroluzit					
Apatit					
Sulfuri					
Glaucconit					
Leptoclorite					
Hidromice					
Smectite					
Zeoliti					
Calcit					
Dolomit					
Anhidrit					
Gips					
Halit					
Silvina					
Borati					
Carbonati } Na					
Sulfati					

Precipitarea  $\text{CaCO}_3$  poate avea loc pe un interval batimetric larg, în special în zonele litorale, neritice și batiale și până în vecinătatea limitei de compensație a carbonatilor (CCD - de la inițialele în limba engleză carbonate compensation depth), adică până la nivelul la care ritmul aportului de carbonat din zona de suprafață (apreciat la 18 1014 g/an) este echilibrat de ritmul dizolvării lui. Sub această limită - plasată în jur de 4000 - 4 500 m - germenii de calcit încep să se dizolve. În mediile cu pH alcalin precipitarea calcitului este catalizată de prezența sărurilor de NaCl, KCl și  $\text{CaCl}_2$  și a cationului  $\text{Mg}^{2+}$ ; de aceea, acest mineral se poate separa mai ușor în ape dulci. În schimb, aragonitul precipită mai reede în prezența  $\text{Mg}^{2+}$  și este un constituent frecvent în apele marine din zonele calde. Rata de depunere a carbonatilor în astfel de zone (regiunea Bahama, de exemplu), considerate foarte "productive", poate atinge 50 mg/cm<sup>2</sup>/an sau o medie de 0,4 - 2 cm grosime/1 000 ani. În ciuda faptului că alături de calcit, și dolomitul se află în apa de mare la limita de saturație, creșterea cristalelor de dolomit este foarte lentă din cauza dificultății de ordonare a  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  în structura sa reticulară, adesea inhibată de hidroliza ionilor de  $\text{Mg}^{2+}$ , care se blochează în  $\text{Mg}(\text{OH})$ . Colofanul și apatitul - produsul colomorf și respectiv cristalizat al fosfatului de Ca - precipită în condiții similare cu  $\text{CaCO}_3$  și de aceea formează frecvent asociații cu acesta. În apele adânci și reci cu pH scăzut, conținutul în  $\text{P}_2\text{O}_5$  este ridicat (până la 300 mg/m<sup>3</sup>) și scade în apele superficiale (până la 1 - 50 mg/m<sup>3</sup>), unde sunt create condițiile pentru precipitarea celor două

minerale (la scăderea  $P_{CO_2}$  și ridicarea temperaturii).

Investigațiile din ultimii ani au completat mult, imaginea despre posibilitățile de precipitare autigenă a silicailor. Sedimentele marine actuale din zonele neritice, dar în special, abisale, contin numeroase minerale autigene: glauconit, sepiolit, paligorskite, talc, chamosit, montmorillonit și illit, zeoliti (phillipsit și clinoptilolit), albit. Ele se separă în condițiile unui pH alcalin și în funcție de starea cationilor legați în rețea, în condiții variabile ale Eh-ului. Astfel, glauconitul este un indicator tipic pentru un Eh foarte apropiat de zero, în care ar putea fi stabili - simultan - cei doi cationi de  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  din rețeaua sa; în aceste condiții rata de sedimentare este mai mare decât pentru mulți alți silicați. Pentru zeoliti, de exemplu, este apreciată o rată de  $0,1 \text{ g/cm}^2/1 \text{ 000 ani}$ .

Mediul marin actual se dovedește a fi foarte favorabil pentru separarea pe cale chimică a oxizilor de mangan sub formă de piroluzit ( $MnO_2$ ), psilomelan ( $BaMn^{2+}Mn^{4+}O_{16}(OH)_4$ ), todorokit ( $MnO_2Mn(OH)_4$ ). Reacția de depunere a  $MnO_2$ , în mediu cu potențial redox pozitiv, este catalizată de prezența cationilor de  $Fe^{3+}$  și a fracțiunii clastice (piro- sau epi-) și se desfășoară foarte lent. Rata de depunere a compusilor respectivi este de ordinul milimetrelor la  $100 \text{ 000} - 1 \text{ 000 000 ani}$ .

Dintre toate aceste minerale, un rol petrogenetic important îl au silicea și carbonații, fosfații și oxizii de mangan, care, prin acumulare prelungită, generează roci silicioase, calcare de precipitație, fosforite și, respectiv, noduli polimetaliți; restul compusilor menționați reprezintă o fracțiune autigenă care se asociază cu sedimentele pelitice de fund oceanic.

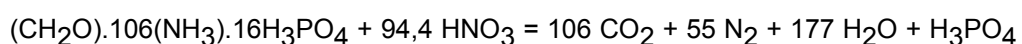
Asociațiile faciesului hipersalin din mediile marine cu circulație restrictivă (ocazională) și respectiv ale celor lagunare (sau lacuri din zone aride) cuprind toată gama de minerale evaporitice - sulfati (gips și anhidrit), halit, și săruri delicvescente (silvină, carbonați și sulfati de Na și Mg) care repauzează ocazional pe calcare sau dolomite. Cristalizarea acestor minerale sugerează alcalinitatea crescută a apelor în bazin ( $pH > 7 - 8$ ) și întotdeauna potențial redox pozitiv. Precipitarea sulfatilor și clorurilor - la  $25^\circ C$  - poate începe (după Braitsch) când volumul apei din bazin se reduce, prin evaporare și atinge o concentrație (salinitate) de:

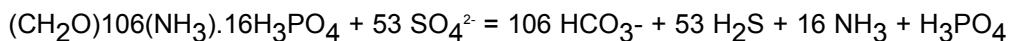
3,4 ori și  $S = 120 \text{ o/oo}$  pentru a se separa  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ;

11 ori și  $S = 385 \text{ o/oo}$ , pentru a se separa NaCl;

10 ori și  $S = 2 \text{ 100 o/oo}$  pentru a se separa KCl și MgCl. Acest lucru ilustrează clar gradul de nesaturare în aceste săruri a apei de mare. Rata de acumulare a mineralelor evaporitice este apreciată după exemplul, de excepție, al Golfului Kara Bugaz la  $500 \text{ cm}/1 \text{ 000 ani}$  sau  $1,3 \text{ 10}^8 \text{ t/an}$ .

Mediul euxinic se conturează astăzi prin informația abundentă obținută din analiza sedimentelor de pe fundul Mării Negre - vestitul Pontus Euxinus - ca un domeniu particular al sedimentării chimice, condiționat de stagnarea apelor și caracterul ei anoxic, acumularea substanței organice și generarea, în aceste condiții, a  $H_2S$ . Mediul este reducător, acid sau alcalin și din punct de vedere chimic generator de sulfuri. În astfel de condiții, curenții verticali "aducători" de oxigen lipsesc, substanțele organice care se acumulează contin C, N și P (în proporție de  $106 : 16 : 1$ ), iar reacțiile chimice pe care le determină consumă tot oxigenul preexistent și eliberează azot, hidrogen sulfurat și  $CO_2$ :





Reducerea sulfatilor la sulfuri este influentată de cantitatea de materie organică din care pentru acest proces se consumă 15 - 45%. În mediile euxinice sulfurile care se formează - pirită, galenă, blendă, calcopirită (dacă există ioni disponibili de  $\text{Fe}^{2+}$ , Pb, Zn, Cu) - si mineralele argiloase existente pentru aditionarea Mo, Cu si U (până la 0,001 - 0,010 %). Ca o expresie a conditiilor în care pot precipita, sulfurile autigene se asociază frecvent cu mълurile negre si, respectiv, cu argile si, mai rar, cu gresii si calcare.

#### d. Criterii de identificare si semnificatii geologice

Produsele de origine chimică contrastează prin caracterele lor petrografice cu celelalte formatiuni sedimentare si se individualizează printre cele de origine marină sau lacustră prin limite nete ce ilustrează schimbarea bruscă a conditiilor de mediu. Astfel de produse sunt definite prin constitutii mineralogice omogene si uniforme; din punct de vedere chimic, ele formează acumulări de carbonati, sau de sulfati, sau de halogenuri sau de fosfati etc., schimbând prin aceasta chimismul apelor care le-au generat si echilibrul atins la un moment, dat între "solutie" si "faza minerală" dizolvată.

În asemenea agregate, constituentii minerali au caracter autigen si se recunosc prin:

- structura lor amorfă (dacă reprezintă geluri) sau cristalină;
- morfologia cristalelor, dominată de forme euhedrale si subhedrale (daca forta de cristalizare a speciilor minerale este ridicată, de exemplu, la dolomit) si anhedrale (la minerale cu forță de cristalizare redusă - la calcit, halit etc.; mai putin frecvente dar întotdeauna semnificative prin morfologia lor sunt: agregatele sferulitice sau fibros radiare (de calcedonie, zeoliti, aragonit etc.);
- contactul dintre cristale, care este liniar sau sutural, întotdeauna asemănător cu cel realizat prin blasteză (în rocile metamorfice - în cuarțite, de exemplu) sau cristalizare fractionată (în rocile magmatice plutonice sau subvulcanice granite, sienite, aplite);
- incluziunile, când sunt prezente au o distributie zonală, paralelă cu fetele cristalelor si o constitutie identică cu cea a fractiunii alogene care impurifică agregatul (carbonatică, argiloasă etc.);
- pseudomorfozele si coroanele de reactie sunt proprii compusilor autigeni formati secundar, prin reactie cu un produs primar instabil, în prezenta unei solutii cu chimism net diferit (de exemplu, ocurente de silice - calcedonie sau opal - în testele carbonatice ale unor foraminifere; înlocuirea feldspatilor plagioclazi detritici prin calcit; substitutia carbonatilor prin colofan etc.);
- mineralele de neformatie intersectează vechile structuri sedimentare (suprafata laminelor sau a unui bioclast), evidentiind prin aceasta caracterul lor secundar, postdepozitional. Astfel de relatii sunt specifice proceselor de autigeneză din timpul diagenzei. Analiza corelată a tuturor acestor trăsături este în măsură să ofere informatii pretioase atât pentru reconstituirea parametrilor chimici ce au definit mediul respectiv (valoarea salinității, pH, Eh...) cât si pentru cinetica reactiilor desfășurate sau a momentului declansării lor (în mediul acvatic propriu-zis) sau în raport cu sedimente detritice, postdepozitional, din solutii interstitiale.