



Η ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (CaCO₃)*

(ΓΕΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ — ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ)

Άπό τόν
Γ. ΚΑΛΠΑΚΗ**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΣΤΡΟΦΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ	ΣΥΝΟΛΟ ΣΕΛΙΔΩΝ	ΣΗΜΕΙΩΣΗ
■ Σκοπός			
■ Άνθρακικά όρυκτά			5
■ Γεωχημικός κύκλος του Ca			7
■ Μορφές CaCO ₃			12
■ Διάλυση - κρυστάλλωση του CaCO ₃			2
■ Διαλυτότητα του CaCO ₃ σε γλυκά νερά			5
■ Διαλυτότητα του CaCO ₃ σε θαλασσινά νερά			20
■ Καθίζηση του CaCO ₃ διά της βακτηριακής όδοϋ			7
■ Μέγεθος κρυστάλλων CaCO ₃			11
■ Μορφές CaCO ₃ και περιβάλλον άποθέσεως			20
■ Καθίζηση άσβεστίτη-άραγωνίτη			22
■ Βιβλιογραφία			22

* La cristallisation de CaCO₃. Une revue générale

** Dr. G.KALPAKIS, Maître assistant, laboratoire Géologie et Paléontologie d'Universi-
 té d'Athènes.

■ Σκοπός

Σκοπός της προσπάθειας αυτής είναι η σέ γενικές γραμμές έκθεση του προβλήματος της κρυσταλλώσεως του CaCO_3 και οι παράγοντες που επιδρούν στον καθορισμό του σχηματισμού των διαφόρων μορφών του. Επίσης εκτίθενται τὰ περιβάλλοντα όπου αναπτύσσονται οι διάφορες μορφές του και οι επικρατούντες τύποι κρυσταλλώσεως. Στο τέλος ακολουθεί έκτενης βιβλιογραφία όπου οι ενδιαφερόμενοι μπορούν να ανατρέξουν για ειδικότερα θέματα του όλου προβλήματος.

■ Άνθρακικά όρυκτά

Άνθρακικά όρυκτά ονομάζονται εκείνα που στη σύστασή τους συμμετέχει η άνθρακική ρίζα (CO_3^{2-}) και ένα ή περισσότερα κατιόντα. Τά κατιόντα που συμμετέχουν κυρίως στη δομή των άνθρακικών όρυκτων δίνονται στον πίν. 1.

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	ΑΤΟΜΙΚΟ ΒΑΡΟΣ	ΑΚΤΙΝΑ ΙΟΝΤΟΣ σέ Å	ΣΥΝΗΘΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ
B	10,82	0,23	
F	19,00	1,36	(-1)
Na	22,99	0,95	(+1)
Mg	24,32	0,66	(+2)
S	32,07	0,30	(+6)
Cl	35,46	1,81	(-1)
K	39,10	1,33	(+1)
Ca	40,08	0,99	(+2)
Mn	54,94	0,80	(+2)
Fe	55,85	0,74	(+2)
Ni	58,71	0,69	(+2)
Co	58,94	0,72	(+2)
Cu	63,54	0,72	(+2)
Zn	65,38	0,74	(+2)
Sr	87,63	1,12	(+2)
Ba	137,36	1,34	(+2)
Pb	207,21	1,20	(+2)

Πίν. 1 : Πίνακας που δείχνει τὰ κατιόντα των στοιχείων που συμμετέχουν συνήθως στη δομή των άνθρακικών όρυκτων. (Κατά MASON 1962)

Τά άνθρακικά όρυκτά είναι περισσότερα από εξήντα (60) αλλά πολλά από αυτά είναι σπάνια. Τά συνηθέστερα δίνονται στον πίν. 2. Από τον πίνακα αυτόν φαίνεται ότι τὰ κυριώτερα άνθρακικά όρυκτά κρυσταλλώνονται είτε στο τριγωνικό είτε στο ρομβικό σύστημα και μάλιστα φαίνεται να υπάρχει μιá προτίμηση: Τά κατιόντα με μικρή ακτίνα ίόντος, όπως μαγνήσιο (Mg), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), ψευδάργυρος (Zn), χαλκός (Cu), κρυσταλλώνονται σε άνθρακικά όρυκτά του τριγωνικού συ-

ΚΑΤΙΟΝ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ, ΟΝΟΜΑ ΟΡΥΚΤΟΥ	ΕΥΣΤΗΜΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΕΩΣ
Mg ²⁺ Fe ²⁺ Zn ²⁺ Mn ²⁺ Ca ²⁺ Ca ²⁺ , Mg ²⁺ Ca ²⁺ , Mg ²⁺ Fe ²⁺ , Mn ²⁺	MgCO ₃ Μαγνησίτης ή Γιοβερτίτης FeCO ₃ Σιδηρίτης ή Σιδεροσίτης ZnCO ₃ Σμιθσονίτης MnCO ₃ Ροδοχρωσίτης ή Διαλογίτης CaCO ₃ άσβεσίτης Ca·Mg(CO ₃) ₂ Δολομίτης Ca(Mg, Fe ²⁺ , Mn)(CO ₃) ₂ Άγκερίτης	Τριγωνικό
Ca ²⁺ Sr ²⁺ Pb ²⁺ Ba ²⁺	CaCO ₃ Άραγωνίτης SrCO ₃ Στροντιανίτης PbCO ₃ Κερουσίτης BaCO ₃ Βιθερίτης	Ρομβικό

Πίν. 2: Τά κυριότερα άνθρακικά όρυκτά

στήματος, ενώ τά κατιόντα μέ μεγάλη άκτίνα ίόντος όπως βάριο (Ba), στρόντιο (Sr), μόλυβδος (Pb), κρυσταλλώνονται στό ρομβικό σύστημα. Τό ίόν Ca²⁺, πού κατέχει μία ένδιάμεση θέση (άκτίνα ίόντος: 0,99 Å) μεταξύ τών μεγάλων καί μικρών ίόντων, μπορεί νά σχηματίζει άνθρακικά όρυκτά, πού κρυσταλλώνονται είτε στό τριγωνικό, μέ τή μορφή του άσβεσίτη είτε στό ρομβικό, μέ τή μορφή του άραγωνίτη.

Άν καί μέ τόν άσβεσίτη καί άραγωνίτη θά άσχοληθούμε πιό λεπτομερειακά στά παρακάτω, αναφέρουμε έδώ ότι ό άσβεσίτης κρυσταλλώνεται κυρίως σέ ρομβόεδρα καί σκαληνόεδρα (π.χ. στά δόντια τών χοίρων), αλλά έχουν περιγραφεί περισσότερες άπό 300 μορφές κρυστάλλων. Ό άσβεσίτης είναι όρυκτό πού βρίσκεται συνήθως στά ίζηματογενή πετρώματα. Συναντιέται επίσης στά μεταμορφωμένα (στούς κρυσταλλικούς άσβεστολίθους), σέ έκρηξιγενή (πρωτογενής άσβεσίτης τών καρμπονατιτών, Carbonatites) καί σάν ύδροθερμικό όρυκτό στά ηφαιστειακά (μαζί μέ ζεόλιθους καί χλωρίτες). Τέλος συναντιέται σέ διάφορες φλέβες θειούχων όρυκτών.

Ό άραγωνίτης είναι άσταθής στις συνήθειες θερμοκρασίες. Η κρυστάλλωσή του εύνοείται σέ θερμοκρασίες πάνω άπό 50° C, αλλά ή παρουσία Sr, Mg, Ba, Pb καί CaSO₄ μέσα στά διαλύματα κατεβάζουν τίς θερμοκρασίες σχηματισμού του. Ό άραγωνίτης, σάν άσταθής πού είναι, μετασχηματίζεται μέ τή πάροδο του χρόνου σέ άσβεσίτη.

Σέ πολλές περιπτώσεις τά άνθρακικά όρυκτά περιέχουν περισσότερα άπό ένα κατιόντα στό πλέγμα τους. Έτσι τά όρυκτά του ρομβικού συστήματος (όπως π.χ. ό άραγωνίτης) προτιμούν τά σχετικά μεγάλης άκτίνας κατιόντα, ενώ του τριγωνικού συστήματος (όπως π.χ. ό άσβεσίτης) τά

μικρής ακτίνας κατιόντα.

Στόν πίνακα 3 αναφέρονται οι κυριώτερες δρυκτολογικές ιδιότητες του άσβεστίτη, του άραγωνίτη καί του δολομίτη, πού είναι τά συνηθέστερα άνθρακικά δρυκτά.

	ΑΙΒΕΣΤΙΤΗΣ CaCO ₃	ΑΡΑΓΩΝΙΤΗΣ CaCO ₃	ΔΟΛΟΜΙΤΗΣ CaCO ₃ ·MgCO ₃
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τριγωνικό Μοναξονικό άρνητικό	Ρομβικό Διαξονικό άρνητικό	Τριγωνικό Μοναξονικό άρνητικό
Κατιόντα πού μπορεί νά φέρει στό πλέγμα του.	Mg, Fe, Mn, Zn, Cu	Sr, Ba, Pb, K	Fe, Mn, Zn, Cu
Εχλισμός	(10 $\bar{1}1$)		(10 $\bar{1}1$)
Έπικρατούσες διδύμες	(011 $\bar{2}$)	(110) (010)	(02 $\bar{2}1$)
Χρώμα	Άχρωμο	Άχρωμο	Άχρωμο
Είδική πυκνότητα	2,72	2,94	2,86
Δεξτες η ₀	1,658	η _χ 1,530	1,679
διαθλάσεως η	1,486	η _ψ 1,681 η _ζ 1,685	1,502
Σκληρότητα	3	3,5-4	3,5-4

Πίν.3: Κυριώτερες δρυκτολογικές ιδιότητες του άσβεστίτη, άραγωνίτη, δολομίτη. Κατά WAHLSTROM (1955), DEER *et al.* (1962) καί PALACHE *et al.* (1963).

Έκτός άπό τά παραπάνω άνθρακικά δρυκτά υπάρχουν καί ένυδρα η περιέχουν ύδροξείλιο (OH)⁻, όπως ο μαλαχίτης Cu₂(OH)₃CO₃ η CuCO₃·Cu(OH)₂ καί ο άζουρίτης Cu₃(OH)₂(CO₃)₂ η 2CuCO₃·Cu(OH)₂.

Λιγώτερο συχνά άπαντούμενα δρυκτά είναι:

Τρόνα (Trona) Na₃H(CO₃)₂·2H₂O

Θερμονατρίτης (Thermonatrite) Na₂CO₃·H₂O

Ύδροζινκίτης (Hydrozincite) 3Zn(OH)₂·2ZnCO₃

Όρειχαλκίτης η Βουρατίτης (Aurichalcite) 2(Zn,Cu)CO₃·3(Zn,Cu)(OH)₂

Φωσγενίτης (Phosgenite) PbCO₃·PbCl₂

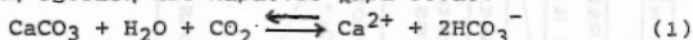
Παρισίτης (Parasite) (Ge,La)₂·Ca(CO₃)₃F₂

Λεαντιλίτης (Leadhillite) PbSO₄·2PbCO₃·Pb(OH)₂ κ.ά.

Κατά τήν παρατήρηση των λεπτοτομών των άνθρακικών δρυκτών χρησιμοποιούνται διάφορες χρωστικές πού έπιτρέπουν τήν άναγνώριση των κυριωτέρων άπ'αυτά. Οι χρωστικές αυτές είναι άρκετές, όπως άρκετές είναι καί οι μέθοδοι καί τεχνικές πού χρησιμοποιούνται για τό σκοπό αυτό. Μία σειρά χρωστικών δίνεται στόν πίνακα 4.

■ Γεωχημικός κύκλος του Ca

Έχει υπολογιστεί ότι τό 75% τών σημερινών χέρσων καλύπτεται έπιφανειακά από ίζηματογενή πετρώματα, στα όποια τό άσβεστιο βρίσκεται πάντα με τή μορφή του άνθρακικού άλατος δηλαδή σαν άσβεσίτης, άραγωνίτης ή δολομίτης. Τά πετρώματα αυτά διαβρώνονται, διαλύονται καί ή χημική έξίσωση πού λαβαίνει χώρα είναι:



Τόσο τό CO_2 όσο καί τό H_2O προσφέρονται από τήν άτμοσφαιρική ανάκύκλωση⁽²⁾ (τό H_2O από τίς βροχές, τό CO_2 από τήν άτμόσφαιρα). Κατά μέσο όρο ένα λίτρο νερό ποταμού περιέχει $375 \cdot 10^{-6}$ γραμμοίοντα Ca^{2+} καί $958 \cdot 10^{-6}$ γραμμοίοντα HCO_3^- πού είναι καί τά κυριότερα διαλυμένα συστατικά (LIVINGSTON 1963). Τό γλυκό νερό (π.χ. τών ποταμών) είναι γενικά άκόρεστο σε CaCO_3 έκτός από μερικές ειδικές περιπτώσεις όπως π.χ. μέσα σε μερικές σπηλιές. Από τήν άλλη μεριά τό νερό της έπιφάνειας τών ώκεανών σε μία μέση θερμοκρασία 25°C είναι κορεσμένο σε CaCO_3 με αποτέλεσμα να μπορεί να καθιζήσει κάποιο άνθρακικό άλας.

Η καθίζηση είναι μεγάλη εκεί όπου τό CO_2 άπάγεται όποτε ή έξίσωση $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ πηγαίνει από δεξιά προς τά άριστερά. Η άπαγωγή αυτή του CO_2 μπορεί να γίνει είτε με τή βοήθεια του φαινομένου της φωτοσυνθέσεως, είτε με τή ανατάραξη τών νερών (ιδίως στην έπιφάνειά τους). Τό φαινόμενο αυτό της καθίζησης είναι συνηθισμένο εκεί όπου ή διαλυτότητα του CO_2 έλαττώνεται έξαιτίας μίας αύξήσεως της θερμοκρασίας, ή έλαττώσεως της πίεσεως ή άκόμα έλαττώσεως της άλμυρότητας.

Έδω πρέπει να θυμίσουμε ότι τό CaCO_3 χρησιμοποιείται από πολλούς θαλάσσιους όργανισμούς για τή κατασκευή του σκελετου τους. Τό φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβεί καί σε νερά άκόρεστα σε CaCO_3 αλλά γενικά παρουσιάζεται (καί υποβοηθεείται) έντονα σε κορεσμένα νερά.

Από τά παραπάνω φαίνεται ότι ο γεωχημικός κύκλος του άσβεστιου είναι από πρώτη άποψη απλός: με τή διάβρωση έχουμε διάλυση άνθρακικών άλάτων, από τά διαλύματα τών όποιών έχουμε επανακαθίζηση αυτών μέχρι πού τεκτονικά φαινόμενα θά προκαλέσουν ανάδυση τών πε-

(1) Για λεπτομέρειες τών διαλυμάτων πού χρησιμοποιούνται στη χρώση βλ. WARNE (1962).

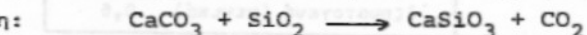
(2) Αν καί έχει επικρατήσει τό "ανάκύκλωση", έδω χρησιμοποιείται τό όωστότερο "ανάκύκλωση".

ριοχών, για να ξαναρχίσει η διάβρωση κ.ο.κ. Η ανακύκλωση αυτή πραγματοποιείται κατά μέσον όρο με 1.400 μεγατόννους άσβεστίου τό έτος. Η παρουσία του άσβεστίου σε όλα τά ιζηματογενή πετρώματα από τά πιό άρχαϊα (πού βρίσκεται όμως λιγώτερο άφθονο) δείχνει ότι τό νερό τών άκεανών βρέθηκε γρήγορα κορεσμένο, τουλάχιστο τοπικά, σε CaCO_3 και παραμένει έτσι για 3.500 έκατομ. χρόνια.

Άλλά ο άπλός αυτός γεωχημικός κύκλος του άσβεστίου γίνεται περισσότερο πολύπλοκος αν λάβουμε υπ' όψη μας τά ακόλουθα:

1. Μέσα στους άκεανούς και σε μεγάλα βάθη τό νερό είναι έντονα άκόρεστο σε CaCO_3 όπως δείχνει η άπουσία της άνθρακικής ιζηματογενέσεως σε βάθη μεγαλύτερα τών 4-5 χιλιομέτρων. Ένα μέρος δηλαδή του CaCO_3 που σχηματίστηκε στην έπιφάνεια, φτάνοντας σε μεγάλα βάθη πρέπει να ξαναδιαλύεται (βλ. Διαλυτότητα του CaCO_3 σε θαλασσινά νερά).
2. Στα έδάφη, στις λίμνες και σε μερικά άλλα ήπειρωτικά μέρη, ένα μέρος του διαλυμένου άσβεστίου μπορεί να καθιζήσει με άνθρακική μορφή αλλά μπορεί να περάσει και σε πυριτική όπως π.χ. του μοτιμοριλονίτη.
3. Η κυκλοφορία τών υπογειών νερών μπορεί να προκαλέσει διάλυση CaCO_3 (δημιουργία σπηλαίων και άλλων καρστικών μορφών) ή έπανακαθίζηση (δημιουργία σταλακτιτών κ.ά. σπηλαιιοθέσεων). Στις περιπτώσεις αυτές παίζει σημαντικό ρόλο η παραγωγή CO_2 , που εξαρτάται από την όργανική ύλη που βρίσκεται στα ιζήματα.

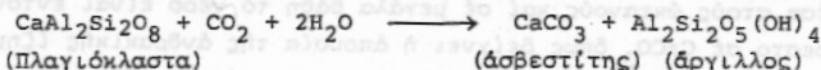
4. Ένα μικρό μέρος τών άσβεστολίθων που υπόκειται σε μεταμόρφωση μπορεί σε όρισμένες περιπτώσεις να οδηγήσει σε μιá άπανθράκωση λίγο πολύ περίπλοκη, που μπορεί να γραφτεί με την άπλή αντίδραση:



Στό σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η λειτουργία του γεωχημικού κύκλου τροποποιείται κατά τίς διάφορες γεωλογικές έποχές σε συνάρτηση με τή βιολογική εξέλιξη. Έτσι π.χ. από τό Κρητιδικό η έντονη εμφάνιση πλαγκτονικών όργανισμών με άσβεστολιθικό σκελετό έχει σαν αποτέλεσμα την άπόθεση του CaCO_3 σ' ένα μεγάλο μέρος τών άκεανών πυθμένων, ενώ παλαιότερα άπετίθετο στις ήπειρωτικές πλατφόρμες και η ανακύκλωσή του πιθανόν να ήταν πιό γρήγορη (βλ. και KUENEN 1950). Πρίν από τό παλαιοζωϊκό, που δέν υπήρχαν όργανισμοί με άσβεστολιθικό σκελετό, η καθίζηση πιθανώς να περιοριζόταν σε ζεστά νερά, μικρού βάθους και έκει όπου υπήρχε άφθονία βακτηρίων και φυκών.

Τελικά ο κύκλος του ασβεστίου δεν μπορούμε να πούμε ότι γίνεται μέσα σ' ένα σύστημα έξω ολοκλήρου κλειστό. Οι βασάλτες, οι άνδειςίτες και άλλα πετρώματα, που περιέχουν 5-10% CaO με μορφή κυρίως πυριτικών, πλαγιόκλαστων και πυροξένων, διαβρώνονται από το νερό και αρκετά γρήγορα (μέ την έννοια του γεωλογικού χρόνου) τα προϊόντα της διαβρώσεως χάνουν την "ταυτότητά" τους μέσα στη λεκάνη της ιζηματογενέσεως.

Σχηματικά η αντίδραση για τα πλαγιόκλαστα μπορεί να γραφτεί:



Η ιζηματολογία δείχνει ότι αντιδράσεις αυτού του τύπου γίνονται συνεχώς εδώ και 3 δισεκατομμύρια χρόνια και έπαιξαν ένα βασικό ρόλο στην εξέλιξη του πλανήτη μας με το να καταναλώνουν το CO₂ που έλευθερωνόταν από τα ηφαίστεια και να το αποθηκεύουν στα ιζήματα με άνθρακική μορφή.

Κατά τους RONOY, YAROSHEVSKY (1969) ο φλοιός της γης περιέχει 370·10⁵ τόννους CO₂ ενώ η τροπόσφαιρα 2·10¹² τόννους. Το CaCO₃ είναι άφθονο στα ανώτερα τμήματα του φλοιού της γης και άναυκλώνεται σταθερά, ενώ στα κατώτερα τμήματα και στο μανδύα περιέχεται λιγότερο CaO και ακόμα λιγώτερο CO₂.

Στόν πίνακα 5 φαίνεται η μέση σύσταση διαφόρων πετρωμάτων σε άσβεστιο.

Λιθόσφαιρα	3,65	Γάββροι	8,25	Μαγματικά πετρώματα	3,65
Γρανύτες	0,95	Πυροξενίτες	8,60	Ίζηματ. σχιστόλιθοι	2,40
Διορίτες	6,00	Περιδοτίτες	2,45	Ψαμμίτες	0,8
				Άνθρακικά πετρώματα	40,4
				Ίζηματογενή (γενικά)	0,6

Πίν.5. Μέση τιμή συμμετοχής Ca σε διάφορα πετρώματα (κατά CLARKE, WASHINGTON).

■ Μορφές CaCO₃

Τό άνθρακικό άσβεστιο έμφανίζεται στη φύση με τίς ακόλουθες μορφές⁽³⁾:

■ Ά σ β ε σ τ ί τ η ς : Κρυσταλλώνεται στό τριγωνικό σύστημα. Συναντι-

(3) Οί μορφές αυτές έχουν παρατηρηθεί είτε στις καθιζήσεις άνόργανης προελεύσεως που πραγματοποιούνται στη φύση ή στα διάφορα έργαστηριακά πειράματα, είτε στα άνθρακικά σκελετικά στοιχεία θαλασσινών όργανισμών (κελύφη, θυρίδες, όστρακα κ.λ.π.)

έται στά παλιά ιζηματογενή πετρώματα. Στα σύγχρονα άνθρακικά ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα συναντιέται σε χερσαία περιβάλλοντα και σπανιότατα σε θαλάσσια. Παρατηρήσεις στα σύγχρονα θαλάσσια ιζήματα δείχνανε ότι τό άνθρακικό άσβεστίο, στά διάφορα θαλάσσια περιβάλλοντα καθιζάνει σάν μαγνησιούχος άσβεστίτης παρά σάν άσβεστίτης.

~ Ά ρ α γ ω ν ί τ η ς : Κρυσταλλώνεται στό ρομβικό σύστημα. Συναντιέται τόσο σε περιβάλλοντα θαλάσσια, ύφάλμυρα, όσο και σε περιβάλλοντα γλυκών νερών. Είναι άσταθής μορφή CaCO_3 και πέφτει με τή πάροδο του χρόνου στή σταθερή μορφή του άσβεστίτη.

~ Β α τ ε ρ ί τ η ς ή μ - ά σ β ε σ τ ί τ η ς . Κρυσταλλώνεται στό έξαγωνικό. Έχει παρατηρηθεί σε έργαστηριακά πειράματα κρυσταλλώσεως CaCO_3 . Είναι πάρα πολύ άσταθής μορφή και πέφτει πολύ γρήγορα στή μορφή του άσβεστίτη.

~ Ί σ χ υ ρ ώ ς μ α γ ν η σ ι ο ũ χ ο ς (Mg) ά σ β ε σ τ ί τ η ς . (High magnesian calcite). Έτσι όνομάζεται ό άσβεστίτης πού περιέχει πάνω από 10% γραμμομόρια (συνήθως 11-19) MgCO_3 .

~ Ά σ θ ε ν ώ ς μ α γ ν η σ ι ο ũ χ ο ς ά σ β ε σ τ ί τ η ς (Low magnesian calcite). Όνομάζεται έτσι ό άσβεστίτης πού περιέχει λιγώτερο από 5% γραμμομόρια MgCO_3 .

Τό όριο μεταξύ (σχυρως Mg- άσβεστίτων και άσθενως Mg- άσβεστίτων είναι σαφέστατο γιατί Mg- άσβεστίτες με 5-10% γραμμομόρια MgCO_3 είναι πολύ σπάνιοι στή φύση.

~ Ί σ χ υ ρ ώ ς σ τ ρ ο ν τ ι ο ũ χ ο ς (Sr) ά ρ α γ ω ν ί τ η ς . Όνομάζεται έτσι ό άραγωνίτης πού περιέχει πάνω από 7.500 ppm Στρόντιο.

~ Ά σ θ ε ν ώ ς σ τ ρ ο ν τ ι ο ũ χ ο ς ά ρ α γ ω ν ί τ η ς . Όνομάζεται έτσι ό άραγωνίτης πού περιέχει κάτω από 4.500 ppm Sr.

Σχετικά με τούς Mg- άσβεστίτες έχουμε νά παρατηρήσουμε τά ακόλουθα: Ό διαχωρισμός σε ίσχυρως και άσθενως Mg- άσβεστίτες προτάθηκε από τον CHAVE (1954), ό όποιος μετά από πολυάριθμες χημικές αναλύσεις σκελετικών στοιχείων διαφόρων θαλασσιών όργανισμών, παρατήρησε ότι οι διάφοροι άσβεστίτες περιείχαν MgCO_3 σε ποσότητες 0-5% γραμμομόρια ή 11-19%. Έτσι προτάθηκε ό διαχωρισμός των Mg- άσβεστίτων σε ίσχυρως και άσθενως μαγνησιούχους. Οι έρευνες πού ακολούθησαν (κυρίως των PILKY, HOWER (1960), LOWENSTAM (1961), JOHNSON (1961), LOWENSTAM (1964) KITANO, KANAMORI (1966), MOBERLY (1968) κ.ά.) δείχνανε ότι τό ποσόν του MgCO_3 στα άνθρακικά σκελετικά στοιχεία των θαλασσιών όργανισμών

έξαρτάται από τό είδος του οργανισμού (πίν. 6), τή θερμοκρασία και τήν άλμυρότητα. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι σέ μερικά είδη οργανισμών (π.χ. άσβεστοφύκη και άλλα⁽⁴⁾), παρουσιάζεται μεγαλύτερη εκατοστιαία αναλογία συμμετοχής $MgCO_3$ άπ'ότι σέ άλλα είδη οργανισμών. Επίσης αποδείχτηκε ότι τό ποσοστό γραμμομ. $MgCO_3$ για τό ίδιο είδος οργανισμού αύξάνει, αύξανομένης τής θερμοκρασίας και τής άλμυρότητας.

	*Αραγωνίτης	*Ασθενώς Mg-άσβεστίτης	*Ισχυρώς Mg-άσβεστίτης
Βενθονικά Τρηματοφόρα			+
Πελαγικά Τρηματοφόρα		+	
Μαδρεποράρια	+		
*Αλκυονάρια			+
Βρυόζωα	+		ή και +
*Ανελίδες σκώληκες			+
Πελεκύποδα	+	ή και +	
Γαστερόποδα	+	ή και +	
*Άσβεστοφύκη			+
Χλωροφύκη	+		
Δεκάποδα Καρκινοειδή			+
*Όστρακάδη		+	ή και +

Πίν. 6. Μορφές του $CaCO_3$ που συναντιώνται σέ σκελετικά στοιχεία διαφόρων οργανισμών. (Κατά CHARKE, WHEELER (1922), CHAVE (1954) και JOHNSON (1961).

■ Διάλυση - κρυστάλλωση του $CaCO_3$

Τό πρόβλημα τής καθίζησης των άνθρακικών αλάτων είναι έξαιρετικά πολύπλοκο, δεδομένου ότι τά διάφορα φυσικά περιβάλλοντα όπου σχηματίζονται είναι ποικίλλα, όπως ποικίλλα είναι και τά κατιόντα που σχηματίζουν άπλά, διπλά κ.λ.π. άνθρακικά άλατα.

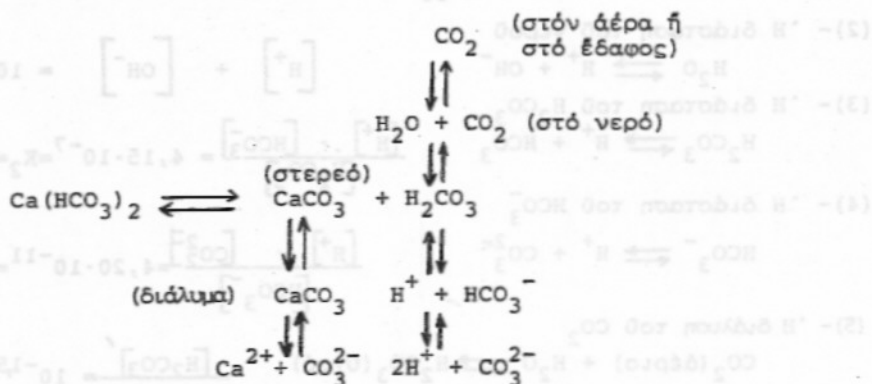
*Αν και θά περιοριστούμε μόνο σ'ότι άφορά στή καθίζηση και διάλυση του $CaCO_3$ τό πρόβλημα δέν γίνεται άπλό. Στα ακόλουθα θά περιοριστούμε σέ μία είσαγωγή του δλου προβλήματος χωρίς νά μπορούμε σέ λεπτομέρειες παρά μόνο εκεί που θά θεωρηθεί αναγκαίο.

*Η διαλυτότητα του $CaCO_3$ σέ καθαρό νερό (χωρίς διαλυμένο CO_2) είναι μικρή, περίπου 14,3 mg/lt για τόν άσβεστίτη και 15,3 mg/lt για τόν άραγωνίτη (POBEGUIN 1954 σελ. 95), σέ συνηθισμένες συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας στήν επιφάνεια τής θάλασσας ή στα ύπόγεια νερά, που βρίσκονται κοντά στήν επιφάνεια τής γής. Μέ τή πρόσθεση CO_2

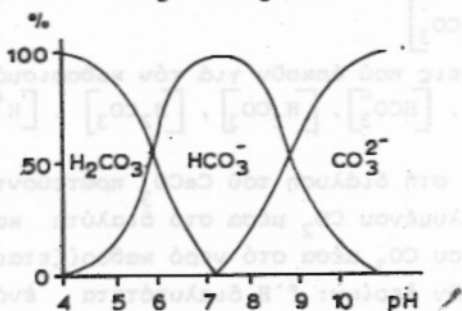
(4) Οί SCHROEDER et al. (1969) αναφέρουν ότι ό λύχνος του Άριστοτέλη, των Ήχινοειδών περιέχει πάνω άπό 43% γραμμομόρια $MgCO_3$.

στό νερό, ή διαλυτότητα αυξάνει με τη μερική πίεση του CO_2 ή πτώση της θερμοκρασίας και είναι μεγαλύτερη σε διαλύματα NaCl ή στο θαλασσινό νερό.

Οι αντιδράσεις καθίζησης - διαλύσεως του CaCO_3 έχουν σχηματικά και συνοπτικά ως εξής:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι η πρόσθεση CO_2 συντελεί στη διάλυση του CaCO_3 , ενώ η αφαίρεση συντελεί στη καθίζηση. Μερικές από τις παραπάνω αντιδράσεις ελέγχουν το pH των διαλυμάτων το οποίο (pH) παίζει καθοριστικό ρόλο στη καθίζηση - διάλυση των άσβεστολίθων. Στην εικ. 1 φαίνεται η εκατοστιαία συμμετοχή των ιόντων H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} σε συνάρτηση με το pH.



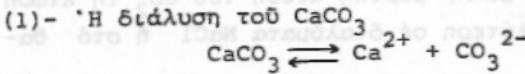
Εικ. 1. Ποσοστό συμμετοχής H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} σε συνάρτηση με το pH στα γλυκά νερά. Τα αντίστοιχα διαγράμματα στα θαλασσινά νερά είναι μετατοπισμένα κατά +0,6 στον άξονα του pH.

■ Διαλυτότητα του CaCO_3 σε γλυκά νερά

Στη μελέτη της διαλυτότητας δεν λαμβάνουμε υπ' όψη μόνο αυτή του CaCO_3 αλλά και τη διαλυτότητα του CO_2 , που βρίσκεται μάλλον αφθονο στην ατμόσφαιρα και που επηρεάζει δραστικά και άμεσα τη καθίζηση - διάλυση του CaCO_3 .

Η μελέτη της διαλυτότητας είναι αρκετά περίπλοκη. Συγκεκριμένα

μελετώνται:

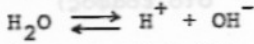


Με βάση το νόμο της δράσης των μαζών έχουμε:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K = 10^{-8,36} \quad (\text{γιά τον άσβεστίτη})$$

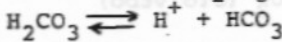
$$= 10^{-8,17} \quad (\text{γιά τον άραγωνίτη})$$

(2) - Η διάσταση του νερού



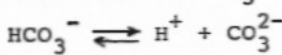
$$[\text{H}^+] + [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

(3) - Η διάσταση του H_2CO_3



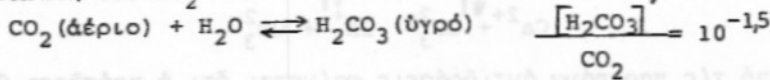
$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,15 \cdot 10^{-7} = K_2 = 10^{-6,38}$$

(4) - Η διάσταση του HCO_3^-



$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,20 \cdot 10^{-11} = K_3 = 10^{-10,38}$$

(5) - Η διάλυση του CO_2



επίσης λαμβάνονται υπ' όψη:

(6) η ηλεκτρική ουδετερότητα του διαλύματος δηλαδή:

$$[2 \text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [2 \text{CO}_3^{2-}]$$

καθώς επίσης και η κατανομή των άνθρακικών ιόντων, που προέρχονται από τον άσβεστίτη σε συνάρτηση με τη περιεκτικότητα σε ιόντα άσβεστίου.

(7)
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Τελικά έχουμε δηλαδή 7 εξισώσεις που αρκούν για τον καθορισμό των 7 αγνώστων δηλ: $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$.

Στά προηγούμενα αναφέραμε ότι στη διάλυση του CaCO_3 πρωτεύοντα ρόλο παίζει και η ποσότητα του διαλυμένου CO_2 μέσα στο διαλύτη και αυτό γιατί η ποσότητα του διαλυμένου CO_2 μέσα στο νερό καθορίζεται από τους νόμους της διαλυτότητας των αερίων: "Η διαλυτότητα ενός αερίου είναι ανάλογη με τη μερική πίεση αυτού του αερίου πάνω στο ύγρο" (Νόμος του HENRY). Εάν μερική πίεση p ενός αερίου μέσα σ' ένα σύνολο πιέσεως P , είναι αυτή που θα είχε τό αέριο αν καταλάμβανε μόνο του όλο τον όγκο V που προσφέρεται στο μείγμα των αερίων. "Αν v είναι η συγκέντρωση κατ' όγκο του αερίου στην ατμόσφαιρα (0,033% για τό CO_2) τότε έχουμε: $p = \frac{Pv}{V}$. Έτσι η μερική πίεση αυξάνει με την ολική πίεση $p\text{CO}_2 = 10^{-3,3}$ ατμόσφ. σε κανονικές συνθήκες. Έδώ πρέπει

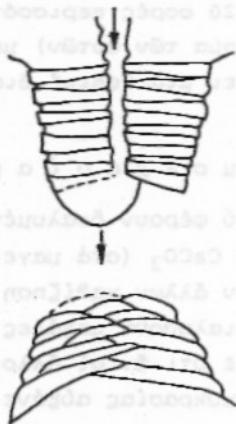
νά προσθέσουμε ότι η ποσότητα του διαλυμένου αερίου σ' ένα υγρό ελαττώνεται, υπό σταθερή πίεση, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του υγρού.

Συνολικά τρεις παράγοντες επηρεάζουν τη σταθερότητα ενός ανθρακικού διαλύματος: (α) η πίεση, (β) η θερμοκρασία και (γ) η απόλυση σε H_2O .

(α) Έπιδραση της πίεσης

Τό νερό όταν κυκλοφορεί σε συνθήκες υψηλών πιέσεων μπορεί να διαλύσει πολύ $CaCO_3$. Τέτοιες συνθήκες υψηλών πιέσεων έχουμε κατά τη καρστική κυκλοφορία των νερών μέσα σε άσβεστόλιθους ή κρυσταλλικά πετρώματα. Όταν τό νερό αυτό, που έχει διαλύσει μεγάλες ποσότητες $CaCO_3$, έρθει στον άέρα τότε η πίεσή του πέφτει (γίνεται ίση με την ατμοσφαιρική) με αποτέλεσμα να αποτίθεται άνθρακικό ύλικό. Έτσι διακαιολογείται ο σχηματισμός των τραβερτινών και των σταλακτιτών, σταλαγμιτών μέσα στα καρστικά σπήλαια.

Οί σταλακτιτες που σχηματίζονται στις όροφές των σπηλαίων έχουν τις περισσότερες φορές ένα δίαυλο μέσα από τον οποίο τό νερό κυλάει σταγόνα-σταγόνα προς τά κάτω. Τό νερό που κυκλοφορούσε υπό πίεση στο "δύκτιο" του Κάρετ φτάνοντας σ' έκπαψη με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες της όροφης του σπηλαίου βρίσκεται σε χαμηλότερες πιέσεις και αποθέτει τό $CaCO_3$ γύρω από τό δίαυλο ροής (είκ. 2). (Όταν για



Είκ.2. Σχηματική δημιουργία σταλακτιτών και σταλαγμιτών στα σπήλαια.

κάποιο λόγο ο δίαυλος αυτός φραχτεί τότε η ροή γίνεται έξωτερικά και άκανόνιστα). Ένα μέρος της σταγόνας πέφτει πάνω στο δάπεδο του σπηλαίου και είναι δυνατόν να αποθέσει $CaCO_3$ (με τη μορφή σταλαγμίτη), που αποτελείται από "στρώματα" τοποθετημένα με τέτοιο τρόπο που να μισοκαλύπτονται τά κατώτερα από τά άνωτερα (είκ.2)

Η ταχύτητα αύξησης των σταλακτιτών μέσα στα καρστικά σπήλαια είναι της τά-

ξεως 0,5 mm έως 2 mm σε 100 χρόνια, αλλά γίνεται πολύ μεγαλύτερη σε τεχνητά σπηλαία (όπως είναι οι διάφορες σπηραγγες και οι στοές μεταλλεύων) όπου η ταχύτητα αύξησης μπορεί να φτάσει τό 0,3 cm- 7,5 cm τό έτος ή και ακόμη περισσότερο.

Έκτός από αυτές τής μορφές αποθέσεως έχουμε και άλλες όπως π.χ. 'Ελικτίρες, έκκεντρίτες, μαργαριτάρια σπηλαίων (cave pearls), σπηλαιόγαλα ή γάλα σελήνης (moon-milk, laits de lune) που περικλείονται στον γενικό όρο σπηλαιαποθέσεις. Τό σπηλαιόγαλα είναι λευκές αποθέσεις με μορφή λεπτοτάτων κόκκων, που με τήν τριβή (όταν ξεραθούν) δίνουν μία λευκή κούδρα που απορροφά εύκολα τό νερό και δίνει ένα υγρό λευκό σαν τό γάλα (από όπου και σπηλαιόγαλα). Τό σπηλαιόγαλα τής περισσότερες φορές αποτελείται από άσβεστίτη, ύδρομαγνησίτη ($3 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$) και χουντίτη ($Mg_3Ca(CO_3)_4$).

Έκτός από τή περίπτωση των σταλακτιτών που αναφέραμε, υπάρχουν και άλλα παραδείγματα που δείχνουν τήν επίδραση τής πίεσης στη καθίζηση - διάλυση του $CaCO_3$. Έτσι στις μικρολιμνούδες εκείνες που θά σχηματιστεί τραβερτίνης, αναπτύσσεται ένας άφθονος πληθυσμός φυκών και μία πλούσια χλωρίδα κρυπογάμων φυτών. Η χλωρίδα αυτή απορροφά τό CO_2 (με τό φαινόμενο τής φωτοσυνθέσεως) με αποτέλεσμα να σχηματιστεί $CaCO_3$.

Η χλωρίδα όμως σε άλλες περιπτώσεις μπορεί με τό ριζικό της σύστημα να προκαλέσει τοπική διάλυση $CaCO_3$. Στο μικροπεριβάλλον πχ. που βρίσκονται οι ρίζες των φυτών υπάρχει 20 φορές περισσότερο CO_2 (που αποβάλλεται από τό ίδιο τό ριζικό σύστημα των φυτών) με αποτέλεσμα η τοπική αυτή αύξηση του CO_2 να προκαλέσει μία τοπική διάλυση του $CaCO_3$ που δυνατόν να υπάρχει.

(β) Επίδραση τής θερμοκρασίας

Η θέρμανση των φυσικών νερών, που φέρουν διαλυμένο $CaCO_3$ προκαλεί, όπως είναι γνωστό, καθίζηση του $CaCO_3$ (στά μαγειρικά σκεύη πχ. ή θέρμανση του νερού προκαλεί εκτός των άλλων καθίζηση αλάτων $CaCO_3$). Αντίθετα στα ψυχρά νερά μπορούν να διαλυθούν μεγάλες ποσότητες $CaCO_3$. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι αν οι άλλοι παράγοντες παραμείνουν σταθεροί, η αύξηση τής θερμοκρασίας αυξάνει τήν απόθεση $CaCO_3$, ενώ η μείωση αυξάνει τή διάλυση του $CaCO_3$.

(γ) Απώλεια νερού

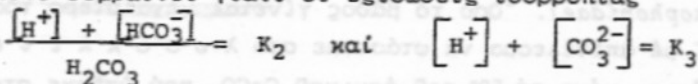
Τό νερό που περιέχει σε διάλυση ίοντα Ca^{2+} μπορεί να έλαττωθεί είτε με τήν εξάτμιση (εφ' όσον δεν υπάρχει άνοικτή κυκλοφορία νερού) είτε με τή ψύξη. Αποτέλεσμά αυτών είναι η καθίζηση εκτός των άλλων

·άλατων και CaCO_3 .

■ Διαλυτότητα CaCO_3 σε θαλασσινό νερό

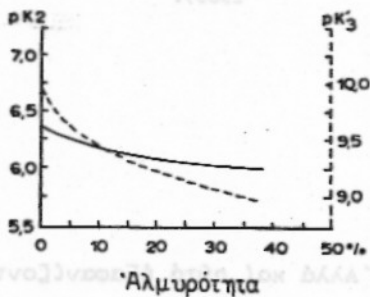
·Η διαλυτότητα του CaCO_3 μέσα στο θαλασσινό νερό είναι πρόβλημα πιά πολύπλοκο απ'ότι στα γλυκά νερά γιατί έκτός από τούς παράγοντες θερμοκρασίας και πίεσεως πού έξετάσαμε έχουμε και διάφορα άλλα ίόντα πού συναντάμε στο νερό της θάλασσας, πού δρούν άμεσα στην ίσορροπία καθιζήσεως-διαλύσεως. Στην περίπτωση τών θαλασσών μπαίνει και ο παράγοντας της άλκαλικότητας. Σε γενικό κανόνα κάθε σημαντική αύξηση της άλκαλικότητας (κανονικά τό νερό της θάλασσας δέν είναι κορεσμένο σε CaCO_3) οδηγεί σε καθίζηση CaCO_3 · ή αύξηση αυτή πραγματοποιείται κυρίως όταν αύξάνει ή άλμυρότητα. (Τά λίγο άλμυρά νερά διαλύουν τό CaCO_3 , πού αντίθετα καθιζάνει σε νερά πολύ άλμυρά).

Αυτό συμβαίνει γιατί οι έξιώσεις ίσορροπίας



ένω στα γλυκά νερά είναι $\text{p}K_2=6,38$ και $\text{p}K_3=10,38$ στα θαλασσινά, για χλωριότητα⁽⁵⁾ 19‰ και σε 20°C, γίνονται $\text{p}K_2=6,022$ και $\text{p}K_3=9,02$ (εϊκ 3) Κατά συνέπεια τό ποσόν του διαλυμένου άσβεστίου Ca^{2+} αύξάνει σύμφωνα με την έξίσωση:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_1}{K_2 \cdot K_3} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



Εϊκ.3. Σχέσις τών σταθερών διασάσεως του άνθρακικού όξεός και της άλμυρότητας τών θαλασσινών νερών (Κατά BUCH 1951)

(5) ·Η χλωριότητα (C‰) και ή άλμυρότητα (S‰) συνδέονται με τή σχέση:

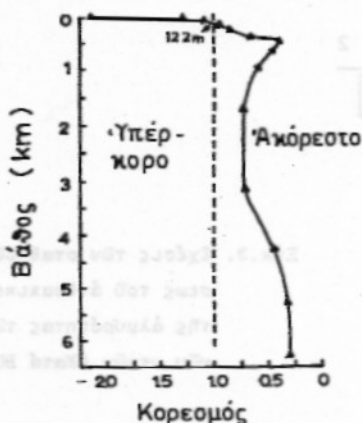
$$S‰ = 1,805 C‰ + 0,30$$

·Η μέση άλμυρότητα του έπιφανειακού άκεάνιου νερού είναι 35‰, φτάνει τό 40‰ στην Έρυθρά θάλασσα και μπορεί νά πέσει, στο 1‰ στα έπιφανειακά νερά της Βαλτικής την Άνοιξη.

Οι παράγοντες θερμοκρασίας και πίεσεως δρουν κατά την ίδια έννοια πού δρουν στά γλυκά νερά. Έτσι για παράδειγμα αναφέρουμε ότι τά νερά πού βρίσκονται κοντά στους πόλους περιέχουν περισσότερο διαλυμένο ασβέστιο απ'ότι τά νερά τών ζεστών θαλασσών. Μπορούμε δηλ. νά πούμε μέ άπλά λόγια ότι στίς ψυχρές ζώνες έχουμε διάλυση CaCO_3 ενώ στίς θερμές έχουμε ίζηματογένεση CaCO_3 .

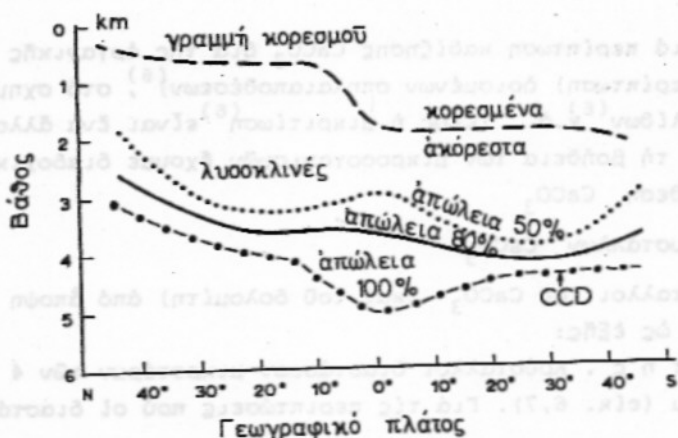
Έδω πρέπει νά αναφέρουμε ότι ή καθίζηση CaCO_3 μέσα από άνόργανη όδό είναι μικρού σχετικά ενδιαφέροντος σέ σχέση μέ αυτή πού προκαλεί ό θαλασσινός όργανικός κόσμος (βιοχημική καθίζηση).

Άπό ώκεανογραφικές μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι ενώ τά έπιφανειακά νερά τών ώκεανών είναι κορεσμένα σέ CaCO_3 άπό ένα βάθος και κάτω (είκ. 4) τά νερά γίνονται άκόρεστα. Άποτέλεσμα αυτού είναι νά διαλύεται τό ύπάρχον CaCO_3 ίδίως στά κελύφη τών τρηματοφόρων και τών φυκών (*Coccolithophoridae*). Όσο τό βάθος γίνεται μεγαλύτερο τόσο ή διάλυση προχωρεί μέ άποτέλεσμα νά φτάσουμε στό λ υ σ ο κ λ ι ν έ ς , (είκ.5) όπου ύπάρχει μόνο τό 50% του άρχικού CaCO_3 πού ύπήρχε στά έπιφανειακά νερά. Άπό τό βάθος αυτό και κάτω ύπάρχει τό CaCO_3 τών κελυφών μερικών ειδών τρηματοφόρων και φυκών πού άντέχουν άκόμη μερι-



Είκ. 4. Βαθμοί κορεσμού του ώκεάνιου νερού σέ συνάρτηση μέ τό βάθος. (Περιοχή Περού, κατά ΡΥΤΚOWICZ, 1965).

κώς στους διαλυτικούς παράγοντες. Άλλά και αυτά έξαφανίζονται άπό ένα βάθος και κάτω στό έπίπεδο της όλικής άσβεστολιθικής άπώλειας (Calcite Compensation Depth ή C.C.D). Άπό τό έπίπεδο αυτό και κάτω πρακτικώς δέν ύπάρχει CaCO_3 σέ οίανδήποτε μοφή.



Είχ. 5. Χαρακτηριστικές επιφάνειες άνθρακικής ιζηματογένεσης (Ειρηνικός ωκεανός. Κατά BERGER 1971).

■ Καθίζηση CaCO_3 διά της βακτηριακής οδού

Ἡ σημασία καὶ ἐπίδραση τοῦ ὀργανικοῦ κόσμου στὴν καθίζηση τοῦ CaCO_3 δέν περιορίζεται μόνο στους τραβερτίνες ἢ στους ὀργανογενεῖς ἀββεστολίθους ἀλλὰ ἐπεκτείνεται καὶ στὰ διάφορα φαινόμενα καθίζησης - διάλυσης CaCO_3 , ἀπὸ μικροὐργανισμούς ὅπως εἶναι μερικὰ βακτήρια, φύκη καὶ μύκητες.

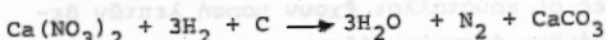
Ἀπὸ πολὺ παλὰ πολυάριθμοι ἐρευνητὲς εἶχαν δεῖξει τὴν δυνατότητα καθίζησης CaCO_3 μὲ τὴ βοήθεια τῶν βακτηρίων. Στὰ παρακάτω ἀναφέρουμε λίγα παραδείγματα ἀντιδράσεων πού ἔχουν σάν ἀποτέλεσμα τὴ καθίζηση τοῦ CaCO_3 :

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

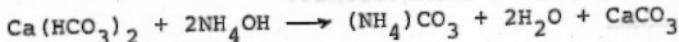
ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ



MURRAY, IRVINE (1889)

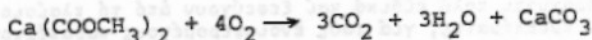


DREW (1911, 14)

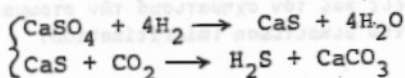


KELLERMAN

SMITH (1914)



BERKELEY (1919)



BAVENDAMM (1932)

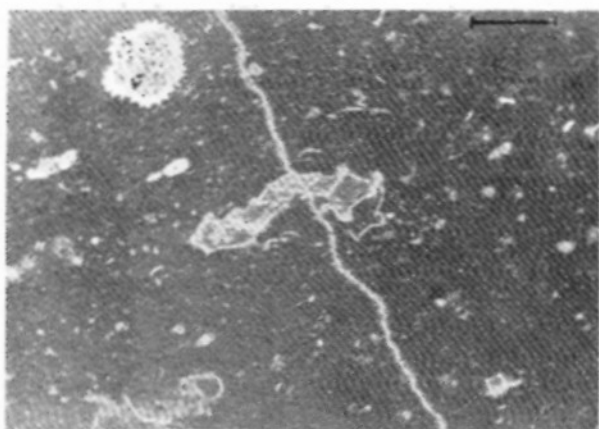
Κατὰ τὸν ROBEGUIN (1954) τὸ βακτηριακῆς προελεύσεως CaCO_3 εἶναι τὶς περισσότερες φορές ἀββεστιτικό παρά ἀραγωνιτικό.

Άλλη μιά περίπτωση καθίζησης CaCO_3 δια της οργανικής οδού έχουμε (στή περίπτωση) ορισμένων σπηλαιαποθέσεων⁽⁶⁾, στο σχηματισμό των στρωματολίθων⁽⁶⁾ κ.ά. Τέλος η μικριτίωση⁽⁶⁾ είναι ένα άλλο φαινόμενο όπου με τη βοήθεια των μικροοργανισμών έχουμε διαδοχικά διάλυση και απόθεση CaCO_3

■ Μέγεθος κρυστάλλων CaCO_3

Οι κρύσταλλοι του CaCO_3 (καί του δολομίτη) από άποψη μεγέθους διακρίνονται ως εξής:

~ Μικρίτης. Κρύσταλλοι διαστάσεων μικρότερων των 4 μ(μικρών)⁽⁷⁾ συνήθως 1μ-4μ (είκ. 6,7). Για τις περιπτώσεις που οι διαστάσεις εζ-

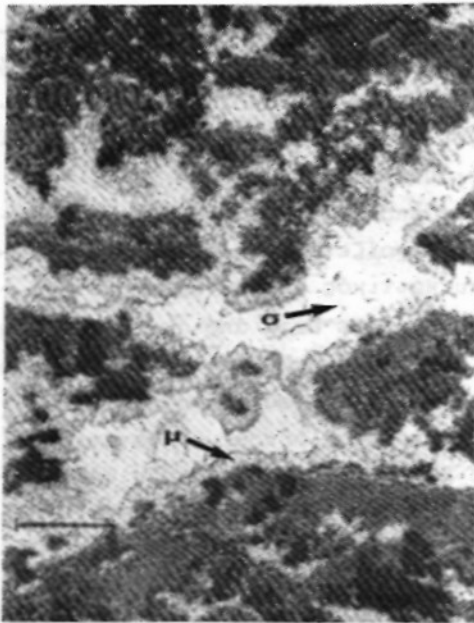


Είκ.6. Μικροφωτογραφία (βιο)μικριτικού άσβεστολίθου. Nicols II. Κλίμακα (πάνω δεξιά): 0,3mm (φωτ. Γ.Καλπακή).

ναι κάτω ακόμη και από 1μ, τότε χρησιμοποιούνται οι όροι νανομικρίτης ή μινιμικρίτης. Παρατηρήσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξαν ότι στους παλαιούς άσβεστολίθους ο μικρίτης συναντιέται με μορφή πολυεδρικών ή άποστρογγυλευμένων κρυστάλλων διαστάσεων 1-3μ., ενώ στους σύγχρονους μικρίτες οι κρύσταλλοι έχουν μορφή λεπτών βελονών και σπανιότερα μορφή ρόμβων ή σκαληνοέδρων.

(6) Έπειδή τα θέματα αυτά είναι πράγματι πολύ ειδικά και ξεφεύγουν από το πλαίσιο της γενικής θεωρήσεως του όλου προβλήματος, για τους ενδιαφερομένους παραπέμπουμε στους: WALTER (1976), για τις σπηλαιαποθέσεις και τον σχηματισμό των στρωματολίθων και BATHURST (1978 σελ. 381-392) για την μικριτίωση (micritization)

(7) $1\mu = 10^{-6}$ μέτρα (χιλιοστό τοῦ χιλιοστοῦ).



Είχ. 7. Μικροφωτογραφία φυκώδους άσβεστολίθου (algal limestone) με τσιμέντο τύπου beach rocks. Διακρίνονται: μ: μικριτικό τσιμέντο σ: σπαρικό τσιμέντο Nicols II. Κλίμακα: 0,3mm (φωτογραφία Γ. Καλπακλή)

→ Σ π α ρ ί τ η ς. (είχ.7). Ο όρος αυτός άφορα κρυστάλλους ίσο-μεγέθεις ρομβοεδρικής κυρίως μορφής, με τις τρεις διαστάσεις άνα-πτυγμένες. Είδικότερα μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι όροι μ ι κ ρ ο-σ π α ρ ί τ η ς όταν οι διαστάσεις κυμαίνονται από 4-63 μ. και σ π α ρ ί τ η ς για μεγέθη πάνω από 63μ. Υπάρχει έδω και ο όρος ν ε ο - μ ο ρ φ ι κ ό ς σ π α ρ ί τ η ς στή περίπτωση που ο σπαρίτης δέν είναι πρωτογενούς χημικής άποθέσεως αλλά έχει προκύψει μετά από ά-νακρυστάλλωση προϋπάρχοντος άσβεστιτικού ύλικού. Τέλος ο όρος ί ν ώ - δ ει ς ή β ε λ ο ν ο ε ι δ ε ι ς κρύσταλλοι καλύπτει τή περίπτωση που οι κρύσταλλοι του $CaCO_3$ (ή του δολομίτη) έχουν τήν μία διάσταση μικρή και τις άλλες δύο άναπτυγμένες. Οι διαστάσεις κυμαίνονται εύ-ρύτατα από 2 μ. έως 100μ. ή και περισσότερο.

Στό σημείο αυτό δίνεται και ή έπεξήγηση του όρου τ σ ι μ έ ν τ ο έπειδή στά έπόμενα θά άναφερθούμε πολλές φορές σ' αυτόν. Τ σ ι μ έ - ν τ ο ονομάζεται κάθε όρθοχημική συνδυετική ύλη που άποτίθεται μετα-ξύ των διαφόρων άλλοχημικών (π.χ. άπολιθωμάτων, κλαστών) ή μέσα σ' αυτά.

■ Μορφές $CaCO_3$ και περιβάλλον άποθέσεως

Η μορφή και ή χημική σύσταση των κρυστάλλων είναι διαφορετική στα διάφορα περιβάλλοντα και μικροπεριβάλλοντα και αυτό γιατί ή χη-

μική καθίζηση ελέγχεται από διάφορους ποιοτικούς και ποσοτικούς παράγοντες. Οι μορφές, τό μέγεθος και η όρυκτολογία τών κρυστάλλων είναι συνάρτηση του τόπου όπου σχηματίζονται. Στα ακόλουθα θά αναφερθούμε σέ συμπεράσματα πού έχουν βγει μετά από αρκετές διασταυρωμένες πληροφορίες παρμένες από πολυάριθμες παρατηρήσεις.

Ο μικρίτης μπορεί νά συνίσταται από άραγωνίτη, άσβεσίτη, Mg-άσβεσίτη και δολομίτη.⁽⁸⁾ Κάθε τύπος καθορίζεται από τις συνθήκες μέσα στις όποιες σχηματίστηκε. Έτσι μικριτικός δολομίτης σχηματίζεται είτε από άπ'εύθείας χημική απόθεση, είτε μετά από αντικατάσταση κρυστάν ύπερπαλιρροιακών περιοχών ή έδαφολογικών κρυστάν τύπου Caliche. Διάφοροι τύποι μικριτικού άσβεσίτη μπορούν νά σχηματιστούν σάν παραπροϊόν της μεταβολικής δραστηριότητας όρισμένων όργανισμών (π.χ. βακτηρίων, κυανοφυκών), σάν μικριτικό τσιμέντο στους ψηφιδωπαγεις αίγιαλούς (beach rock) ή σάν μορφή Caliche στό έδαφος. Σ'όλες αυτές τις περιπτώσεις ό μικριτικός ίστός είναι άποτέλεσμα της γρήγορης χημικής απόθεσης ή της επίδρασης του όργανικού κόσμου (π.χ.τά βακτήρια άπελευθερώνουν CO₂, πού τοπικά εύνοει τή καθίζηση του CaCO₃).

Η ίνώδης μορφή έχει περισσότερο ποικίλη προέλευση. Ο δολομίτης και ό άσβεσίτης είναι δυνατόν νά σχηματίζουν κρυστάλλους μικριτικού μεγέθους. Ο Mg-άσβεσίτης, μπορεί νά σχηματίζει βελονοειδεις κρυστάλλους, κρυστάλλους μικριτικού μεγέθους στα ύποθαλάσσια τσιμέντα ή στα τσιμέντα τύπου beach rocks.

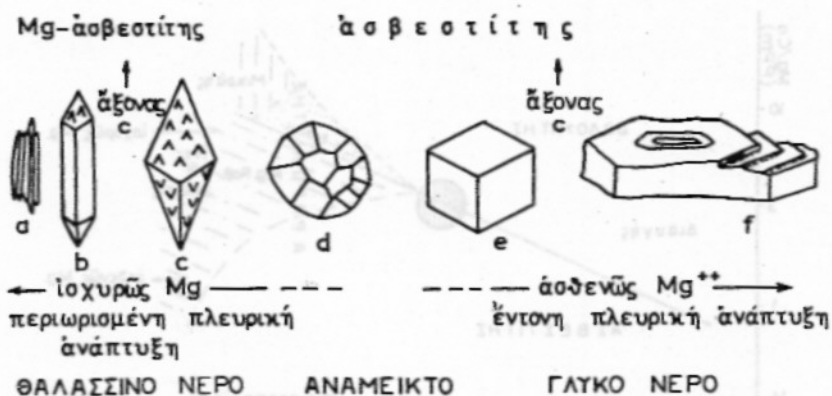
Σάν κυριώτεροι παράγοντες πού έπηρεάζουν τή μορφολογία και τή χημική σύσταση τών κρυστάλλων του άνθρακικού άσβεστίου θεωρούνται οι δύο παρακάτω:

i. Η παρουσία Mg²⁺ και άλλων ίόντων (ιδίως Na⁺) στό διάλυμα.

ii. Η ταχύτητα κρυσταλλώσεως

Η ανάπτυξη τών κρυστάλλων CaCO₃ ελέγχεται από τή σχέση Mg/Ca (εικ. 8). Στις περιοχές πού έχουμε άφθονία Mg παρατηρείται κυρίως μία ανάπτυξη τών κρυστάλλων κατά τή διεύθυνση του άξονα C, ενώ ή πλευρική ανάπτυξη (κάθετα στον C) θεωρείται μηδαμινή. Έτσι στό θαλασσινό νερό (πού υπάρχει σχετική άφθονία ίόντων Mg²⁺) παρατηρείται καθίζηση ίνωδών ή βελονοειδών, ή έπιμήκων ρόμβων. Στα ύπόγεια νερά και εκεί όπου παρατηρείται άνάμειξη θαλασσινού και γλυκού νερού, έχουμε μικρή σχετικά περιεκτικότητα σέ Mg²⁺ και σχηματισμό σύνθετων

(8) Στο κεφάλαιο αυτό θά αναφερόμαστε έκτός από τό CaCO₃ και στό δολομίτη.



Εἰκ. 8. Ἀνάπτυξη κρυστᾶλλων τσιμέντου σὲ διάφορα ὑδάτινα περιβάλλοντα.
(Κατὰ FOLK 1974).

πολυέδρων. Στὰ γλυκά νερά ἔχουμε ἀνάπτυξη ἀπλῶν ρόμβων ἢ (ἀν ἡ ἀνάπτυξη τῶν κρυστᾶλλων εἶναι πάρα πολύ γρήγορη καὶ ἡ ἀναλογία Mg/Ca πολύ χαμηλή) κρυστᾶλλων φυλλώδους μορφῆς (δηλαδή ἡ μία διάσταση τῶν κρυστᾶλλων εἶναι μηδαμινή σὲ σχέση πρὸς τίς ἄλλες δύο, ὅτι δηλαδή συμβαίνει στοὺς μαρμαρυγίες).

Ἄλλὰ καὶ ἡ ταχύτητα καθίζσεως τοῦ $CaCO_3$ (σὲ συνδυασμὸ πάντα μὲ τὴν ἀναλογία Mg/Ca) ἐπηρεάζει γενικά τὴν ὄρυκτολογία τῶν ἀνθρακικῶν κρυστᾶλλων. Καθίζηση ἀπὸ βρόχινα διαλύματα σχηματίζει δολομίτη πού εἶναι πολύ διαυγῆς) (εἰκ. 9). Πιὸ γρήγορη καθίζηση (π.χ. στοὺς ψηφοδοπαγεῖς αἰγιάλους, ὑφάλους ἢ λίμνες μὲ γλυκὸ νερό) συνεπάγεται σχηματισμὸ "ἀκαθάρτων" κρυστᾶλλων, γιατί τὰ παρέριακτα ἰόντα μπαίνουν γρήγορα στὸ κρυσταλλικὸ πλέγμα. Στὸ διάγραμμα τῆς εἰκ. 8 φαίνεται ἐπίσης ὅτι οἱ σπαριτικοὶ κρύσταλλοι μποροῦν νὰ σχηματιστοῦν καὶ σὲ ἰζήματα βαθεῶν θαλασσῶν (ὅπου ἡ ταχύτητα ἰζηματογενέσεως εἶναι ἀργή) παρά τὴν ὑψηλὴ ἀναλογία Mg/Ca . Ταχύτατη καθίζηση συμβαίνει γενικά σὲ περιβάλλοντα πού βρίσκονται κοντὰ σὲ μιά κάποια ἐπιφάνεια. Τέτοιες ἐπιφάνειες μπορεῖ νὰ εἶναι: θαλασσινὸ νερό/ἀτμοσφαιρικός ἀέρας, θαλασσινὸ νερό/ἐπιφάνεια ὑφάλου, θαλασσινὸ νερό/ἐπιφάνεια ἰζηματοσ (στὰ beach rocks), ἀτμοσφαιρικός ἀέρας/ἐπιφάνεια ἰζημάτων (στὰ ἐδάφη) ἢ τέλος ἀτμοσφαιρικός ἀέρας/ἐπιφάνεια νεροῦ (στὶς λίμνες).

Γενικὴ σύνοψη τῶν σχέσεων τοῦ περιβάλλοντος ἀποθέσεων καὶ τῶν μορφῶν ἀποθέσεων κάνει ὁ FOLK (1974), πού συγκεντρώνει τίς σχετικές παρατηρήσεις τῶν FOLK(1962,65,71), TAFT (1963), BERNER(1966a,1966b,



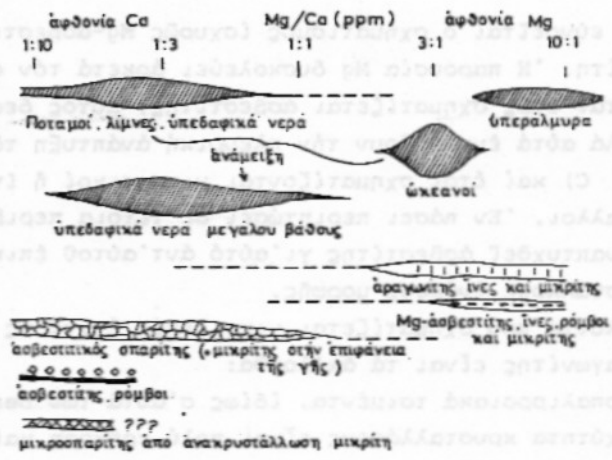
Είκ. 9. Σχέση Mg/Ca, ταχύτητας κρυστάλλωσης και όρυκτολογίας άνθρακικών τσιμεντών. Ο κύκλος στη μέση παρουσιάζει το κανονικό θαλασσινό νερό. (Κατά FOLK 1974).

1967), BISCHOFF, FYFE(1968), LAND (1970), CAROZZI (1971), BRICKER (1971), THORSTENSON et al (1972).

Έτσι : (βλ. και είκ. 10)

1. Μικριτικοί άνθρακικοί κρύσταλλοι σχηματίζονται μετά από γρήγορη καθίζηση στα επιφανειακά περιβάλλοντα, μερικώς από την επίδραση του οργανικού κόσμου. Στη κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται :

- α. Ο μικριτικός άσβεστίτης των χερσαίων κρουστών τύπου Caliche
- β. Ο μικριτικός άραγωνίτης και Mg-άσβεστίτης των θαλασσινών ιζημάτων, που συναντιώνται κοντά στην επιφάνεια ιζήματος/επιφάνεια νερού.
- γ. Ο μικρίτης που παράγεται από τη βιολογική δραστηριότητα των φυκών.



Είκ. 10. Περιληπτικό σχήμα που δείχνει τη σχέση Mg/Ca, το μέγεθος και μορφολογία των άνθρακινων ορυκτών και το περιβάλλον άποθέσεως. (Κατά FOLK 1974).

2. Σε περιβάλλοντα με μικρή αναλογία Mg/Ca (1:10 μέχρι 2:1) εύνοείται ο σχηματισμός άσθενως Mg-σπαρτιτικού άσβεσίτη. Στη κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται:

- α. Τά τσιμέντα⁽⁹⁾ της ζώνης του κατεισδύοντος νερού (vadose), που σχηματίζονται σε μικρά βάθη από διαλύματα μικρής ιοντικής συγκεντρώσεως.
- β. Τά τσιμέντα του φρεάτιου όριζοντα που προέρχονται επίσης από διαλύματα μικρής ιοντικής συγκεντρώσεως.
- γ. Τά τσιμέντα που προέρχονται από βρόχινα νερά και εισδύουν σε μεγάλο βάθος κάτω από την επιφάνεια της ξηράς.
- δ. Στα νερά ύψηλης άλμυρότητας και εκεί όπου τά ιόντα Mg^{2+} είναι ποσοτικά λιγώτερα των ιόντων Ca^{2+} . Αυτό μπορεί να συμβεί στις περιοχές που αναπτύσσονται χλωριτικοί ή μοντμοριλονιτικοί άργιλλοι ή στις περιοχές που κρυσταλλώνεται δολομίτης στα άνωτερα μέρη της επιφανείας των νερών.

3. Σε περιβάλλοντα με ύψηλή αναλογία Mg/Ca (2:1 μέχρι 10:1 ή και

(9) Γιά τόν όρο "τσιμέντο" βλ.στά προηγούμενα

περισσότερο) εύνοείται ο σχηματισμός ισχυρῶς Mg-άσβεστίτη, άραγωνίτη καί δολομίτη. Ἡ παρουσία Mg δυσκολεύει άρκετά τόν σχηματισμό άσβεστίτη. Ὄταν όμως σχηματίζεται άσβεστίτης, αὐτός δεσμεύει τά ιόντα Mg^{2+} , αλλά αὐτά έμποδίζουν τήν πλευρική ανάπτυξη τῶν κρυστάλλων (κάθετα στόν C) καί έτσι σχηματίζονται μικριτικοί ή ινώδεις πολύ μικροί κρύσταλλοι. Ἐν πάσει περιπτώσει σέ τέτοια περιβάλλοντα εἶναι δύσκολο νά αναπτυχθεῖ άσβεστίτης γι'αὐτό άντ'αὐτοῦ έπικρατεῖ άραγωνίτης σέ κρυστάλλους ινώδους μορφῆς.

Περιβάλλοντα πού σχηματίζεται μικριτικός ή ινώδης Mg-άσβεστίτης ή καί άραγωνίτης εἶναι τά άκόλουθα:

- α. Στά μεσοπαλιροιοακά τσιμέντα, *ιδίως σ'αὐτά τῶν beach rocks*, όπου ή ταχύτητα κρυσταλλώσεως εἶναι πολύ γρήγορη καί οἱ κόκκοι πού συγκολλοῦνται εἶναι σταθεροί καί μή έπίδεδκτικοί σέ κίνηση άπό τή δράση τῶν κυμάτων.
 - β. Στά τσιμέντα τῶν ύποθαλασσίων *hard grounds*⁽¹⁰⁾ εκεί όπου ή ταχύτητα συσσωρεύσεως τῶν άνθρακικῶν άλλοχημικῶν⁽¹¹⁾ εἶναι πάρα - πολύ άργή.
 - γ. Στά τσιμέντα τῶν ύφαλῶδων περιοχῶν όπου ή συμμετοχή τοῦ όργανικού κόσμου εύνοεῖ τόν σχηματισμό τους.
 - δ. Στά τσιμέντα τῶν βαθειῶν θαλασσῶν.
4. Mg-άσβεστίτης μέ πολύ ύψηλά ποσά μαγνησίου, σχηματίζει νανομικρίτες μέ μέγεθος κρυστάλλων μικρότερο άπό 1μ.

■ Καθίζηση άσβεστίτη - άραγωνίτη

Οἱ συνθήκες, πού εύνοοῦν τή καθίζηση τοῦ άσβεστίτη ή τοῦ άραγωνίτη εἶχαν άπό παλιά (μέσα τοῦ 19ου αἰώνα) άπασχολήσει τούς έρευνητές. Καί αὐτό γιατί άπό τή μιá μεριά οἱ σπηλαιολόγοι ένδιαφερόντουσαν γιά τήν έξαγωγή παλαιοκλιματολογικῶν συνθηκῶν, πού έπικρατοῦσαν στά σπήλαια, άπό τήν άλλη, ή γνώση τοῦ θέματος: "καθίζηση άσβεστίτη ή άραγωνίτη καθός καί ή μετατροπή τοῦ άραγωνίτη σέ άσβεστίτη" έχει τεράστια οἰκονομική σημασία (ιδίως στή Γεωλογία Πετρελαίων) μιá πού στήν διαγενετική ιστορία τῶν άνθρακικῶν πετρωμάτων ή μετατροπή αὐτή συνοδεύεται μέ άλλαγή (άύξηση 8%) τοῦ όγκου μέ άποτέλεσμα τήν άλλαγή τοῦ πορώδους καί τῆς διαπερατότητας τῶν πετρωμάτων.

(10) βλ. ΚΑΛΠΑΚΗΣ 1979 σελ. 64-67

(11) βλ. ΚΑΛΠΑΚΗΣ 1979 σελ. 26-28

Ἡ μελέτη κρυσταλλώσεως τοῦ ἀσβεστίτη καί τοῦ ἀραγωνίτη γίνεται σέ τρία πεδία:

1. Στήν ἐπί τόπου (in situ) παρατήρηση τῶν συγχρόνων ἀνοργάνων καί βιοχημικῶν ἀποθέσεων τοῦ CaCO_3 , τόσο σέ θαλασσινά ὄσο καί σέ χερσαία περιβάλλοντα (σπηλιές, λίμνες κ.λ.π.).
2. Στή κρυστάλλωση πού ἐπιτυγχάνεται μέ ἐργαστηριακά πειράματα ὅπου μελετιοῦνται καθορισμένοι, ἐλεγχόμενοι παράγοντες.
3. Στίς ἀποθέσεις CaCO_3 τῶν διαφόρων σκελετικῶν στοιχείων θαλασσινῶν, κυρίως ὀργανισμῶν.

Ἐκ προοιμίου τονίζεται ὅτι:

1. Τό ὄλο θέμα δέν ἔχει διευκρινιστεῖ στίς λεπτομέρειές του.
2. Οἱ παράγοντες πού εὐνοοῦν τή καθίζηση τοῦ ἀσβεστίτη ἢ τοῦ ἀραγωνίτη εἶναι σχετικά πολλοί. Ἄλλοι εἶναι διεξοδικά μελετημένοι ἄλλοι ἐλάχιστα.
3. Τά ἐργαστηριακά πειράματα ἔχουν μόνο σχετική σημασία καί ἀξία καθ' ὅσον σ' αὐτό ἐξετάζονται λίγοι καί μεμονωμένοι παράγοντες καί δέν μποροῦν νά βροῦν εὐκόλα ἰζηματολογική ἐφαρμογή, ἀφοῦ ἡ φύση δέν εἶναι ἐξίσου ἀπλή μέ τό ἐργαστήριον.

Μέχρι σήμερα ἔχουν μελετηθεῖ οἱ ἀκόλουθοι παράγοντες, σχετικά μέ τήν εὐνοια πού δείχνουν στή καθίζηση τοῦ ἀσβεστίου ἢ ἀραγωνίτη:

1. Θερμοκρασία
2. Παρεΐσακτα Ἴοντα
3. Ταχύτητα κρυσταλλώσεως
4. pH
5. Συγκέντρωση διαλυμάτων
6. Πίεση
7. Πυρῆνες συγκεντρώσεως
8. Ταχύτητα ἔξατμήσεως διαλυμάτων
9. Ὅργανική ὕλη
10. Ἀναλογία Mg/Ca
11. Διάχυση CO_2
12. Ἀλμυρότητα

Ὁ ἀριθμός καί μόνο τῶν παραγόντων ἐπιδράσεως κάνει προφανή τή δυσκολία τοῦ προβλήματος. Νά σημειωθεῖ ὅτι ποτέ μέχρι σήμερα δέν ἔχουν μελετηθεῖ πάνω ἀπό 3-4 παράγοντες τ α υ τ ὅ χ ρ ο ν α. Ἐτσι μοιραῖο εἶναι νά μή γνωρίζουμε τό συσχετισμό δυνάμεων τῶν παραγόντων αὐτῶν καί τήν ἀλληλοεπηρεή τους.

Από πολύ παλιά (GREDNER 1870, BAUER 1890, CORNU 1907, LEITMER 1915) είχε παρατηρηθεί ότι η παρουσία ιόντων Mn, Mg, Sr, Pb στα διαλύματα CaCO_3 αύξάνει το ποσοστό του σχηματιζόμενου άραγωνίτη. Άρκε - τοί έρευνητές δέχονται τήν άποψη αυτή. Οί KITANO (1962), KITANO *et al.* 1969 ύποστηρίζουν ότι πολλά ίοντα πού ύπάρχουν στη θάλασσα όπως του Cu , Zn , Ni , Mn , Mg έμποδίζουν τό σχηματισμό άσβεσίτη, ενώ αντίθε - τα εύνοούν, όπως και τά ίοντα Sr, Pb, τή καθίζηση του άραγωνίτη. Ο ΡΥΤΚOWICZ (1965), έδειξε ότι στό θαλασσινό νερό τά ίοντα Mg έμπο - δίζουν τή καθίζηση άσβεσίτη. Ο BISCHOFF (1968), δέχεται ότι ή SO_4^{2-} έμποδίζει τή καθίζηση άραγωνίτη και εύνοεί τό σχηματισμό του Mg-ά - σβεσίτη.

Ύπάρχουν όμως και αντίθετες γνώμες· οί GOTO (1961), SIEGEL, REAMS (1965), HARADA, GOTO (1965) δέν δέχονται τήν επίδραση των Sr, Mg σαν εύνοϊκή στό σχηματισμό του άραγωνίτη.

Ο παράγοντας τής θερμοκρασίας έχει μελετηθεί καλύτερα. Οί ύ - ψηλές θερμοκρασίες θεωρούνται εύνοϊκές στη καθίζηση του άραγωνίτη. Ο FAIVRE (1946) χρησιμοποίησε συνδιασμό διαφόρων διαλυτών άλάτων και παρατήρησε τίσ άνθρακικές καθιζήσεις σε διάφορες θερμοκρασίες: στους 35°C δέν υπήρχε καθίζηση άραγωνίτη, από τους 35°C μέχρι τους 60°C τό ποσοστό του σχηματιζόμενου άραγωνίτη αύξανόταν, και πάνω από τους 60°C τό ποσοστό του άραγωνίτη ήταν 100%. Ο MURRAY (1954) παρατήρησε ότι τό ποσοστό του άραγωνίτη πού καθίζανε από διάλυμα $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ αύξανόταν μέ τήν αύξηση τής θερμοκρασίας. Αύξηση του πο - σοστού του σχηματιζόμενου άραγωνίτη αύξανόμενης τής θερμοκρασίας δέχονται και οί MOORE (1956), GOTO (1961). Οί KINSMAN, HOLLAND (1967) παρατηρώντας τή καθίζηση του CaCO_3 από τό νερό τής θάλασσας, διαπί - στωσαν ότι μεταξύ 15°C - 17°C τό 50% - 90% των ίζημάτων ήταν άρα - γωνίτης, ενώ στους 30°C όλο τό ίζημα ήταν άραγωνίτης.

Σχετικά μέ το pH δέχονται (GOTO 1961, KINSMAN, HOLLAND 1967) ό - τι τό χαμηλό pH (έλαφρά όξινο μέχρι ουδέτερο) εύνοεί τή καθίζηση του άσβεσίτη, ενώ τό ύψηλό pH (ουδέτερο μέχρι έλαφρά άλκαλικό) εύ - νοεί τή καθίζηση του άραγωνίτη.

Άλλά και τό είδος τής όργανικής ύλης φαίνεται νά έπίδρα στη ταχύτητα καθιζήσεως και στη μορφή του CaCO_3 . Στη κλασσική έργασία των KITANO, HODD (1965), άποδείχτηκε ότι τά όξέα κυτρικό, μηλονικό και τό γλυκογόνο έλλαττώνουν τή ταχύτητα καθιζήσεως του CaCO_3 και εύνο - ούν τόν σχηματισμό άσβεσίτη, τό γαλακτικό όξύ και ή άργινίνη εύνο - ούν τόν σχηματισμό άσβεσίτη και βατερίτη, ή γλυσίνη και ή σερίνη

εύνοουν τήν καθίζηση βατερίτη και άραγωνίτη, ή ταυρίνη αύξάνει τή ταχύτητα καθιζήσεως του CaCO_3 και εύνοει τό σχηματισμό του άραγωνίτη, τέλος ή γαλακτόση, δεξτρόση, άλανίνη και όξεικό όξύ δέν επιδρουν ουτε στή ταχύτητα ουτε στό είδος καθιζήσεως. Από τήν έργασία των ΚΙΤΑΝΟ, ΗΟΟD φαίνεται ότι ή επίδραση στό είδος τής καθιζήσεως είναι συνάρτηση τής ταχύτητας καθιζήσεως· μικρές ταχύτητες εύνοουν τό σχηματισμό του άσβεσίτη, μεγάλες ταχύτητες εύνοουν τό σχηματισμό του άραγωνίτη. Η σχέση είδους καθιζήσεως και ταχύτητα καθιζήσεως ήταν γνωστή από παλιά. Ο ΡΟΒΕΓΟΥΙΝ (1955) δέχεται ότι μέσα στά σπήλαια ή γρήγορη έξάτμιση, πού επέτρεπε τή γρήγορη κρυστάλλωση και ή άργή διάχυση εύνοουν τό σχηματισμό των άραγωνιτών. Έτσι κατά τόν ΡΟΒΕΓΟΥΙΝ οι έναλλαγές άραγωνιτικών και άσβεστιτικών φλοιών στις διάφορες σπηλαιαποθέσεις μπορεί νά αντιπροσωπεύουν διαδοχικά ύγρα και ξερά παλαιοκλίματα. Έξ άλλου και ό ΡΟΛΚ (1974) όπως είδαμε στό προηγούμενο κεφάλαιο, δέχεται τήν επίδραση τής ταχύτητας κρυστάλλωσης στό καθορισμό τής μορφής του σχηματιζόμενου CaCO_3 .

Έξ άλλου και ή συγκέντρωση των διαλυμάτων φαίνεται νά παίξει κάποιον ρόλο στή μορφή τής καθιζήσεως. Έχει παρατηρηθεί ότι τά χαμηλής συγκεντρώσεως διαλύματα εύνοουν τό σχηματισμό του άσβεσίτη, ενώ τά ύψηλης του άραγωνίτη.

Οι προϋπάρχοντες πυρήνες καθορίζουν επίσης κατά κάποιον τρόπο τό είδος τής καθιζήσεως. Άνθρακικό άσβέστιο σχηματιζόμενο γύρω από άραγωνιτικό πυρήνα, καθιζάνει μέ μορφή άραγωνίτη· τό ανάλογο ίσχύει και για τούς άσβεστιτικούς πυρήνες.

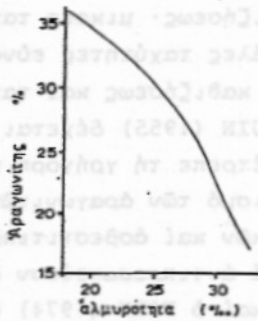
Η επίδραση του παράγοντα άλμυρότητα έχει παρατηρηθεί από τούς ΛΟΒΕΝΣΤΑΜ (1954) και ΔΟΔΔ (1963). Ο ΔΟΔΔ (1966a) άναφέρει ότι στό δστρακο του *Mytilus edulis diagnensis* (άπό τό San Francisco τής Καλιφόρνιας) τό ποσοστό του άραγωνίτη έλλαττωνόταν μέ τήν αύξηση τής άλμυρότητας (είκ. 11). Ο ίδιος έρευνητής άναφέρει ότι τό ποσοστό του άραγωνίτη στό δστρακο του ίδιου όργανισμού, αύξανόταν μέ τήν έτήσια αύξηση τής θερμοκρασίας.

Στόν πίν. 7 φαίνονται σε περιληπτικό σχήμα οι παράγοντες πού εύνοουν τή καθίζηση του άσβεσίτη και του άραγωνίτη.

Άναφορικά μέ τή μετατροπή του άραγωνίτη σε άσβεσίτη πρέπει νά σημειωθεί ότι τό θέμα είναι αρκετά πολύπλοκο. Οι έργασίες των ΡΥΡΔΥ (1963), ΦΡΙΕΔΜΑΝ (1964), ΤΑΦΤ, ΗΑΡΒΑΥΧ (1964), ΒΑΤΗΡΣΤ (1964) ΗΑΡΕ, ΑΒΕΛΣΟΝ 1965, ΦΥΦΕ, ΒΙΣΧΟΦΦ (1965), θεωρούνται αρκετά ένημε-

ρωτικές στο θέμα αυτό.

Ο DODD (1966 b) περιγράφει πέντε τύπους μετατροπής του άραγωνίτη σε άσβεστίτη. Οι τέσσερις γίνονται μετά από διάλυση και έπανακαθίζηση, ο δέ πέμπτος με μία επί τόπου μετατροπή.



Εικ. 11. Ποσοστό άραγωνίτη στο κέλυφος του *Mytilus edulis diaogensis* σε συνάρτηση με την άλμυρότητα. (Περιοχή San Francisco, Καλιφόρνιας κατά DODD 1966a).

Πίν. 7. Περιληπτικός πίνακας που δείχνει τους παράγοντες που εύνοσούν τη καθίζηση του άσβεστίτη και του άραγωνίτη.

ΕΥΝΟΙΚΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΡΑΓΩΝΙΤΗ	ΕΥΝΟΙΚΟΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΣΒΕΣΤΙΤΗ
<ul style="list-style-type: none"> *Υψηλή συγκέντρωση Mg *Υψηλή θερμοκρασία *Υψηλό pH παρουσία Sr, Ba, Pb Μεγάλη ταχύτητα κρυσταλλώσεως παρουσία άραγωνιτικών πυρήνων ύψηλη ταχύτητα έξατμώσεως του διαλύματος ύψηλη συγκέντρωση διαλύματος Χαμηλή άλμυρότητα Τάυρυνη, Γλυσύνη, κ.ά. (*) 	<ul style="list-style-type: none"> *Απουσία Mg Χαμηλή θερμοκρασία Χαμηλό pH παρουσία SO_4^{2-}, Na^+, $(NH_4)^+$ Μικρή ταχύτητα κρυσταλλώσεως Παρουσία άσβεστιτικών πυρήνων Χαμηλή ταχύτητα έξατμώσεως του διαλύματος Χαμηλή συγκέντρωση διαλύματος ύψηλη άλμυρότητα Κιτρικό, Γαλακτικό, Γλυκογόνο, Άργιλίνη κ.ά. (*)
<p>* Τό ποιόν της οργανικής ύλης επιδέρσ στη ταχύτητα κρυσταλλώσεως.</p>	

(12) Η διάκριση των τύπων αυτών γίνεται ανάλογα με τη χρονική στιγμή που γίνεται η μετατροπή σε σχέση με τό χρονικό διάστημα που εξελίσσεται τό φαινόμενο της διαγενέσεως.

- AITKEN, J.D. 1967.- Classification and environmental significance of Cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of southwestern Alberta. *Journ. Sedim. Petrol.*, 37, 1163-1178.
- ALDERMAN, A.R., 1959.- Aspects of carbonate sedimentation. *J. Geol. Soc. Aust.*, 6, 1-10.
- ALEXANDERSSON, T. 1969.- Recent littoral and sublittoral high-Mg Calcite lithification in the Mediterranean, *Sedimentology*, 12, 47-61.
- ALEXANDERSSON, T. 1971.- Intragranular precipitation of aragonite and Mg- Calcite in modern marine shallow-water sediments (abst.) *Program. Internat. Sediment. Congr.*, 1971, Addendum, P.1.
- ALEXANDERSSON, T. 1972.- Shallow-marine carbonate diagenesis as related to the carbonate saturation level in sea water. *Publ. Paleont. Inst. Uppsala*, 126, 10p.
- ALLEN, R.C., GAVISH, E., FRIEDMAN, G.M., SANDERS, J.E. 1969.- Aragonite-cemented sandstone from outer continental shelf off Delaware Bay: Submarine lithification mechanism yields resembling beachrock *J. Sedim. Petrol.*, 39, 136-149.
- ARNTSON, R.H., 1967.- Formation of protodolomite and magnesium calcite under atmospheric conditions and their relationship to carbonate diagenesis (abs.), *Geol. Soc. America Spec. Paper*, 115, 10-18.
- BANDY, O.L., 1954.- Aragonite tests among the foraminifera, *Jour. Sed. Petrol.*, 24, 60-61.
- BATHURST, R.G.C. 1964.- The replacement of aragonite by calcite in the molluscan shell wall, 357-376 In: IMBRIE, NEWELL, N.eds., *Approaches to paleoecology. John Wiley and Sons, Inc.*, New-York, 432p.
- BATHURST, R.G.C. 1976.- Carbonate Sediments and their Diagenesis. *Elsev. Publ. Co.*
- BAVENDAMM, W., 1932.- Die mikrobiologische Kalkfällung in der tropischen see. *Arch. Mikrobiol.*, 3, 205-276.
- BERGER, W.H., 1967.- Foraminiferal ooze, solution at depths. *Science*, 156, 383-385.
- BERGER, W.H., 1968.- Planctonic foraminifera: selective solution and

- Paleoclimatic interpretation. *Deep sea Res.*, 15, 31-43.
- BERGER, W.H., 1970.- Planktonic foraminifera: Selective solution and the Lysocline, *Marine Geol.*, 8, 111-138.
- BERGER, W.H., WINTERER, L.E. 1974.- Plate stratigraphy and the fluctuating carbonate line. *Spec. Publ. Int. Ass.Sedim.* 1, 11-48.
- BERNER, R.A., 1966a.- Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments: *Amer. Jour.Sci.*, 264, 1-36.
- BERNER, R.A., 1966b.- Diagenesis of carbonate sediments: interaction of Mg^{++} in sea water with mineral grains: *Science*, 153, 188-191.
- BERNER, R.A., 1967.- Comparative dissolution characteristic of carbonate minerals in the presence and absence of aqueous magnesium ion. *Amer. Jour. Sci.*, 265, 45-70.
- BISCHOFF, J.L., 1968.- Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis: *Jour. Geophys.Res.*, 73, 3315-3322.
- BISCHOFF, J.L. & FYFE, S.W., 1968.- Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem. I. The aragonite-calcite transformation. *Amer. Jour. Sci.*, 266, 65-79.
- BLACK, M., 1933.- The precipitation of Calcium Carbonate on the Bahama Bank. *Geol. Mag.*, 70, 455-466.
- BORCH, C.C. VON DER, 1965.- The distribution and preliminary geochemistry of modern Carbonate Sediments of the Coorong area, South Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 781-799.
- BRICKER, O.P. (ed), 1971.- Carbonate cements. *John Hopkins Univ. Studies in Geol.*, 19, 376p.
- BROECKER, W.S., TAKAHASHI, T., 1966.- Calcium precipitation on the Bahama Banks. *J. Geophys. Res.*, 71, 15-75-1602.
- BROWN, W.H., FYFE, W.S. and TURNER, F.J. 1962.- Aragonite in California glaucophane schists, and the Kinetics of the aragonite-calcite transformation, *Jour. Petrology*, 3, 566-582.
- BURGER, A., 1975.- Chimismes des roches et de l'eau Karstiques. In: BURGER, DUBERTRET (eds) *Hydrogeology of Karstic Terrains. Publ. Internat. assoc. of Hydrogeologists.*
- CADOT, H.M., SCHMUS, W.R. VAN, KAESLER, R.L., 1972.- Magnesium in calcite of marine Ostracoda. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 83, 3519-3522.
- CARROLL, J.J., GREENFIELD, L.J., JOHNSON, R.F., 1965.- The mechanism of calcium and magnesium uptake from sea water by marine bacterium. *Jour. Cell. and Comp. Physiol.*, 66, 109-118.
- CAUMARTIN, V. 1963.- Review of the Microbiology of underground environ-

- ments. *Natl. Speleol. Soc. Bull.*, 25, 1-24.
- CHAVE, K.E. 1952.- A solid solution between calcite and dolomite, *Jour. Geology*, 60, 190-192.
- CHAVE, K.E. 1954.- Aspects of the biogeochemistry of magnesium, I, Calcareous marine organisms, *Jour. Geology*, 62, 266-283.
- CHAVE, K.E. 1965.- Calcium carbonate: association with organic matter in surface sea-water, *Science*, 148, 1723-1724.
- CHAVE, K.E. and SCHMALZ, R.F., 1965.- Carbonate-seawater interactions: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 1037-1048.
- CHAVE, K.E. and SUESS, E. 1967.- Suspended minerals in seawater, *New York Acad. Sci. Trans.*, 29, 991-1000.
- CHAVE, K., SUESS, E., 1970.- Calcium carbonate saturation in seawater: Effects of dissolved organic matter, *Limnol. Oceanogr.*, 15, 633-637.
- CHILINGAR, G.V. 1956.- Relationship between Ca/Mg ratio and geologic age. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 40, 2256-2266.
- CLARKE, F.W. and WHEELER, W.C. 1922.- The inorganic constituents of marine invertebrates. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 124, 1-62.
- CLOUD, P., 1962.- Environment of Calcium Carbonate deposition west of Andros Island, Bahamas. *U.S.G.S. Prof. Papers*, 350, 1-138.
- CLOUD, P.E. 1965.- Carbonate precipitation and dissolution in the marine environment. In: RILEY, J.P. & SKIRROW, G. ed. *Chemical oceanography*, London Academic Press.
- CRAWFORD, W.A., FYFE, W.S. 1964.- Calcite-aragonite equilibrium at 100°C. *Science*, 144, 1569-1570.
- CULBERTSON, C., PYTKOWICZ, R.M. 1968.- Effect of pressure on carbonic acid, boric acid, and the pH in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, 13, 403-417.
- CURL, R.L. 1962.- The aragonite - calcite problem: *Natl. Speleol. Soc. Bull.*, 24, 57-73.
- DALRYMPLE, D.W. 1965.- Calcium carbonate deposition associated with blue green algae mats, Baffin Bay Texas. *Publs. Inst. mar. Sci. Univ. Tex.*, 10, 187-200.
- DAVIES, T.T., HOOPER, P.R. 1963.- The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusc shells by x-ray diffraction. *Mineral. Mag.*, 33, 608.
- De GROOT, K. 1965.- Inorganic precipitation of calcium carbonate from sea-water. *Nature*, 207, 404-405.

- De GROOT, K. and DUYVIS, E.M. 1966.- Crystal form of precipitated calcium carbonate as influenced by adsorbed magnesium ions, *Nature*, 212, 183-184.
- DODD, J.R. 1966a.- The influence of salinity on mollusk shell mineralogy: a discussion, *Journ. Geology*, 74, 85-89.
- DODD, J.R., 1966b.- Processes of Conversion of aragonite to Calcite with examples from the Cretaceous of Texas. *Journ. Sed. Petrol.* 36, 733-741.
- DODD, J.R., 1967.- Magnesium and strontium in calcareous skeletons: a review, *Jour. Paleontology*, 41, 1313-1329.
- DREW, G.H. 1911.- The action of some denitrifying bacteria in tropical and temperate seas and the bacterial precipitation of calcium carbonate in the sea. *J. Marine Biol. Assoc. U.K.* 2-9.
- DREW, G.H., 1914. - On the precipitation of Calcium Carbonate in the sea by marine bacteria and on the action of denitrifying bacteria in tropical and temperate seas. *Papers Tortugas Lab., Carnegie Inst. Wash. Publ.*, 182, 7-45.
- EVANS, G., 1966.- The recent sedimentary facies of the Persian Gulf. *Philos-Ph. Transact. Roy. Soc. Lond. Ser. A.*, 259, 291-298.
- FISHER, F.H., 1967.- Ion pairing of magnesium sulfate in seawater: determined by ultrasonic absorption, *Science*, 157, 823.
- FLÜGEL, H.W., WEDEPOHL, K.H., 1967.- Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen Karbonatgesteinen der Noerdlichen Kalkalpen *Contr. Miner. and Petrol.*, 14, 229-249.
- FOLK, R.L. 1962.- Petrography and origin of the Silurian Rochester and Mc Kenzie shales, Morgan Country, West Virginia. *Jour. Sedim. Petrol.*, 32, 539-578.
- FOLK, R.L. 1965.- Some aspects of recrystallization in ancient limestones: In PRAY, L.C. and MURRAY, R.C. eds. Dolomitization and limestone Diagenesis. *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 13, 14-48.
- FOLK, R.L. 1971.- Caliche nodule composed of Calcite rhombs: in BRICKER O.P. (ed). Carbonate Cements. *Johns Hopkins Studies in Geol.*, 167-168.
- FOLK, P.L. 1974.- The natural history of Crystalline Calcium carbonate: Effect of magnesium content and salinity. *Journ. Sedim. Petrol.* 44, 40-53.
- FRANK, R.M. 1965.- Petrologic study of sediments from selected central

- Texas caves: *Unpubl. M.A.Thesis, University of Texas, Austin Texas*, 117p.
- FRIEDMAN, G.M., 1959.- Identification of carbonate minerals by staining methods: *Journ.Sedim.Petrol.*, 29, 87-97.
- FRIEDMAN, G.M., 1964.- Early diagenesis and lithification in carbonate sediments, *Journ.Sedim.Petrol.*, 34, 777-813.
- FRIEDMAN, G.M., 1965.- Occurrence and stability relationships in aragonite, high-magnesian calcite, and low-magnesian calcite under deep-sea conditions, *Geol.Soc.Amer.Bull.*, 76, 1191-1196.
- FYFE, W.S. and BISCHOFF, J.L., 1965.- The calcite-aragonite problem, 3-13, In: PRAY, L.C., MURRAY, R.C. eds., Dolomitization and limestone diagenesis. *Soc.Econ.Paleontologists and Mineralogists, Spec.Publ.*, 13.
- GABRIELIAN, G.K., PETROSJAN, A.P., 1963.- Formation biogène de la croûte carbonatée sur les roches volcaniques de la R.S.S. d'Arménie. *Dokl. Akad.Nauk SSSR*, 37, 107-112 (Russ).
- GARRELS, R.M., and THOMPSON, M.E., 1962.- A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure. *Amer.J.Sci.*, 260, 57-66.
- GARRELS, R.M., THOMPSON, M.E., and SIEVER, R., 1961.- Control of carbonate solubility by carbonate complexes. *Amer.J.Sci.*, 259, 24-45.
- GLOVER, E.D. and SIPPEL, R., 1967.- Synthesis of magnesium calcites, *Geochim.Cosmochim.Acta*, 31, 603-613.
- GLOVER, E.D., PRAY, L.C., 1971.- High magnesium calcite and aragonite cementation within modern subtidal carbonate sediment grain. In: O.P.BRICKER (ed), Carbonate cements. *The Johns Hopkins Univ.Studies in Geology*, 19, 80-87.
- GOLDSMITH, J.R. and JOENSUU, O.I., 1955.- The occurrence of magnesian calcites in nature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 212, 213.
- GOLDSMITH, J.R. and GRAF, D.L., 1958.- Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg Carbonates, *Am.Mineralogist*, 43, 84-101.
- GOLDSMITH, J.R. and HEARD, H.C. 1961.-Subsolidus phase relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, *Jour.Geology*, 69, 45-74.
- GOMBERG, D.N., BONATTI, E., 1970.- High-magnesian calcite: Leaching of magnesium in the deep sea., *Science*, 168, 1451-1453,

- GOODELL, H.G., KUNZLER, R.H., 1965.- Thermal inversion of aragonite to calcite (abst.) *Geol.Soc.Am.Special Paper*, 82, 200.
- GOREAU, T.F., 1963.- Calcium carbonate deposition by coralline algae and corals in relation to their roles as reef builders. *Ann. N.Y.Acad.Sci.*, 109, 127-167.
- GOTO, M., 1961.- Some mineral-chemical problems concerning calcite and aragonite with special reference to the genesis of aragonite. *J.Faculty Science, Hokkaido Univ.Japan*, 10, 571-640.
- GRAF, D.L. and GOLDSMITH, J.R., 1958.- The solid solubility of $MgCO_3$ in $CaCO_3$: a revision, *Geochim.Cosmochim.Acta*, 13, 218-219.
- GRAF, D.L., EARDLEY, A.J. and SHIMP, N.F., 1961.- A preliminary report on magnesian carbonate formation in Glacial Lake, Bonneville. *J.Geol.*, 69, 219-223.
- GREENWALD, I., 1941.- Dissolution of calcium and magnesium carbonates. *Jour. Biol. Chem.*, 141, 789.
- GREENFIELD, L.J., 1963.- Metabolism and concentration of calcium and magnesium and precipitation of calcium carbonate by a marine bacterium. *Ann. N.Y.Acad.Sci.*, 109, 23-45.
- GWINNELL, R.F., 1913.- Calcite Crystals from a water-Tank. *Min.Mag.*, 16, 343-347.
- HALL, A. and KENNEDY, W.J., 1967.- Aragonite in fossils, *Roy.Soc. London, Proc., Ser.b*, 168, 377-412.
- HALLAM, A., PRICE, N.B., 1966.- Strontium contents of recent and fossil aragonitic cephalopod shells. *Nature*, 212, 25-27.
- HALLAM, A. and PRICE, N.B., 1968.- Further notes on the strontium contents unaltered fossil cephalopod shells, *Geol.Mag.*, 105, 52-55.
- HARE, P.E., ABELSON, P.H., 1965.- Comparative biochemistry of the amino acids in molluscan shell structures (abs), *Geol.Soc.Amer.Spec. Paper*, 82.
- HEATH, G.R., 1969.- Carbonate sedimentation in the abyssal Equatorial Pacific during the past 50 million years. *Bull. geol.Soc. Am.*, 80, 689-694.
- HOOD, D.W., PARK, K., SMITH, J.B., 1959.- Calcium carbonate solubility equilibrium in sea water. *Texas A & M, Dept.Oceanography and Meteorology*, Ref. 59-13F
- HOSKIN, C.M., 1968.- Magnesium and strontium in mud fraction of Recent carbonate sediment, Alacran Reef, Mexico. *Am.Assoc.Petrol.*

- Geologists Bull.*, 52, 2170-2177.
- HOWARD, A.D., 1964.- Processes of limestone cave development, *Intern. Jour. Speleol.* 1, 47-60.
- HUSSEINI, S.I. and MATTHEWS, R.K., 1972.- Distribution of High-Magnesian Calcite in time muds of the Great Bahama Bank: Diagenetic Implications, *Jour.Sed.Petrology*, 42, 179-182.
- JACOBSON, R., LANGMUIR, D., 1970.- The chemical history of some spring waters in carbonate rocks, *Groundwater*, 8, 5-9.
- JACKSON, T.A., BISCHOFF, J.L., 1971.- The influence of amino acids on the kinetics of the recrystallization of aragonite to calcite. *J. Geol.*, 79, 493-497.
- JAMIESON, J.C., 1953.- Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. *J. Chem. Phys.*, 21, 1385-1390.
- JOHNSTON, J. and WILLIAMSON, 1916.- The role of inorganic agencies in the deposition of calcium carbonate: *Jour.Geol.* 24, 729-750.
- JONES, W.C., JENKINS, D.A., 1970.- Calcareous sponge spicules: a study of magnesian calcites. *Calc. Tiss.Res.*, 4, 314-329.
- KAHLE, C.F., 1965.- Strontium in oolitic limestone. *J.Sedim.Petrol.*, 35, 846-856.
- ΚΑΛΠΑΚΗΣ, Γ., 1979.- Συμβολή εις την ίζηματολογικήν μελέτην τών βιο-μικριτών, στρωματολίθων, όριζόντων hard ground τής ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας εις τό όριον Άνωκρητιδικού-Παλαιογενούς.- Διατριβή επί διδακτορία, Άθήναι.
- KELLERMANN, K.F., SMITH, N.R., 1914.- Bacterial precipitation of calcium carbonate. *J.Wash.Acad.Sci.*, 4, 400-402.
- KERN, D.M., 1960.- The hydration of carbon dioxide. *J.Chem.Educ.*, 37, 14-23.
- KINSMAN, D.J.J., 1969.- Interpretation of Sr^{2+} concentrations in carbonate minerals and rocks. *J.Sedim.Petrol.*, 39, 486-508.
- KINSMAN, D.J.J., 1970.- Trace cations in aragonite (abst.) *Ann.Meeting Geol.Soc.Am.* 596-597.
- KINSMAN, D.J.J., HOLLAND, H.D., 1969.- The co-precipitation of cations with $CaCO_3$. IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between $16^{\circ}C$ and $96^{\circ}C$. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 33, 1-17.
- KITANO, Y., 1962.- The Behaviour of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution, *Chem.Soc.Japan Bull.*, 35, 1973-1981.

- KITANO, Y., 1964.- On factors influencing the polymorphic crystallization of calcium carbonate found in marine biological systems, In: MIYAKE, Y. and KOYAMA, T. eds: Recent researches in the fields of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry. Tokyo, Maruzen, 305-319.
- KITANO, Y., PARK, K. & WOOD, D.W., 1962.- Pure Aragonite Synthesis: *Jour. Geophys.*
- KITANO, Y. and HOOD, D.W., 1965.- The influence of organic material on the polymorphic crystallization of Calcium Carbonate, *Geochim Cosmochim. Acta*, 29, 29-41.
- KITANO, Y. and KANAMORI, N., 1966.- Synthesis of magnesite at low temperatures and pressures, *Chem. Jour. (Japan)*, 1, 1-10.
- KITANO, Y., KANAMORI, N. and TOKUAMA, A., 1970.- Influence of Organic Matter in Inorganic Precipitation. In D.W.HOOD (ed), Organic Matter in Natural waters, *Univ. Alaska Inst. Mar. Sci., Occas. Publ.*, 1, 413-417.
- KLIR, S., 1968.- Unterirdische Wässer des Magnesit-Karstes in der C.S.S.R., *Steir. Beitr. Z. Hydrogeol.*, 1968, 5-29.
- KOHLMEYER, J., 1969.- The role of marine fungi in the penetration of calcareous substrates. *Am. Zoologist*, 9, 741-746.
- KOLODYAZHNAYA, A.A., 1970.- Natural water aggressiveness in Karst regions of the European part of the U.S.S.R., *Nauk Moscow* (in Russian).
- KRINSLEY, D., 1956.- Magnesium, strontium and aragonite in the shells of certain littoral gastropods, *Journ. Paleontology*, 34, 744-755.
- KRUMBEIN, W.E., 1974.- On the precipitation of Aragonite on the Surface of marine bacteria. *Die Naturwissenschaften*, 61, 4, 167-170, Springer-Verlag.
- KUENEN, Ph.H., 1950.- Marine Geology, Wiley, New York.
- KULP, J.L., TUREKIAN, K., BOYD, D.M., 1952.- Strontium content of limestones and fossils, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 63, 703-716.
- LALOV, CL., 1957a.- Etude expérimentale de la production de carbonates par les bactéries des vases de la baie de Villefranche-sur-mer. *Inst. Ocean. Ann. nouvelle serie*, 33, 201-267.
- LALOV, CL., 1957b.- Studies on bacterial precipitation of Carbonates in Sea water. *Jour. Sed. Petr.*, 27, 190-195.
- LAND, L.S., 1970.- Phreatic versus vadose meteoric diagenesis of lime-

- stones: evidence from fossil water table. *Sedimentology*, 14, 157-185.
- LEITMEIER, HANS, 1910.- Zur Kenntniss der Carbonate, Die Dimorphie des Kohlensaneren Kalkes. I teil: *Nenes Jahrb. Mineral. Heft 1*, 49-74.
- LERMAN, A., 1965.- Strontium and magnesium in water and in *Crassostrea* Calcite. *Science*, 150, 745-751.
- LERMAN, A., 1965.- Paleocological problems of Mg and Sr in biogenic calcites in light of recent thermodynamic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 977-1002.
- LI, Y.H., 1967.- The degree of saturation of CaCO₃ in the oceans. *Unpubl. Ph.D. Dissertation Columbia Univers.*, 176pp
- LI, Y.H., TAKAHASHI, T., BROECKER, W.S., 1969.- Degree of saturation of CaCO₃ in the oceans. *J. Geophys. Res.*, 74, 5507-5525.
- LIKINS, R.C., BERGY, E.G., POSNER, A.S., 1963.- Comparative fixation of calcium and strontium by snail shell. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 109, 269-277.
- LIPPMANN, F., 1973.- Sedimentary Carbonate Minerals. *Springer-Verlag*, Berlin.
- LISITZIN, A.P., 1972.- Sedimentation in the world Ocean. *Soc. Econ. Paleont. and Mineral, Special publ. n^o 17*, Norman Oclahoma.
- LIVINGSTON, D.A., 1963.- Chemical composition of rivers and Lakes. In: FLEISCHER, M. ed., *Data of Geochemistry, U.S. Geol. Survey Prof. Papers*, 440 G., 1.
- LOREAU, J.P., 1971.- Ultrastructure, nucleation and crystal growth of natural and experimental produced aragonite in relation to non-skeletal organic matter. *VIII Intern. Sedim. Congr. Abstr.* 60 p.
- LOWENSTAM, H.A., 1954.- Factors affecting the aragonite: Calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms, *Jour. Geology*, 62, 284-322.
- LOWENSTAM, H.A., 1955.- Aragonite needles secreted by algal and some sedimentary implication. *Jour. Sed. Petr.*, 25, 270-272.
- LOWENSTAM, H.A., 1961.- Mineralogy, O¹⁸/O¹⁶ ratios, and strontium and magnesium contents of Recent and Fossil Brachiopods and their bearing on the history of the Oceans, *Jour. Geology*, 69, 241-260.
- LOWENSTAM, H.A., and EPTEIN, S., 1957.- On the origin of sedimentary

- aragonite needles of the Great Bahama Bank. *Jour. Geol.*, 65, 364-375.
- LUCAS, G., 1948.- La sédimentation calcaire. Action du Carbonate de sodium sur l'eau de mer. *Compt. Rend.*, 226, 937-939.
- LYAKIN, Y. I., 1968.- Calcium carbonate saturation of pacific water, *Oceanology* (USSR). 8, 44-53.
- ΜΑΡΙΝΟΣ, Γ., 1974.- Συμβολή εις τήν σπουδήν τής μετακινήσεως του $MgCO_3$ εντός τών άνθρακικών πετρωμάτων. Περίπτωσης ύποκαταστάσεως δολομίτου ύπό άσβεστίτου. *Χημικά Χρονικά*. 12A, 1-3, 2-8.
- ΜΑΡΙΝΟΣ, Γ., ΚΑΛΠΑΚΗΣ, Γ., 1978(79).- Συμβολή εις τήν ίζηματολογικήν μελέτην τής άποθέσεως άσβεστίτου-σιδηροξειδίων εις χερσαίον περιβάλλον: περίπτωσης εις Πεντέλην 'Αττικής. *Ann. Geol. Pays Hellén.*, 29, 581-594.
- McCALLUM, M. F., GUHATHAKURTA, K., 1970.- The precipitation of calcium carbonate from sea water by bacteria isolated from Bahama Bank sediments. *J. Appl. Bact.*, 33, 649-655.
- McCAULEY, J. W. and RUSTUM, R., 1966.- Evidence for epitaxial control of $CaCO_3$ Phase formation as the mechanism of the influence of impurity ions, *Am. Geophys. Union Trans.*, 47, 202-203.
- McINTYRE, W. G., and PLATFORD, R. F., 1964.- Dissolved $CaCO_3$ in the Labrador Sea. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 21, 1475-1480.
- MATTHEWS, R. K., 1966.- Genesis of recent lime mud in southern british Honduras. *Jour. Sed. Petr.*, 36, 428-454.
- MILLIMAN, J. D., 1971.- The role of calcium carbonate in continental shelf sedimentation In: D. J. STANLEY (ed), The new concepts of continental margin sedimentation supplement. *Amer. Geol. Instit.*, 20pp.
- MILLIMAN, J. D., 1974.- Marine Carbonates. *Springer-Verlag*, Berlin.
- MILLIMAN, J. D., MÜLLER, J., 1973.- Precipitation and lithification of magnesian calcite in the deep-sea sediments of the eastern Mediterranean Sea. *Sedimentology*, 20, 29-46.
- MOBERLY, R. JR., 1966.- Microprobe examination of skeletal magnesian carbonates (abs.), *Geol. Soc. America Spec. Paper.*, 101, 141.
- MOBERLY, R. JR., 1968.- Composition of magnesian calcite of algal and pelecypods by Electron Microprobe Analysis, *Sedimentology*, 11, 61-82.
- MOLNIA, B. F., PILKEY, O. H., 1972.- Origin and distribution of calcareous

- finer on the Carolina Continental shelf. *Sedimentology*, 18, 293-310.
- MONTY, C.L.V., 1976.- The origin and development of cryptalgal fabrics. In: *Stromatolites* (Walter, M.ed), *Devel. in Sediment*, 20, 194-259, Elsevier Publ.Co.
- MÜLLER, G., IRION, G. and FÖRSTNER, 1972.- Formation and Diagenesis of Inorganic Ca-Mg Carbonates in the Lacustrine Environment: *Die Naturwissenschaften*, 59, 158-164.
- MURRAY, J.W., 1954.- The Deposition of Calcite and Aragonite in Caves. *Jour. Geol.*, 62, 481-492.
- NELSON, D.J., 1965.- Strontium in calcite: new analyses. *Publ. Inst. Marine Sci., Univ. Texas*, 10, 76-79.
- NEUMAN, A.C. and LAND, L.S., 1969.- Algal production and lime mud deposition in the Bight of Abaco. *Geol.Soc.Am., Special paper*, 121, 219 p.
- NICKL, H.J. and HENISCH, H.K., 1969.- Growth of calcite crystals in gels. *Jour. Electrochem.Soc.*, 116, 1258-1260.
- OPPENHEIMER, C., 1960.- Bacterial activity in sediments of shallow marine bays. *Geochim. Cosmochim.Acta*, 19, 244-260.
- OPPENHEIMER, C.H., 1961.- Note on the formation of spherical aragonitic bodies in the presence of bacteria. *Geochim.Cosmochim.Acta*, 23, 295-296.
- OPPENHEIMER, C.H., MASTER, I.M., 1965.- On the solution of quartz and precipitation of dolomite in sea water during photosynthesis and respiration. *Z.allg.Mikrobiol.*, 5, 1-18.
- PARK, K., 1966.- Deep-Sea pH. *Science*, 154, 1540-1541.
- PEARSE, V.B., 1970.- Incorporation of metabolic CO₂ into coral skeleton. *Nature*, 228, 383.
- PETERSON, M.N.A., 1966.- Calcite rate of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific. *Science*, 154, 1542-1544.
- POBEGUIN, T., 1954.- Contribution à l'étude des carbonates de calcium, precipitation du calcaire par les végétaux, comparaison avec le monde animal. *Ann.Sci.Nat.Botan.Biol.Végétale*, 15, 29-109.
- PURDY E.G., 1963.- Recent calcium carbonate facies of the Great Bahama Bank. 2.Sedimentary facies, *Jour.Geol.* 71, 472-497.
- PYTKOWICZ, R.M., 1965.- Calcium carbonate saturation in the ocean. *Limnol.Oceanog.*, 10, 2, 220-225.

- PYTKOWICZ, R.M., 1965.- Rates of inorganic calcium carbonate nucleation
Jour. Geology, 73, 196-199.
- PYTKOWICZ, R.M., 1967.- Carbonate cycle and the buffer mechanism of
recent oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 63-74.
- PYTKOWICZ, R.M. and FOWLER, G.A., 1967.- Solubility of foraminifera in
seawater at high pressures, *Geochim. J.*, 1, 169-182.
- REVELLE, C.R., FAIRBRIDGE, R., 1957.- Carbonates and Carbon dioxide,
239-295. In: HEDGEPEETH (ed) Treatise on Marine Ecology and
Paleoecology, vol. I. *Mem. geol. Soc. Am.*, 67, 1296.
- ROBINSON, M., CLAYTON, R.N., 1969.- Carbon-14 fractionation between
aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 997-1002.
- RONOV, A.B., YAROSHEVSKY, A.A., 1969.- Chemical composition of the
earth's crust. In: HART, P.J. ed., The earth's crust and up-
per mantle. Washington D.C., American Geophysical Union
monographs, 13, 37.
- RUNNELLS, D.D., 1969.- Diagenesis, chemical sediments and the Mixing
of Natural Waters. *Jour. Sed. Petrology*, 39, 1188-1201.
- SCHMALZ, R.F. and CHAVE, K.E., 1963.- Calcium carbonate: Factors affecting
saturation in ocean waters off Bermuda, *Science*, 139, 1206-
-1207.
- SCHOLL, D.W., 1963.- Sedimentation in modern coastal swamps, south -
western Florida. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 47, 1581-1603.
- SCHROEDER, J.H., 1969.- Experimental dissolution of Ca, Mg, and Sr from
recent biogenic carbonates, a model of diagenesis. *Jour.*
Sed. Petrology, 39, 1057-1073.
- SIEGEL, F.R., 1960.- The effect of strontium on the aragonite-calcite
ratios of Pleistocene corals, *Journ. Sedim. Petrol.*, 30, 297-304.
- SIEGEL, F.R. and REANS, M.W., 1966.- Temperature effect on precipitation
of calcium carbonate from calcium bicarbonate solutions and
its application to cavern environments, *Sedimentology*, 7,
241-248.
- SILLEN, L.G., 1967.- The ocean as a chemical system. *Science*, 156, 1189-
-1197.
- SIMKISS, K., 1964.- The inhibitory effects of some metabolites on the
precipitation of calcium carbonate from artificial and
natural seawater, *Jour. Conseil Internat. l'explor. Mer.*
29, 6-18.

- SKINNER, H.C.W., 1963.- Precipitation of calcian dolomites and magnesian calcites in the southeast of South Australia. *Amer. J. Sci.*, 261, 449-472.
- SMITH, C.L., 1941.- The solubility of calcium carbonate in tropical sea water. *J. Marine Biol. Assoc.*, 25, 235-242.
- STOCKMAN, K.W., GINSBURG, R.N., SHINN, E.A., 1967.- The production of lime mud by algae in South Florida. *Jour. Sedim. Petro.*, 37, 633-648.
- STENZEL, H.B., 1963.- Aragonite and calcite as constituents of adult oyster shells. *Science*, 142, 232-233.
- SUESS, E., 1970. - Interaction of organic compounds with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 157-168.
- TAFT, W.H., 1963.- Cation influence on diagenesis of carbonate sediments (abs.) *Geol. Soc. America-Spec. Paper*, 76, (Abstracts for 1963).
- THOMPSON, M.E., 1966.- Magnesium in seawater: an electrode measurement *Science*, 153, 866-867.
- THOMPSON, M.E., and ROSS, J.W. Jr., 1966.- Calcium in seawater by electrode measurement, *Science*, 154, 1643-1644.
- THOMPSON, G., LIVINGSTON, H.D., 1970.- Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals. *Earth and Planet. Sci. Letters*, 8, 439-442.
- THRAILKILL, J., 1971.- Carbonate Deposition in Carlsbad Caverns: *Jour. Geology*, 79, 683-695.
- TOWE, K.M., 1967.- Echinoderm calcite: single crystal or polycrystalline aggregate, *Science*, 157, 1048-1050.
- TOWE, K.M., MALONE, P.G., 1970.- Precipitation of metastable carbonate phases from seawater. *Nature*, 226, 348-349.
- TRICHET, J.M., 1967.- Essai d'explication du dépôt d'aragonite sur des substrats organiques. *C.R. hebdom. S. Acad. Sci. Paris*, 265, 1464-1467.
- TSUCHIYA, Y., 1944.- Distribution of strontium in calcareous organisms. I. Strontium content of reef forming corals. *Agr. Chem. Soc. Japan, Jour.*, 20, 653-654.
- TUREKIAN, K., 1955.- Paleocological significance of the strontium - calcium ratio in fossils and sediments, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 66, 155-158.
- VINOGRADOV, A.P., 1953.- The elementary chemical composition of marine

- organisms, *Sears Found, Marine Research Mem.*, 647p.
- VONDER BORCH, C.C., 1965.- The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 781-799.
- WALTER, M. (ed.), 1976.- Stromatolites, *Developm. in Sedimentology*, 20, Elsevier Publ. Co.
- WADA, K., 1966.- Studies on the mineralization of the calcified tissue in molluscs, *Japan, Soc. Sci. Fisheries Bull.*, 32, 295-303.
- WANGERSKY, P.J., JOENSUU, O., 1964.- Strontium, magnesium and manganese in foraminiferal carbonates. *J. Geol.*, 72, 477-483.
- WANGERSKY, P.K. and GORDON, D.C., 1965.- Particulate carbonate, organic carbon, and Mn^{++} in the open ocean. *Limnol. Oceanogr.*, 10, 544-550.
- WARNE, J.S., 1962.- A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals. *Journ. Sedim. Petrol.*, 32, 1, 29-38.
- WATTENBERG, H. and TIMMERMAN, E., 1963.- Über die Sättigung des Seewassers an $CaCO_3$. *Ann. Hydrogr. und Maritimen Meteorologie*, 64, 23-31.
- WEVER, J.N., 1969.- The Incorporation of Magnesium into the Skeletal Crystals of Exhinerms: *Am. Jour. Sci.*, 287, 557-566.
- WENT, F., 1969.- Pilze und Stalaktiten. *Naturw. Rdsch. Stuttg.*, 23.
- WEYL, P.K., 1961.- The carbonate saturation, *Jour. Geol.*, 69, 32-44.
- WEYL, P.K., 1966.- The solution behavior of carbonate materials in sea water. *EPR Publ. 428 Shell Develop. Co.*, Houston. 59p.
- WILLIAMS, F.T., MCCOY, E., 1934.- On the role of microorganisms in the precipitation of $CaCO_3$. *J. Sed. Petr.*, 4, 113-126.
- WINLAND, H.D., 1968.- The Role of High Mg-Calcite in the Preservation of Micrite Envelopes and Textural Features of Aragonite Sediments, *Jour. Sed. Petrology*, 39, 1579-1587.
- WINLAND, H.D., 1969.- Stability of calcium carbonate polymorphs in warm, shallow seawater. *J. Sedim. Petrology*, 39, 1579-1587.
- WRAY, J.L. and DANIELS, F., 1957.- Precipitation of calcite and aragonite. *Jour. Am. Chem. Soc.*, 79, 2031-2034.
- ZELLER, E.J. and WRAY, J.L., 1956.- Factors Influencing Precipitation of Calcium Carbonate. *Bull. Am. Assoc. Petroleum Geologists*, 40, 140-152.

