

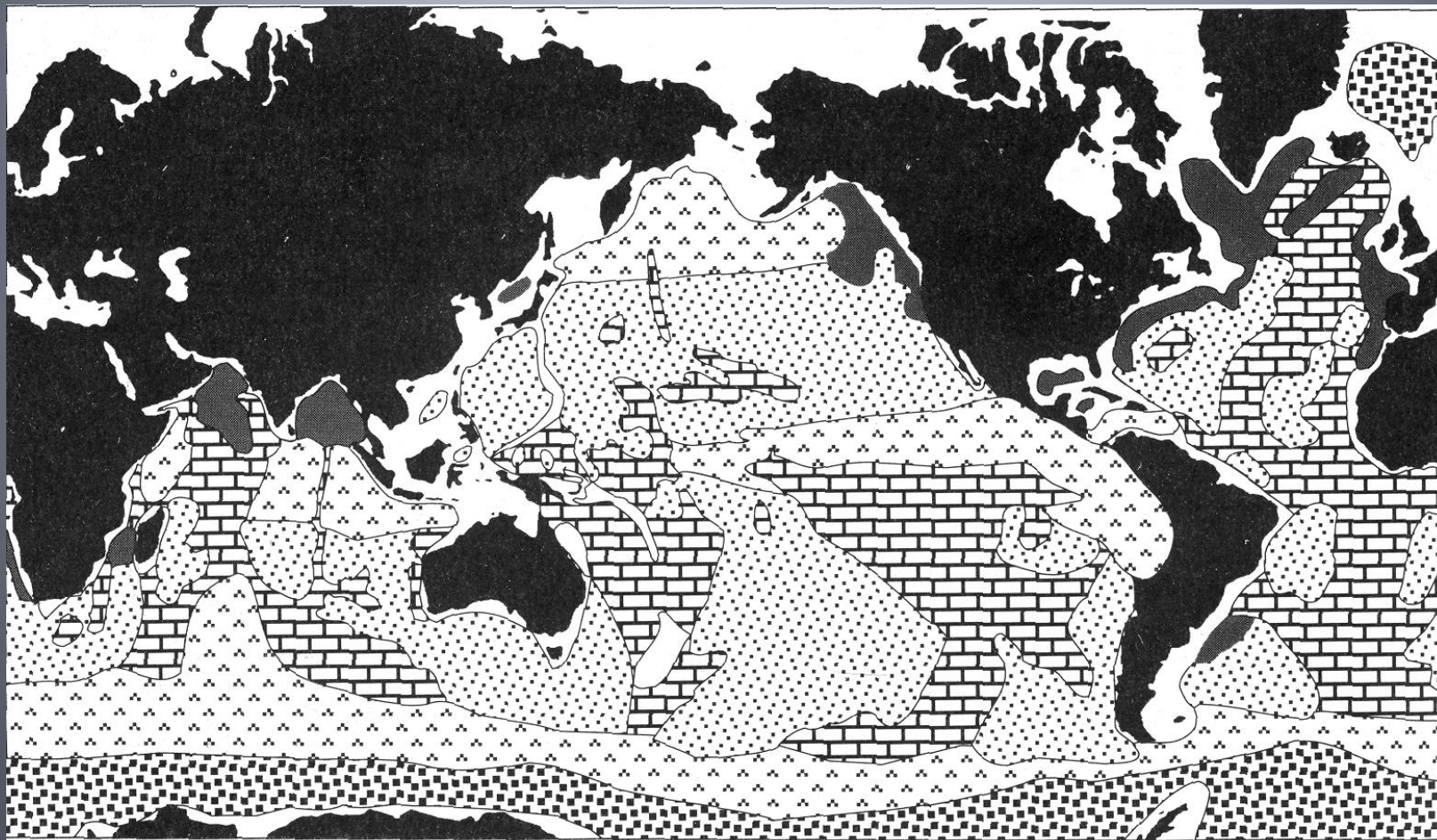
ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΟΚΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ
2. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ
3. ΚΥΡΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ
4. ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗ
5. ΒΙΟΓΕΝΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗ

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΟΚΚΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

- Σχηματισμός μέσα σε λεκάνες απόθεσης – **κυρίως στη θάλασσα**
- Θαλάσσια ανθρακικά ιζήματα:
 1. Ωκεάνια ανθρακικά βιογενούς πελαγικής προέλευσης – μέσο-ωκεάνια ράχη, πηγές ανάβλυσης
 2. Ανθρακικά υφάλων υποτροπικής και τροπικής προέλευσης – βιογενούς και τοπικά **ανόργανης** καθίζησης
 3. Ανθρακικά υφάλων εύκρατης προέλευσης – εξολοκλήρου βιογενούς προέλευσης

ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΙΖΗΜΑΤΑ



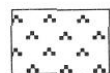
ανθρακικά



αργιλικά



παγετώδη



πυριτικά



χερσογενή



Ηπειρωτικού
περιθωρίου

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

- Σύσταση μέσου ποτάμιου και θαλάσσιου νερού (Bernier & Bernier, 1987; Broecker & Peng, 1982) σε mmol /l

Ιόν	Ποτάμιο νερό	Θάλασσα
Na ⁺	0.23	470
Mg ²⁺	0.14	53
K ⁺	0.03	10
Ca ²⁺	0.33	10
HCO ₃ ⁻	0.85	2
SO ₄ ²⁻	0.09	28
Cl ⁻	0.16	550
Si	0.16	0.1

- Μεγαλύτερη περιεκτικότητα θαλάσσιου νερού σε διαλυμένα στερεά
- Διαφορές στις αναλογίες ιόντων π.χ. Ca αναλογικά πιο άφθονο στο ποτάμιο νερό
- Ομοιογένεια σύστασης ωκεανών παγκοσμίως
- Αμετάβλητη σύσταση με το χρόνο → γεωχημικοί κύκλοι μακράς διάρκειας

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

- Ιοντική ισχύς → Έκφραση της συγκέντρωσης ηλεκτρολυτικού διαλύματος:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Όπου

c_i

η συγκέντρωση του ιόντος i σε mol/ l και

z_i

το φορτίο του ιόντος i

- Ιοντική ισχύς γλυκού νερού $10^{-3} - 10^{-4}$ mol/ l
- Ιοντική ισχύς θαλάσσιου νερού 0.7 mol/ l
- Αύξηση διαλυτικής ικανότητας με αύξηση της I

ΟΞΥΤΗΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

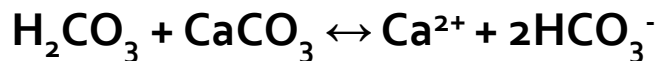
- $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$
- Ρύθμιση του θαλάσσιου pH από: CO_2 της ατμόσφαιρας, H_2CO_3 , CaCO_3 τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και ρυθμίζουν το pH.



Προσφορά H^+ και ελάττωση pH:



Κατανάλωση H^+ και αύξηση pH:



- Τελικό pH θαλάσσιου νερού 8.1 – 8.3
- Επίσης δυνατή η ρύθμιση του pH μέσω αντιδράσεων των πυριτικών αλάτων στα θαλάσσια ιζήματα.

ΑΛΛΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

• ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ (Eh)

- Οξειδωση = απώλεια ηλεκτρονίων
- Αναγωγή = πρόσληψη ηλεκτρονίων
- Ωκεάνιο νερό: πολύ οξειδωτικό διάλυμα → στοιχεία στις υψηλότερες καταστάσεις σθένους
- Εξαίρεση: Παράκτιες περιοχές ή απομονωμένες λεκάνες → πτώση Eh με δράση οργανισμών

• ΠΑΡΟΧΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

- Διαλυμένα ιόντα και κόκκοι από την αποσάθρωση χερσαίων πετρωμάτων
- Na, K, SiO₂ από πυριτικά ορυκτά
- Ca, Mg κυρίως από ασβεστόλιθους, δολομίτες
- SO₄²⁻ από την οξειδωση του σιδηροπυρίτη
- Cl⁻ από έκπλυση αλάτων

ΚΥΡΙΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

- Πολυμορφία CaCO_3 : Ασβεστίτης-Αραγονίτης $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{CO}_3$
- Αντικατάσταση Ca-Mg λόγω ομοιότητας φορτίου, ιοντικής ακτίνας ιόντων
- Σε χαμηλό Eh αντικατάσταση Ca από Fe → σιδηρούχοι ασβεστίτες
- Αντικατάσταση Ca από Mn → εκπομπή ακτινοβολίας με βομβαρδισμό από καθοδικές ακτίνες
- Παρουσία στροντίου (Sr) στο πλέγμα του αραγονίτη σε ποσοστό 1%
- Μορφολογικές διαφορές κρυστάλλων ασβεστίτη - αραγονίτη
- Δολομίτης: Διπλό ανθρακικό άλας $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ κυρίως διαγενετικός με στρώσεις ιόντων Ca-Mg στο πλέγμα
- Διαφορές ενεργού ιοντικής συγκέντρωσης

ΕΝΕΡΓΟΣ ΙΟΝΤΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ

- Σημαντική σε **πυκνά διαλύματα** π.χ. θαλάσσιο νερό, όπου ισχυρές **ηλεκτροστατικές δυνάμεις** μεταξύ ιόντων ελαττώνουν τη διαθεσιμότητά τους για συμμετοχή σε αντιδράσεις

- ενεργότητα (a) = συγκέντρωση (c) \times γ

$\gamma = 0 - 1$ (υπολογίζεται πειραματικά ή θεωρητικά) & είναι αντιστρόφως ανάλογη της ιοντικής ισχύος του διαλύματος

- IAP (ion activity product): το γινόμενο των ιοντικών ενεργοτήτων σε ένα διάλυμα

- Ω (δείκτης κορεσμού): ο βαθμός διαλυτότητας ενός ορυκτού στο νερό

$\Omega = IAP / K_{sp}$, όπου K_{sp} το προϊόν διαλυτότητας της αντίδρασης

$\Omega > 1$ \rightarrow υπέρκορο διάλυμα

$\Omega < 1$ \rightarrow ακόρεστο διάλυμα

$\Omega = 1$ \rightarrow κορεσμένο διάλυμα

ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ

Ορυκτό	K	Ω
Ασβεστίτης	4×10^{-9}	3.4
Αραγονίτης	6.3×10^{-9}	2.1
Δολομίτης	1×10^{-17}	100



$\gamma \text{Ca}^{2+} = 0.26$

$\gamma \text{CO}_3^{2-} = 0.20$

$\Omega = 3 \rightarrow$ θαλάσσιο νερό 3 φορές υπέρκορο σε $\text{CaCO}_3 \rightarrow$ καθίζηση

• Παρά την υπολογιζόμενη τιμή Ω , χημική καθίζηση μόνο για **αραγονίτη** σε ινώδης κρυστάλλους, σε συγκεκριμένες περιοχές (Μπαχάμες, Περσικός Κόλπος, Νεκρά Θάλασσα).

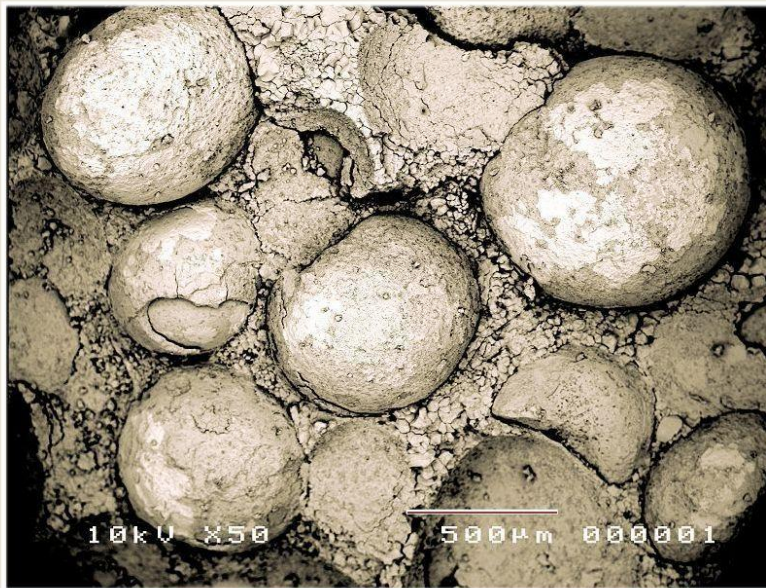
Ενδείξεις επίδρασης Mg^{2+} και άλλων ιόντων στην παρεμπόδιση κρυστάλλωσης μη βιογενούς ασβεστίτη – εργαστηριακές παρατηρήσεις

- Το διαλυμένο Mg δεν επιδρά στην καθίζηση του αραγωνίτη
- Το διαλυμένο Mg επιβραδύνει την καθίζηση του ασβεστίτη
- Ασβεστίτης που αποτίθεται στο θαλάσσιο νερό περιέχει 7-10% $MgCO_3$
- Όταν το περιεχόμενο Mg είναι χαμηλό (<5% Mg) επιτρέπεται η καθίζηση ασβεστίτη (απόθεση σε γλυκά νερά)

Υποθέσεις επίδρασης Mg

1. Ιόντα Mg ως μολυντές στις επιφάνειες (ευκολότερη ενυδάτωση Mg σε σχέση με το Ca) → εμπόδιο στην κρυστάλλωση
2. Η δημιουργία Mg ούχου ασβεστίτη προκαλεί την καθίζηση αραγωνίτη ο οποίος έχει χαμηλότερη διαλυτότητα
3. Απαγορευτικός μηχανισμός καθίζησης δολομίτη → Υψηλός βαθμός διάταξης του πλέγματος → απαιτεί βραδεία κρυστάλλωση και ρυθμό ανάπτυξης

ΩΟΛΙΘΟΙ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

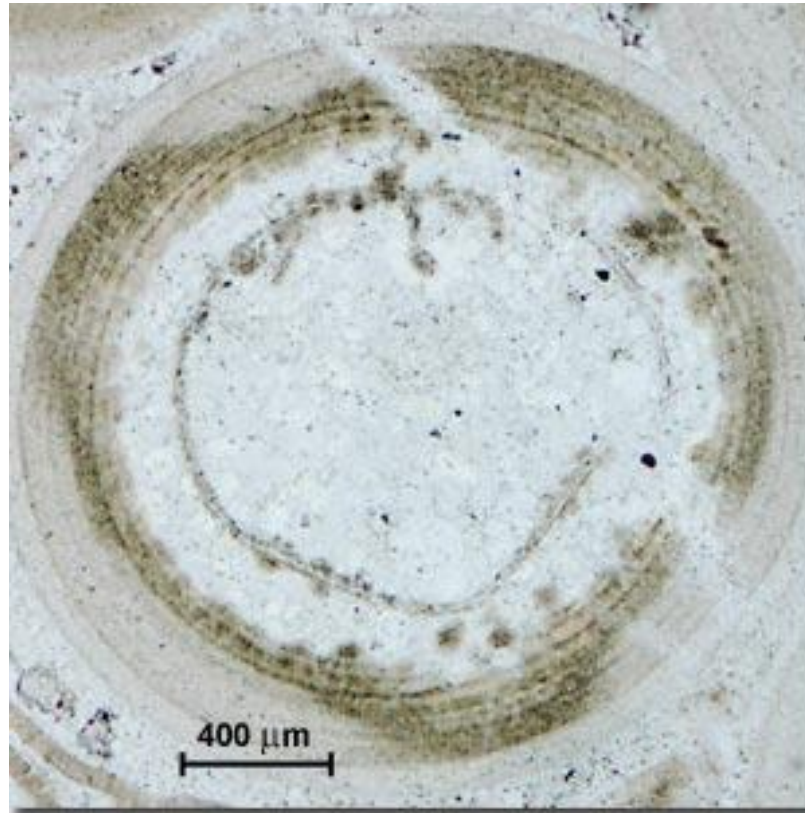


Osmington Oolite, Corallian, Dorset. Ivailo Grigorov, 1998.
S.E.M.

Ωόλιθοι: Σφαιρικά αραγονιτικά
σωματίδια με πυρήνα
(βιογενής?) και συγκεντρικό ή
ακτινωτό φλοιό. Απαντούν σε
περιοχές ισχυρών
παλιρροιακών ρευμάτων →

περιοδική αιώρηση των
κόκκων και ανάπτυξη φλοιών

ΛΕΠΤΗ ΤΟΜΗ ΩΛΙΘΟΥ ΣΤΟ ΠΟΛΩΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ



ΒΙΟΓΕΝΗΣ ΚΑΘΙΖΗΣΗ CaCO_3

- Κυρίως βιογενής προέλευση CaCO_3 των θαλασσίων ιζημάτων
- Κατανάλωση Ca^{2+} , CO_3^{2-} από φυτοπλαγκτόν (κοκκόλιθοι) και ζωοπλαγκτόν (τρηματοφόρα) για σύνθεση σκελετού σε θερμές, αβαθείς λεκάνες (ανθρακικές πλατφόρμες π.χ.Μπαχάμες)
- Καθίζηση σκελετών μετά το θάνατο → Στρώματα CaCO_3 στον θαλάσσιο πυθμένα σε βάθη 1 - 4 km
- Ελάττωση πάχους ιζημάτων CaCO_3 σε βάθη >4km → Αύξηση ρυθμού διάλυσης με το βάθος (lysocline)
- Όριο υπερκορεσμού θαλάσσιου νερού: CCD (calcite compensation depth) 4.5 - 6 km βάθος
- Παράγοντες υποκορεσμού:
 - ελάττωση θερμοκρασίας
 - αύξηση πίεσης
 - αύξηση συγκέντρωσης CO_2 λόγω αποσύνθεσης οργανικής ύλης