

ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Χημική διάβρωση και αποσάθρωση των πετρωμάτων.

Όπως είναι γνωστό, η ιζηματογένεση οφείλεται στην επίδραση της ατμόσφαιρας και υδρόσφαιρας πάνω στο φλοιό της γης. Σημαντική είναι η δράση του νερού είτε αυτό είναι βρόχινο, ποτάμιο ή θαλασσινό. Υπάρχουν πολλά είδη ιζηματογένεσης και διαγένεσης, καμιά όμως α' αυτές τις διεργασίες δεν γίνεται μεμονωμένα. Τα αρχικά συστατικά του φλοιού, δηλαδή τα ορυκτά από τα οποία αποτελούνται τα πυριγενή πετρώματα είναι σε μεγάλο βαθμό ευπρόσβλητα από τις επιδράσεις της ατμόσφαιρας και υδρόσφαιρας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ορυκτά αυτά σχηματίστηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες και πολλές φορές και σε υψηλές πιέσεις, σε συνθήκες δηλαδή διαφορετικές από αυτές της επιφάνειας της γης, με αποτέλεσμα να μη μπορούν να παραμείνουν σταθερά. Έτσι αν λάβουμε υπόψη και τη χημική αποσάθρωση, τα ορυκτά αλλοιώνονται και μετατρέπονται σε άλλα ή γενικότερα σε άλλες χημικές ενώσεις.

Η ταχύτητα της χημικής αποσάθρωσης καθορίζεται από : 1) το βαθμό της προϋπάρχουσας μηχανικής αποσάθρωσης, 2) τη θερμοκρασία και 3) τη σύσταση των διαβρωτικών διαλυμάτων.

Η μηχανική διάβρωση αυξάνει τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων, αυξάνοντας και αποκαλύπτοντας συνεχώς την ολική επιφάνεια των ορυκτών των πετρωμάτων που υφίστανται την αποσάθρωση. Κατά τη γεωλογική ιστορία της γης περισσότερα από 70% των μαγματικών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων που διαβρώθηκαν, έχουν ελαττωθεί σε μέγεθος κόκκων από 0,1 έως αρκετά χιλιοστά (αρχικές διαστάσεις) σε διαμέτρους μικρότερες από 20 microns (άργυλοι). Τα ορυκτά των πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων έχοντας σχηματιστεί σε συνθήκες κατά πολύ διαφορετικές α' αυτές που επικρατούν κοντά στην επιφάνεια της γης, αντέδρασαν πολύ εύκολα με τα επιφανειακά νερά. Τα συστατικά των ιζημάτων συνήθως υφίστανται πολλών τύπων επεξεργασίες πριν καταλήξουν στα τελικά προϊόντα.

Από τα συνηθισμένα ορυκτά των πυριγενών πετρωμάτων μόνο ο χαλαζίας είναι ανθεκτικός στις χημικές επιδράσεις. Τα περισσότερα από τα άλλα ορυκτά μεταβάλλονται από τη δράση του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του νερού και έτσι σχηματίζονται νέα ορυκτά που είναι πιο σταθερά στις νέες συνθήκες

του περιβάλλοντος. Συγχρόνως τα πετρώματα που αλλοιώθηκαν γρήγορα κομματιάζονται κάτω από τη μηχανική επίδραση της αποσάθρωσης και τα συστατικά τους μεταφέρονται από τον άνεμο ή το νερό. Στην τελευταία περίπτωση κατακάθονται σαν ιζήματα ή παραμένουν σαν διαλελυμένα συστατικά, σχηματίζοντας δηλαδή διαλύματα.

Διεργασίες διαφοροποίησης κατά τη χημική αποσάθρωση.

Μια ιδέα των διεργασιών διαφοροποίησης κατά τη χημική αποσάθρωση μπορούμε να πάρουμε αν συγκρίνουμε τις μέσες συστάσεις μεταξύ πυριγενών πετρωμάτων και αργιλικών σχιστόλιθων δηλ. μεταξύ αρχικών και τελικών προϊόντων. Αυτές ακριβώς οι χημικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη χημική αλλοίωση ορισμένων ορυκτών και το σχηματισμό άλλων αποτελούν το βασικό αντικείμενο έρευνας στη γεωχημεία της ιζηματογένεσης.

Στην προκειμένη περίπτωση μας ενδιαφέρουν κυρίως τα πυριτικά ορυκτά διότι αυτά αποτελούν μαζί με το χαλαζία πάνω από το 90% του φλοιού της γης. Οι χημικές αλλοιώσεις που γίνονται στα πυριτικά ορυκτά στο στάδιο της αποσάθρωσης αποτέλεσαν αντικείμενο μακροχρόνιων μελετών. Έτσι βρέθηκε ότι όλα τα μονοσθενή και δισθενή κατιόντα των ορυκτών εύκολα σχηματίζουν διαλυτές ενώσεις. Αντίθετα δεν έχει πλήρως εξηγηθεί ο ρόλος του αργιλίου και πυριτίου. Έρευνες έχουν δείξει ότι στη διάρκεια της αρχικής προσβολής τα περισσότερα πυριτικά ορυκτά μεταβάλλονται σε ιοντικά διαλύματα και ακόμη ότι τα στοιχεία SiO και Al βρίσκονται τουλάχιστο για μικρό χρονικό διάστημα με μορφή διαλυτών ενώσεων.

Όπως είναι γνωστό στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου υπάρχουν ακόρεστα πεδία τα οποία αποτελούν τους τόπους αντιδράσεων με τα μόρια του νερού. Έχουμε δηλαδή ενυδάτωση και υδρόλυση, διεργασίες με τις οποίες απομακρύνονται ορισμένα στοιχεία κυρίως αλκαλικής φύσης όπως π.χ. το K, Ca, Mg και άλλα, ενώ συγχρόνως ανιόντα οξυγόνου του κρυσταλλικού πλέγματος μπορούν να αντικατασταθούν μερικώς από ιόντα υδροξυλίου. Το Al και το Si προσελκύουν έντονα τα ιόντα υδροξυλίου. Το Al με αριθμό σύνταξης 6 συγκεντρώνει 6 υδροξύλια ενώ το Si με σύνταξη 4 συγκεντρώνει 4 υδροξύλια. Όταν αυτά τα στοιχεία ελευθερωθούν από το κρυσταλλικό τους πλέγμα, στην αρχή σχηματίζουν ιοντικά διαλύματα, ύστερα όμως τα ιόντα συναθροίζονται και σχηματίζουν συσσωματώματα κολλοειδούς μεγέθους. Αυτά τα κολλοειδή συναθροίσματα είναι αρχικά όμορφα, σιγά σιγά όμως προσανατολίζονται προς κρυσταλλικά πλέγματα όμοια με εκείνα των ορυκτών της

αργίλου. Σε μερικά πυριτικά ορυκτά όπως π.χ. στο βιοτίτη ή μοσχοβίτη μπορεί να μη γίνει κατά την αποσάθρωση πλήρης διάσπαση του πλέγματος, αλλά τα ορυκτά αυτά με ιοντική αντικατάσταση μέσα στο πλέγμα να μετατραπούν κατ' ευθεία σε ορυκτά της αργίλου κι έτσι να διατηρηθεί η φυλλόμορφη δομή. Το που θα καταλήξουν επομένως τα διάφορα στοιχεία κατά και μετά την αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών εξαρτάται κατά μεγάλο ποσοστό από τη σχετική συμπεριφορά των ιόντων του απέναντι στο νερό.

Τα σταθερότερα που παραμένουν με μορφή διαλυμάτων είναι τα ιόντα των αλκαλιμετάλλων και ακολουθούν εκείνα των αλκαλικών γαιών. Αντίθετα το πυρίτιο, αργίλιο και ο σίδηρος γενικά κατακάθονται γρήγορα ως αδιάλυτες ενώσεις. Απ' αυτά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σχηματίζονται σε ένα αρχικό στάδιο της αποσάθρωσης νέα ορυκτά.

Έτσι λοιπόν στα ιζηματογενή πετρώματα τίποτα δεν μένει από τις αμφιβόλους, πυροξένους, ολιβίνες και βιοτίτες του αρχικού πυριγενούς πετρώματος. Οι καλιούχοι άστριοι επίσης καταστρέφονται τελείως. Μόνο ο αλβίτης φαίνεται να είναι κάπως ανθεκτικότερος.

Κατά τη σύγκριση αναλύσεων πυριγενών πετρωμάτων και αργιλικών σχιστολίθων προκύπτει ότι κατά την πορεία της αποσάθρωσης μεγάλα ποσά Na, Ca, Si διοχετεύονται στη θάλασσα ή ενσωματώνονται σε ασβεστόλιθους και ψαμμίτες. Αυτό εξηγείται με το ότι κανένα νατριούχο ή ασβεστιούχο πυριτικό ορυκτό δεν είναι σταθερό σε συνθήκες αποσάθρωσης κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες. Από τα άλλα τα ορυκτά ο χαλαζίας μόνο, όπως αναφέραμε και προηγούμενα, είναι ο πιο σταθερός λόγω έλλειψης σχισμού μεγάλης σκληρότητας και ελάχιστης διαλυτότητας στο νερό.

Διάφορα στάδια αποσάθρωσης.

Στους ολιβινικούς βασάλτες οι ολιβίνες είναι τα πρώτα ορυκτά που προσβάλλονται. Απ' αυτούς σχηματίζονται κυρίως νοντρονίτης, σαπονίτης και γκαιτίτης. Μέρος του Mg που προέρχεται από την αποσάθρωση των ολιβινών εισέρχεται σε νεοσχηματιζόμενα ορυκτά.

Μετά τους ολιβίνες ακολουθούν τα ασβεστιούχα πλαγιόκλαστα, τα οποία κι αυτά αποσαθρώνονται εύκολα. Οι πυρόξενοι δεν αντιδρούν με τα διαβρωτικά διαλύματα μέχρις ότου αποσαθρωθούν τελείως οι ολιβίνες, και ο ανδεσίνης με το λαβραδόριο καολινοθούν μερικώς. Ο μαγνητίτης δεν προσβάλλεται στα πρώτα στάδια.

Στα αρχικά στάδια αποσάθρωσης των γρανιτών μπορεί να παρατηρηθεί κατ' αρχή αποχρωματισμός του βιοτίτη. Ο Fe που προκύπτει από αυτές τις διεργασίες αποχωρίζεται συνήθως σαν γκαιτίτης. Σε πιο προχωρημένα στάδια οι βιοτίτες αντικαθίστανται από βερμικουλίτες, και χλωρίτες δια αποβολής K. Τα ιζήματα που προκύπτουν από τη διάβρωση γρανιτών, γρανοδιοριτών, μονζονιτών και συηνιτών συνήθως περιέχουν υψηλά ποσά ιλλίτη, μαρμαρυγιών ή καολίνη αν και η αρχική συμμετοχή σε μοσχοβίτη είναι μικρή. Πάντως το ποσοστό των μαρμαρυγιών στα ιζήματα μπορεί να θεωρηθεί ότι προέχεται, από αποχωρισμό του σερικίτη που βρίσκεται αρχικά στους καλιούχους αστρίους των γρανιτικών πετρωμάτων.

Τα πλαγιόκλαστα των γρανιτών και ρουλίθων είναι λιγότερο ανθεκτικά στα διαβρωτικά διαλύματα από τους καλιούχους αστρίους. Το Ca προέρχεται από την αποσάθρωση των πλαγιοκλάστων συγκεντρώνεται τοπικά σαν ασβεστίτης. Η δράση υδροθερμικών αλκαλικών διαλυμάτων (pH 9,4) έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μοντμοριλλονίτη, ενώ όξινα διαλύματα οδηγούν στο σχηματισμό καολίνη και στα τελευταία στάδια στο σχηματισμό οπαλίου.

Απώλεια στοιχείων κατά την αποσάθρωση.

Εάν θέλαμε να υπολογίσουμε το ισοζύγιο των απωλειών και συγκεντρώσεων των στοιχείων και ορυκτών κατά τη χημική αποσάθρωση θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε σαν σημείο αναφοράς ορισμένα συστατικά του αρχικού πετρώματος, τα οποία να είναι πρακτικώς αδιάλυτα.

Κατ' αρχή είχαν προταθεί σαν δείκτες το Ti και το Al που είναι σχετικά αμετακίνητα στοιχεία. Παρόλα αυτά στη μελέτη ενός λατεριτικού profile πάνω από γρανιτικά πετρώματα στις Ινδίες, όταν έγινε προσπάθεια να υπολογιστούν οι εμπλουτισμοί και οι απώλειες ορισμένων στοιχείων με βάση το Ti και το Al, προέκυψαν ακριβώς αντίθετα συμπεράσματα προς τις πετρογραφικές παρατηρήσεις.

Έτσι σε μεταγενέστερες έρευνες χρησιμοποίησαν το χαλαζία και το ζirkόνιο σαν ορυκτά "δείκτες" για υπολογισμούς του ισοζυγίου, υποθέτοντας ότι αυτά τα ορυκτά παραμένουν αναλλοίωτα σε όλους τους ορίζοντες. Με το χαλαζία λοιπόν σαν δείκτη (standard) βρέθηκε ότι στο λατεριτικό profile τα συστατικά Fe^{3+} , Ti, Al, Zr, Cr, H_2O και P εμπλουτίστηκαν σε μερικούς ορίζοντες σε βάρος άλλων στοιχείων που παρουσίασαν απώλεια, όπως τα Mg, Ca και αλκάλια. Οι αλκαλικές γαίες απομακρύνθηκαν τελείως από ορισμένους ορίζοντες. Οι σχετικά μικρές απώλειες του

Si εξηγούνται σαν αποτέλεσμα ενσωμάτωσης του Si σε νεοσχηματιζόμενο καολίνη, ο οποίος κι αυτός υφίσταται μια κάποια διάλυση και μετακίνηση.

Μεταφορά και απόθεση πυριτίου, αργιλίου, σιδήρου.

Ο Fe^{3+} ο οποίος είναι σταθερός για φυσιολογικές περιεκτικότητες O στα επιφανειακά νερά, είναι πρακτικά αδιάλυτος σε τιμές pH πάνω από 3.

Το Al έχει πολύ ελαφρά διαλυτότητα σε pH μεταξύ 5,5, και 10. Η διαλυτότητα του SiO_2 εξαρτάται από pH μόνο σε αλκαλικά διαλύματα, ενώ στα όξινα παραμένει αδιάλυτο.

Το θαλασσινό νερό μεγάλου βάθους περιέχει 2,5μέχρι 5ppm Si σε σύγκριση με περιεκτικότητες 0,05 - 2ppm των επιφανειακών στρωμάτων. Οι ποταμοί συνήθως έχουν υψηλότερο ποσοστό Si από το θαλασσινό νερό. Κατά την εκβολή των ποταμών στη θάλασσα μέρος του διαλυμένου πυριτίου καταβυθίζεται. Φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις του Si στη θάλασσα ελέγχονται από τη διαλυτότητα των πυριτικών, από την απορρόφησή του υπό άλλων συστατικών ή από βιολογικές λειτουργίες. Η διαφορά του ποσοστού πυριτίου στα επιφανειακά αφενός και στα βαθιά θαλασσινά νερά αφετέρου είναι πιθανόν αποτέλεσμα κατανάλωσης του Si από τους οργανισμούς όπως radiolaria σε μικρά πλάτη και διάτομα σε μεγάλα.

Επειδή το θαλασσινό νερό είναι υποκορεσμένο σε SiO_2 , ο σχηματισμός των πυριτικών ιζημάτων (κερατόλιθοι) σε κανονικά (συνηθισμένα) θαλασσινά νερά δεν μπορεί να οφείλεται σε ανόργανες διεργασίες. Όμως, εκτός από τις οργανογενείς διεργασίες που απαιτούνται για το σχηματισμό αυτών των συγκεκριμένων ιζημάτων υπάρχει μια πιθανότητα τοπικά να πλησιάζουμε το όριο κορεσμού (για το SiO_2) όταν έχουμε προσφορά Si από ηφαιστειακά φαινόμενα.

Σε ότι αφορά το Al, έχει προκύψει ότι τα ποτάμια νερά περιέχουν περίπου 0,3ppm Al, ενώ τα θαλασσινά μόνο το 1/300 του ποσοστού των ποταμίων νερών. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι το Si που διοχετεύεται από τα ποτάμια νερά στα ιζήματα των ωκεανών υπερβαίνει το Al κατά 10 φορές και περισσότερο.

Μια από τις θεωρίες που αφορούν στο σχηματισμό διάφορων βωξιτικών κοιτασμάτων βασίζεται στις καμπύλες διαλυτότητας. Μεταξύ pH 5,5 και 9,5 το SiO_2 είναι κατά 30 φορές πιο διαλυτό από το Al_2O_3 ή το $Al(OH)_3$. Εάν οι ταχύτητες αποσάθρωσης των πυριτικών είναι υψηλές (λόγω κλιματικών συνθηκών) το SiO_2 προοδευτικά απομακρύνεται σε σχέση με τα Al_2O_3 και Fe_2O_3 .

Εάν οι βωξίτες σχηματίζονται από ορυκτά αργίλου που παρέμειναν σε κοιλότητες μερικώς διαλυμένων ασβεστολίθων τότε το pH των υδάτων που κυκλοφορούν ρυθμίζεται από την ισορροπία του ποσοστού CO₂ του νερού σε σχέση με το CO₂ του αέρα. (Αυτό γιατί η αποσύνθεση του ασβεστίτη του ασβεστολίθου αλλάζει την τιμή pH). Αυτό το pH θα πρέπει να είναι γύρω στο 8,4. Μέταλλα των οποίων τα υδροξείδια αποχωρίζονται σε τιμές κάτω του pH=8 (π.χ. Cr, Pb, Ni, Zn, Cu) πρέπει να εμπλουτίζουν αυτούς τους δευτερογενείς βωξίτες σε σχέση με τα αρχικά αργιλικά υλικά.

Αν και οι βωξίτες στη Νότια Ευρώπη έχουν σχηματιστεί πάνω σε ιζηματογενή πετρώματα, εντούτοις πολλοί βωξίτες σχηματίζονται πάνω σε πυριγενή συμπλέγματα. Οι πιο σπουδαίες βωξιτικές αποθέσεις των Ηνωμένων Πολιτειών προήλθαν από την αποσάθρωση των νεφελινικών συηνιτών.

Σχετικά με το Fe φαίνεται ότι το θαλασσινό νερό έχει μια συγκέντρωση Fe λιγότερη από 0,007 ppm. Η μετακίνηση του Fe σε διάλυμα είναι δυνατή μόνο κάτω από αναγωγικές συνθήκες εμφανίζονται μόνο σε ορισμένες θαλάσσιες περιοχές, όπως στη Μαύρη θάλασσα και τα Νορβηγικά fiords. Εκεί όμως παράγεται και H₂S. Το ποσό λοιπόν του αναγόμενου Fe πρέπει να ξεπερνάει το ποσοστό του H₂S ώστε να είναι δυνατή η μετακίνηση Fe.

Χημική σύσταση των ιζηματογενών πετρωμάτων.

Η χημική σύσταση των ιζηματογενών πετρωμάτων ποικίλλει πού περισσότερο από αυτήν των πυριγενών. Εάν στη χημική σύσταση των ιζηματογενών κάνουμε συγκριτικές παρατηρήσεις με βάση τα οξείδια βλέπουμε ότι το SiO₂ σε μερικούς ψαμμίτες μπορεί να ξεπεράσει το 99% της ολικής σύστασης, το Al₂O₃ μπορεί να φθάσει σε βωξίτες το 70%, το Fe₂O₃ φθάνει στο λειμωνίτη μέχρι 75%, το FeO σιδηρίτη μέχρι 60%, το MgO στο δολομίτη μέχρι 20% και το CaO στους καθαρούς ασβεστόλιθους μέχρι 56% ποικιλία δηλαδή συστάσεων που δεν μπορεί να παρατηρηθεί στα πυριγενή πετρώματα. Έτσι ο καθορισμός μιας μέσης χημικής σύστασης για τα ιζηματογενή πετρώματα είναι δύσκολος. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε από τους Clarke και Washington για την εύρεση της μέσης σύστασης των πυριγενών πετρωμάτων δύσκολα μπορεί να εφαρμοστεί εδώ, κυρίως από την έλλειψη επαρκών αναλύσεων των ιζηματογενών. Και αυτό γιατί συνήθως δεν κάνουμε αναλύσεις στα ιζήματα παρά μόνο όταν αυτά έχουν οικονομική σημασία ή τύχει να παρουσιάζουν όχι συνηθισμένη σύσταση.

Ο Clarke υπολόγισε κατά κατηγορίες (αργιλικό σχηματισμοί, ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι) τη μέση σύσταση των πιο συνηθισμένων ιζηματογενών πετρωμάτων (πίνακας 20), αναλύοντας μίγματα πολλών μεμονωμένων δειγμάτων.

Στη συνέχεια με βάση υπολογισμούς των σχετικών ποσοτήτων των συνηθισμένων αυτών ιζηματογενών πετρωμάτων βρέθηκε ένα μέσος όρος για το σύνολο αυτών. Ένας τέτοιος μέσος όρος δίνεται από τους Leith και Mead στον πίνακα 20 (στήλη 5) με βάση την αναλογία: αργιλικός σχιστόλιθος 82%, ψαμμίτης 12% και ασβεστόλιθος 6%. Υπάρχουν όμως αμφιβολίες για την παραδοχή αυτών των αριθμών γιατί φαίνεται να υποβιβάζεται το ποσό του ασβεστόλιθου. Αργότερα ο Poldervaart υπολόγισε μια μέση σύσταση όλων των ιζημάτων που βασίζεται στα γνωστά στοιχεία σχετικά με την κατανομή τους και τη μέση σύσταση, (πίνακας 20, στήλη 6).

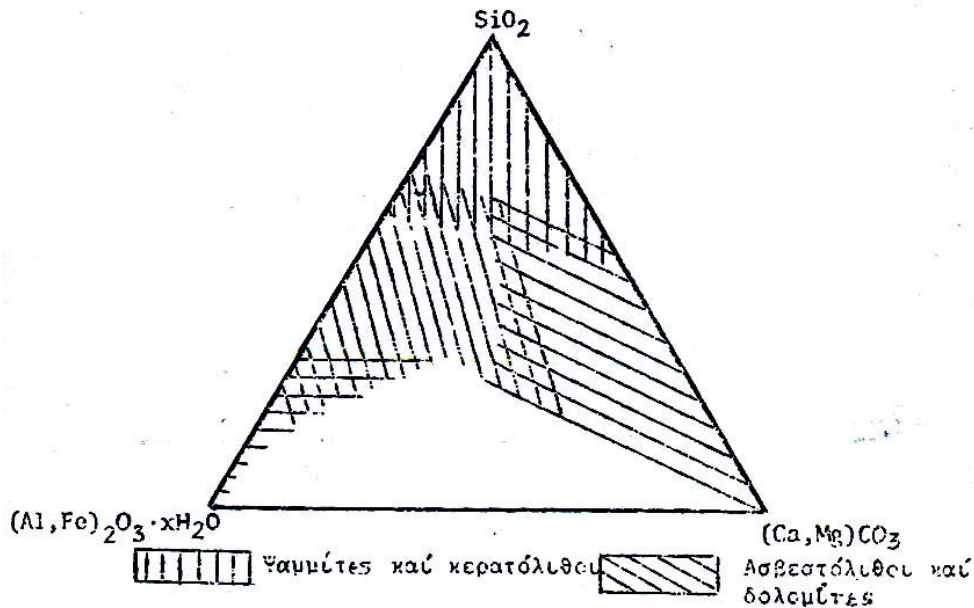
Κανονικά η μέση σύσταση των ιζηματογενών πετρωμάτων θα πρέπει να αντιστοιχεί σ' εκείνη των πυριγενών, αφού όλα τα ιζηματογενή έχουν προέλθει από τα πυριγενή με τη διεργασία της αποσάθρωσης. (Τα αρχικά πρωτογενή πετρώματα που σχημάτισαν το στερεό φλοιό της γης ήταν όλα πυριγενούς προέλευσης). Η μόνη σταθερή διαφορά είναι η απομάκρυνση ορισμένων στοιχείων κυρίως του νατρίου το οποίο διαλυμένο μέσα στο νερό τείνει να μαζευτεί μέσα στους ωκεανούς καθώς επίσης και η προσθήκη συστατικών από την ατμόσφαιρα και υδρόσφαιρα όπως του οξυγόνου, του CO₂ και του H₂O. Παρόλα αυτά εάν τα αποτελέσματα του Poldervaart θεωρηθούν αξιόπιστα τότε η σύσταση του μέσου ιζήματος δεν αντιστοιχεί στη σύσταση του μέσου πυριγενούς πετρώματος. Αυτή η ασυμφωνία είναι πολύ φανερή κυρίως στο ασβέστιο και αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την ερμηνεία της. Μια εξήγηση είναι ότι μπορεί να συσχετιστεί, τουλάχιστο μερικώς, με μια αύξηση των πελαγικών τρηματοφόρων κατά τη διάρκεια του Τριαδικού και των νεώτερων χρόνων. Συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι ο αποχωρισμός μεγαλύτερης ποσότητας CaCO₃ στα νεαρά ιζήματα και ιζηματογενή γενικά πετρώματα.

Πίνακας 20. Χημική σύσταση ιζηματογενών πετρωμάτων
(Από Mason, 1966).

	M.O. πυριγενών	M.O. Αργιλικών σχιστολίθων	M.O. Ψαμμίτη	M.O. ασβεστολίθου	Leith M.O. Ιζήματος(μίγμα)	Poldervaart M.O. Ιζήματος(μίγμα)
SiO ₂	59,14	58,10	78,33	5,19	57,95	44,50
TiO ₂	1,05	0,65	0,25	0,06	0,57	0,60
Al ₂ O ₃	15,34	15,40	4,77	0,81	13,39	10,90
Fe ₂ O ₃	3,08	4,02	1,07	0,54	3,47	4,00
FeO	3,80	2,45	0,30	-	2,08	0,90
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89	2,65	2,60
CaO	5,08	3,11	5,50	42,57	5,89	19,70
Na ₂ O	3,84	1,30	0,45	0,05	1,13	1,10
K ₂ O	3,13	3,24	1,31	0,33	2,86	1,90
H ₂ O	1,15	5,00	1,63	0,77	3,23	-
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,08	0,04	0,13	0,10
CO ₂	0,10	2,63	5,03	41,54	5,38	13,40
SiO ₃	-	0,64	0,07	0,05	0,54	-
BaO	0,06	0,05	0,05	-	-	-
C	-	0,80	-	-	0,66	-
MnO	-	-	-	-	-	0,3
Σύνολο	99,56	100,00	100,00	99,84	99,93	100,00

Άλλα σημαντικά χαρακτηριστικά της χημικής σύστασης των ιζηματογενών πετρωμάτων είναι η υπεροχή του καλίου ως προς το νάτριο, η ύπαρξη πολλού πυριτίου σε αμμώδη και κερατολιθικά πετρώματα, πολλού ασβεστίου και μαγνησίου στα ανθρακικά, καθώς και η παρουσία σιδήρου, κυρίως τρισθενή. Αυτά τα χαρακτηριστικά αποτελούν τον κανόνα υπάρχουν όμως πάντοτε ορισμένες εξαιρέσεις.

Η σχέση μεταξύ της χημικής σύστασης και του τύπου πετρώματος στα ιζήματα μπορεί να εκφραστεί χονδρικά σε ένα τριγωνικό διάγραμμα του οποίου οι κορυφές αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα τα SiO₂, (Al,Fe)₂O₃·X H₂O και (Ca,Mg)CO₃.



Σχήμα 18. Χημική σύσταση των συνηθισμένων ιζημάτων.

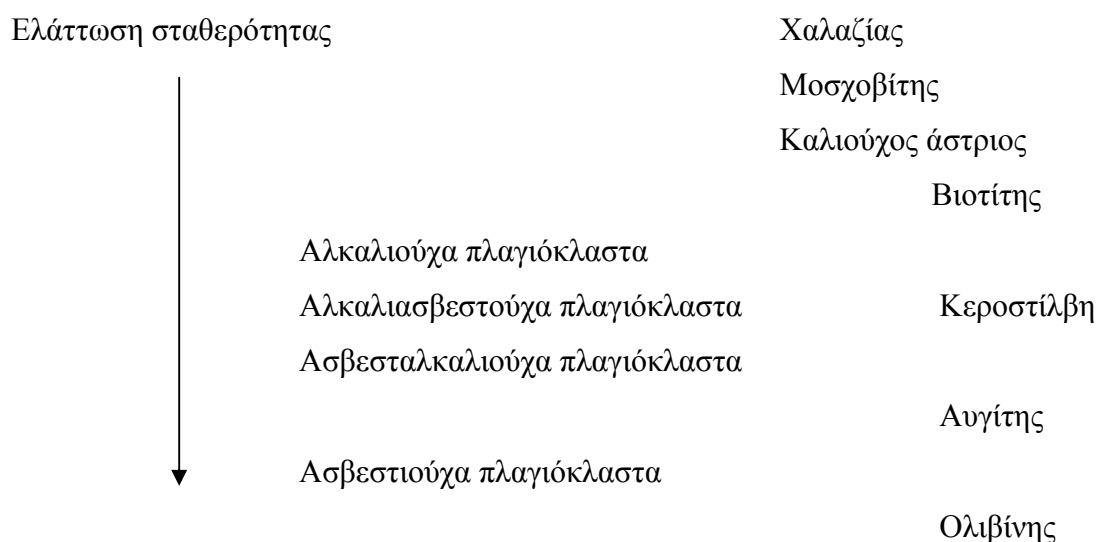
Στο διάγραμμα αυτό δεν λαμβάνονται υπόψη τα αλκάλια γιατί αυτά είναι γενικά λίγα (εκτός από την περίπτωση ορισμένων αργιλωδών πετρωμάτων). Είναι δύσκολο, αν όχι αδύνατο, να καθοριστούν οι τύποι των ιζηματογενών πετρωμάτων με βάση τις χημικές αναλύσεις μόνο δια μιας μεθόδου όπως της Norm για τα πυριγενή. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 18, στα ιζήματα επικρατούν ορισμένες ομάδες πετρωμάτων. Υπάρχουν όμως και ορισμένοι περιορισμοί. Έτσι τα αργιλικά πετρώματα με περισσότερο από 50% SiO₂ περιέχουν γενικά ελεύθερα SiO₂, ενώ εκείνα με περισσότερο από 40% Al₂O₃ περιέχουν ελεύθερα SiO₂.

Επίσης για να χαρακτηριστεί ένα πέτρωμα ως ασβεστόλιθος ή δολομίτης θα πρέπει το ανθρακικό συστατικό να είναι κύριο συστατικό, παρόμοια ο ψαμμίτης ή ο πυριτιόλιθος θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από την υπεροχή του ελεύθερου SiO₂ σχετικά με τα άλλα συστατικά.

Γεωχημεία των ορυκτών συστατικών των ιζηματογενών πετρωμάτων.

Η ορυκτολογία των ιζηματογενών πετρωμάτων χαρακτηρίζεται κυρίως από δύο τύπου υλικού: ανθεκτικά ορυκτά που προήλθαν από τη μηχανική διάσπαση του μητρικού πετρώματος και νεοσχηματισθέντα ορυκτά που δημιουργήθηκαν από τα προϊόντα της χημικής αποσύνθεσης του αρχικού πετρώματος. Τα δεύτερα ορυκτά, όπως θα περίμενε κανείς για ουσίες που σχηματίζονται σε περιβάλλον πλούσιο σε

νερό, είναι ενυδατωμένες ενώσεις κυρίως. Ο Goldich έδειξε ότι η σειρά της σταθερότητας των πυριγενών ορυκτών σε σχέση με την αποσάθρωση είναι σε γενικές γραμμές αντίστροφη της σειράς αντιδράσεων του Bowen, στη μαγματική κρυστάλλωση, όπως φαίνεται παρακάτω:



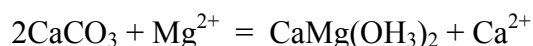
Η διάταξη βέβαια αυτή δε σημαίνει μια σειρά αντίστροφης αντίδραση, δηλαδή τα ορυκτά δε μετατρέπονται το ένα στο άλλο κατά την αποσάθρωση αλλά αποσυντίθενται στα συστατικά τους. Αυτή η ταυτότητα σε γενικές γραμμές διάταξης μεταξύ της σειράς αντιδράσεων Bowen και της σειράς σταθερότητας Goldich φανερώνει ότι τα τελευταία ορυκτά που σχηματίζονται σε πυριγενείς συνθήκες είναι πιο σταθερά σε συνηθισμένες θερμοκρασίες από τα ορυκτά που σχηματίζονται στο αρχικό στάδιο κρυστάλλωσης. Δηλαδή η σχέση μεταξύ των συνθηκών κατά το χρόνο του σχηματισμού και εκείνων που επικρατούν στην επιφάνεια της γης, αντανακλά στην τάξη σταθερότητας των συνήθων πυριτικών ενώσεων των πυριγενών πετρωμάτων.

Ο συνολικός αριθμός των ορυκτών που βρέθηκαν στα ιζηματογενή πετρώματα είναι πολύ μεγάλος, αφού σχεδόν κάθε ορυκτό πυριγενούς ή μεταμορφικής προέλευσης μπορεί να υπάρχει σε ένα ίζημα έστω και σε «μετασταθερή» μορφή. Παρόλα αυτά τα πιο συνηθισμένα ορυκτά που αφορούν στα ιζηματογενή πετρώματα είναι λίγα όπως : χαλαζίας, άστριοι, ασβεστίτης, δολομίτης και ορυκτά της αργίλου. Μερικά άλλα ορυκτά όπως γλαυκονίτης, λειμωνίτης (γκατίτης, αιματίτης), μπαιμίτης, γκινίτης

(ορυκτά βωξίτη), είναι άφθονα σε ιζήματα περιορισμένης όμως έκτασης, πολλές φορές μάλιστα υπάρχει στους σχηματισμούς αυτούς και άμορφο κολλοειδές υλικό.

Ο χαλαζίας και οι άστριοι είναι τα αφθονότερα εκτρίμματα» των πετρωμάτων, δηλαδή εκείνα τα ορυκτά τα οποία απελευθερώνονται από τη μηχανική διάσπαση προϋπαρχόντων πετρωμάτων. Ο χαλαζίας είναι πολύ ανθεκτικός σε χημικές προσβολές, όπως ήδη αναφέραμε και προηγούμενα. Οι άστριοι είναι λιγότερο ανθεκτικοί, διότι αν και μπορούν να διατηρούνται μέσα στα ιζήματα, εντούτοις όσο προχωράει η αποσάθρωση αποσυντίθενται χημικά. Εξάλλου οι αλκαλιούχοι άστριοι μπορούν να σχηματιστούν σε ιζήματα κάτω από συνθήκες επιφανειακές ή σχεδόν επιφανειακές (αυθιγενής αλβίτης, ορθόκλαστο, μικροκλινής). Φαίνεται η μεταβλητότητα αυτή στη συμπεριφορά πιθανότατα σχετίζεται με το περιβάλλον. Δηλαδή τα διαλύματα (από τα παραπάνω ορυκτά) ευνοούνται στο σχηματισμό τους και παραμένουν σταθερά σε όξινο περιβάλλον, ενώ αντίθετα σε αλκαλικό ευνοείται ο σχηματισμός αυθιγενών αστρίων. Σε ότι αφορά τα βασικά πλαγιόκλαστα είναι γνωστό ότι ο ανορθίτης εύκολα αποσυντίθεται από τη χημική αποσάθρωση και είναι ενδιαφέρον ότι σε μερικά ιζήματα βρέθηκαν αυθιγενείς ασβεστιούχοι ζεόλιθοι.

Ο ασβεστίτης κρυσταλλώνεται από διαλύματα δια φυσικοχημικών μεταβολών ή σχηματίζεται από λειτουργίες σε έμβιους οργανισμούς. Ο αραγωνίτης μπορεί να σχηματιστεί από απόθεση ανθρακικού ασβεστίου αλλά γενικά δεν είναι σταθερή ένωση και μετατρέπεται σε ασβεστίτη, που είναι και η σταθερότερη μορφή του CaCO_3 . Η προέλευση του δολομίτη έχει γίνει θέμα πολλών συζητήσεων χωρίς συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Γεωλογικές όμως ενδείξεις πιστοποιούν ότι πολλοί δολομίτες σχηματίστηκαν μετασωματικώς από επίδραση μαγνησιούχου νερού πάνω σε ασβεστολίθους, σύμφωνα με την αντίδραση:



Από το νόμο της δράσης των μαζών γνωρίζουμε ότι η ισορροπία θα καθοριστεί από τη σχετική συγκέντρωση στο διάλυμα των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου. Θερμοδυναμικές μελέτες στην παραπάνω αντίδραση έδειξαν ότι στις συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης που επικρατούν στη θάλασσα η δολομιτίωση θα εξελιχθεί αυτόματα (πορεία αντίδρασης από αριστερά προς τα δεξιά).

Είναι γνωστό ότι τα ορυκτά καολίνης, μοντμοριλονίτης, ιλλίτης και χλωρίτης καθώς και ένας αριθμός λιγότερο συνηθισμένων ορυκτών αποτελούν με τη γενικότερη έννοια τα ορυκτά της αργίλου των ιζηματογενών πετρωμάτων. Τα ορυκτά αυτά είναι ευσταθεί δευτερογενή προϊόντα που σχηματίστηκαν από την αποσύνθεση άλλων

αργιλοπυριτικών. Σημαντικό είναι ότι όλα αυτά τα νεοσχηματισθέντα ορυκτά έχουν δομή φυλλόμορφη. Φαίνεται πως αυτός ο τύπος δομής σε επιφανειακές συνθήκες έχει μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με άλλους τύπους δομών. Εκτός από τη χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα της κρυσταλλικής φυλλόμορφης δομής, τα ορυκτά της αργίλου έχουν και άλλα κοινά χαρακτηριστικά. Οι κόκκοι τους έχουν πολύ μικρό μέγεθος που μπορεί να φθάσει μέχρι κολλοειδών διαστάσεων. Πολύ συχνά σε ένα ίζημα βρίσκονται όχι μόνο ένα αλλά πιο πολλά ορυκτά της αργίλου, και μάλιστα πολλές φορές όχι μόνο σε μηχανικά μίγματα αλλά επίσης και σε μικτούς κρυστάλλους. Χαρακτηριστικό σε ορισμένους από τους κρυστάλλους αυτούς είναι ότι μπορεί να αποτελούνται από μοριακά στρώματα από περισσότερα του ενός είδη ορυκτών της αργίλου. Δηλαδή στον ίδιο κρύσταλλο εναλλάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα στρώματα διαφόρων (συγγενών) ορυκτών. Έτσι οι συνδυασμοί είναι πολλοί. Γι αυτό οι ομοιότητες και διαφορές μεταξύ των ορυκτών της αργίλου γίνονται πιο κατανοητές εάν γνωρίζουμε και τις δομές τους.

Μένει να διερευνηθούν οι αμοιβαίες σχέσεις των ορυκτών της αργίλου σε συνάρτηση με τις συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό ενός ορυκτού έναντι ενός άλλου. Οι αρχικοί παράγοντες που καθορίζουν τη φύση της αργίλου είναι πρώτα ο χημικός χαρακτήρας του μητρικού υλικού και έπειτα το φυσικοχημικό περιβάλλον στο οποίο γίνεται η μεταβολή (αλλοίωση) αυτού του υλικού. Στο πλέγμα του καολίνης, ως γνωστό, υπάρχουν κατιόντα μόνο πυριτίου και αργιλίου. Ο σχηματισμός του καολίνης γίνεται (όπως αναφέραμε και πιο μπροστά) σε όξινα περιβάλλον. Ο καολίνης $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ έχει την υψηλότερη αναλογία Al : Si (1 : 1) από τα ορυκτά της αργίλου γι αυτό ο σχηματισμός του ευνοείται εάν κατά την αποσάθρωση τείνει να απομακρυνθεί SiO_2 σε διάλυμα και να ενισχυθεί έτσι το υπόλειμμα σε Al. (Στο αρχικό μαγματογενές υλικό το πυρίτιο είναι πολύ περισσότερο του αργιλίου). Αυτό φαίνεται να γίνεται, όπως προκύπτει από γεωλογικές παρατηρήσεις, κατά το σχηματισμό του καολίνης από αλλοίωση αλκαλιούχων αστρίων σε όξινο περιβάλλον, όπου τα ιόντα Na^+ και K^+ που ελευθερώνονται τείνουν να σταθεροποιήσουν το SiO_2 στο διάλυμα και έτσι να ευνοηθεί η σχέση Al : Si στο υπόλειμμα προς όφελος του Al. Ο μοντομοριλλονίτης $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot X H_2O$ εξάλλου έχει αναλογία Al : Si περίπου 1 : 2 και περιέχει ακόμη και άλλα κατιόντα όπως μαγνήσιο και σίδηρο, τα οποία φαίνεται ότι παίζουν ουσιώδη ρόλο για το σχηματισμό του. Ο μοντομοριλλονίτης σχηματίζεται ευκολότερα σε ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό

περιβάλλον από σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά, ασβεστιούχους στρίους και ιδίως ηφαιστειακή τέφρα. Ο μοντμοριλλονίτης είναι το ευαίσθητο σε αντιδράσεις ορυκτό της αργίλου και δε βρίσκεται γενικά σε προμεσοζωικά ιζήματα. Έχει στενή δομική σχέση με τον ιλλίτη και χλωρίτη γι' αυτό και μετατρέπεται εύκολα στα ορυκτά αυτά ιδίως σε θαλάσσιο περιβάλλον. Η σχετικά υψηλή συγκέντρωση του K και Mg στο νερό της θάλασσας ευνοεί αυτή τη μετατροπή.

Ο ιλλίτης είναι το συνηθέστερο αργιλικό υλικό σε θαλάσσια ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα. Σημειώνεται επίσης ότι η διαγένεση ευνοεί το σχηματισμό του ιλλίτη και χλωρίτη και την εξαφάνιση του καολίνη και μοντμοριλλονίτη έτσι ώστε σχιστόλιθοι και πηλίτες να αποτελούνται κατά μεγάλο μέρος από τα προηγούμενα ορυκτά.

Παρακάτω εξετάζονται αναλυτικότερα τα χημικά ιζήματα.

Χημικά ιζήματα.

Εκτός από ορισμένες εδαφικές αποθέσεις αλάτων τα περισσότερα χημικά ιζήματα σχηματίζονται από τα διαλυμένα στο θαλασσινό νερό συστατικά. Τα κατιόντα που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό προέρχονται από τα προϊόντα της ηπειρωτικής διάβρωσης που διαλύονται ευκολότερα. Επειδή τόσο τα ανιόντα όσο και το νερό που ενεργεί σαν διαλύτης προέρχονται από τη διαφυγή αερίων δια μέσου των διαφόρων γήινων διεργασιών είναι μάλλον απίθανο να έχει αλλάξει η συγκέντρωση αλάτων αισθητά κατά την ιστορία της γης. Οποσδήποτε υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ του ποσού του νερού πάνω στην επιφάνεια της γης και της συσσώρευσης των προϊόντων της χημικής αποσάθρωσης.

α) Παράγοντες που καθορίζουν τη συχνότητα των χημικών ιζημάτων.

Η συχνότητα με την οποία απαντούν ορισμένα χημικά ιζήματα εξαρτάται βασικά από τις διεργασίες συγκέντρωσης που απαιτούνται ώστε να επιτευχθεί κορεσμός των χαρακτηριστικών τους ενώσεων. Ορυκτά που διαλύονται εύκολα δεν απαντούν συχνά, διότι για να σχηματιστούν χρειάζεται να έχουμε υπερκορεσμό στο θαλασσινό νερό στο οποίο είναι διαλυμένα και τέτοιο κλιματικό και γεωλογικό περιβάλλον σπανίζει. Το θαλασσινό νερό σε ότι αφορά το CaCO_3 μπορεί να είναι υπερκορεσμένο, κορεσμένο ή σχεδόν κορεσμένο. Οι ασβεστόλιθοι που υπάρχουν υπερβαίνουν σήμερα κατά 100 φορές. Αντίθετα οι ωκεανοί περιέχουν σε διάλυση περισσότερο από δέκα φορές NaCl από όλες τις γνωστές αποθέσεις αλάτων.

β. Ανθρακικά ιζήματα.

Είναι γνωστό ότι τα ανθρακικά ιζήματα είναι προέλευσης είτε καθαρώς ανόργανης είτε οργανικής (από έμβιους οργανισμούς) είτε μικτής.

Εάν περιοριστούμε στην πρώτη περίπτωση και λάβουμε υπόψη το ασβέστιο που υπάρχει πρωτογενώς στα αρχικά πυριγενή πετρώματα τότε υπολογίζεται ως βάση ποσοστό 4% CaO. Αντίθετα οι αργιλικοί σχιστόλιθοι πρακτικά με πολύ λίγο ασβέστιο (0,5% CaO) διαφέρουν σημαντικά στην περιεκτικότητα σε ασβέστιο από τα πυριγενή. Η προέλευση ασβεστολίθων από την αποσάθρωση των παραπάνω πετρωμάτων είναι προφανές ότι θα εξαρτάται στην περιεκτικότητα από το είδος του πετρώματος. Εδώ θα πρέπει να υπολογισθεί και το ποσοστό του MgO που μπαίνει στην ιζηματογένεση. Είναι φανερό με τη βάση αυτή ότι δεν μπορούμε να έχουμε καθαρή εικόνα σχετικά με το ποσοστό του CaO μέσα στα ανθρακικά 'που είναι καθαρά ανόργανης προέλευσης.

Πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν γεωλογικούς χάρτες και γεωλογικές τομές και υπολόγισαν ποσοστό 20% CaO στα ανθρακικά πετρώματα. Το 40% του πυθμένα των βαθιών θαλασσών καλύπτεται από ιζήματα που περιέχουν περισσότερο από 30% CaCO₃.

Έτσι στους ασβεστόλιθους θα πρέπει να συνεκτιμάται κατά μεγάλο ποσοστό η οργανική προέλευση ανεξάρτητα αν θα είναι σε συνδυασμό με την ανόργανη αφού οι ασβεστόλιθοι περιέχουν ανθρακικά που αποχωρίστηκαν με οργανικές και ανόργανες λειτουργίες. Οι αρχικοί κρύσταλλοι ασβεστίτη και αραγωνίτη συχνά διαλύονται και επαναποτίθενται κατά τις λειτουργίες της αποσάθρωσης και της διαγένεσης. Κατά τις αντιδράσεις αυτές ο ευκολότερο διαλυτός αραγωνίτης σιγά-σιγά αντικαθίσταται από ασβεστίτη. Κάτω από συνηθισμένες συνθήκες η διαφορά μεταξύ των διαλυτοτήτων των δύο αυτών ορυκτών δεν είναι πολύ μεγάλη. Έχει παρατηρηθεί ότι ένα μικρό ποσοστό Mg σταθεροποιεί τη δομή του αραγωνίτη. Κατά το διαγενετικό σχηματισμό ενός ασβεστόλιθου από ασβεστιούχο ιλύ οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη συχνά γίνονται πιο αδρόκοκοι. Ένα λεπτόκοκκο ασβεστιούχο ιζήμα χωρίς ευδιάκριτα υπολείμματα κελυφών μπορεί να αποτελείται κατά κύριο λόγο από οργανογενή θραύσματα.

γ. Βιογενής απόθεση του CaCO₃.

Κατά τους πρώτους γεωλογικούς χρόνους, όπως και σήμερα, ο σχηματισμός των κελυφών και σκελετικών στοιχείων των οργανισμών είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία του μεγαλύτερου μέρους του CaCO₃. Μεταξύ των οργανισμών αυτών ορισμένα πρωτόζωα (foraminifer) και θαλάσσια φύκη (coccolithophidae) του

ωκεάνιου πλαγκτού παίζουν το σπουδαιότερο ρόλο. Σχηματίζουν κελύφη και σκελετούς από ασβεστίτη, και σε περιοχές όπου επικρατούν οι οργανισμοί αυτοί οι ασβεστίτης είναι το κύριο συστατικό των ανθρακικών ιζημάτων. Οι οργανισμοί αυτοί χρειάζονται ορισμένες συνθήκες, όπως επαρκή συγκέντρωση CaCO_3 και φως. Γι αυτό περιορίζονται σε βάθη που δεν υπερβαίνουν ορισμένες εκατοντάδες μέτρων. Τα ασβεστιτικά σκελετικά μέρη του νεκρού πλαγκτού βυθίζονται πολύ αργά διότι το σχήμα του ευνοεί την επίπλευση. Η ελάττωση της θερμοκρασίας και η αύξηση της πίεσης στα βαθιά θαλασσινά νερά μπορεί να καταλήξει σε υποκορεσμό του CaCO_3 . Έτσι οι ασβεστιτικοί σκελετοί, ανάλογα με τα μεγέθη τους, διαλύονται σε βάθη γύρω στο 4.000 με 6.000 μέτρα. Το υλικό τους μ' αυτό τον τρόπο επιστρέφει στον κύκλο σχηματισμού. Μ' αυτό τον τρόπο αποθέσεις αργιλικών ιζημάτων (και όχι ανθρακικών σχηματισμών) συναντιούνται σε μεγάλα βάθη καθώς επίσης και σε περιοχές χαμηλής αρχικής παραγωγικότητας.

Τα κελύφη ορισμένων οργανισμών αποτελούνται από ρομβικό CaCO_3 (αραγωνίτη) ή από αραγωνίτη και ασβεστίτη μαζί, (πίνακας 21). Ο αραγωνίτης βρίσκεται κυρίως στους σκελετούς των οργανισμών που ζουν σε θερμά νερά. Σε ορισμένα μαλάκια η αναλογία ασβεστίτη/αραγωνίτη αλλάζει με τις εποχές. Το στρόντιο (Sr) είναι το σπουδαιότερο επουσιώδες συστατικό του αραγωνίτη. Λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής του ακτίνας είναι πιθανότερο να μπαίνει στη δομή του αραγωνίτη παρά του ασβεστίτη. Η τάξη μεγέθους του ποσοστού του Sr στα βιογενή ανθρακικά ιζήματα είναι 0,1-1%. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από την αναλογία ασβεστίτη/αραγωνίτη στα κελύφη, και από την αναλογία Ca/Sr στο νερό. Ακόμη τόσο ο οργανικός όσο και ο ανόργανος αποχωρισμός του αραγωνίτη ευνοείται από τη χαμηλή ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων ασβεστίτη. Ο συχνά παρατηρούμενος υπερκορεσμός του επιφανειακού νερού σε αραγωνίτη σε σύγκριση με τον ασβεστίτη οφείλεται στο ίδιο γεγονός. Το προϊόν αποχωρισμού του αραγωνίτη είναι σχεδόν διπλάσιο από το του ασβεστίτη.

Πίνακας 21. Ορυκτολογική σύσταση των ανθρακικών κελυφών και σκελετών των θαλασσινών οργανισμών.
(Από Wedepohl, 19676).

Ασβεστίτης (M = ασβεστίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε Mg)	Αραγωνίτης	Αραγωνίτης με ασβεστίτη
θαλασσινά φύκη Foraminifera (ορισμένα είδη M) Σπόγγοι Κοράλλια (M) Βρυόζωα Βραχιονόποδα Μαλάκια Αρθρόποδα (M) Εχινόδερμα	θαλασσινά φύκη Foraminifera Κοράλλια Μαλάκια (π.χ. κεφαλόποδα)	Βρυόζωα Μαλάκια (π.χ. σαλιγκάρια)

Ανόργανος αποχωρισμός του CaCO_3 παρατηρείται σήμερα μόνο στα θερμά νερά μικρού πλάτους (π.χ. Αυστραλία, Φλόριδα, Περσικός κόλπος). Σε αναταρασσόμενα ρηχά νερά ο αραγωνίτης αποχωρίζεται και σχηματίζει ωσειδή σωμάτια. Η κίνηση όχι μόνο εμποδίζει αυτά να βυθιστούν αλλά επίσης παρέχει στους πυρήνες που έχουν τάση να διαλυθούν μια προστασία. Χαμηλές συγκεντρώσεις Mg σταθεροποιούν τη δομή του αραγωνίτη. Το πάχος απόθεσης ανθρακικών ιζημάτων μπορεί να φτάσει αρκετά χιλιοστάμετρα κατ' έτος σε τροπικές περιοχές.

Μια άλλη μετασταθερή μορφή ανθρακικού ασβεστίου είναι ο ασβεστίτης που περιέχει πολύ Mg. Αυτός είναι πιθανόν αποκλειστικά οργανικής προέλευσης. Ο συνηθισμένος χαμηλής θερμοκρασίας ασβεστίτης έχει περιεκτικότητα Mg κάτω του 5%. Ο ασβεστίτης με υψηλό ποσοστό Mg βρέθηκε να έχει 15 μέχρι 25% MgCO_3 . Το προϊόν διάλυσής του με υψηλό ποσοστό Mg ασβεστίτη με περιεκτικότητα MgCO_3 15-25% αυξάνεται καταφανώς σε σύγκριση με τον καθαρό ασβεστίτη. Το Mg των κελυφών εξαρτάται και από τη φυλογενετική θέση των οργανισμών και από τη

θερμοκρασία νερού του περιβάλλοντος. Οι σκελετοί των φυκών περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Mg και έχει παρατηρηθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας νερού από τους 10° στους 30°C προκαλεί αύξηση στην περιεκτικότητα σε MgCO₃ των σκελετών από 10 σε 25%.

δ. Σχηματισμός του δολομίτη.

Πρόσφατος σχηματισμός δολομίτη μπορεί να παρατηρηθεί μόνο στα ιζήματα τροπικών νερών, όπου η αλμυρότητα είναι τοπικά υψηλή (π.χ. στις λιμνοθάλασσες και σε πλημμυρισμένες περιοχές της Ν. Αφρικής, Φλόριδας, Περσικού κόλπου κ.λ.π.).

Οι δολομίτες αυτοί αποδείχθηκε δια χρονολογήσεως με C¹⁴ ότι είναι πρόσφατης προέλευσης.

Ο δολομίτης πιθανόν να είναι πάντοτε ένα προϊόν αντίδρασης του CaCO₃ και Mg-ούχου άλμης και σχηματίζεται κατά τα πρώτα στάδια. Συνθήκες όμως που ευνοούν τον πρώιμο διαγενετικά σχηματισμό του δολομίτη πολύ σπάνια διαπιστώνεται ότι συντελούν και για τη μεγάλη συχνότητα του ορυκτού. Άλλες μάλλον λειτουργίες όπως η μετέπειτα διαγένεση, οι επιγενετικές αντιδράσεις και η μετασωμάτωση είναι πιθανόν πιο πολύ υπεύθυνες για το σχηματισμό των περισσότερων δολομιτικών αποθέσεων.

Η αύξηση του ποσοστού Mg των ασβεστόλιθων μετά της γεωλογικής ηλικίας, όπως παρατηρήθηκε, π.χ. από τον V. Coldschmidt οφείλεται στο γεγονός ότι παλαιότερα πετρώματα ήταν πιθανότερο να ήρθαν σ' επαφή με μαγνησιούχα διαλύματα απ' ότι νεώτερα. Η άλλη δυνατότητα, ότι η αναλογία Mg/Ca του θαλασσινού νερού ελαττώθηκε αισθητά κατά την ιστορία της γης, δεν μπορεί βέβαια να αποκλεισθεί αλλά είναι λιγότερο πιθανή. Η εξάρτηση του ποσοστού Mg από την ηλικία των πετρωμάτων παρατηρήθηκε ακόμη και σε σχετικά νέα πετρώματα. Τέλος για τον ιζηματογενή σχηματισμό του μαγνησίτη απαιτούνται επίσης συνθήκες που επικρατούν σε λιμνοθάλασσες υψηλής αλμυρότητας.

δ. Άλλα συστατικά του ασβεστόλιθου.

Οι ασβεστόλιθοι δεν περιέχουν μόνο ανθρακικά αλλά και πυριτικά, αργιλικά καθώς και άλλα συστατικά (βλ. πίνακα 22). Στους ωκεανούς η ταχύτητα απόθεσης ανθρακικής ιλύος πάντα υπερέρχει της αργιλικής. Ο μέσος όρος του αργιλικού ποσοστού στους ασβεστόλιθους είναι της τάξης του 1%.

Πίνακας 22. Μέση σύσταση των ασβεστόλιθων. (Από Wedepohl, 1967).

οξείδιο	Ποσοστό %	Οξείδιο	Ποσοστό %	Οξείδιο	Ποσοστό %
SiO ₂	5,2	MnO	0,05	K ₂ O	0,3
TiO ₂	0,07	MgO	7,9	H ₂ O	0,8
Al ₂ O ₃	0,8	CaO	42,6	P ₂ O ₅	0,09
Fe ₂ O ₃	} 0,5	Na ₂ O	0,05	CO ₂	41,6
FeO					

Από τον πίνακα αυτό γίνεται σαφές ότι το 1/6 περίπου της σύστασης των ασβεστόλιθων κατέχεται από άλλες ενώσεις εκτός του ανθρακικού ασβεστίου. Απ' αυτές το σημαντικότερο είναι Μαγνήσιο (σε ενώσεις κυρίως ανθρακικές) και το SiO₂. Όλα τα άλλα συστατικά είναι σε πολύ μικρότερες ποσότητες.

Μεταξύ των συστατικών των ασβεστόλιθων που βρίσκονται σε ακόμη μικρότερες ποσότητες μέσα στα ανθρακικά ορυκτά το πιο άφθονο είναι το Sr ακολουθούμενο από τα Ni, Zn, Pb και Ba. Τα F και P σχηματίζουν ειδικά ορυκτά. Τα αρχικά ποσοστά των στοιχείων αυτών δεν μπορούν να εξακριβωθούν εύκολα σε σχέση με εκείνα που επισσωρεύτηκαν με επιγενετικές αντιδράσεις.

Οι ανθρακικοί σκελετοί ορισμένων ομάδων οργανισμών περιέχουν ειδικά στοιχεία: ο Cu και το Mn βρέθηκαν στα εχινόδερμα και το Mn μαζί με το Fe στα μαλάκια. Αξιόλογα ποσά Mn, Pb και Cu συλλέχτηκαν κατά ή μετά την ιζηματογένεση όπως έδειξαν σχετικές μελέτες πάνω σε foraminifera. Οι περιοχές στις οποίες ή άργιλος βαθιάς θάλασσας περιέχει υψηλό ποσοστό Ba συμπίπτουν με περιοχές καταφανούς οργανικής παραγωγικότητας. Το Ba πιθανόν προέρχεται από το οργανικό υλικό μάλλον παρά από τα διαλελυμένα κελύφη.

Πρόσφατα και Πλειστοκαινικά ιζηματογενή πετρώματα παρόμοιας προέλευσης συγκρίθηκαν μεταξύ τους έτσι ώστε να γίνει δυνατή μια εκτίμηση της επίδρασης των διαγενετικών λειτουργιών πάνω στις σχέσεις των ορυκτών καθώς και μια εκτίμηση της κατανομής των ιχνοστοιχείων. Σε πρόσφατες αποθέσεις ρηχών θαλασσών το πιο άφθονο ανθρακικό συστατικό είναι ο αραγωνίτης ακολουθούμενος από ασβεστίτη με πολύ Mg καθώς και συνηθισμένο ασβεστίτη. Σε συμπαγή όμως ιζηματογενή πετρώματα παρόμοιας προέλευσης ο ασβεστίτης είναι αφθονότερος από τον

αραγωνίτη και τον Mg-ασβεστίτη. Το σύστημα δεν είναι κλειστό για τα Mg, Sr, Ba και Mn για αυτό μεγάλα ποσά αυτών των στοιχείων χάνονται κατά τη διαγένεση.

Η αναλογία της οργανικής προς την ανόργανη απόθεση ανθρακικών δεν μπορεί πάντα να ήταν το υψηλή όπως σήμερα συμβαίνει στις ωκεάνιες περιοχές. Σε παλαιότερους χρόνους όταν οι οργανισμοί με τα ανθρακικά καλύφτη δεν υπήρχαν ακόμα, ο ανθρακικός αποχωρισμός πρέπει να περιοριζόταν σε περιοχές υψηλού υπερκορεσμού σε ρηχές θάλασσες.

στ. Εβαπορίτες.

Συγκρινόμενος με τα ασβεστιούχα ιζήματα ο αποχωρισμός των εβαποριτικών ιζημάτων απαιτεί καταφανώς υψηλότερους βαθμούς συγκέντρωσης θαλασσινού νερού. Σύμφωνα με τη σχέση διαλυτότητας, περίπου 70% του νερού πρέπει να εξάτμισθεί πριν αποχωριστεί η γύψος, και 90% πριν εμφανιστεί το ορυκτό αλάτι. Μέσες τιμές της περιεκτικότητας σε S από 3.700 ψαμμίτες και 8.800 ασβεστόλιθους διαφόρων ηλικιών, που εναποτέθηκαν στη Ρωσική ασπίδα (Russian platform) κυμαίνονται σε 0,28 και 1,65% αντίστοιχα. Το θείο κυρίως παρουσιάζεται με τη μορφή θειικού άλατος. Οι τιμές αυτές μπορούν να χρησιμεύσουν και σαν δείκτης της συχνότητας σχηματισμού της γύψου σε μια εκτεταμένη περιοχή. Η σύσταση των αποθέσεων του θαλασσινού άλατος συνήθως δεν αντιστοιχεί στις αναλογίες των διαλυμένων συστατικών τους στο θαλασσινό νερό (πίνακας 23).

Κάθε καινούργια εισροή από τον ωκεανό σε μια λιμνοθάλασσα διακόπτει τον κύκλο εξάτμισης σ' αυτήν. Πολύ πιθανόν οι εισροές αυτές να εμφανίζονται κατά τον αποχωρισμό των ελάχιστα διαλυτών και των αφθονότερων συστατικών του θαλασσινού νερού. Οι ποσότητες των ανθρακικών, της γύψου και του ορυκτού άλατος στις αποθέσεις των θαλασσινών αλάτων είναι υψηλές σε σύγκριση με τα συστατικά των ενώσεων του Mg και του K.

Τα παρακάτω ορυκτά και ποσοστά αντιστοιχούν σε 100 μέρη NaCl στο θαλασσινό νερό: 0,8 μέρη CaCO₃, 4,2 μέρη CaSO₄, 2,7 μέρη KCl, 11,8 μέρη MgCl₂ και 8,3 μέρη MgSO₄, κατά βάρος. Ο όγκος του θαλασσινού νερού πρέπει να ελαττωθεί τόσο ώστε να παραμείνει λιγότερο από 2% της αρχικής του τιμής πριν αποχωριστούν τα άλατα του K και Mg (καρναλίτης, KMgCl₃ · 6H₂O κισσερίτης, MgSO₄ · H₂O σουλβίνης, KCl πολυαλίτης, Ca₂K₂Mg(SO₄)₄ · 2H₂O καινίτης, KMgClSO₄ · 2,75H₂O). Αποθέσεις άλατος, πάχους αρκετών μέτρων μαρτυρούν εισροές κατά τη λειτουργία της εξάτμισης. Για να αποτεθούν αυτά τα άλατα με τη βοήθεια μιας και μόνο λειτουργίας απαιτούνται μεγάλοι όγκοι νερού και συνεπώς πολύ βαθιές λεκάνες. Όμως αυτό

είναι πολύ απίθανο. Έχει βρεθεί ότι η σύσταση του θαλασσινού νερού αλλάζει από τις απώλειες του Mg που οφείλονται σε πρώιμο διαγενετικό σχηματισμό του δολομίτη σε παράκτιες λεκάνες. Η σύνθετη εικόνα αποχωρισμού άλατος από διάφορες συγκεντρώσεις θαλασσινού νερού περιπλέκεται ακόμη πιο πολύ από εισροή διαλυμάτων που δημιουργούνται κατά τις μεταμορφικές αντιδράσεις ή από διάλυση εβαποριτικών ιζημάτων. Τις λεπτομέρειες των περίπλοκων φάσεων ισορροπίας και των παραγενετικών ποικιλιών στις εβαποριτικές αποθέσεις δεν τις συζητάμε. Τα προβλήματα κι η ανάπτυξη των θεωριών πάνω στη γένεση των αποθέσεων αλάτων άρχισαν να συζητιούνται εδώ και πολλά χρόνια.

Πίνακας 23. Σύσταση νερών (σε ppm). (Από Wedepohl, 1967).

Συστατικό	Βρόχινο νερό	Νερό ποταμών	θαλασσινό νερό	Σχέση βρόχινου προς θαλασσινό νερό με βάση Cl□1
Na	1,1	5,8	10.560	1,8
K	0,26	2,1	380	12
Ca	0,97	20	400	42
Mg	0,36	3,4	1.270	4,9
Cl	1,1	5,7	18.980	□1
SO ₄ ²⁻	4,2	12	2.650	27
HCO ₃ ⁻ +H ₂ CO ₃	1,2	35	140	157
Si	0,83	8,1	0,05-2 (νερό επιφάνειας)	4.700
			2,5-5 (νερό μεγάλου βάθους)	

Το σύνολο του Na που προέρχεται από τη διάβρωση των πετρωμάτων συσσωρεύεται στους ωκεανούς (Na = περίπου $1,55 \times 10^{16}$ τόνοι). Σε σύγκριση με άλλα στοιχεία μόνο μικρά ποσά Na που προέρχονται από διαλύματα δεσμεύονται στη συνέχεια σε πυριτικά ορυκτά.

Αντίθετα το Na των υδατικών διαλυμάτων που απομακρύνεται από τους ωκεανούς ενσωματώνεται σε ιζήματα. Μη συμπαγή ωκεάνια ιζήματα περιέχουν περισσότερο από 1% NaCl. Συμπαγείς όμως σχιστόλιθοι με πολύ μικρότερους όγκους πόρων περιέχουν Na της τάξεως του 0,1%.

Η σύσταση των διαλυμάτων των πόρων διαφέρει πολύ από τη σύσταση του θαλασσινού νερού παρότι τα διαλύματα αυτά προέρχονται από θαλασσινό νερό σε θαλασσινά ιζήματα. Αλληλεπιδράσεις με το ιζημα προκαλούν μεγαλύτερες αποκλίσεις. Έτσι η αναλογία των ανιόντων του Cl^- μπορεί να αυξηθεί από 90 σε 99%.

Κατά το σχηματισμό ορισμένων ιζημάτων η δημιουργία δολομίτη και χλωρίτη συντελεί στην απομάκρυνση του Mg από τα διαλύματα σε σύγχρονο εμπλουτισμό αυτών σε Ca.

Έχει παρατηρηθεί ότι ο όγκος των πόρων ελαττώνεται κατά την πορεία βύθισης και στερεοποίησης των ιζημάτων με συνέπεια οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των πόρων να αυξάνουν, ενώ συγχρόνως μέρος των αλάτων χάνεται από τα ιζήματα. Δεν αποκλείεται αυτό που χάνεται να ξαναπαίρνει στον κύκλο του νερού.

Φυσικοχημικοί παράγοντες ιζηματογένεσης.

Η γεωχημεία των διεργασιών της ιζηματογένεσης είναι στην ουσία η γεωχημεία των αντιδράσεων που συμβαίνουν στο νερό. Το νερό θεωρείται ο καλλίτερος διαλύτης. Κανένα άλλο υγρό δεν μπορεί να διαλύσει τόσες πολλές ουσίες όσες διαλύει το νερό. Η αιτία αυτής της διαλυτικής ικανότητας του νερού είναι η δομή του μορίου του. Τα υδρογόνα στο μόριο του νερού είναι ενωμένα με το άτομο του οξυγόνου έτσι ώστε αυτό να είναι περίπου σφαιρικό με ακτίνα ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτήν του ιόντος του οξυγόνου. Η γωνία δεσμών μεταξύ των ευθειών που συνδέουν τους πυρήνες των υδρογόνων με το κέντρο του ατόμου του οξυγόνου είναι 105° . Αυτή η δομή έχει σαν αποτέλεσμα την άνιση κατανομή του φορτίου στο μόριο ώστε αυτό να παρουσιάζεται διπολικό. Συνέπεια αυτού είναι το νερό να έχει εξαιρετικά υψηλά σημεία τήξης και βρασμού, και γενικά ιδιότητες που το καθιστούν σαν τον καλλίτερο φυσικό διαλύτη.

Άλλος παράγοντας που επιδρά στην ιζηματογένεση είναι το ιοντικό δυναμικό. Ιοντικό δυναμικό καλείται ο παράγοντας Z/r (Z = φορτίο, r = ακτίνα) και παίζει μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες του ιόντος, η κυριότερη από τις οποίες είναι η ενυδάτωση, δηλαδή η πρόσφυση μορίων νερού γύρω από ένα ιόν. Η σημασία του ιοντικού

δυναμικού στη διεργασία της ιζηματογένεσης επισημάνθηκε για πρώτη φορά από τον Goldschmidt. Το ιοντικό δυναμικό αποτελεί ένα μέτρο της συμπεριφοράς ενός ιόντος ως προς το νερό, όπως επίσης και μέτρο της ηλεκτραρνητικότητας. Στη δεύτερη περίπτωση, όσο μικρότερη είναι η ακτίνα ενός θετικού ιόντος ή όσο υψηλότερο το φορτίο του, τόσο πιο όξινο είναι το οξείδιό του και αντίστροφα όσο μεγαλύτερη είναι η ακτίνα και μικρότερο το φορτίο του τόσο περισσότερο βασικό είναι το οξείδιο.

Το ιοντικό δυναμικό ενός στοιχείου καθορίζει κατά μεγάλο μέρος τη θέση απόθεσης του στοιχείου αυτού κατά το σχηματισμό των ιζηματογενών πετρωμάτων και είναι σημαντικό σε όλες τις διεργασίες σχηματισμού ορυκτών μέσα σε ένα υδάτινο μέσο. Με βάση το ιοντικό δυναμικό εξηγείται η παρόμοια συμπεριφορά ανόμοιων στοιχείων, όπως π.χ. συμβαίνει με την τάση που έχουν τα ενυδατωμένα ιόντα του δισθενούς βηρυλλίου, του τρισθενούς αργιλίου και του τετρασθενούς τιτανίου να καταβυθίζονται μαζί κατά την ιζηματογένεση.

Στοιχεία με χαμηλό ιοντικό δυναμικό όπως το νάτριο, ασβέστιο και μαγνήσιο παραμένουν εν διαλύσει κατά τις διεργασίες της διάβρωσης και μεταφοράς. Στοιχεία με ενδιάμεσο ιοντικό δυναμικό καταβυθίζονται ύστερα από υδρόλυση και τα ιόντα συνενώνονται με ομάδες υδροξυλίων από υδάτινα διαλύματα. Τέλος στοιχεία με ακόμη υψηλότερα ιοντικά δυναμικά σχηματίζουν ανιόντα ου περιέχουν οξυγόνο και τα οποία συνήθως είναι πάλι διαλυτά. Στη συνέχεια θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ορισμένα ειδικά παραδείγματα για να τονίσουμε τη σπουδαιότητα του ιοντικού δυναμικού στη συμπεριφορά ορισμένων στοιχείων (πίνακας 24).

Πίνακας 24. Ιοντικά δυναμικά.

Cs ⁺	0,60	Fe ²⁺	2,70	Be ²⁺	5,70	C ⁴⁺	25,00
Rb ⁺	0,68	Ca ²⁺	2,80	Al ³⁺	5,90	N ⁵⁺	38,00
K ⁺	0,75	Mn ²⁺	3,00	Ti ⁴⁺	5,90		
Na ⁺	1,00	γ ³⁺	3,30	Mn ⁴⁺	6,70		
Li ⁺	1,50	Lu ³⁺	3,50	Nb ⁵⁺	7,50		
Ba ²⁺	1,50	Sc ³⁺	3,70	Si ⁴⁺	9,50		
Sr ²⁺	1,80	Th ⁴⁺	3,90	Mo ⁶⁺	9,70		
Ca ²⁺	2,00	Ce ⁴⁺	4,30	B ³⁺	13,00		
Mn ²⁺	2,50	Fe ³⁺	4,70	P ⁵⁺	14,00		
La ³⁺	2,60	Zr ⁴⁺	5,10	S ⁶⁺	20,00		

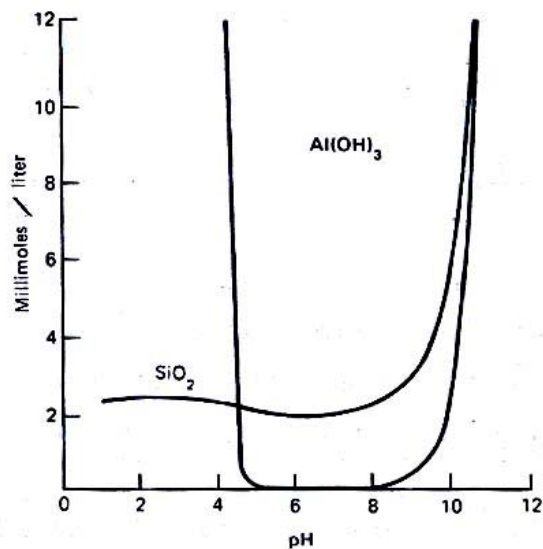
Ο Fe^{2+} είναι σταθερός σε διάλυμα ($Z/r = 2,70$) έτσι ώστε για να καταβυθιστεί πρέπει πρώτα να οξειδωθεί στην τρισθενή του μορφή με πολύ υψηλότερο δυναμικό ($Z/r = 4,70$). Κατά τον ίδιο τρόπο το μαγγάνιο είναι σταθερό σε διάλυμα υπό μορφή δισθενούς ιόντος ($Z/r = 2,50$) και καταβυθίζεται σε ενυδατωμένη τετρασθενή κατάσταση ($Z/r = 6,70$). Έτσι σε πολλά ιζηματογενή πετρώματα τα προϊόντα υδρόλυσης και οξείδωσης συνδέονται στην ίδια απόθεση. Κατά τον ίδιο τρόπο ένας αριθμός μη συνηθισμένων και σπάνιων τετρασθενών στοιχείων συγκεντρώνεται λόγω υδρόλυσης σε ιζήματα. Τα ιοντικά δυναμικά αυτών των στοιχείων βρίσκονται μέσα στα καθορισμένα όρια π.χ. όχι μόνο το βηρύλλιο και το γάλλιο, που είναι χημικά όμοια με το αργίλιο, αλλά επίσης και το τιτάνιο, το ζιρκόνιο και το νιόβιο μπορούν να συγκεντρωθούν στους βωξίτες στους οποίους συχνά λόγω εμπλουτισμού να υπάρχουν σε ποσοστά τέσσερις ή και πέντε φορές μεγαλύτερα σε σχέση με το μητρικό υλικό.

Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (pH). Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου των φυσικών νερών έχει πολύ μεγάλη σημασία στις χημικές αντιδράσεις που συνοδεύουν τις λειτουργίες τις ιζηματογένεσης. Το pH του περιβάλλοντος έχει ιδιαίτερη σημασία για τον έλεγχο της καταβύθισης των υδροξειδίων από το διάλυμα. Αυτό φαίνεται στον πίνακα 25, οποίος δίνει το pH για μια αρχόμενη καταβύθιση των υδροξειδίων από αραιά διαλύματα (περίπου 0,002 M) σε συνδυασμό με το pH μερικών φυσικών μέσων. Όπως φαίνεται από τον πίνακα η θάλασσα είναι ελαφρά αλκαλική ενώ τα περισσότερα νερά της ξηράς είναι γενικά όξινα.

Πίνακας 25. pH των φυσικών μέσων σε σχέση με τον αποχωρισμό των υδροξειδίων.

<u>pH</u>	<u>Καταβύθιση υδροξειδίων</u>	<u>Φυσικά μέσα</u>
11	Μαγνήσιο	
10		Αλκαλικά εδάφη
9	Δισθενές μαγγάνιο	Θαλασσινό νερό
8		
7	Ψευδάργυρος	Νερό ποταμών
6	Χαλκός	Νερό βροχής
5	Δισθενής σίδηρος	
4	Αργίλιο	Τυρφώδες νερό
3		Νερά ορυχείων
2	Τρισθενής σίδηρος	
1		Όξινες θερμές πηγές

Το pH του περιβάλλοντος είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη μεταφορά των οξειδίων αργιλίου και πυριτίου σε διάλυμα και για την τελική τους απόθεση. Οι διαλυτότητες των υδροξειδίων αργιλίου και πυριτίου σε σχέση με το pH είναι σχεδιασμένες στο σχήμα 19.



Σχ. 19. Η διαλυτότητα του άμορφου υδροξειδίου του πυριτίου και υδροξειδίου του αργιλίου σε σχέση με το pH για θερμοκρασία 25°C.

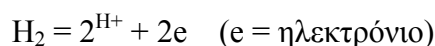
(Από Mason and Moore, 1982).

Σε $\text{pH} < 4$ το Al_2O_3 διαλύεται εύκολα, ενώ το SiO_2 είναι μόνο ελαφρά διαλυτό. Σε τέτοιες τιμές του pH το Al_2O_3 απομακρύνεται και στο διάλυμα παραμένει το SiO_2 με το μητρικό υλικό. Όμως το φυσικό ιζηματογενές περιβάλλον σπάνια έχει τόσο χαμηλό pH. Για $\text{pH} 5-9$ η διαλυτότητα του SiO_2 αυξάνει σημαντικά αλλά το Al_2O_3 πρακτικά είναι αδιάλυτο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες μπορεί να συμβεί απομάκρυνση του SiO_2 ενώ παραμένει το Al_2O_3 όπως συμβαίνει κατά το σχηματισμό των λατεριτών και βωξιτών. Το σχήμα 19 μας δίνει ακόμη μια πιθανή ερμηνεία για το σχηματισμό του καολίνη ή του μοντμοριλλονίτη από τα ίδια μητρικά υλικά κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Αυτά τα ορυκτά της αργίλου είναι πιθανό να σχηματίζονται σε φυσικά νερά που περιέχουν SiO_2 και Al_2O_3 σε διάλυμα. Σε όξινα διαλύματα (pH περίπου 4) οι διαλυτότητες των SiO_2 και Al_2O_3 είναι τέτοιες ώστε σχετικά να υπάρχει πολύ Al_2O_3 και λίγο SiO_2 . Έτσι ενοείται ο σχηματισμός υλικού καολινικής σύστασης ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$). Σε αλκαλικά διαλύματα ($\text{pH} = 8-9$) βρίσκεται πολύ περισσότερο SiO_2 και μ' αυτό τον τρόπο ενοείται ο σχηματισμός του μοντμοριλλονίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$).

Οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

Η σταθερότητα ενός στοιχείου σε ορισμένη οξειδωτική κατάσταση εξαρτάται από τη μεταβολή ενέργειας που συνοδεύει την προσθήκη ή απομάκρυνση ηλεκτρονίων σε μια αντίδραση. Ένα ποσοτικό μέτρο αυτής της ενεργειακής μεταβολής δίνεται από τον παράγοντα οξειδοαναγωγικό δυναμικό (oxidation-reduction potential).

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό για κάθε αντίδραση είναι ένα σχετικό μέγεθος και ως πρότυπο αναφοράς χρησιμοποιείται η παρακάτω αντίδραση σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.



(δηλαδή η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τα άτομα του υδρογόνου ή η οξείδωση του υδρογόνου σε ιόντα υδρογόνου). Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό αυτής της αντίδρασης για τη μοναδιαία ενεργότητα (unit activity) (ενεργότητα (activity) είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης και χρησιμοποιείται για την απόκλιση από τους κανόνες των τελείων διαλυμάτων) των αντιδρώντων υλικών καθορίζεται αυθαίρετα στα 0,00 Volt, και η κλίμακα των οξειδοαναγωγικών δυναμικών επεκτείνεται εκατέρωθεν του μηδενός. Τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά συμβολίζονται με το E° όταν οι σχετικές αντιδράσεις συμβαίνουν κάτω από καθορισμένες συνθήκες αναφερόμενες στη μοναδιαία ενεργότητα των αντιδρώντων υλικών, και με το E_h όταν οι περιραματικές συνθήκες αποκλίνουν από τις παραπάνω.

Στον πίνακα 26 δίνονται ορισμένες αντιδράσεις κατά σειρά ελάττωσης οξειδοαναγωγικών δυναμικών, δηλαδή κατά σειρά αύξησης της αναγωγικής δύναμης. Έτσι το αναγόμενο μέρος κάθε ζεύγους παρουσιάζει αρκετή ενέργεια για να ανάγει το οξειδούμενο μέρος οποιουδήποτε ζεύγους με υψηλότερο δυναμικό. Για παράδειγμα ο Fe^{2+} ανάγει το Mn^{3+} και το H_2 ανάγει τον Fe^{3+} .

Πίνακας 26. Τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά μερικών γεωχημικά σημαντικών αντιδράσεων. (Από Mason and Moore, 1982).

	E° (σε volts)
$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e$	1,84
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,75
$\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + e$	1,51
$\text{Pb}^2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,46
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	1,23
$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e$	0,84
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	0,77
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0,49
$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	0,40
$\text{PbO} + 2\text{OH}^- = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,25
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_3 + e$	0,2
$\text{S}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e$	0,14
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$\text{NH}_3 + 9\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e$	-0,12
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_3 + e$	-0,40
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$	-0,56

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό επηρεάζεται από μεταβολές στις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων υλικών. Αυτή η συσχέτιση με τη συγκέντρωση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε αντιδράσεις που περιλαμβάνουν υδρογόνο ή ιόντα υδροξυλίων. Επίσης διαφορετικές τιμές pH προκαλούν μεγάλες μεταβολές στα οξειδοαναγωγικά δυναμικά παρουσία υδρογόνου ή ιόντων υδροξυλίου. Το pH λοιπόν όπως επίσης και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό είναι οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τη φύση πολλών ιζηματογενών διεργασιών. Έτσι ακόμη και στις περιπτώσεις που η ολική χημική σύσταση των ιζηματογενών αποθέσεων ποικίλλει αισθητά, η προσεκτική μελέτη της ορυκτολογικής του σύστασης μπορεί να ερμηνεύσει τις φυσικοχημικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η ιζηματογένεση.

Ολικό ποσό ιζηματογένεσης.

Το ολικό ποσό ιζηματογένεσης κατά τη διάρκεια των γεωλογικών χρόνων είναι ένα μέγεθος που έχει μεγάλη σημασία για την ποσοτική γεωχημεία και έχουν γίνει πολλές προσπάθειες να το υπολογίσουν. Τέτοιου είδους υπολογισμοί βασίζονται γενικά σε δεδομένα που αφορούν στην ποσότητα και σύσταση του νερού των ωκεανών καθώς και στη μέση σύσταση πυριγενών και ιζηματογενών πετρωμάτων. Εάν μπορούμε να υποθέσουμε ότι το ολικό περιεχόμενο σε Na του θαλασσινού νερού προέρχεται από τη διάβρωση των πυριγενών πετρωμάτων, τότε αυτή η ποσότητα θα είναι ανάλογη προς το ολικό ποσό των ιζημάτων.

Ο Clarke χρησιμοποίησε τα παρακάτω δεδομένα :

Περιεκτικότητα των ωκεανών σε Na 1,14%

Μέση περιεκτικότητα των πυριγενών σε Na 2,83%

Σύσταση φλοιού 10 μιλίων 93,00% λιθόσφαιρα , 7% υδρόσφαιρα

Από αυτούς τους αριθμούς η αναλογία που προκύπτει μεταξύ του Na των ωκεανών και εκείνου των πετρωμάτων είναι περίπου 1:30. Έτσι το Na στον ωκεανό είναι ίσο προς αυτό που περιέχεται στο 1/30 όλων των πυριγενών πετρωμάτων του φλοιού της γης μέχρι βάθους 10 μιλίων. Αυτό το κλάσμα υπολογίζεται σε $54,8 \times 10^6$ κυβ. μίλια. Παρόλα αυτά ο παραπάνω υπολογισμός πρέπει να διορθωθεί διότι βασίζεται στην υπόθεση ότι όλο το Na συσσωρεύεται στη θάλασσα. Αυτό όμως δε συμβαίνει διότι και τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν Na έστω και σε μικρότερη ποσότητα από το μητρικό πυριγενές πέτρωμα. Ο Clarke τοποθέτησε τη μέση περιεκτικότητα σε Na των ιζηματογενών πετρωμάτων στο 0,90% ή 35% του μέσου όρου των πυριγενών. Έτσι από το αρχικό Na το 65% περίπου καταλήγει στη θάλασσα. Η εκτίμηση της ποσότητας των πυριγενών πετρωμάτων που απαιτούνται για να δώσουν την παρούσα περιεκτικότητα του ωκεανού σε Na πρέπει λοιπόν να αυξηθεί με ένα παράγοντα 100/65 από $54,8 \times 10^6$ κυβ. μιλ. μέχρι $84,3 \times 10^6$ κυβ. μιλ.

Επιπλέον αν υπολογισθεί ακόμη μια αύξηση κατά 10% του όγκου των ιζηματογενών από το μητρικό πυριγενές υλικό λόγω οξείδωσης, σχηματισμού ανθρακικών ενώσεων και ενυδάτωσης, έχουμε αποτέλεσμα ίσο προς 93×10^6 κυβ. μιλ. ή $3,7 \times 10^8$ κυβ. χλιομ. για το συνολικό όγκο των ιζημάτων που σχηματίστηκαν κατά τους γεωλογικούς χρόνους του παρελθόντος. Αυτό αντιστοιχεί σε φλοιό από πετρώματα πάχους 750-800 μέτρα, που καλύπτουν όλη τη γη.

Ο Goldschmidt χρησιμοποίησε μια κάπως πιο διαφορετική διεργασία για να υπολογίσει το ολικό ποσό του πυριγενούς πετρώματος που διαβρώθηκε και

αποσαθρώθηκε κατά τους γεωλογικούς χρόνους καθώς και τις ποσότητες των διαφόρων ιζημάτων. Για κάθε τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας της γης αντιστοιχούν 278 χιλιόγραμμα θαλασσινού νερού και εφόσον το θαλασσινό νερό περιέχει 1,07 νάτριο τα 278 χιλιόγραμμα περιέχουν 2,975 χιλιόγραμμα Na. Το μέσο περιεχόμενο σε Na των πυριγενών πετρωμάτων είναι 2,83% και των ιζηματογενών αποθέσεων περίπου 1%. Κατά τη διεργασία της διάβρωσης αποπλύνεται μια ποσότητα του υλικού και ο Goldschmidt υπολόγισε ότι η μάζα των ιζηματογενών αποθέσεων είναι το 0,97% των αρχικών πυριγενών πετρωμάτων, από τα οποία και σχηματίστηκαν αυτές οι αποθέσεις.

Έστω X το ποσό πυριγενούς πετρώματος το οποίο διαβρώνεται ανά τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας της γης. Έστω γ το ποσό των κλαστικών ιζημάτων που αποθέτονται ανά τετραγωνικό εκατοστό της επιφάνειας της γης. Τότε γ = 0,97X. Περιεκτικότητα σε Na πυριγενούς πετρώματος ανά cm² = $\frac{2,83}{100} \times X$.

Περιεκτικότητα σε Na κλαστικό πετρώματος ανά cm² = $\frac{1}{100} \times Y$. Αλλά το περιεχόμενο σε Na του ωκεάνιου νερού ανά τετραγωνικό εκατοστό είναι 2,975 χιλιόγραμμα.

$$\text{Γι αυτό } \frac{2,83}{100} \times X - \frac{\gamma}{100} = 21,975$$

$$\text{και } X = 160 \text{ Kg/cm}^2$$

$$\gamma = 155 \text{ Kg/cm}^2$$

Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. Η τιμή των 160 Kg/cm² δίνει αποτέλεσμα $3 \times 10^8 \text{ cm}^3$ για το συνολικό ποσό του πυριγενούς πετρώματος που διαβρώθηκε κατά τους γεωλογικούς χρόνους και η τιμή αυτή πλησιάζει πολύ προς εκείνη του Clarke. Αυτοί οι υπολογισμοί δεν παίρνουν υπόψη αφενός το Na που απομακρύνεται από τον ωκεανό κατά τους γεωλογικούς χρόνους σε μορφή αποθέσεων αλάτων και αφετέρου εκείνο που προστίθεται με τις ηφαιστειακές αναθυμιάσεις. Και οι δύο αυτές ποσότητες προφανώς είναι μικρές σε σχέση προς τον κύκλο του Na ως συνόλου, εξάλλου δεν δρουν και αντίθετα. Άλλωστε κατά τους υπολογισμούς αυτούς δεν παίρνεται υπόψη το Na που πιθανόν να υπήρχε στον αρχικό ωκεανό.

Ο Goldschmidt επίσης υπολόγισε την ποσότητα του CaCO₃ και MgCO₃ στα ιζηματογενή πετρώματα. Υπολόγισε τη μέση περιεκτικότητα του μη ανθρακικού CaO σε ψαμμίτες και αργιλικούς σχιστόλιθους και βρήκε ότι είναι 0,6%. Επίσης

συμπεράνε ότι το CaO σε περίσσεια αποτίθεται σαν ανθρακικό ασβέστιο. Παρόμοια, το μέσο ποσό του μη ανθρακικού Mg υπολογίστηκε σε 2,6%. Βρέθηκε λοιπόν μια εξισορρόπηση για τον κύκλο του ασβεστίου και μαγνησίου στην ιζηματογένεση όπως παρακάτω:

	Ca	$0,00042 \times 278 = 0,117 \text{ Kg/cm}^2$	
Στον ωκεανό	Mg	$0,00130 \times 278 = 0,361 \text{ Kg/cm}^2$	
	CaO	MgO	
Σε πυριγενή πετρώματα	5,08%	3,49%	
Σε μη ανθρακικά ιζήματα	0,6%	2,6%	
160Kg πυριγενών περιέχουν	8,128Kg	5,584Kg	
155Kg μη ανθρακικών ιζημάτων περιέχουν	0,930Kg Ca	0,030Kg Mg	
278Kg θαλασσινού νερού περιέχουν	0,117Kg Ca	0,361Kg Mg	
που αντιστοιχούν σε	0,164Kg CaO	0,598Kg MgO	

Γι αυτό στα ιζήματα πρέπει να υπάρχουν τα παρακάτω ποσά των CaCO₃ και MgCO₃ (ανά cm²):

7.034Kg CaO	0,956Kg MgO
<u>5,519Kg CO₂</u>	<u>1,043Kg CO₂</u>
12,553Kg CaCO ₃	1,999Kg MgCO ₃

Υποθέτοντας ότι MgCO₃ σε ιζήματα βρίσκεται ως δολομίτης CaMg(CO₃)₂ προκύπτουν οι εξής αριθμοί: 10,170Kg CaCO₃, 4,372Kg CaMg(CO₃)₂. Έτσι το συνολικό ποσό των ιζηματογενών πετρωμάτων ανά cm² της επιφάνειας της γης είναι 155Kg κλαστικά, 10,2 ασβεστόλιθος και 4,4Kg δολομίτης. Το CO₂ που συνδέεται στα ιζήματα είναι 6,562Kg/cm². Από τους παραπάνω αριθμούς και τις πυκνότητες αυτών των τύπων των πετρωμάτων μπορεί να υπολογιστεί το μέσο ολικό πάχος των ιζημάτων.

	<u>Μάζα/cm²</u>	<u>Πυκνότητα</u>	<u>Όγκος</u> (cc)	<u>Πάχος</u>
Κλαστικά (ψαμμίτης και	155Kg	2,65	53.491	585 m
αργιλ. σχιστ.)	10,2Kg	2,7	3.77	38 m
Ασβεστόλιθος	<u>4,4Kg</u>	2,9	1,517	<u>15 m</u>
Δολομίτης	169,6Kg			638 m

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρεται ένας αριθμός εκτιμήσεων των σχετικών ποσοτήτων, κατά έξι συγγραφείς, των πιο συνηθισμένων ιζημάτων.

	1	2	3	4	5	6
Σχιστόλιθος	91	80	82	46	57	83
Ψαμμίτης		15	12	32	14	8
Ασβεστόλιθος και δολομίτης	9			22	29	9

Η έλλειψη συμφωνίας οφείλεται σε αρκετούς λόγους. Οι εκτιμήσεις που προέκυψαν από μετρήσεις παράκτιων ζωνών βαρύνουν υπέρ των αναλογιών αυτών των ιζημάτων πάνω στις ηπείρους και δεν είναι το ίδιο με τις αναλογίες για τη γη όταν αυτή θεωρήθηκε σαν σύνολο.

Εφόσον ασβεστιούχες αποθέσεις συμμετέχουν σε μεγαλύτερη αναλογία στα παράκτια ιζήματα και η ερυθρά άργιλος σ' αυτά της βαθιάς θάλασσας τα ιζηματογενή πετρώματα παρουσιάζουν περισσότερο ασβεστόλιθο και λιγότερο αργιλικό υλικό από το μέσο όρο για το σύνολο της γης. Ο προσδιορισμός ενός σχηματισμού ως ασβεστόλιθου, ψαμμίτη ή αργιλικού σχιστόλιθου αναφέρεται με πιο πλατιά έννοια. Οι σχιστόλιθοι συνήθως περιέχουν αρκετή άμμο και οι ψαμμίτες μπορούν να περιέχουν πολλή άργιλο, ο δε όρος ασβεστόλιθος εφαρμόζεται σε πολλά πετρώματα καμιά φορά μέχρι περιεκτικότητας σε ανθρακικό μόνο 50%. Φαίνεται, όμως, ότι οι ασβεστόλιθοι προεξέχουν στο γεωλογικό πίνακα περισσότερο απ' ότι θα περίμενε κανείς με βάση τους γεωχημικούς υπολογισμούς. Αυτό είναι βέβαια σημαντικό και επιβεβαιώνει ότι το περιβάλλον αβαθών νερών είναι κυρίως οι τύποι ανθρακικών αποθέσεων, ενώ πολύ αργιλικό υλικό αποτίθεται κατ' εξοχή στα βάθη των ωκεανών.