

Περιεχόμενα

Πρόλογος στην ελληνική έκδοση	xvii
Πρόλογος του συγγραφέα	xix

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1

1.1. Μονάδες μέτρησης	1
1.1.1. Το Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI)	1
1.1.2. Μονάδες συγκέντρωσης για διαλύματα	3
1.2. Η Στρωματογραφική Κλίμακα	4
1.3. Ανακεφαλαίωση	4
1.4. Ερωτήσεις	6

ΜΕΡΟΣ Ι – ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΧΗΜΕΙΑ

Κεφάλαιο 2: Δομή του ατόμου

9

2.1. Ιστορική αναδρομή	9
2.1.1. Η ανακάλυψη του ηλεκτρονίου	9
2.1.2. Το ατομικό πρότυπο των Rutherford-Bohr	10
2.1.3. Κυματομηχανική	13
2.2. Το λειτουργικό (ατομικό) μοντέλο	14
2.2.1. Κβαντικοί αριθμοί	16
2.2.2. Ενεργειακές στάθμες των ατομικών τροχιακών	18
2.3. Η ηλεκτρονιακή δομή στη θεμελιώδη κατάσταση	19
2.3.1. Κατάληψη των ατομικών τροχιακών από ηλεκτρόνια: αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης	19
2.3.2. Ο Περιοδικός Πίνακας	20
2.3.3. Στοιχεία μετάπτωσης	20
2.4. Χημική συμπεριφορά των στοιχείων	22
2.4.1. Ενέργεια ιοντισμού και ηλεκτρονιο-συγγένεια	22
2.4.2. Ταξινόμηση των στοιχείων	23
2.5. Σύνοψη	24

2.6. Ανακεφαλαίωση	24
2.7. Ερωτήσεις	25

Κεφάλαιο 3: Χημικός δεσμός

27

3.1. Ιοντικός δεσμός	28
3.1.1. Ιοντική ακτίνα	28
3.1.2. Αριθμός συναρμογής και αναλογία ιοντικών ακτίνων	30
3.1.3. Ενέργεια πλέγματος ιδανικών ιοντικών κρυστάλλων	32
3.2. Κρυσταλλικές δομές πυριτικών ορυκτών	36
3.3. Ιοντική υποκατάσταση στους κρυστάλλους	37
3.3.1. Οι κανόνες του Goldschmidt	37
3.3.2. Ο κανόνας του Ringwood	38
3.4. Θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου	39
3.4.1. Ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου	39
3.4.2. Εμπλουτισμός σε νικέλιο του πρώιμου σχηματιζόμενου μαγματικού ολιβίνη	41
3.4.3. Χρώματα συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης	42
3.5. Ισομορφισμός, πολυμορφισμός και στερεά διαλύματα	42
3.5.1. Ισομορφισμός	42
3.5.2. Πολυμορφισμός	42
3.5.3. Στερεά διαλύματα	43
3.6. Ομοιοπολικός δεσμός	44
3.6.1. Η θεωρία δεσμού σθένους έναντι της θεωρίας των μοριακών τροχιακών	44
3.6.2. Ιοντική ακτίνα	46
3.6.3. Υβριδισμός ατομικών τροχιακών	46
3.6.4. Σίγμα (σ), πι (π) και δέλτα (δ) μοριακά τροχιακά	47
3.6.5. Βαθμός ιοντικού χαρακτήρα σε ομοιοπολικό δεσμό: ηλεκτραρνητικότητα	48
3.7. Μεταλλικοί δεσμοί	51
3.8. Δεσμοί van der Waals	52

3.9. Δεσμός υδρογόνου	53
3.10. Σύγκριση τύπων δεσμού	54
3.11. Κατάταξη των στοιχείων κατά Goldschmidt	54
3.12. Σύνοψη	56
3.13. Ανακεφαλαίωση	57
3.14. Ερωτήσεις	57

ΜΕΡΟΣ II – ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Κεφάλαιο 4: Βασικές έννοιες θερμοδυναμικής 61

4.1. Χημική ισορροπία	62
4.1.1. Νόμος Χημικής Ισορροπίας – σταθερά ισορροπίας (K_{eq})	62
4.1.2. Η αρχή Le Chatelier	65
4.2. Θερμοδυναμικά συστήματα	65
4.2.1. Χαρακτηριστικά ενός θερμοδυναμικού συστήματος	65
4.2.2. Καταστατικές συναρτήσεις	67
4.2.3. Κανόνας φάσεων του Gibbs	68
4.2.4. Καταστατικές εξισώσεις	69
4.2.5. Είδη θερμοδυναμικών συστημάτων και διαδικασιών	70
4.3. Οι νόμοι της θερμοδυναμικής	70
4.3.1. Ο πρώτος νόμος: διατήρηση της ενέργειας	70
4.3.2. Ο δεύτερος νόμος: η έννοια και ο ορισμός της εντροπίας (S)	71
4.3.3. Η θεμελιώδης εξίσωση: ο πρώτος και ο δεύτερος νόμος σε συνδυασμό	72
4.3.4. Ο τρίτος νόμος: η κλίμακα της εντροπίας	73
4.4. Βοηθητικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις	73
4.4.1. Ενθαλπία (H)	74
4.4.2. Θερμοχωρητικότητα (C_p , C_v)	74
4.4.3. Η ελεύθερη ενέργεια του Gibbs (G)	76
4.4.4. Υπολογισμός της μοριακής ελεύθερης ενέργειας ουσίας υπό σταθερή T και P ($\bar{G}_T^P$)	77
4.5. Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας αντίδρασης σε θερμοκρασία T και πίεση P ($\Delta G_{r,T}^P$)	80
4.5.1. Υπολογισμός της $\Delta G_{r,T}^P$	81
4.5.2. Υπολογισμός του ολοκληρώματος του όγκου	81
4.5.3. Γενική εξίσωση για τη $\Delta G_{r,T}^P$	82
4.6. Συνθήκες για τη θερμοδυναμική ισορροπία και το αυθόρμητο των αντιδράσεων σε κλειστό σύστημα	82
4.7. Μεταστάθεια	84
4.8. Υπολογισμός απλών διαγραμμάτων φάσεων P – T	85
4.8.1. Διαδικασία	85
4.8.2. Η εξίσωση Clapeyron	86
4.9. Πίνακες θερμοδυναμικών δεδομένων	88

4.10. Σύνοψη	89
4.11. Ανακεφαλαίωση	90
4.12. Ερωτήσεις	91

Κεφάλαιο 5: Θερμοδυναμική των διαλυμάτων 95

5.1. Χημικό δυναμικό	96
5.1.1. Μερικές γραμμομοριακές ιδιότητες	96
5.1.2. Ορισμός του χημικού δυναμικού (μ)	97
5.1.3. Έκφραση της ελεύθερης ενέργειας ως προς τα χημικά δυναμικά	98
5.1.4. Κριτήρια για την ισορροπία και την αυθόρμητη μεταβολή μεταξύ φάσεων διαφόρων συστάσεων	98
5.1.5. Κριτήρια ισορροπίας και αυθόρμητης μεταβολής αντίδρασης	99
5.1.6. Η εξίσωση Gibbs-Duhem	100
5.2. Μεταβολή του χημικού δυναμικού (μ_i^P) με τη θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση	101
5.2.1. Εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη θερμοκρασία	101
5.2.2. Εξάρτηση του χημικού δυναμικού από την πίεση	101
5.2.3. Εξάρτηση του χημικού δυναμικού από τη σύσταση: η έννοια της ενεργότητας	101
5.3. Σχέση μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και της σταθεράς ισορροπίας μιας αντίδρασης	103
5.4. Αέρια	104
5.4.1. Καθαρά ιδανικά αέρια και μείγματα ιδανικών αερίων	104
5.4.2. Καθαρά μη ιδανικά αέρια: πτητικότητα και συντελεστής πτητικότητας	105
5.4.3. Μείγματα μη ιδανικών αερίων	107
5.5. Ιδανικά διαλύματα που περιέχουν συμπυκνωμένες φάσεις	110
5.5.1. Ιδιότητες ανάμειξης ιδανικών διαλυμάτων	110
5.5.2. Ο Νόμος του Raoult	113
5.5.3. Ο Νόμος του Henry	114
5.5.4. Ο κανόνας πτητικότητας του Lewis	115
5.5.5. Ενεργότητες των συστατικών σε ιδανικά διαλύματα	116
5.6. Μη ιδανικά διαλύματα που περιέχουν συμπυκνωμένες φάσεις	116
5.7. Συναρτήσεις υπέρβασης	117
5.8. Ιδανικά κρυσταλλικά διαλύματα	118
5.8.1. Εφαρμογή του μοντέλου επιτόπου ανάμειξης σε ορισμένα πυριτικά ορυκτά	119
5.8.2. Εφαρμογή του μοντέλου τοπικής ισορροπίας φορτίου σε ορισμένα πυριτικά ορυκτά	121

5.9. Μη ιδανικά κρυσταλλικά διαλύματα	122
5.9.1. Γενικές εκφράσεις	122
5.9.2. Κανονικά διαλύματα	123
5.10. Σύνοψη	124
5.11. Ανακεφαλαίωση	125
5.12. Ερωτήσεις	126

Κεφάλαιο 6: Γεωθερμομετρία

και γεωβαρομετρία

6.1. Εργαλεία για τη γεωθερμοβαρομετρία	129
6.2. Επιλογή αντιδράσεων για τη θερμοβαρομετρία	132
6.3. Εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία και την πίεση	134
6.4. Μονομεταβλητές αντιδράσεις και μετατοπισμένες ισορροπίες	138
6.4.1. Πολύμορφα Al_2SiO_5	138
6.4.2. Βαρομετρία γρανάτη-ρουτιλίου- πολύμορφων Al_2SiO_5 -ιμενίτη-χαλαζία (GRAIL)	138
6.4.3. Βαρομετρία γρανάτη-πλαγιόκλαστου- πυρόξενου-χαλαζία (GAPES και GADS)	140
6.5. Αντιδράσεις ανταλλαγής	142
6.5.1. Θερμομετρία γρανάτη-κλινοπυρόξενου ...	143
6.5.2. Θερμομετρία γρανάτη-βιοτίτη (GABI)	145
6.5.3. Θερμομετρία μαγνητίτη-ιμενίτη και βαρομετρία οξυγόνου	146
6.6. Ισορροπίες απόμειξης	151
6.7. Αβεβαιότητες στις θερμοβαρομετρικές εκτιμήσεις	152
6.8. Θερμοβαρομετρία ρευστών εγκλεισμάτων	153
6.9. Σύνοψη	156
6.10. Ανακεφαλαίωση	157
6.11. Ερωτήσεις	157

Κεφάλαιο 7: Αντιδράσεις σε υδατικά

διαλύματα

7.1. Το νερό ως διαλύτης	161
7.2. Σχέσεις ενεργότητας-συγκέντρωσης σε υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα	162
7.2.1. Συντελεστής ενεργότητας μιας διαλυμένης ουσίας	162
7.2.2. Πρότυπη κατάσταση υδατικού διαλύματος	163
7.2.3. Υπολογισμός συντελεστών ενεργότητας διαλυμένων ουσιών	164
7.3. Διάσταση οξέων και βάσεων	167
7.4. Διαλυτότητα αλάτων	169
7.4.1. Η έννοια της διαλυτότητας	169

7.4.2. Γινόμενο διαλυτότητας	170
7.4.3. Δείκτης κορεσμού	173
7.4.4. Ζεύγη ιόντων	174
7.4.5. Υδατικά σύμπλοκα μετάλλων	175
7.5. Διάσταση του H_2CO_3 – το σύστημα του ανθρακικού οξέος	176
7.5.1. Ανοιχτό σύστημα	177
7.5.2. Κλειστό σύστημα	177
7.6. Οξύτητα και αλκαλικότητα διαλύματος	179
7.7. Ρυθμιστικά διαλύματα	180
7.8. Διάλυση και καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου	182
7.8.1. Διαλυτότητα του ασβεστίτη σε καθαρό νερό	182
7.8.2. Ανθρακική ισορροπία στο σύστημα $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$	182
7.8.3. Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα του ασβεστίτη	184
7.8.4. Αβιοτική καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου στους ωκεανούς	186
7.8.5. Βιολογική καθίζηση του ανθρακικού ασβεστίου στους ωκεανούς	188
7.8.6. Βάθος ισοστάθμισης ανθρακικών	190
7.9. Χημική αποσάθρωση των πυριτικών ορυκτών	191
7.9.1. Μηχανισμοί χημικής αποσάθρωσης	191
7.9.2. Διαλυτότητα του διοξειδίου του πυριτίου	192
7.9.3. Ισορροπία στο σύστημα $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	194
7.10. Σύνοψη	198
7.11. Ανακεφαλαίωση	199
7.12. Ερωτήσεις	199

Κεφάλαιο 8: Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

8.1. Ορισμοί	203
8.2. Βολταϊκά στοιχεία	205
8.2.1. Στοιχείο ψευδαργύρου-υδρογόνου	205
8.2.2. Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου και πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου	207
8.2.3. Το στοιχείο ψευδαργύρου-χαλκού	207
8.2.4. Ηλεκτροχημική σειρά	208
8.2.5. Στοιχείο καυσίμου υδρογόνου- οξυγόνου	209
8.3. Σχέση μεταξύ της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας (ΔG_r) και του δυναμικού ηλεκτροδίου (E) – η εξίσωση Nernst	210
8.4. Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh)	212
8.5. Η μεταβλητή pe	213
8.6. Διαγράμματα σταθερότητας Eh -pH	214
8.6.1. Όρια σταθερότητας του επιφανειακού νερού	215
8.6.2. Μεθοδολογία για την κατασκευή των διαγραμμάτων Eh -pH	217

8.6.3. Γεωχημική ταξινόμηση των οξειδοαναγωγικών περιβαλλόντων ιζηματογένεσης	221
8.7. Ο ρόλος των μικροοργανισμών στις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής	222
8.7.1. Σημαντικοί μικροοργανισμοί στη γεωχημεία	222
8.7.2. Παραδείγματα αντιδράσεων οξείδοαναγωγής στις οποίες συμμετέχουν μικροοργανισμοί	224
8.8. Οξείδωση θειούχων ορυκτών	226
8.8.1. Η συμμετοχή των μικροοργανισμών	226
8.8.2. Οξείδωση του σιδηροπυρίτη	227
8.8.3. Όξινη απορροή μεταλλείων	228
8.8.4. Βιοεσχύλιση	229
8.8.5. Βιοοξείδωση	231
8.8.6. Βιοδιήθηση	232
8.9. Πτητικότητα οξυγόνου	233
8.9.1. Ρυθμιστικά διαλύματα οξυγόνου	234
8.9.2. Διαγράμματα πτητικότητας οξυγόνου-πτητικότητας θείου	235
8.10. Σύνοψη	236
8.11. Ανακεφαλαίωση	237
8.12. Ερωτήσεις	237

Κεφάλαιο 9: Κινητική των χημικών αντιδράσεων 241

9.1. Ταχύτητα χημικών αντιδράσεων (R): βασικές αρχές	242
9.1.1. Απλές και συνολικές αντιδράσεις	242
9.1.2. Έκφραση του νόμου της ταχύτητας	242
9.1.3. Εξισώσεις ολοκλήρωσης για στοιχειώδεις αντιδράσεις	244
9.1.4. Αρχή της ακριβούς εξισορρόπησης	246
9.1.5. Διαδοχικές στοιχειώδεις αντιδράσεις	247
9.1.6. Παράλληλες στοιχειώδεις αντιδράσεις	249
9.2. Εξάρτηση των σταθερών ταχύτητας από τη θερμοκρασία	250
9.2.1. Η εξίσωση Arrhenius – ενέργεια ενεργοποίησης	250
9.2.2. Μεταβατικές καταστάσεις	251
9.3. Σχέση μεταξύ ταχύτητας και μεταβολής ελεύθερης ενέργειας (ΔG_r) για μια στοιχειώδη αντίδραση	254
9.4. Καταλύτες	255
9.4.1. Ομογενής κατάλυση	255
9.4.2. Ετερογενής κατάλυση	256
9.5. Μεταφορά μάζας σε υδατικά διαλύματα	257
9.5.1. Εξίσωση μεταγωγής-διάχυσης	257
9.5.2. Εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από τη θερμοκρασία	259
9.6. Κινητική γεωχημικών διεργασιών – μερικά παραδείγματα	259

9.6.1. Μηχανισμοί αντιδράσεων που ελέγχονται από τη διάχυση και την επιφάνεια	259
9.6.2. Διάλυση και καθίζηση του ασβεστίτη σε υδατικά διαλύματα	260
9.6.3. Διάλυση πυριτικών ορυκτών	264
9.7. Σύνοψη	266
9.8. Ανακεφαλαίωση	268
9.9. Ερωτήσεις	268

ΜΕΡΟΣ III: ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Κεφάλαιο 10: Ραδιογενή ισότοπα 273

10.1. Ραδιενεργή διάσπαση	274
10.1.1. Αφθονία και σταθερότητα των νουκλιδίων	274
10.1.2. Οι μηχανισμοί των πυρηνικών αντιδράσεων	274
10.2. Αρχές ραδιομετρικής χρονολόγησης.....	276
10.2.1. Διάσπαση ενός μητρικού ραδιονουκλιδίου προς ένα σταθερό θυγατρικό νουκλίδιο	276
10.2.2. Η βασική εξίσωση για τον ραδιομετρικό προσδιορισμό της ηλικίας	277
10.2.3. Σειρές διάσπασης	279
10.3. Οι συνηθέστερες μέθοδοι γεωχρονολόγησης	280
10.3.1. Σύστημα ρουβιδίου–στροντίου	280
10.3.2. Σύστημα σαμαρίου–νεοδυμίου	282
10.3.3. Σύστημα ουρανίου–θωρίου–μολύβδου	283
10.3.4. Σύστημα ρηνίου–οσμίου	293
10.3.5. Μέθοδος καλίου (^{40}K)–αργού (^{40}Ar)	294
10.3.6. Μέθοδος αργού (^{40}Ar)–αργού (^{39}Ar)	297
10.3.7. Μέθοδος άνθρακα-14	299
10.4. Οι αναλογίες των ισοτόπων ως πετρογενετικοί δείκτες	301
10.4.1. Αναλογίες ισοτόπων του στροντίου	301
10.4.2. Αναλογίες ισοτόπων του νεοδυμίου	302
10.4.3. Συνδυασμός αναλογιών ισοτόπων του στροντίου και του νεοδυμίου	304
10.4.4. Αναλογίες ισοτόπων του οσμίου	305
10.5. Σύνοψη	305
10.6. Ανακεφαλαίωση	307
10.7. Ερωτήσεις	307

Κεφάλαιο 11: Σταθερά ισότοπα 311

11.1. Ισοτοπική κλασμάτωση	313
11.1.1. Αίτια ισοτοπικής κλασμάτωσης	313
11.1.2. Μηχανισμοί ισοτοπικής κλασμάτωσης	314
11.1.3. Συντελεστής κλασμάτωσης	314
11.1.4. Ο συντελεστής δ (delta)	315
11.1.5. Υπολογισμός του συντελεστή κλασμάτωσης από τις τιμές δ	316

11.2. Τύποι ισοτοπικής κλασμάτωσης	318
11.2.1. Φαινόμενα ισοτοπικής εξισορρόπησης	318
11.2.2. Φαινόμενα κινητικής ισοτόπων	319
11.3. Γεωθερμομετρία σταθερών ισοτόπων	320
11.3.1. Γεωθερμομετρία με ισότοπα οξυγόνου	321
11.3.2. Γεωθερμομετρία με ισότοπα θείου	323
11.4. Διεργασίες εξάτμισης και συμπύκνωσης	323
11.4.1. Εξάτμιση του ωκεάνιου νερού	324
11.4.2. Συμπύκνωση των υδρατμών	324
11.4.3. Γραμμή του μετεωρικού νερού (meteoric water line)	326
11.5. Πηγές του νερού στα υδροθερμικά ρευστά	327
11.6. Υπολογισμός του λόγου ρευστού προς πέτρωμα με βάση τις ισοτοπικές αναλογίες του οξυγόνου	329
11.7. Ισότοπα θείου στα ιζηματογενή συστήματα	331
11.7.1. Βακτηριακή αναγωγή των θειικών ιόντων (BSR)	332
11.7.2. Θερμοχημική αναγωγή των θειικών ιόντων (TSR)	333
11.7.3. Ισοτοπική σύσταση του θείου στα θειικά ιόντα του θαλάσσιου νερού διά μέσου του γεωλογικού χρόνου	334
11.7.4. Ανοιχτά και κλειστά συστήματα ιζηματογένεσης σε σχέση με την οξειδωτική κατάσταση του θείου	335
11.7.5. Αναλογίες των ισοτόπων του θείου στα σουλφίδια των θαλάσσιων ιζημάτων	337
11.8. Κλασμάτωση ανεξάρτητη της μάζας (mass-independent fractionation – MIF) των ισοτόπων του θείου	339
11.9. Ισότοπα του σιδήρου: γεωχημικές εφαρμογές	341
11.9.1. Κλασμάτωση των ισοτόπων του σιδήρου	341
11.9.2. Αβιοτική και βιοτική καθίζηση ορυκτών σιδήρου στους ταινιωτούς σιδηρούχους σχηματισμούς	342
11.10. Σύνοψη	344
11.11. Ανακεφαλαίωση	345
11.12. Ερωτήσεις	345

ΜΕΡΟΣ IV: ΤΟ ΥΠΕΡΣΥΣΤΗΜΑ ΤΗΣ ΓΗΣ

Κεφάλαιο 12: Το σύστημα πυρήνας–μανδύας–στερεός φλοιός

351

12.1. Η κοσμική διάσταση	351
12.1.1. Η Μεγάλη Έκρηξη (Big Bang): η αρχή του σύμπαντος	352
12.1.2. Νουκλεοσύνθεση (ή πυρηνοσύνθεση): δημιουργία των στοιχείων	353

12.1.3. Το Ηλιακό Σύστημα	360
12.1.4. Μετεωρίτες	362
12.1.5. Οι περιεκτικότητες των στοιχείων στο Ηλιακό Σύστημα	366
12.1.6. Προέλευση του Ηλιακού Συστήματος: το μοντέλο των πλανητοειδών	367
12.2. Η εξέλιξη της Γης	369
12.2.1. Η εσωτερική δομή της Γης	369
12.2.2. Συνολική σύσταση της Γης (Bulk Earth)....	372
12.2.3. Η αρχική γεωχημική διαφοροποίηση της πρωτο-Γης: σχηματισμός του πυρήνα και του μανδύα της Γης	375
12.2.4. Σχηματισμός και ανάπτυξη του στερεού φλοιού της Γης	380
12.3. Δημιουργία και κρυστάλλωση των μαγμάτων	386
12.3.1. Γεωχημικά χαρακτηριστικά των πρωτογενών μαγμάτων	387
12.3.2. Συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά τη διάρκεια της μερικής τήξης των αρχικών πετρωμάτων	389
12.3.3. Συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων κατά τη διάρκεια της μαγματικής κρυστάλλωσης	394
12.3.4. Διαγράμματα χημικής μεταβολής	396
12.3.5. Σπάνιες γαίες	397
12.4. Γεωχημική διάκριση παλαιοτεκτονικών περιβαλλόντων των μαφικών ηφαιστειακών ακολουθιών	398
12.4.1. Διαγράμματα τεκτονομαγματικής διάκρισης	398
12.4.2. Αραχνοειδή διαγράμματα	401
12.5. Σύνοψη	403
12.6. Ανακεφαλαίωση	404
12.7. Ερωτήσεις	405

Κεφάλαιο 13: Το σύστημα φλοιός–υδρόσφαιρα–ατμόσφαιρα

407

13.1. Η σύγχρονη ατμόσφαιρα	407
13.1.1. Κατανομή της θερμοκρασίας και της πίεσης στην ατμόσφαιρα	408
13.1.2. Φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα	411
13.1.3. Το στρώμα του όζοντος στη στρατόσφαιρα	412
13.1.4. Σύσταση της ατμόσφαιρας	414
13.2. Η εξέλιξη της γήινης ατμόσφαιρας μέσα στον γεωλογικό χρόνο	417
13.2.1. Η προέλευση της ατμόσφαιρας	417
13.2.2. Η θερμή Αρχαϊκή Γη: η σημασία του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου	420
13.2.3. Η οξυγόνωση της ατμόσφαιρας	421

13.2.4. Το Μεγάλο Οξειδωτικό Γεγονός (GOE)	423	13.8. Ανακεφαλαίωση	467
13.2.5. Ένα μοντέλο για την εξέλιξη της ατμόσφαιρας	430	13.9. Ερωτήσεις	467
13.2.6. Η ατμόσφαιρα του Φανεροζωικού	432	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	471
13.3. Ατμοσφαιρική ρύπανση: διεργασίες και επιπτώσεις	434	1 Μονάδες μέτρησης και φυσικές σταθερές	473
13.3.1. Η εξάντληση του όζοντος της στρατόσφαιρας – η «τρύπα του όζοντος»	434	2 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των χημικών στοιχείων στη θεμελιώδη τους κατάσταση	475
13.3.2. Η αιθαλομίχλη (smog)	438	3 Δυναμικό πρώτου ιοντισμού, ηλεκτρονιακή συγγένεια, ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling) και αριθμοί συναρμογής επιλεγμένων στοιχείων	479
13.3.3. Η όξινη βροχή	441	4 Σύμβολα θερμοδυναμικής	481
13.3.4. Αέρια του θερμοκηπίου και παγκόσμια υπερθέρμανση	442	5 Θερμοδυναμικά δεδομένα για επιλεγμένα στοιχεία, ιόντα και ενώσεις σε πρότυπες συνθήκες (298,15 K, 10^5 Pa = 1 bar)	485
13.4. Η υδρόσφαιρα	446	6 Πτητικότητες των H ₂ O και CO ₂ στις περιοχές 0,5-10 kbar και 200°C-1.000°C	499
13.4.1. Σύσταση του σύγχρονου θαλάσσιου νερού	447	7 Εξισώσεις για τους συντελεστές ενεργότητας σε κανονικά στερεά διαλύματα πολλών συστατικών	501
13.4.2. Ισορροπία μαζών των διαλυμένων συστατικών στο θαλάσσιο νερό	449	8 Ευρέως χρησιμοποιούμενα προγράμματα H/Y για τη μοντελοποίηση γεωχημικών διεργασιών σε υδατικά διαλύματα	503
13.5. Η εξέλιξη των ωκεανών στον γεωλογικό χρόνο	452	9 Σχετική αφθονία των χημικών στοιχείων στο Ηλιακό Σύστημα σε σχέση με το πυρίτιο ...	505
13.5.1. Προέλευση των ωκεανών	452	10 Απαντήσεις σε επιλεγμένες ερωτήσεις από το τέλος κάθε κεφαλαίου	507
13.5.2. Οξειδωτική κατάσταση των ωκεανών	454	Βιβλιογραφία	511
13.5.3. Σύσταση των ωκεανών	455	Ευρετήριο	
13.6. Αλληλεπιδράσεις γεώσφαιρας-υδρόσφαιρας-ατμόσφαιρας-βιόσφαιρας: παγκόσμιοι βιογεωχημικοί κύκλοι	457		
13.6.1. Ο κύκλος του άνθρακα	459		
13.6.2. Ο κύκλος του οξυγόνου	461		
13.6.3. Ο κύκλος του αζώτου	462		
13.6.4. Ο κύκλος του θείου	464		
13.6.5. Ο κύκλος του φωσφόρου	464		
13.7. Σύνοψη	465		

Πρόλογος στην ελληνική έκδοση

Η γεωχημεία αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα των βασικών μαθημάτων των προγραμμάτων σπουδών των γεωεπιστημών ανά τον κόσμο. Δεν θα μπορούσε να είναι διαφορετικά άλλωστε, αφού ο κλάδος αυτός της γεωλογίας κατέχει θεμελιώδη θέση στην προσπάθειά μας είτε να ερμηνεύσουμε γεωλογικά φαινόμενα και να κατανοήσουμε την ιστορία του πλανήτη μας, είτε να εντοπίσουμε ορυκτές πρώτες ύλες και να χρησιμοποιήσουμε τα γήινα υλικά για την ανάπτυξη της κοινωνίας και της οικονομίας μας, είτε να προστατεύσουμε το φυσικό μας περιβάλλον και τα οικοσυστήματα. Η αλματώδης τεχνολογική εξέλιξη και η ανάπτυξη προηγμένων τεχνικών χημικής ανάλυσης τις τελευταίες δεκαετίες έχουν συμβάλει στην ευδοκίμηση του κλάδου, με σημαντική επέκταση σε όλες τις κλίμακες παρατήρησης, από τη μελέτη φυσικών ή συνθετικών νανοϋλικών έως την εξερεύνηση του διαστήματος και των πλανητών.

Ως καθηγήτριες Γεωχημείας στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών θεωρούμε ότι η ελληνική έκδοση ενός πλήρους και ενημερωμένου βιβλιογραφικά συγγράμματος, το οποίο καλύπτει θεματικά ένα μεγάλο εύρος γήινων διεργασιών από το εσωτερικό της Γης έως την ατμόσφαιρα, έρχεται να καλύψει ένα μεγάλο κενό στις εκδόσεις πανεπιστημιακών συγγραμμάτων στο συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο. Στην Ελλάδα το μάθημα της γεωχημείας διδάσκεται σήμερα σε αρκετά πανεπιστημιακά και πολυτεχνικά τμήματα και σχολές. Το βιβλίο αυτό φιλοδοξεί να καλύψει τις ανάγκες προπτυχιακών και μεταπτυχιακών φοιτητών που ασχολούνται με θέματα της γεωχημείας στο πλαίσιο των σπουδών τους στη γεωλογία ή σε άλλες σχετικές επιστήμες όπου οι αρχές της χημείας χρησιμοποιούνται ως κοινός κώδικας επικοινωνίας. Η επιλογή για τη μετάφραση

του συγκεκριμένου συγγράμματος έγινε μετά από διερεύνηση πλήθους βιβλίων γεωχημείας της σύγχρονης διεθνούς βιβλιογραφίας με γνώμονα τα περιεχόμενα, τη δομή και το απαραίτητο γνωστικό υπόβαθρο που απαιτείται από τους αναγνώστες για την παρακολούθηση της ύλης.

Ειδικά ως προς τα περιεχόμενα, το σύγγραμμα του K. C. Misra καλύπτει εκτεταμένα τα θέματα της γεωχημείας, δομημένα σε τέσσερα μέρη. Στο πρώτο μέρος αναπτύσσονται κεφάλαια βασικών, θεμελιωδών γνώσεων κρυσταλλοχημείας, τα οποία συνδέουν άριστα το πεδίο της γεωχημείας με αυτό της ορυκτολογίας, ενώ τα κεφάλαια του δεύτερου μέρους επικεντρώνονται στις χημικές αντιδράσεις οι οποίες αποτελούν τη βάση των γεωχημικών διεργασιών. Το τρίτο μέρος αφορά τον αναπτυσσόμενο κλάδο της ισοτοπικής γεωχημείας, εμβαθύνοντας στις αρχές και εφαρμογές της στη γεωλογία. Στο τελευταίο, τέταρτο μέρος παρουσιάζεται μια εξαιρετική, ολιστική θεώρηση του γήινου υπερσυστήματος από τη σκοπιά της γεωχημείας, δομημένη σύμφωνα με το περιβάλλον των γεωχημικών διεργασιών, δηλαδή αφενός στο εσωτερικό (πυρήνας-μανδύας-φλοιός) και αφετέρου στην επιφάνεια (φλοιός-υδρόσφαιρα-ατμόσφαιρα) του πλανήτη μας. Η ύλη κάθε κεφαλαίου αναπτύσσεται με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπει τη σταδιακή εμβάθυνση ανάλογα με το μαθησιακό επίπεδο του αναγνώστη, ενώ πλαισιώνεται από πλήθος συμπληρωματικών πληροφοριών και δεδομένων ενταγμένων σε Πλαίσια εντός του κειμένου και σε Παραρτήματα στο τέλος του βιβλίου. Στο τέλος κάθε κεφαλαίου υπάρχει σύνοψη των επιστημονικών εννοιών και των υπολογιστικών τεχνικών που αναλύθηκαν, καθώς και σειρά ερωτήσεων και προβλημάτων για την καλύτερη εμπέδωση της ύλης. Σύντομες επεξηγήσεις έχουν εισαχθεί στην ελληνική έκδοση ως υποσημειώσεις, όπου κρίθηκε

απαραίτητο για την καλύτερη κατανόηση του κειμένου. Ωστόσο, ένα τόσο ογκώδες έργο με αρκετά διεπιστημονική θεματολογία είναι προφανές ότι θα παρουσιάζει αδυναμίες στην τελική επιλογή της ορολογίας, η οποία άλλωστε σε κάποιες περιπτώσεις δεν έχει ακόμα παγιωθεί στην ελληνική βιβλιογραφία. Οποιαδήποτε παρατήρηση και πρόταση για την απόδοση των όρων και των εννοιών σε μελλοντικές εκδόσεις φυσικά είναι ευπρόσδεκτη.

Με το τέλος του εγχειρήματος της επιμέλειας της ελληνικής έκδοσης του βιβλίου, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τη διεπιστημονική μεταφραστική ομάδα που ασχολήθηκε με την απόδοση του κειμένου στα ελληνικά με άψογα επαγγελματικό τρόπο. Η Μπενέτα Οικονόμου, χημικός, ο Θανάσης Τάρτας, βιολόγος-βιοχημικός, και η Χρύσα Φραγκιαδάκη, γεωλόγος, ανταποκρίθηκαν με τον καλύτερο τρόπο στις προκλήσεις και απαιτήσεις του

έργου, που σε αρκετά σημεία απαιτούσε την κατανόηση εννοιών πέρα από τις ειδικεύσεις τους. Ευχαριστίες απευθύνουμε επίσης στον Χριστόφορο Ζαμπάρα, μαθηματικό και φοιτητή γεωλογίας, για την κριτική ανάγνωση όλων σχεδόν των κεφαλαίων και τις εύστοχες επισημάνσεις του. Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε για τη συνεχή τους παρότρυνση και ενδιαφέρον τη συντονιστική ομάδα του εκδοτικού οίκου Πεδίο και ιδιαίτερα τη Νίκη Βγενοπούλου, η οποία μερίμνησε αρχικά για τη σύνθεση της μεταφραστικής ομάδας, και την Έφη Ρουμπούλα, η οποία συντόνισε μέχρι τέλους το έργο της ελληνικής έκδοσης.

Αριάδνη Αργυράκη και Χριστίνα Στουραϊτή
Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Αθήνα, Οκτώβριος 2017

Πρόλογος του συγγραφέα

Η γεωχημεία ασχολείται ουσιαστικά με τις διεργασίες και τα αποτελέσματα της κατανομής των στοιχείων στα ορυκτά και στα πετρώματα σε διαφορετικά φυσικοχημικά περιβάλλοντα και, ως τέτοια, υπεισέρχεται σε όλους τους κλάδους της γεωλογίας, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό. Κατά συνέπεια, είναι απολύτως απαραίτητο για τους φοιτητές των γεωεπιστημών να διαθέτουν επαρκές γεωχημικό υπόβαθρο. Το βιβλίο αυτό επιχειρεί να ικανοποιήσει αυτή την ανάγκη. Καλύπτει μεγάλο εύρος θεμάτων, από τις ατομικές δομές που ορίζουν τη χημική συμπεριφορά των στοιχείων έως τους σύγχρονους βιοχημικούς κύκλους που ελέγχουν την κατανομή των στοιχείων σε παγκόσμια κλίμακα. Σκοπός του είναι να χρησιμεύσει ως σύγγραμμα για εισαγωγικά μαθήματα προπτυχιακού/μεταπτυχιακού επιπέδου στη γεωχημεία, καθώς επίσης να παράσχει το αναγκαίο υπόβαθρο για περισσότερα προχωρημένα μαθήματα στην ορυκτολογία, στην πετρολογία και στη γεωχημεία.

Η οργάνωση του βιβλίου ακολουθεί μια λογική σειρά και είναι αρκετά διαφορετική απ' ό,τι στα συγγράμματα γεωχημείας που κυκλοφορούν στην αγορά. Εκτός από την Εισαγωγή, τα 13 κεφάλαια του βιβλίου διαιρούνται σε τέσσερα αλληλένδετα μέρη. Το Μέρος I (Κρυσταλλοχημεία – Κεφάλαια 2 και 3) παρέχει μια σύντομη ανασκόπηση της ηλεκτρονικής δομής των ατόμων και των διαφόρων ειδών χημικών δεσμών. Το Μέρος II (Χημικές Αντιδράσεις – Κεφάλαια 4 έως 9) εξετάζει τη θερμοδυναμική βάση των χημικών αντιδράσεων οι οποίες περιλαμβάνουν φάσεις συνεχούς και μεταβλητής σύστασης, συμπεριλαμβανομένων αντιδράσεων που σχετίζονται με υδατικά συστήματα και αντιδράσεων που χρησιμεύουν στη γεωθερμομετρία και στη γεωβαρομετρία. Ουσιαστικό τμήμα του κεφαλαίου για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (Κεφάλαιο 8) αφιερώνεται

στην εξέταση του ρόλου που διαδραματίζουν τα βακτήρια σε αυτές. Το τελευταίο κεφάλαιο του Μέρους II είναι μια σύντομη εισαγωγή σε πλευρές της κινητικής των χημικών αντιδράσεων. Το Μέρος III (Γεωχημεία Ισοτόπων – Κεφάλαια 10 και 11) εισάγει τους φοιτητές στα ραδιογενή και στα σταθερά ισότοπα, και στις εφαρμογές τους στα γεωλογικά προβλήματα, οι οποίες εκτείνονται από τα πετρώματα και τα ορυκτά έως την ερμηνεία της ανοξικής ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια του Αδαιού και του Αρχαιοζωικού μεγααιώνα. Το Μέρος IV (Το Υπερσύστημα της Γης – Κεφάλαια 12 και 13) είναι μια περίληψη της προέλευσης και της εξέλιξης της στερεής Γης (πυρήνας, μανδύας και στερεός φλοιός), καθώς και της ατμόσφαιρας και της υδρόσφαιρας. Η *Εισαγωγή στη Γεωχημεία* κλείνει με μια σύντομη εξέταση ορισμένων σημαντικών γεωχημικών κύκλων.

Η μεταχείριση της ύλης αυτού του βιβλίου λαμβάνει υπόψη το ευπρόσδεκτο γεγονός ότι η γεωχημεία γίνεται όλο και πιο ποσοτική, και θεωρεί δεδομένο ότι οι φοιτητές έχουν ήδη διδαχτεί τα βασικά στις γεωεπιστήμες, στη χημεία και στα μαθηματικά. Παρ' όλα αυτά, οι πιο σχετικές χημικές έννοιες και μαθηματικές σχέσεις αναπτύσσονται εξαρχής. Σύμφωνα με την προσωπική μου εμπειρία, ο τρόπος εξαγωγής μιας εξίσωσης ενισχύει την κατανόηση των εφαρμογών και των ορίων της. Για να διατηρηθεί η ροή του βιβλίου, ωστόσο, κάποιες μαθηματικές αναπτύξεις εξισώσεων και σχετικό υλικό δίνονται χωριστά από το κυρίως κείμενο με τη μορφή Πλαισίων. Επίσης, παρέχονται συμπληρωματικά δεδομένα και εξηγήσεις σε δέκα Παραρτήματα.

Σε όλο το βιβλίο, δίνεται έμφαση σε ποσοτικές πλευρές της γεωχημείας, στον βαθμό που, κατά την κρίση μου, είναι κατάλληλες για ένα εισαγωγικό επίπεδο. Κάθε κεφάλαιο του βιβλίου περιέχει πολλά λυμένα παραδείγματα τα οποία

επεξηγούν την εφαρμογή της γεωχημείας σε πραγματικά γεωλογικά και περιβαλλοντικά προβλήματα. Στο τέλος κάθε κεφαλαίου υπάρχει ένας κατάλογος τεχνικών υπολογισμού τις οποίες οι φοιτητές αναμένεται να έχουν διδαχτεί, και μια ομάδα ερωτήσεων που ενισχύουν τη σπουδαιότητα της λύσης των προβλημάτων. Η επίλυση όλων αυτών των προβλημάτων είναι καίριας σημασίας τμήμα της διαδικασίας εκμάθησης. Για να βοηθηθούν οι φοιτητές σε αυτό το έργο, υπάρχουν απαντήσεις σε επιλεγμένα προβλήματα, οι οποίες περιλαμβάνονται στο Παράρτημα 10.

Είμαι ευγνώμων και υπόχρεος σε όλους τους συναδέλφους μου που διέθεσαν τον χρόνο τους για να ελέγξουν επιλεγμένα τμήματα του χειρογράφου: στον D. Sherman, από το Πανεπιστήμιο του Bristol· στον D.G. Pearson, από το Πανεπιστήμιο του Durham· στη Hilary Downes, από το Πανεπιστημιακό Κολέγιο του Λονδίνου· στον Harry McSween τον νεότερο από το Πανεπιστήμιο του Tennessee (Knoxville)· και στον Harold Rowe, από το Πανεπιστήμιο του Texas (Arlington). Οι εποικοδομητικές κριτικές παρατηρήσεις τους είχαν αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση του βιβλίου, ωστόσο αναλαμβάνω την πλήρη ευθύνη για όλες τις ανεπάρκειές του. Οφείλω, επίσης, ευχαριστίες σε πολλούς συνεργάτες μου στο Τμήμα Γεωεπιστημών και Πλανητικών Επιστημών στο Πανεπιστήμιο του Tennessee –τους

Christopher Fedo, Robert Hatcher, Linda Kah, Theodore Labotka, Colin Sumrall και Lawrence Taylor– οι οποίοι, κατά τη διάρκεια πολλών συζητήσεων, μοιράστηκαν υπομονετικά μαζί μου τις ειδικές γνώσεις τους σε επιλεγμένα θέματα τα οποία καλύπτει το βιβλίο. Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων στον Harry McSween για τις πολλές παρατεταμένες συζητήσεις σχετικά με την προέλευση και την πρώιμη ιστορία της Γης, και στον Ian Francis, επικεφαλής σύμβουλο εκδόσεων στο Τμήμα Γεωεπιστημών και Επιστημών του Περιβάλλοντος στις εκδόσεις Wiley-Blackwell, για τη διαρκή ενθάρρυνση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια αυτού του εγχειρήματος. Είμαι επίσης υπόχρεος σε όσους εκδότες και πρόσωπα είχαν την καλοσύνη να μου επιτρέψουν να συμπεριλάβω νομίμως διάφορα σχήματα στο βιβλίο. Τέλος, και το σπουδαιότερο, αυτό το βιβλίο δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την υπομονή της γυναίκας μου, των παιδιών και των εγγονιών μου, που υπέμειναν τη μακρόχρονη ενασχόλησή μου μαζί του.

Kula C. Misra

Τμήμα Γεωεπιστημών και Πλανητικών Επιστημών
Πανεπιστήμιο του Tennessee
Knoxville, Μάιος 2011