

Kode>Nama Rumpun Ilmu: 112/Kimia

LAPORAN AKHIR TAHUN HIBAH KOMPETENSI



**Pemanfaatan Kemenyan (*Styrax Benzoin Dryand*) Sebagai
Green Inhibitor Pertumbuhan Kalsium Karbonat (CaCO_3)**

(Tahun ke-2 dari rencana 3 tahun)

TIM PENGUSUL

Prof. Suharso, Ph.D. NIDN 0030056903 (Ketua)
Dr. Tugiyono, M.Si. NIDN 0019116402 (Anggota)

Universitas Lampung
November, 2016

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Pemanfaatan Kemenyan (Styrax Benzoin Dryand) Sebagai Green Inhibitor Pertumbuhan Kalsium Karbonat (CaCO₃)

Peneliti/Pelaksana
Nama Lengkap : Profesor SUHARSO Ph.D.
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung
NIDN : 0030056903
Jabatan Fungsional : Guru Besar
Program Studi : Kimia
Nomor HP : 081540853136
Alamat surel (e-mail) : suharso_s@yahoo.com

Anggota (1)
Nama Lengkap : Dr. TUGIYONO M.Si.
NIDN : 0019116402
Perguruan Tinggi : Universitas Lampung
Institusi Mitra (jika ada) :
Nama Institusi Mitra : -
Alamat : -
Penanggung Jawab : -
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 2 dari rencana 3 tahun
Biaya Tahun Berjalan : Rp 110.000.000,00
Biaya Keseluruhan : Rp 449.092.500,00



Mengetahui,
Dekan FMIPA Unila

(Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D.)
NIP/NIK 197102121995121001

Bandar Lampung, 13 - 11 - 2016
Ketua,

(Profesor SUHARSO Ph.D.)
NIP/NIK 196905301995121001



Menyctujui,
Ketua LP2M Unila

(Warsono, Ph.D.)
NIP/NIK 196302161987031003

DAFTAR ISI

Halaman Sampul	(1)
Halaman Pengesahan	(2)
Daftar Isi	(3)
Ringkasan	(4)
I. Pendahuluan	(6)
1.1. Latar belakang penelitian	(6)
1.2. Tujuan dan signifikansi riset	(8)
1.3. Penerapan hasil kegiatan	(9)
II. Tinjauan Pustaka	(10)
2.1. Peta jalan penelitian	(10)
2.2. Uraian penelitian yang telah dilaksanakan dan yang akan dikerjakan	(12)
2.3. Uraian tentang kebaruan dalam bidang penelitian	(14)
2.4. Pustaka acuan (primer, terkini, dan relevan)	(15)
2.5. Luaran kegiatan	(17)
III. Tujuan dan Manfaat Penelitian	(19)
3.1. Tujuan Penelitian	(19)
3.2. Manfaat Penelitian	(19)
IV. Metode Penelitian	(21)
4.1. Penelitian tahun pertama (2015)	(21)
4.2. Penelitian tahun kedua (2016)	(23)
4.3. Penelitian tahun ketiga (2017)	(24)
V. Hasil dan Luaran yang Dicapai	(25)
VI. Rencana Tahapan Berikutnya	(45)
VII. Kesimpulan dan Saran	(46)
Daftar Pustaka	(47)
Lampiran-Lampiran	(52)
1. Makalah telah diseminarkan pada Seminar Nasional Kimia 2016 di Universitas Gadjah Mada-Yogyakarta, 21 Mei 2016, dengan judul “Effect of Kemenyan Extract on Calcium Carbonate (CaCO ₃) Scale Formation	(52)
2. Invited Speaker pada Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2016), 4-8 September 2016 di San Sebastian Spanyol dengan judul “Kemenyan (<i>Styrax Benzoin</i> Dryand) Extract as Green Inhibitor of Calcium Carbonate (CaCO ₃) Crystallization”	(54)
3. Paten sudah didaftarkan dengan judul “KOMPOSISI EKSTRAK KEMENYAN PUTIH (<i>Styrax Benzoin</i> Dryand) SEBAGAI INHIBITOR KERAK” dengan Nomor Pendaftaran P00201507979	(56)
4. Buku telah diterbitkan pada tahun 2015 dengan judul “Penanggulangan Kerak” melalui penerbit Graha Ilmu Yogyakarta	(59)
5. Publikasi Internasional dengan judul “Inhibition of Calcium Carbonate (CaCO ₃) Scale Formation by Calix[4]resorcinarene Compounds’ dengan status accepted	(60)

RINGKASAN

Permasalahan serius yang sering dijumpai pada sebagian besar peralatan industri yang melibatkan air garam adalah terjadinya penumpukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) pada dinding-dinding peralatan industri. Terakumulasinya endapan tersebut umum terjadi pada industri yang melibatkan air, seperti proses desalinasi dan ketel, industri minyak dan gas, serta industri kimia. Akibatnya umur sumur pipa milik PERTAMINA pada industri panas bumi pembangkit tenaga listrik (PLTP) hanya berumur 10 tahun, kemudian harus dibuat baru dengan biaya 6-7 juta dolar per sumur. Hal tersebut mengakibatkan terjadinya inefisiensi pada industri dari sisi waktu, energi, dan biaya. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian untuk mengatasi masalah penumpukan kerak tersebut. Salah satu solusi yang dapat dilakukan adalah penambahan zat inhibitor ke dalam aliran fluida yang merupakan suatu metode yang paling murah dan efektif. Namun demikian, penambahan zat-zat inhibitor sintesis yang mengandung polimer polifosfat dan polifosfonat yang banyak dipakai kalangan industri saat ini bersifat beracun, mahal, dan tidak ramah terhadap lingkungan. Untuk itu pilihan jenis inhibitor yang tidak beracun, murah, dan ramah lingkungan yang dikenal dengan *green inhibitor* menjadi perhatian para peneliti dalam 10 tahun belakangan ini. Salah satu *green inhibitor* yang diteliti dalam penelitian ini adalah dengan memanfaatkan ekstrak kemenyan putih (*Styrax benzoin Dryand*) sebagai inhibitor pembentukan kerak CaCO_3 . Seperti diketahui kandungan senyawa kimia utama yang terdapat dalam kemenyan yang terdiri dari asam benzoat, vanilin, asam vanilik, p-hidroksi benzaldehid, dan asam sinamat, diyakini berperan besar dalam menghambat laju pembentukan kerak kalsium karbonat seperti halnya ekstrak gambir yang telah diujicobakan. Untuk itu, penelitian ini dibagi ke dalam tiga tahapan (tiga tahun). Tahap pertama difokuskan pada ekstraksi dan karakterisasi senyawa yang terdapat dalam kemenyan putih dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 dengan menggunakan metode *unseeded*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ekstrak kemenyan mampu menghambat pembentukan kerak CaCO_3 dengan persen inhibisi sebesar 12-77%. Penelitian pada tahun kedua (2016), uji coba inhibitor kemenyan diarahkan sebagai inhibitor dalam pengendapan kerak CaCO_3 dengan menggunakan metode penambahan bibit kristal (*seeded experiment*) dan dibandingkan dengan senyawa TDEACMKR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kedua inhibitor mampu menghambat pembentukan kerak CaCO_3 dengan persen inhibisi sebesar 12-94%. Pengamatan terhadap laju pembentukan endapan CaCO_3 dilakukan melalui serangkaian percobaan dengan menggunakan metode *bottle-roller bath*. Endapan yang terbentuk ditimbang dan dianalisis morfologinya dengan SEM. Perubahan distribusi ukuran partikel dari kelimpahan endapan diamati dengan Malvern Instrument Mastersizer MS20. Dari morfologi kristal dan distribusi ukuran partikel akan tergambar keefektifan aditif dalam menghambat laju pertumbuhan dan laju pembentukan kristal CaCO_3 . ***Dalam penelitian tahun ke dua (2016) ini telah dihasilkan; (1) Makalah telah diseminarkan pada Seminar Nasional Kimia 2016 di Universitas Gadjah Mada-Yogyakarta, 21 Mei 2016, (2) Invited Speaker pada Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2016), 4-8 September 2016 di San Sebastian Spanyol (3) Paten sudah didaftarkan dengan judul "KOMPOSISI EKSTRAK KEMENYAN PUTIH (Styrax Benzoin Dryand) SEBAGAI INHIBITOR KERAK" dengan Nomor Pendaftaran P00201507979, (4) buku diterbitkan pada tahun 2015 dengan judul "Penanggulangan Kerak" melalui penerbit Graha Ilmu Yogyakarta, dan (5) Publikasi Internasional dengan judul "Inhibition of Calcium Carbonate (CaCO_3) Scale Formation by Calix[4]resorcinarene Compounds' dengan status accepted.*** Penelitian tahun ketiga (2017) direncanakan tentang uji coba campuran ekstrak kemenyan putih dan gambir dalam menghambat pembentukan kerak dengan

metode *seeded experiment* dilanjutkan dengan uji coba ekstrak campuran dalam menghambat pembentukan kerak CaCO₃. Penelitian tahun ke 3 ini akan memperkuat temuan hasil penelitian tahun 1 dan 2.

DAFTAR PUSTAKA

1. Abdel-Gaber, A.M., Abd-El-Nabey, B.A., Khamis, E., Abd-El-Rhmann, Aglan, H., Ludwick, A., **2012**, 'Green anti-scalent for cooling water systems', *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, pp. 11930-11940.
2. Al Nasser, W.N., Al-Salhi, F.H., Hounslow, M.J., Salman, A.D., **2011**, 'Inline monitoring the effect of chemical inhibitor on the calcium carbonate precipitation and agglomeration', *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 123.
3. Amzad, Z., **2014**, 'Investigations on the influence of phosphonates in dispersing iron oxide (rust) by polymeric additives for industrial water applications', *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, Vol. 3, pp. 89-100
4. Amjad, Z., **1998**, '*Water soluble polymers: solution properties and applications*', Plenum Press, New York, pp. 117-129.
5. Antonogiannakis, E., Tzagkaraki, E., Demadis, K. D., 2013, 'Use of a pilot scale heat exchanger-cooling tower system for the evaluation of mineral scale inhibitors', *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, Vol. 2, pp. 255-268.
6. Baraka-Lokmane, S., Sorbie, K.S., **2010**, 'Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate-carbonate interaction', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 70 (1-2), pp. 10-27.
7. Barouda, E., Demadis, K.D., Freeman, S.R., Jones, F., Ogden, M., **2007**, 'Barium sulfate crystallization in the presence of variable chain length aminomethylenetetrphosphonates and cations (Na⁺ or Zn²⁺)', *Crystal Growth & Design*, Vol. 7(2), pp. 321-327.
8. Choi, D.J., You, S.J., Kim, J.G., **2001**, 'Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems', *Material Science and Engineering*, Vol. 335, pp. 228-235.
9. Demadis, K., Mavredaki, E., Stathoulopoulou, A., Neofotistou, E., Mantzardis, C., **2007**, 'Industrial water systems: problem, challenges, and solution for process industries', *Desalination*, Vol. 213, pp. 38-46.
10. Do, B.P.H., Nguyen, B.D., Nguyen, H.D., Nguyen, P.T., 2013, 'Synthesis of magnetic composite nanoparticles enveloped in copolymers specified for scale inhibition application', *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 4.
11. Donachy, J. E., Sikes, C. S., **1994**, 'Thermal polycondensation synthesis of biomimetic serine-containing derivatives polyaspartate: potent inhibitors of calcium carbonate phosphate crystallisation', *Journal of Polymer Science*, Vol. 32, pp. 789-795.
12. Dyer, S.J., Graham, G.M., **2003**, 'Thermal stability of generic barium sulphate scale inhibitor species under static and dynamic conditions', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 37, pp. 171-181.

13. Sardjono, E.R., 2007, 'Sintesis dan penggunaan tetramer siklik seri kaliksresorsinarena, alkoksikaliksarena, dan alkenikaliksarena untuk adsorpsi kation logam berat', Desertasi S3, Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
14. Hasson, D., Shemer, H., Sher, A., 2011, 'State of the art of friendly "Green" scale control inhibitor: a review article', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53(1), pp. 64-69.
15. Goyal, G., Singh, H., Prakash, S., 2008, 'Effect of superficially applied ZrO₂ inhibitor on the high temperature corrosion performance of some Fe-, Co-, and Ni-base superalloys', *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 6653-6651.
16. He, S., Kan, A.T., Tomson, M.B., 1999, 'Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90 °C', *Applied Geochemistry*, Vol. 14, pp. 17-25.
17. Hua Q.Z., Chang, C.Y., Rong, W.X., Cheng, S., Jie, L.Y., Fang, M.C., 2008, 'Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid', *Science in China Series B: Chemistry*, Vol. 51(7), pp. 695-699.
18. Jing, G., Li, X., 2013, 'Dynamic laboratory research on synergistic scale inhibition effect of composite scale inhibitor and efficient electromagnetic anti-scaling instrument,' *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, Vol. 6(18), pp. 3372-3377.
19. Jones, F., Ogden, M., 2010, 'Controlling crystal growth with modifiers', *CrystEngComm*, Vol. 12, pp. 1016-1023.
20. Jones, F., Oliveria, A., Rohl, A.L., Parkinson, G.M., Ogden, M.I., Reyhani, M.M., 2002, 'Investigation into the effect of phosphonate inhibitors on barium sulfate precipitation', *Journal of Crystal Growth*, Vol. 237(1), pp. 424-429.
21. Jones, F., Jones, P., De Marco, R., Pejcic, B., Rohl, A.L., 2008, 'Understanding barium sulfate precipitation onto stainless steel', *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 3459-3468.
22. Ketsetzi, A., Stathoulopoulou, A., Demadis, K., 2008, 'Being "green" in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments', *Desalination*, Vol. 223, pp. 487-493.
23. Kim, D.H., Jenkins, B.M., Oh, J.H., 2011, 'Gypsum scale reduction and collection from drainage water in solar concentration', *Desalination*, Vol. 265, pp. 140-147.
24. Kumar, T., Vishwanatham, S., Kundu, S.S., 2010, 'A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 71 (1-2), pp. 1-7.
25. Li, H., Liu, W., Qi, X., 2007, 'Evaluation of a novel CaSO₄ scale inhibitor for a reverse osmosis system', *Desalination*, Vol. 214, pp. 193-199.
26. Liu, D., Dong, W., Li, F., Hui, F., Ledion, J., 2012, 'Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods', *Desalination*, Vol. 304, pp. 1-10.
27. Lubelli, B., Nijland, T.G., van Hees, R.P.J., Hacquebord, A., 2010, 'Effect of mixed in crystallization inhibitor on resistance of lime-cement mortar against NaCl crystallization', *Construction and Building Materials*, Vol. 24 (12), pp. 2466-2472.

28. Mahdavian, M., Naderi, N., **2011**, 'Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes', *Corrosion Science*, Vol. 53(4), pp. 1194-1200.
29. Manoli, F., Kanakis, J., Malkaj, P., Dalas, E., **2003**, 'The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate', *Journal of Crystal Growth*, Vol. 236 (1-3), pp. 363-370.
30. Martinod, A., Euvrard, M., Foissy, A., Neville, A., **2008**, 'Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors', *Desalination*, Vol. 220, pp. 345-352.
31. Mavredaki, E., Stathoulopoulou, A., Neofotistou, E., Demadis, K., **2007**, 'Environmentally benign chemical additives in treatment and chemical cleaning of process water system; implications for green chemical technology', *Desalination*, Vol. 210, pp. 257-265.
32. Merdhah, A.B., Yassin, A.A.M., **2007**, 'Barium sulfate scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium formation water', *Journal of Applied Sciences*, pp. 1-11.
33. Omar, W., Chen, J., Ulrich, J., **2010**, 'Reduction of seawater scale forming potential using the fluidized bed crystallization technology', *Desalination*, Vol. 250, pp. 95-100.
34. Pauletti, P.M., Teles, H.L., Silva, D.H.S., Araújo, A.R., Bolzani, V.S., **2006**, 'The Styracaceae', *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, Vol. 16(4), pp. 576-590.
35. Sagala, M., Tarmiji, E, dan H. Harja, H., 1980, 'Percobaan Pembuatan Asam Sinamat', Komunikasi, Departemen Perindustrian, Balai Penelitian Kimia, Medan.
36. Saleah, A.O., Basta, A.H., **2008**, 'Evaluation of some organic-based biopolymers as green inhibitors for calcium sulfate scales', *Environmentalist*, Vol. 28, pp. 421-428.
37. Shirazi, S., Lin, C.J., Chen, D., **2010**, 'Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - a critical review', *Desalination*, Vol. 250, pp. 236-248.
38. Suharso, **2005**, 'Pengaruh asam oksalat terhadap pertumbuhan kristal kalsium karbonat (CaCO₃)', *Prosiding Seminar Hasil-Hasil Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat*, hal. 37-40, Universitas Lampung.
39. Suharso, **2005a**, 'Characterization of surface of the (100) face of borax crystals using atomic force microscopy (AFM): dislocation source structure and growth hillock', *Jurnal Penelitian Sains dan Teknologi*, Vol. 11(2).
40. Suharso, Buhani, Aprilia, L., **2014**, 'Influence of calix[4]arene derived compound on calcium sulphate scale formation', *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 26(17).
41. Suharso, Buhani, Bahri, S., Endaryanto, T., **2010**, 'The use of Gambier extracts from West Sumatra as a green inhibitor of calcium sulfate (CaSO₄) scale formation', *Asian Journal of Research in Chemistry*, Vol. 3(1).
42. Suharso, Buhani, **2011**, 'Effect of carboxylate group additive addition on inhibiting rate of calcium sulfate (CaSO₄) precipitation formation', *Jurnal Natur*, 7(1).
43. Suharso, Buhani, Bahri, S., Endaryanto, T., **2011**, 'Gambier extracts as an inhibitor of calcium carbonate (CaCO₃) scale formation', *Desalination*, Vol. 265(11), pp.102-106.
44. Suharso, Buhani, Suhartati, S., **2009**, 'The role of C-methyl-4,10,16,22-tetrametoxo calix[4]arene as inhibitor of calcium carbonate (CaCO₃) scale formation', *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 9(2).

45. Suharso, Parkinson, G., Ogden, M., 2004, 'Growth rate dispersion (grd) of the (010) face of borax crystals in flowing solution'. *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 4 (3), 145 - 148.
46. Suharso, Parkinson, G., Ogden, M., 2007, 'Effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the growth rate and morphology of borax crystals', *Journal of Applied Sciences*, Vol. 7(10).
47. Suharso, Parkinson, G., Ogden, M., 2000, 'Mechanism of sodium borate crystallization', *5th Annual Crystallization Student Seminar Day*, Perth, Australia.
48. Suharso, Parkinson, G., Ogden, M., 2001, 'Kinetics of borax crystallization in aqueous solution', *6th Annual Crystallization Student Seminar Day*, Perth, Australia.
49. Suharso, Parkinson, G., Ogden, M., 2002, Effect of additives on borax crystallization, *7th Annual Crystallization Student Seminar Day*, Perth, Australia.
50. Suharso, Parkinson, G., Ogden, M., 2003, 'The Mechanism of borax crystallization using ex situ AFM', *17th Australian Conference on Electron Microscopy*, Adelaide, South Australia.
51. Suharso, Vadia, D.E., Supriyanto, R., 2005, 'Asam benzoat sebagai inhibitor pertumbuhan kalsium sulfat', *Prosiding Seminar Nasional Kimia II*, Jurusan Ilmu Kimia FMIPA UII.
52. Suharso, Widad, Hadi, S., 2005a, 'Pengaruh Na₂B₄O₇ terhadap pembentukan inti kristal kalsium karbonat (CaCO₃)', *Jurnal Ilmiah MIPA*, Vol. VIII, No. 1, hal. 37-41.
53. Suharso, Buhani, Tati, S., Liza, A., 2008, '*Sintesis C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4]arena dan peranannya sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO₃)*', Laporan Akhir Program Insentif, Lembaga Penelitian Unila.
54. Tang, Y., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Yin, P., Wang, J., 2008, 'Investigation of CaCO₃ scale inhibition by PAA, ATMP, and PAPEMP', *Desalination*, Vol. 228, pp. 55-60.
55. Tourir, R., Cenoui, M., Bakri, M.E., Touhami, M.E., 2008, 'Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water', *Corrosion Science*, Vol. 50 (6), pp 1530-1537.
56. Tourir, R., Dkhireche, N., Touhami, M.E., Sfaira, M., Senhaji, O., Robin, J.J., Boutevin, B., Cherkaoui, M., 2010, 'Study of phosphonate addition and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water', *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 122 (1), pp. 1-9.
57. Tung, N.P., Phong, N.T.P., Duy, N.H., Hieu, N.T., 2005, 'Design of the high effective green scale inhibitor stable in harsh reservoir conditions', *Proceedings of the 8th German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering, Erlangen*.
58. Xiong, R.C., Zhou, Q., Wei, G., 2003, 'Corrosion inhibition of a green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid', *Chinese Chemical Letters*, Vol. 14, pp. 955-957.
59. Tzotzi, Ch., Pahiadaki, T., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., Andritsos, N., 2007, 'A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes', *Journal of Membrane Science*, Vol. 296, pp. 171-184.
60. Vo, Y., 1998, '*The influence of preorganised oxygen atom arrays on gibbsite precipitation*', Ph.D Thesis, Curtin University of Tech., Perth, Western Australia.

61. Zeng, D., Qin, W., **2012**, 'Study on a novel composite eco-friendly corrosion and scale inhibitor for steel surface in simulated cooling water', *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, Vol. 2, pp. 137-141.
62. Zeng, D., Yan, H., **2013**, 'Study on an eco-friendly corrosion and scale inhibitor in simulated cooling water', *American Journal of Engineering Research*, Vol. 2, pp. 39-43.
63. Zeng, D., Yan, H., **2013a**, 'Experimental study on a new corrosion and scale inhibitor', *Journal of Environmental Protection*, Vol. 4, pp. 671-675.
64. Zhang, Y., Dawe, R.A., **2000**, 'Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology', *Chemical Geology*, Vol. 163, pp. 129-138.