

ΣΙΔΗΡΟΥΧΑ ΙΖΗΜΑΤΑ & ΙΖΗΜΑΤΟΓΕΝΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ

Σημασία σιδήρου στο επιφανειακό περιβάλλον

2

- Το αφθονότερο στοιχείο στον πλανήτη και το 4^ο σε αφθονία στο φλοιό (5% κ.β.)
- Ρόλος κλειδί σε επιφανειακές και βιολογικές διεργασίες
- Διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (-2 ως +6) → οι μετατροπές σθένους αποδίδουν ενέργεια μεταβολισμού μικροοργανισμών

Οξειδοαναγωγικός κύκλος Fe και άλλα στοιχεία

3

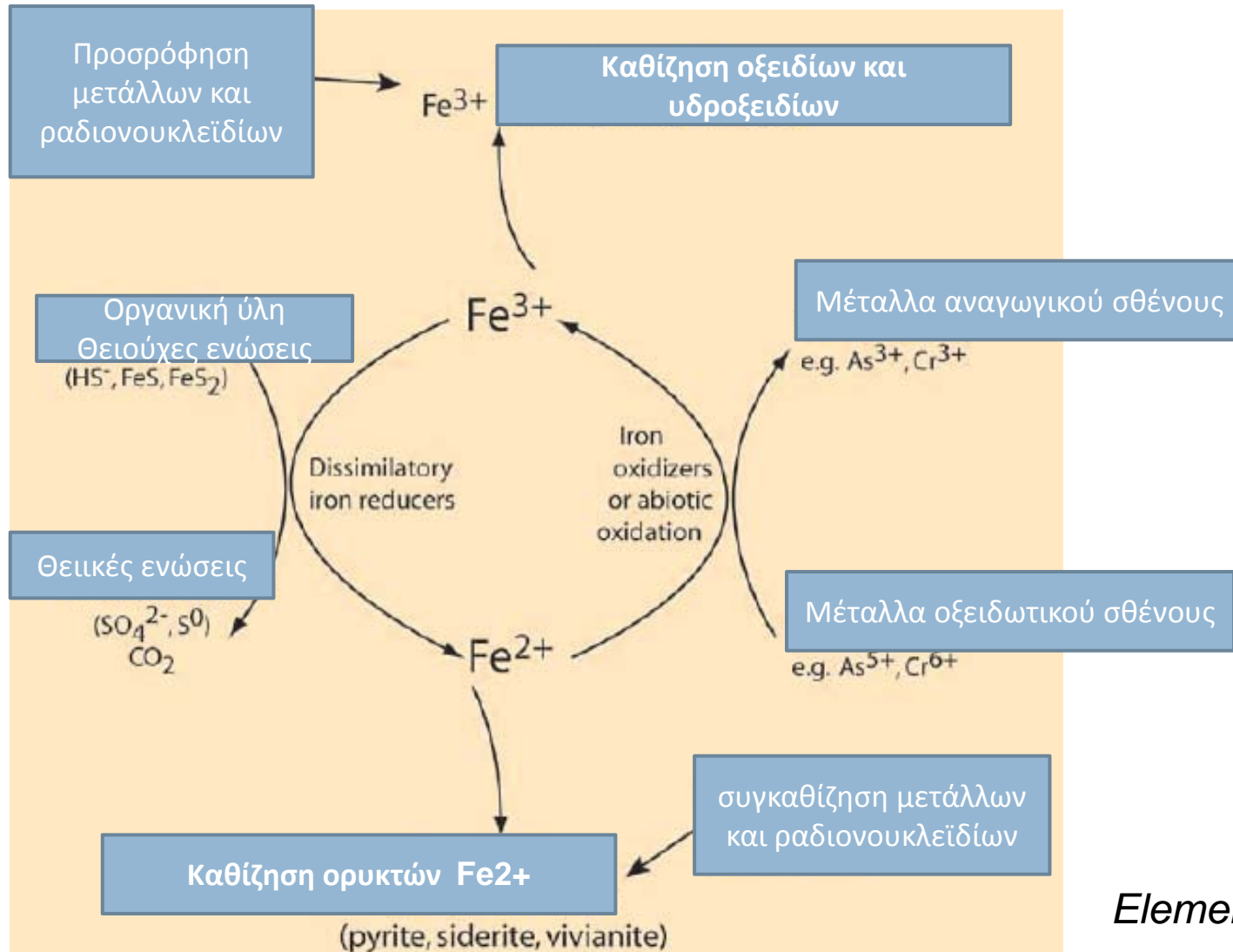


TABLE 1

COMMON IRON MINERALS PRESENT AT, OR NEAR,
THE EARTH'S SURFACE (MODIFIED FROM CUNDY ET AL. 2008)

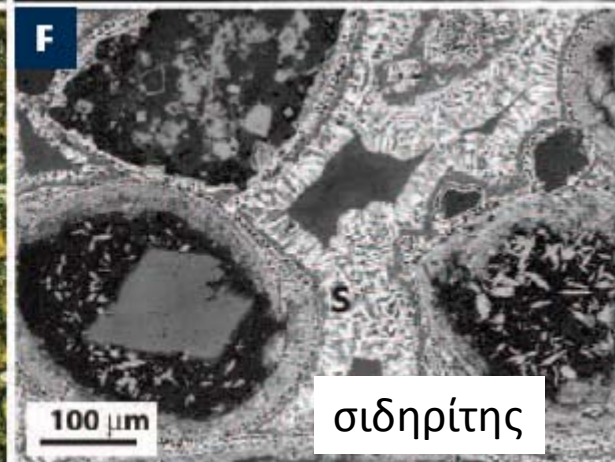
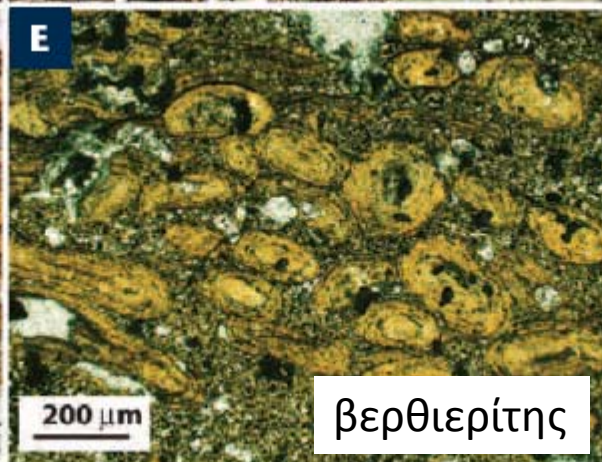
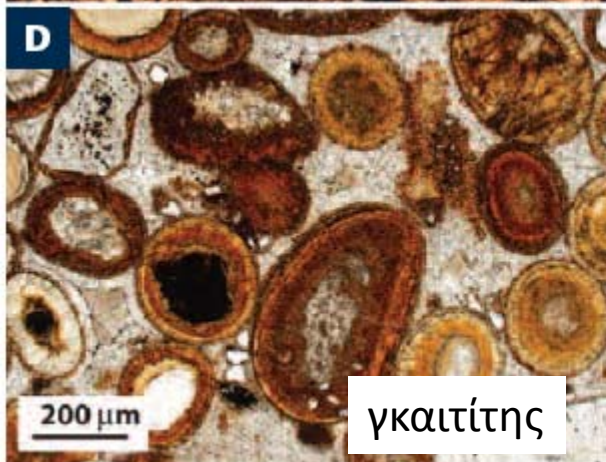
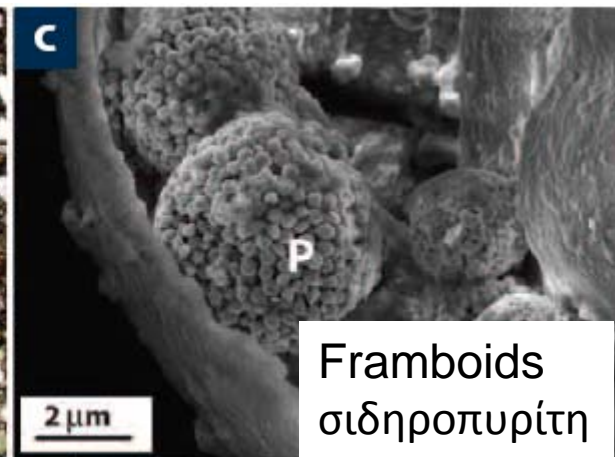
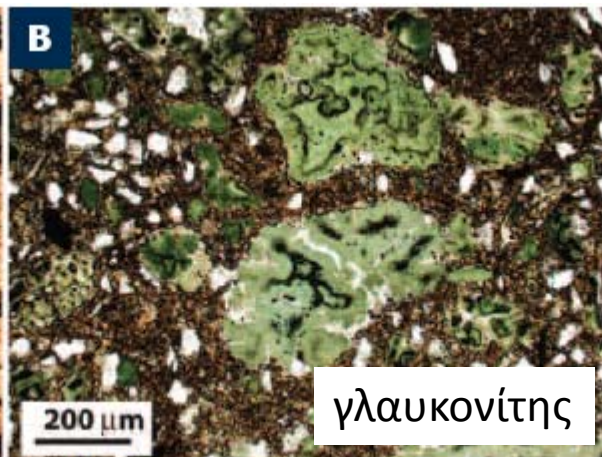
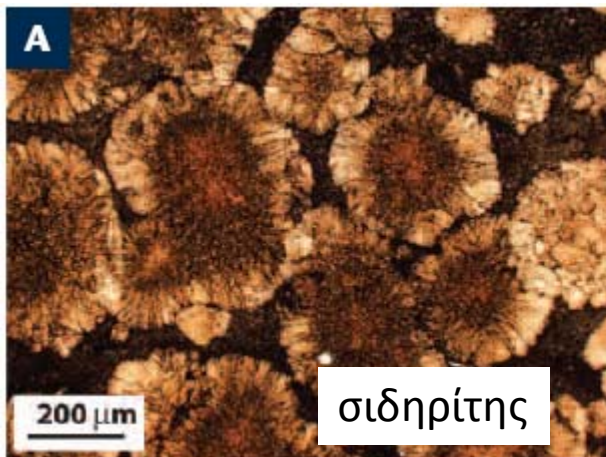
Mineral Class	Name	Formula
Native or metal form	Native iron	Fe
Oxides/ oxyhydroxides	Ferrihydrite	$\text{Fe}^{3+}_{4.5}(\text{OH},\text{O})_{12}$
	Goethite	$\text{FeO}(\text{OH})$
	Lepidocrocite	$\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$
	Hematite	Fe_2O_3
	Maghemite	$\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$
	Magnetite	Fe_3O_4
	Green rusts	$\text{Fe}^{(2+-3+)} \text{ hydroxysalts}$ general formula: $[\text{Fe}^{2+}_{(1-x)}\text{Fe}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ $[(x/n)\text{A}^{n-} \cdot (m/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, where x is the ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$
Carbonates	Siderite	FeCO_3
	Ankerite	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
Sulfides	Pyrite	FeS_2
	Marcasite	FeS_2
	Pyrrhotite	Fe_{1-x}S
	Mackinawite	FeS
	Greigite	Fe_3S_4
Phosphates	Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	Strengite	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Silicates	Berthierine	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Chamosite	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$
	"Glaucosite"*	$\text{KMg}(\text{FeAl})(\text{SiO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Greenalite	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2.3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Odinite	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+})_{2.5}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Συνήθη ορυκτά
του σιδήρου σε
επιφανειακό
περιβάλλον

* Glaucosite is a series name rather than a mineral but is included here because of its common occurrence in many sedimentary rocks.

Σιδηρούχα ορυκτά σε ιζήματα & ιζηματογενή πετρώματα – μικροσκοπικές δομές

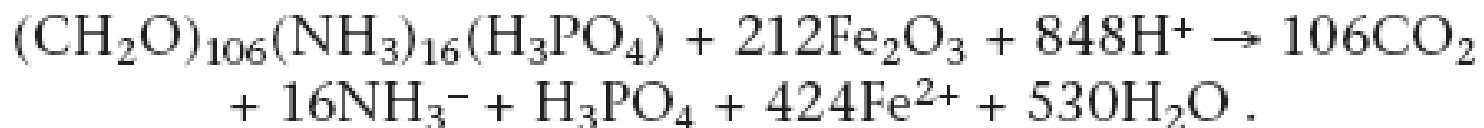
5



Πηγές και οξειδοαναγωγικά είδη Fe σε θαλάσσιες λεκάνες ιζηματογένεσης

6

- Κλαστικοί κόκκοι από τη χέρσο (ποτάμια μεταφορά προϊόντων αποσάθρωσης)
- Παγετώδεις αποθέσεις
- Αιολικές αποθέσεις
- Υποθαλάσσια ηφαιστειότητα
- Μορφή εμφάνισης Fe σε σύγχρονα- χαλαρά ιζήματα: Fe(III)
- Εμπλουτισμός πορικού νερού σε Fe(II) μέσω διαγενετικών διεργασιών σε συνθήκες έλλειψης O₂
- Ρόλος αναερόβιων βακτηρίων (*Geobacter*, *Shewanella*) στην αναγωγή Fe (FeR):



Διεργασίες FeR & SR

7

- Συνέπεια της διεργασίας FeR είναι ο σχηματισμός ποικίλων ορυκτών του Fe(II) τα οποία αποτελούν δείκτες του περιβάλλοντος ιζηματογένεσης
- Παράλληλη διεργασία με τη FeR είναι και η βακτηριακή αναγωγή των θεικών (SR):

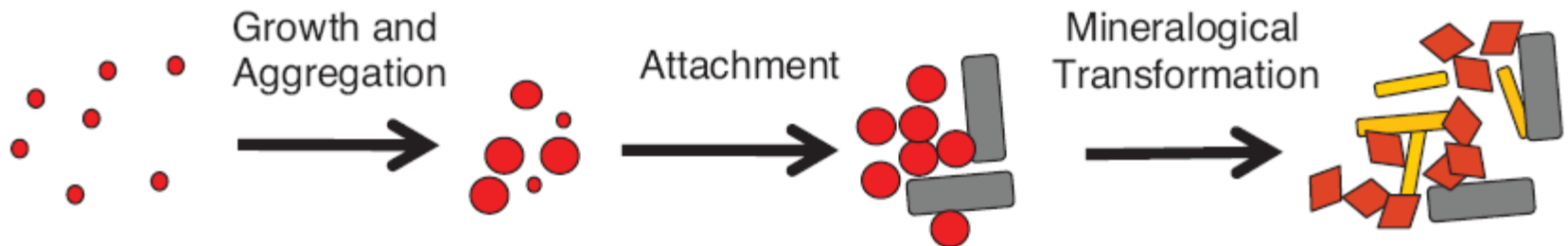


- Η επικράτηση FeR ή SR στο περιβάλλον ιζηματογένεσης εξαρτάται από την διαθεσιμότητα (ενεργότητα) δύο παραγόντων:
 - ▣ Οργανικού υλικού
 - ▣ Κλαστικών ορυκτών του σιδήρου στο ίζημα

Βιοδιαθεσιμότητα Fe σε ιζήματα

8

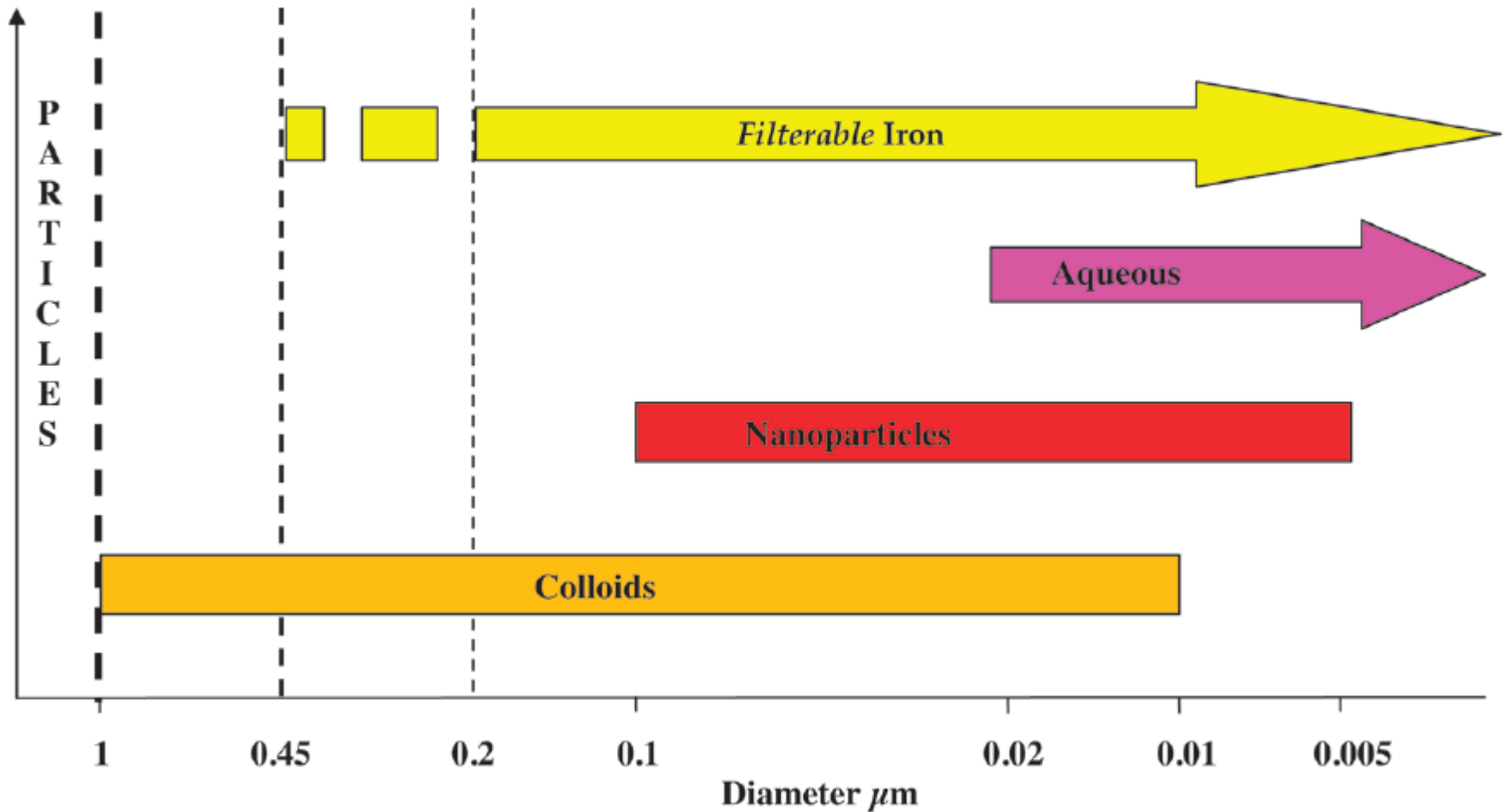
Φυσικοχημικές μετατροπές οδηγούν σε ελάττωση της ικανότητας των σιδηρούχων φάσεων να αντιδρούν και να παρέχουν βιοδιαθέσιμο Fe στα βακτήρια αναγωγής με το χρόνο



● Ferrihydrite ■ Clay ▬ Goethite ■ Hematite

Διάμετρος σιδηρούχων σωματιδίων σε ρευστά μέσα

9



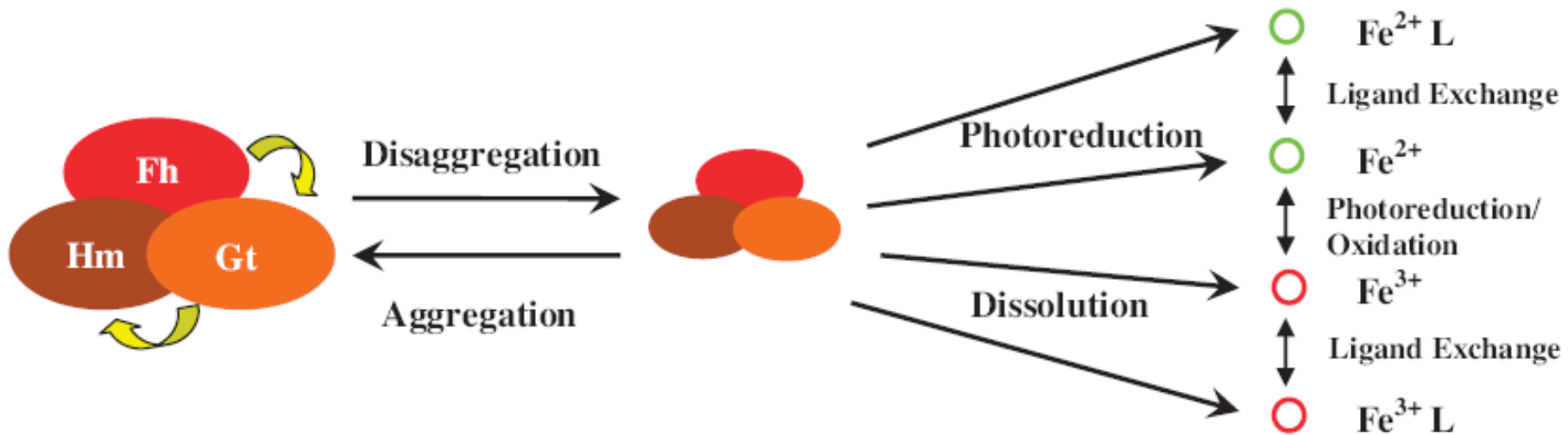
Αλληλεπιδράσεις διαλυμένων, κολλοειδών – νανοσωματιδίων και μεγαλύτερων σωματιδίων που περιέχουν Fe

10

Particulate > 0.4 μm

Colloidal/Nanoparticulate 0.4-0.02 μm

Aqueous < 0.02 μm



Σχηματισμός σιδηροπυρίτη κατά τη διαγένεση θαλάσσιου πηλού

11

- Προϋποθέτει περιβαλλοντικές συνθήκες παράκτιων πλούσιων σε οργανική ύλη ιζημάτων
- Παράλληλη εξέλιξη FeR- SR
- Διαφορά στην ταχύτητα αντίδρασης ανάλογα με το είδος εμφάνισης Fe(III) → μεγαλύτερος χρόνος ημίσειας ζωής για πυριτικά, μικρότερος για υδροξείδια (φεριυδρίτης)
- Χρήση του δείκτη DOP στον προσδιορισμό περιβάλλοντος ιζηματογένεσης

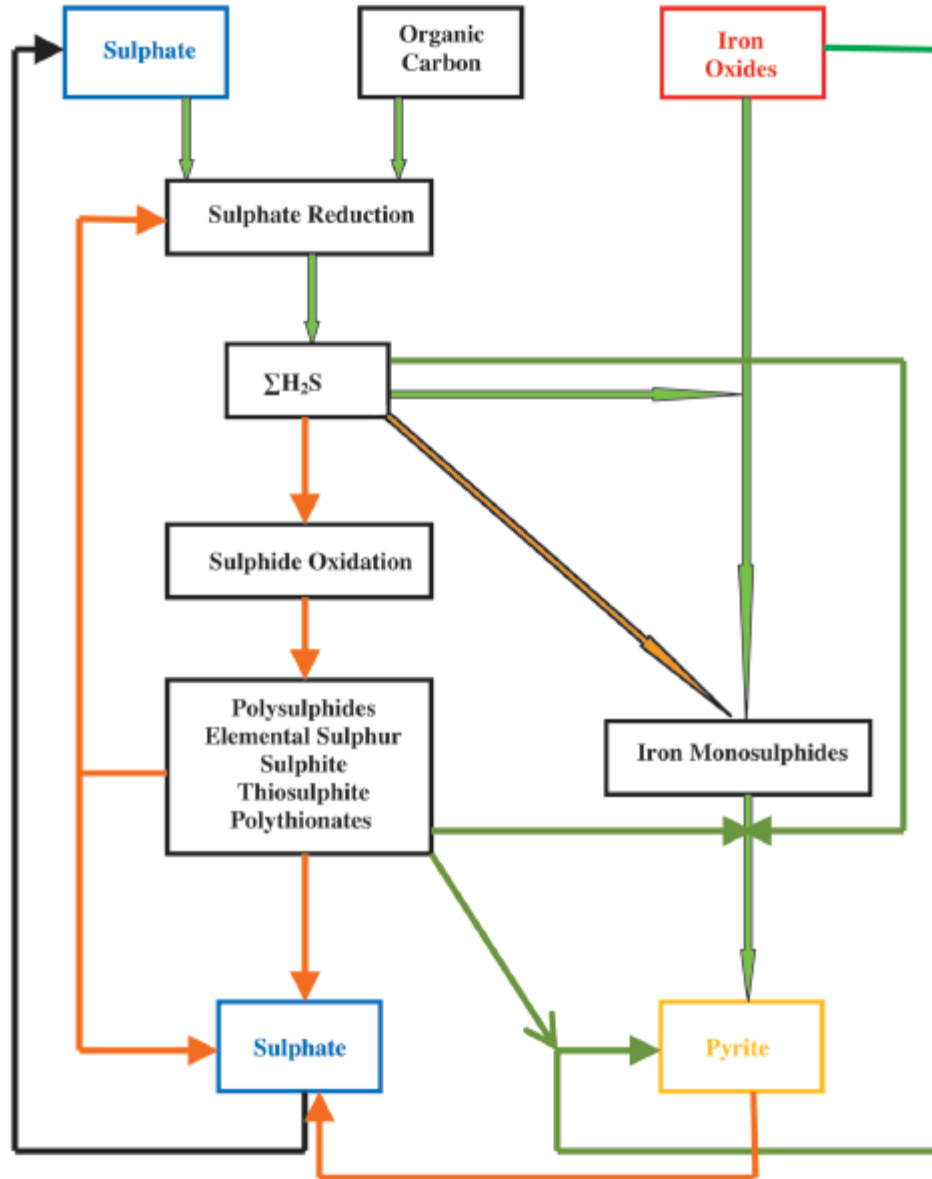
$$\text{DOP} = \frac{\text{Pyrite Fe}}{(\text{Pyrite Fe} + \text{HCl-soluble Fe})}$$

- DOP = 1 ανοξικό περιβάλλον
- DOP << 1 οξικό περιβάλλον

Συνθήκες σχηματισμού ιζηματογενούς σιδηροπυρίτη

Raiswell, Geochemical Perspectives, 2012

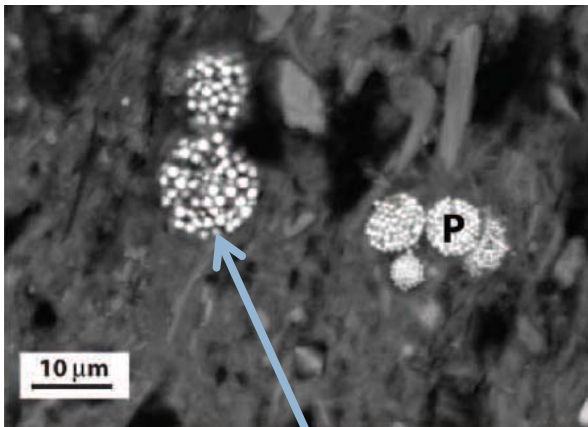
12



Συνθήκες RS vs FeR

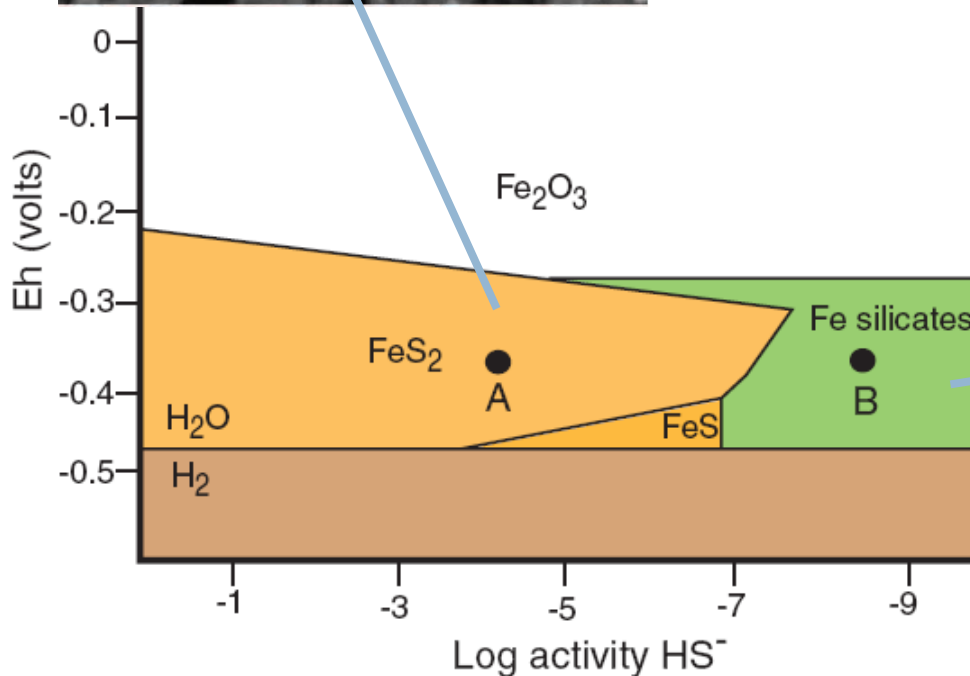
13

RS

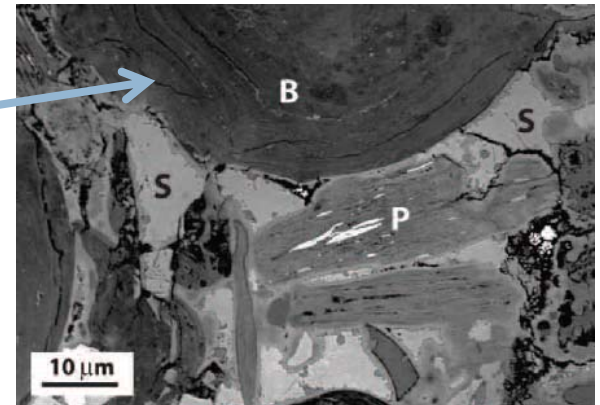


Αφθονία S, Fe →
καθίζηση
framboid σιδ/τη
με ενδιάμεσες
ενώσεις FeS

Υπερεπάρκεια τροφοδοσίας
κλαστικού Fe από τη χέρσο
(αποσάθρωση ή
ηφαιστειότητα) → επικράτηση
FeR και εμφάνιση
χαρακτηριστικών σιδηρούχων
σηματισμών που περιέχουν
πυριτικά ή ανθρακικά του Fe



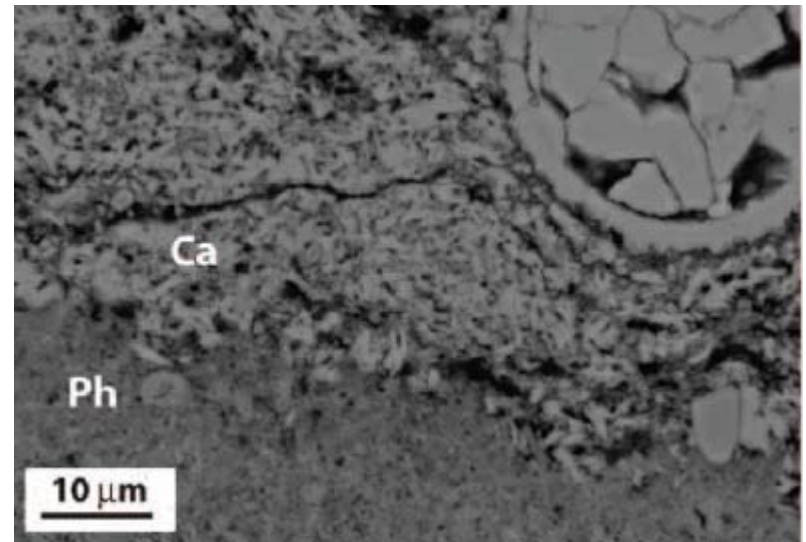
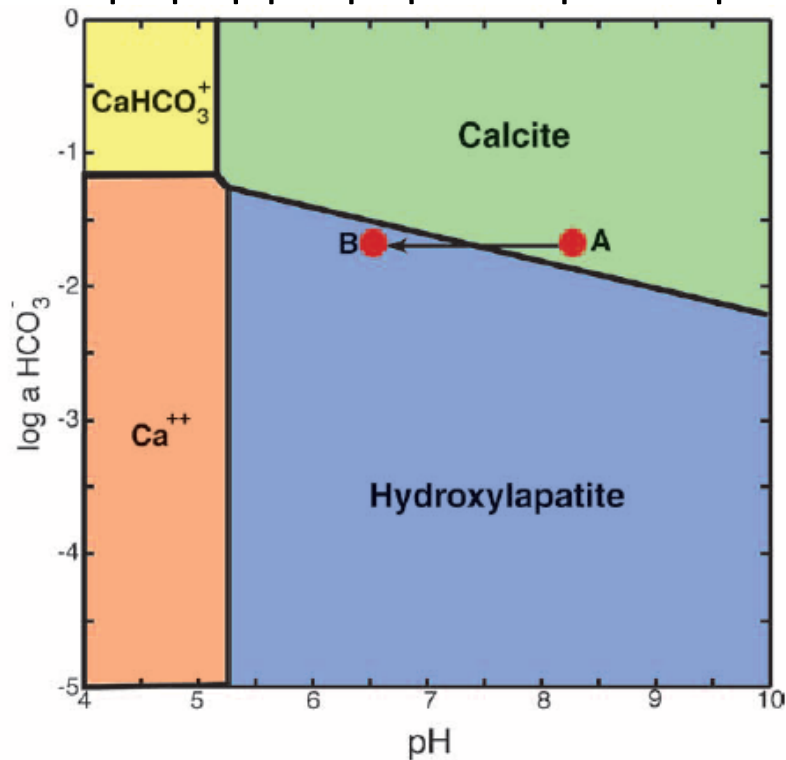
FeR



Συνθήκες έλλειψης Fe

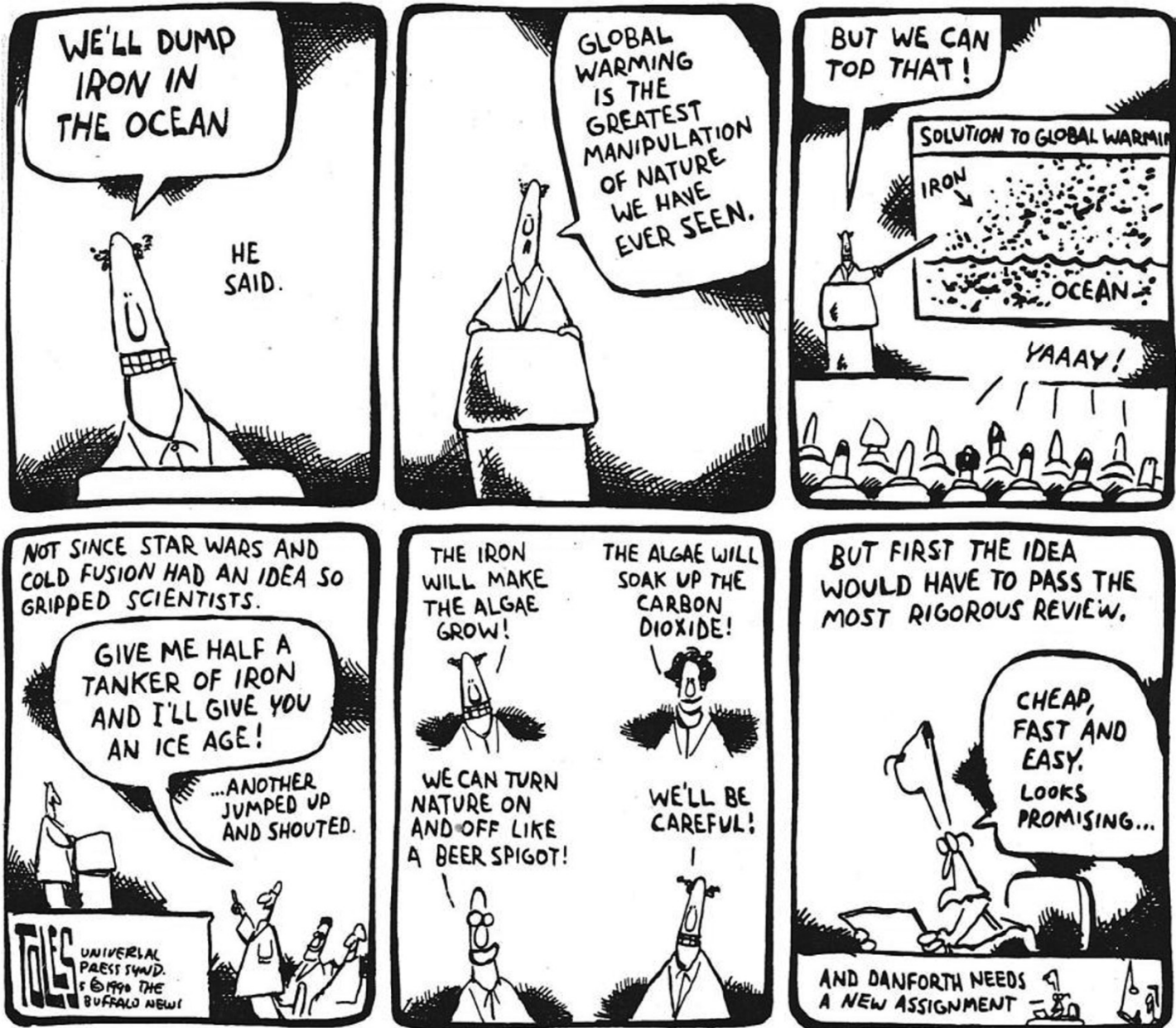
14

Ανεπάρκεια τροφοδοσίας κλαστικού Fe από τη χέρσο + υψηλή παραγωγικότητα οργανικής ύλης από πλαγκτόν → εμπλουτισμός HS στο πορικό νερό → οξείδωση → ελάττωση pH → καθίζηση φωσφορικών φάσεων και παραγωγή υδρογονανθράκων με αυξημένο S



Ocean fertilisation: fact or fantasy (from Chisholm and Morel, 1991, with permission from Universal Press Syndicate). -

Raiswell, Geochemical Perspectives, 2012



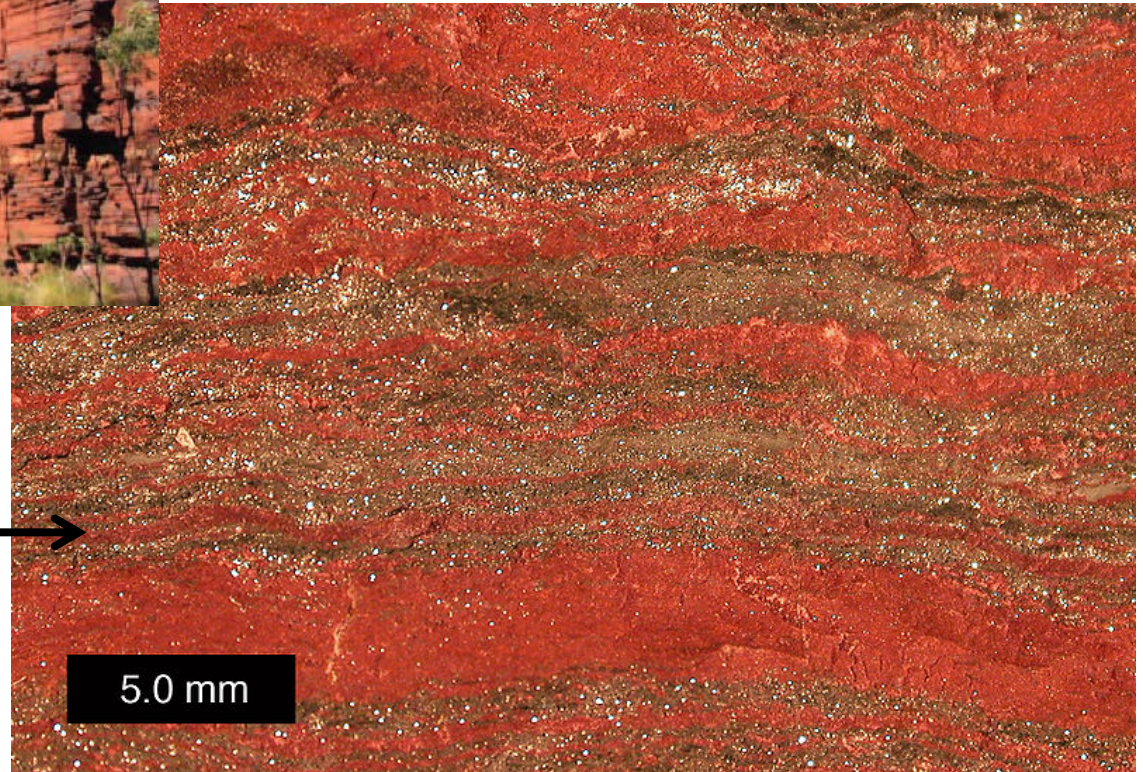
Ταινιωτοί σιδηρούχοι σχηματισμοί (BIF)

16



BIF from western Australia
(*Elements*, vol.7, 2011)

Banded Iron Formation specimen
from Upper Michigan.
Photograph taken by Mark A. Wilson
(Department of Geology, The College
of Wooster).



5.0 mm

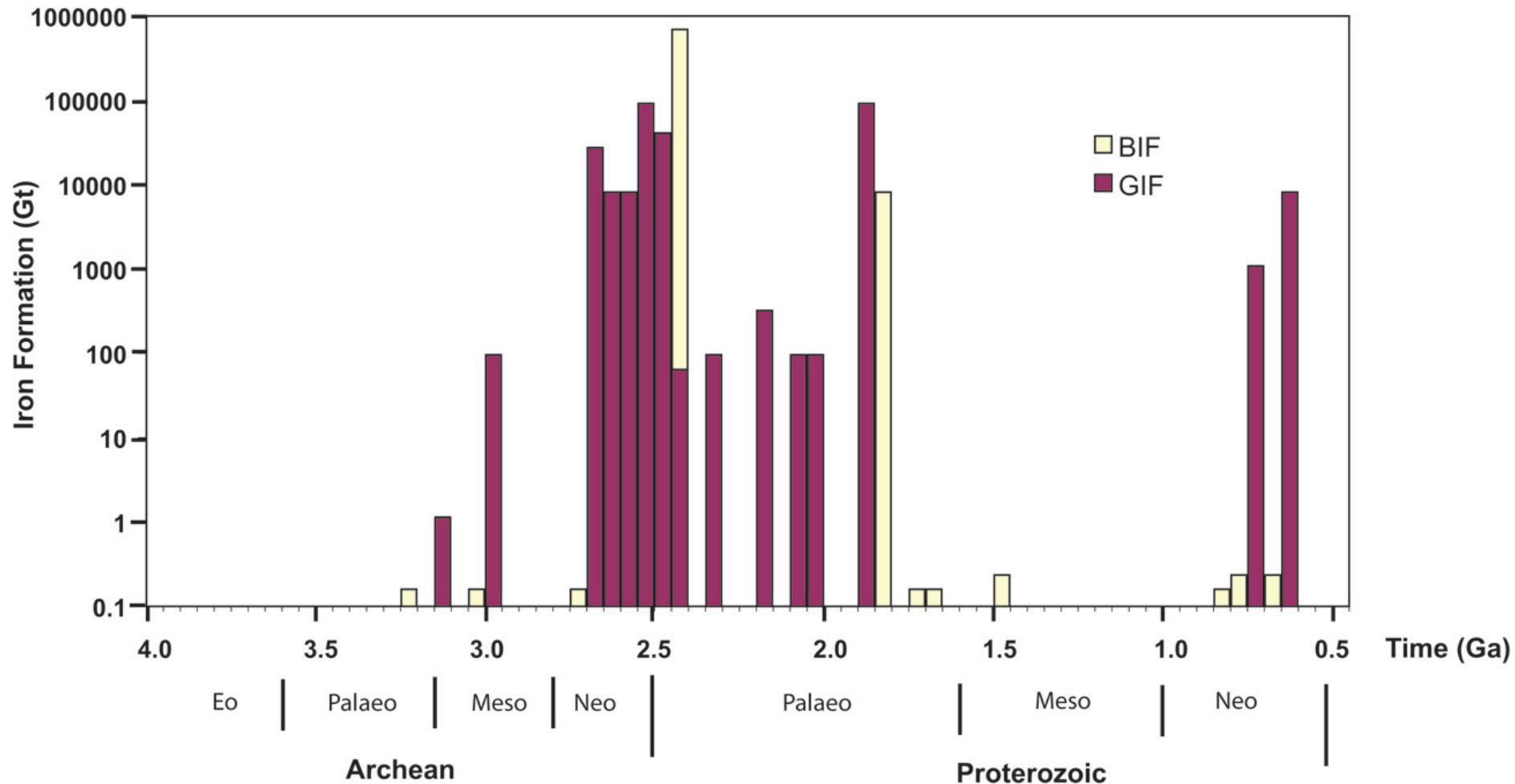
Χαρακτηριστικά- Σημασία BIF

17

- Εναλλαγές υψηλού περιεχομένου Fe / Si
- Απουσία κλαστικού υλικού, Μη και άλλων στοιχείων → χημικά ίζήματα
- Εμφάνιση στο όριο Προτεροζωικού- Αρχαιοζωικού (2.5 δισ. Χρόνια)
- Δείκτες μεταβολής ατμοσφαιρικών συνθηκών από ανοξικές σε οξικές)
- Πηγές Fe οικονομικής σημασίας (Αυστραλία, Ν. Αφρική, ΗΠΑ)
- Θεωρίες γένεσης:
 - Υδροθερμικός Fe(II) και φωτοσυνθετικό O
 - Υδροθερμικός Fe(II) και απουσία φωτοσυνθετικού O

Κατανομή BIF και κλαστικών σχηματισμών Fe (GIF) στον γεωλογικό χρόνο

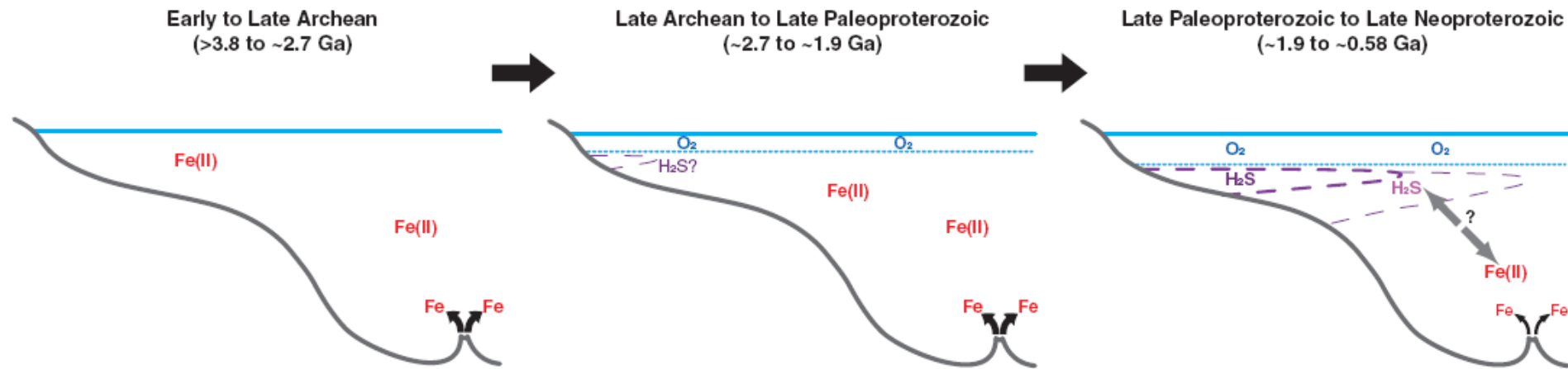
18



(Canfield, *Geochemical Perspectives*, 2012)

Κατανομή οξικών- ανοξικών συνθηκών στον ωκεανό του Προκάμβριου

19



(Canfield, *Geochemical Perspectives*, 2012)