



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Γεωχημεία

Ενότητα 2: Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια
της γης

Αριάδνη Αργυράκη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης

Σιδηρούχα & κλαστικά ιζήματα

Περιεχόμενα

- Χαρακτηριστικά και ορυκτολογία σιδηρούχων ιζημάτων.
- Διεργασίες FeR και SR.
- Ταινιωτοί σιδηρούχοι σχηματισμοί (BIF).
- Λεπτόκοκκα κλαστικά ιζήματα- προέλευση συστατικών.

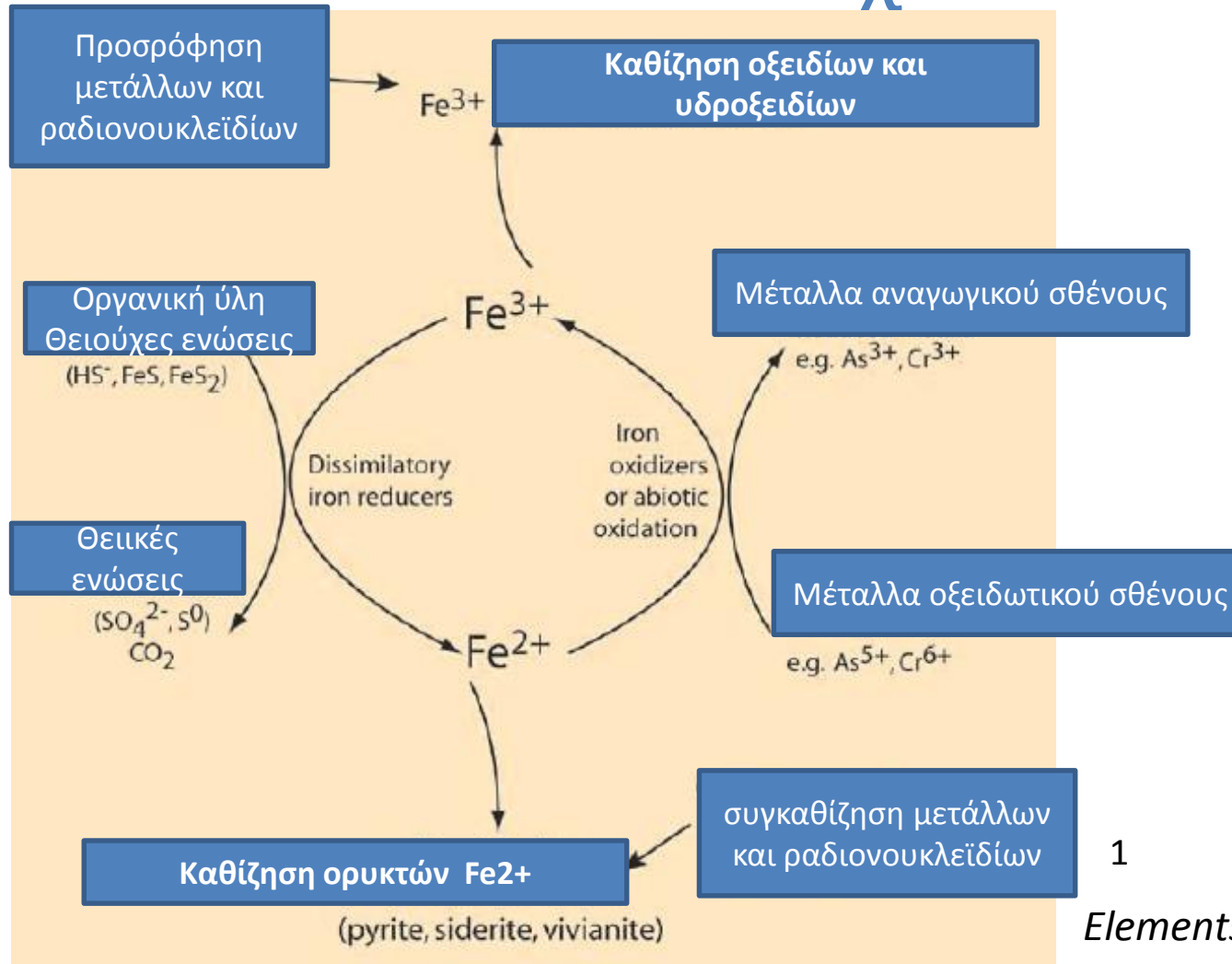


Σημασία σιδήρου στο επιφανειακό περιβάλλον

- 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



1

Elements, vol.7, 2011



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	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+})_{2.5}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

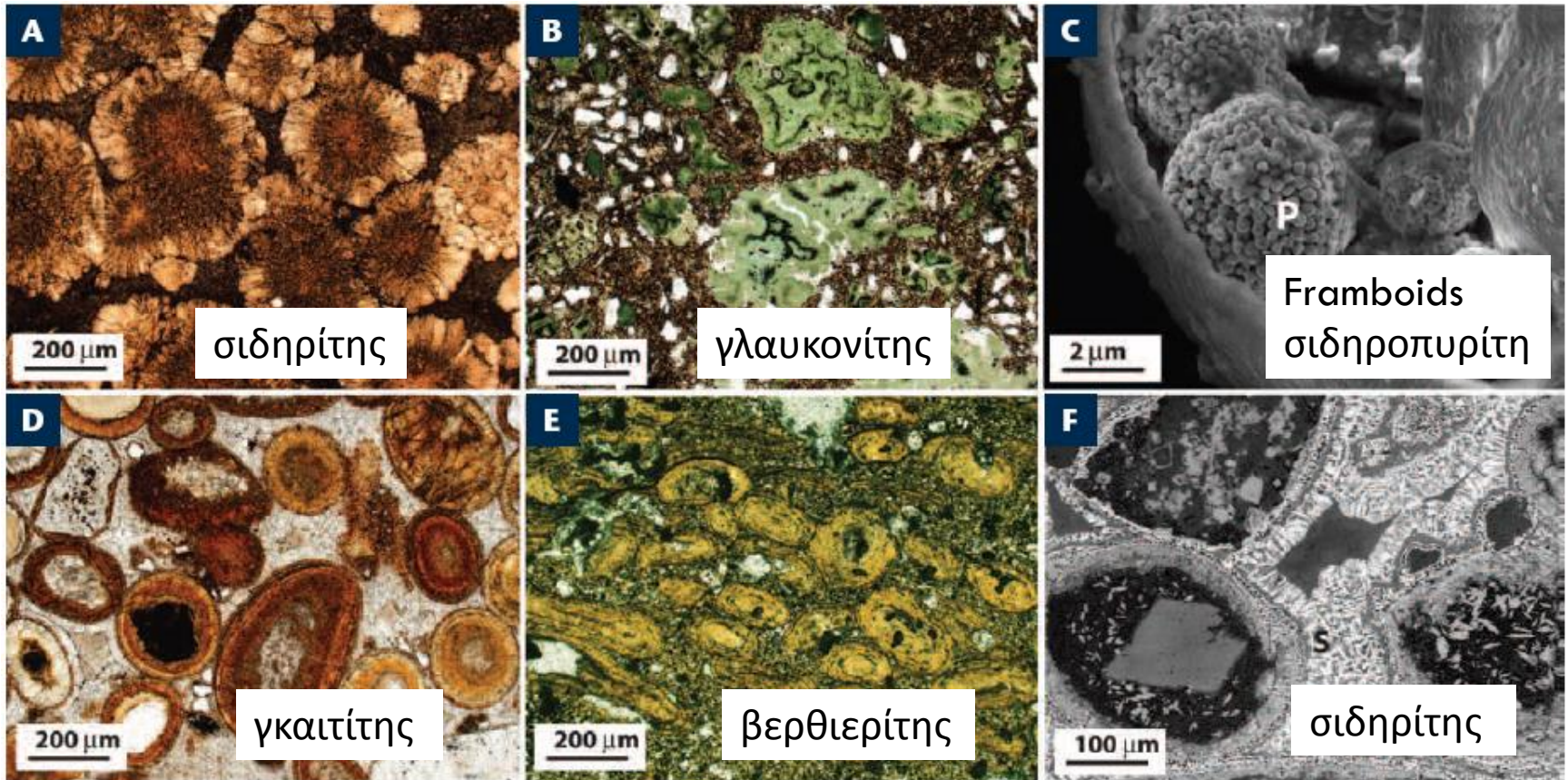
* Glaucosite is a series name rather than a mineral but is included here because of its common occurrence in many sedimentary rocks.

Συνήθη ορυκτά
του σιδήρου στο
επιφανειακό
περιβάλλον

2

Elements, vol.7, 2011

Σιδηρούχα ορυκτά σε ιζήματα & ιζηματογενή πετρώματα-μικροσκοπικές δομές



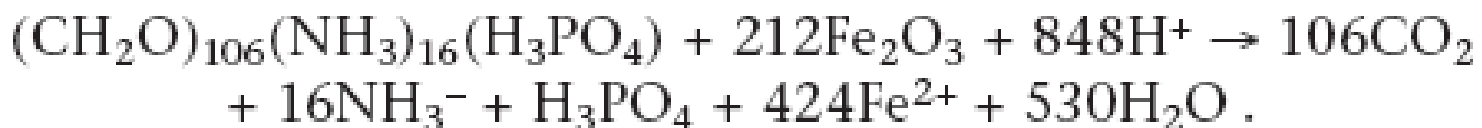
Elements, vol.7, 2011

3



Πηγές και οξειδοαναγωγικά είδη Fe σε θαλάσσιες λεκάνες ιζηματογένεσης

- 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

- 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 η βακτηριακή αναγωγή των θειικών (SR):



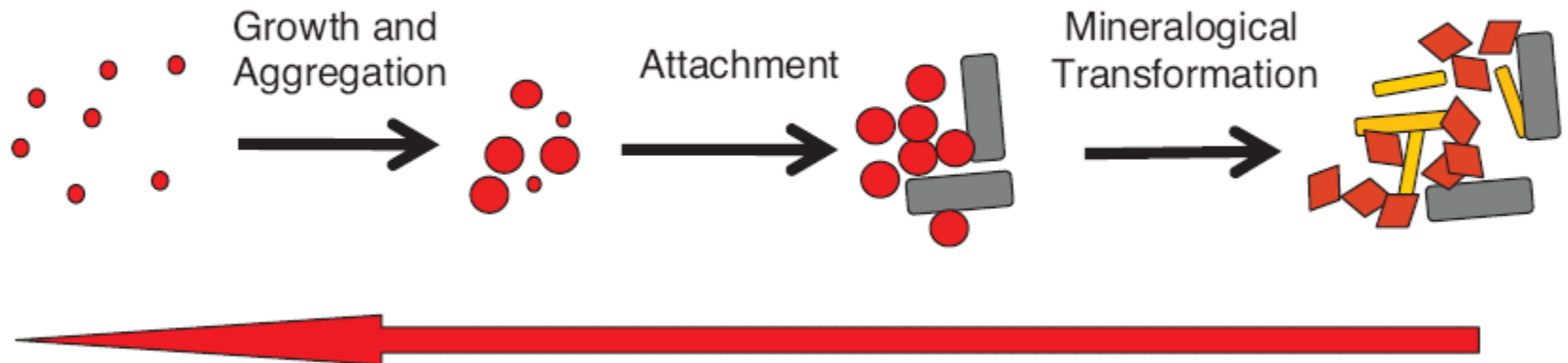
- Η επικράτηση FeR ή SR στο περιβάλλον ιζηματογένεσης εξαρτάται από την διαθεσιμότητα (ενεργότητα) δύο παραγόντων:
 - Οργανικού υλικού.
 - Κλαστικών ορυκτών του σιδήρου στο ίζημα.



Βιοδιαθεσιμότητα Fe σε ιζήματα

χρόνος

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



Βιοδιαθέσιμος Fe

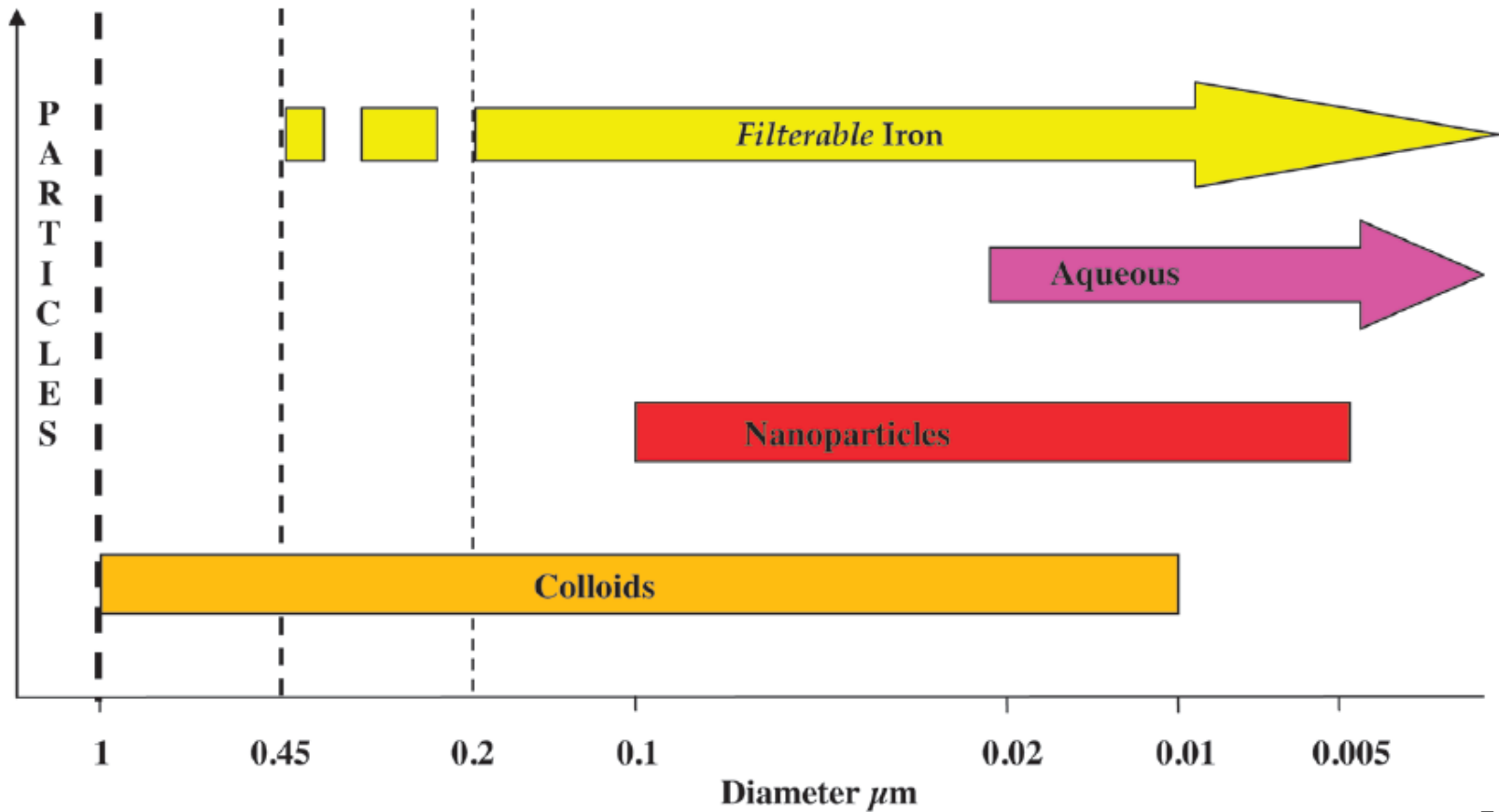
● Ferrihydrite ■ Clay ▭ Goethite ◆ Hematite

4

Elements, vol.7, 2011



Διάμετρος σιδηρούχων σωματιδίων σε ρευστά μέσα

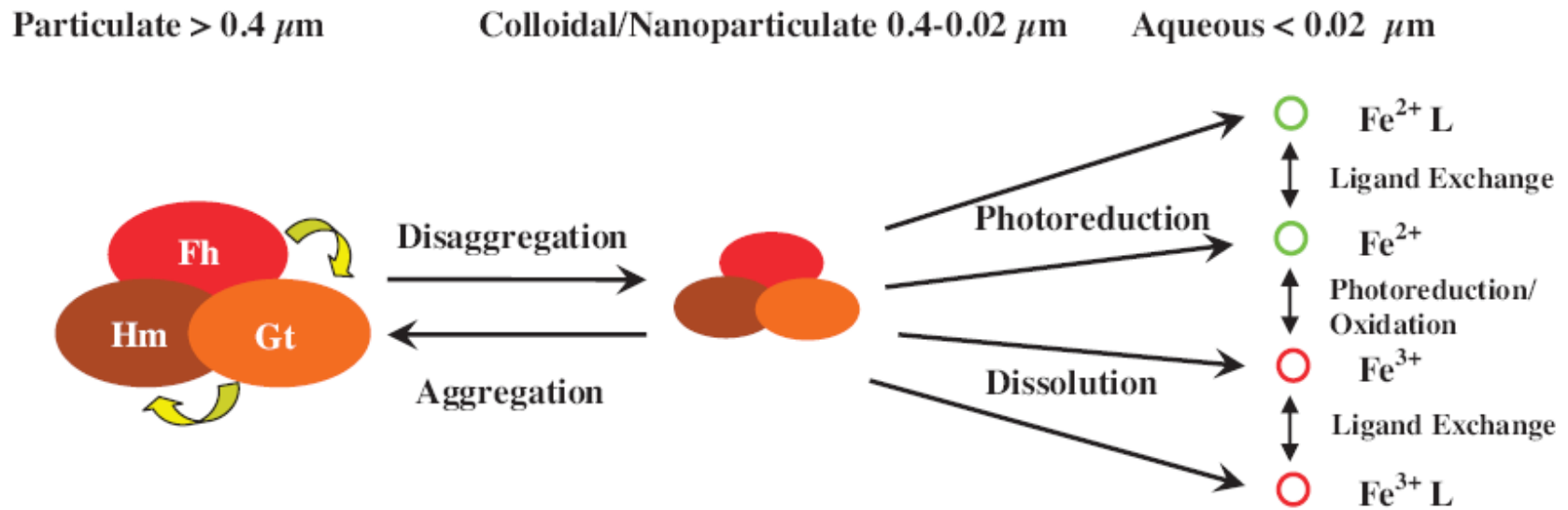


5

Raiswell, Geochemical Perspectives, 2012



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



6

Raiswell, Geochemical Perspectives, 2012



Σχηματισμός σιδηροπυρίτη κατά τη διαγένεση θαλάσσιου πηλού

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 (φερριδρίτης).

Χρήση του δείκτη DOP στον προσδιορισμό περιβάλλοντος ιζηματογένεσης.

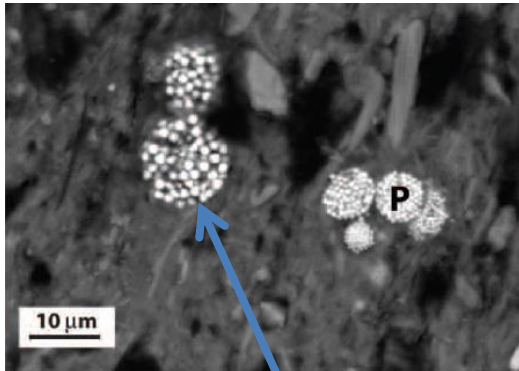
$$DOP = \frac{\text{Pyrite Fe}}{(\text{Pyrite Fe} + \text{HCl-soluble Fe})} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$$

DOP = 1 ανοξικό περιβάλλον.

DOP << 1 οξικό περιβάλλον.



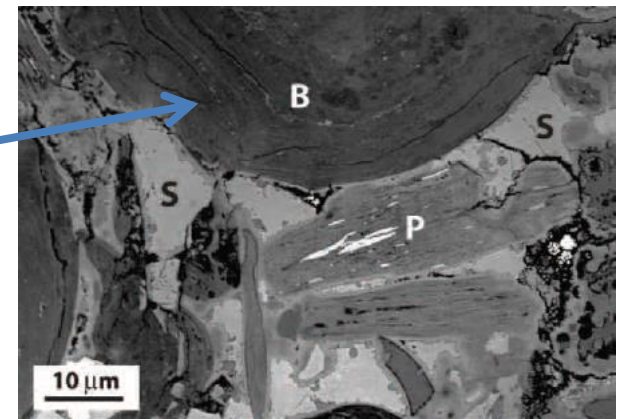
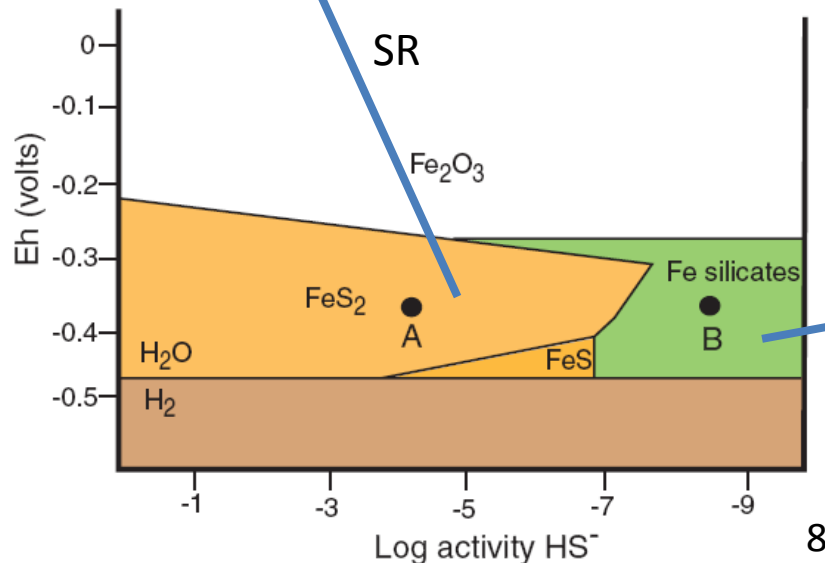
Συνθήκες SR vs FeR



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

7

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

9

Ταινιωτοί σιδηρούχοι σχηματισμοί (BIF)

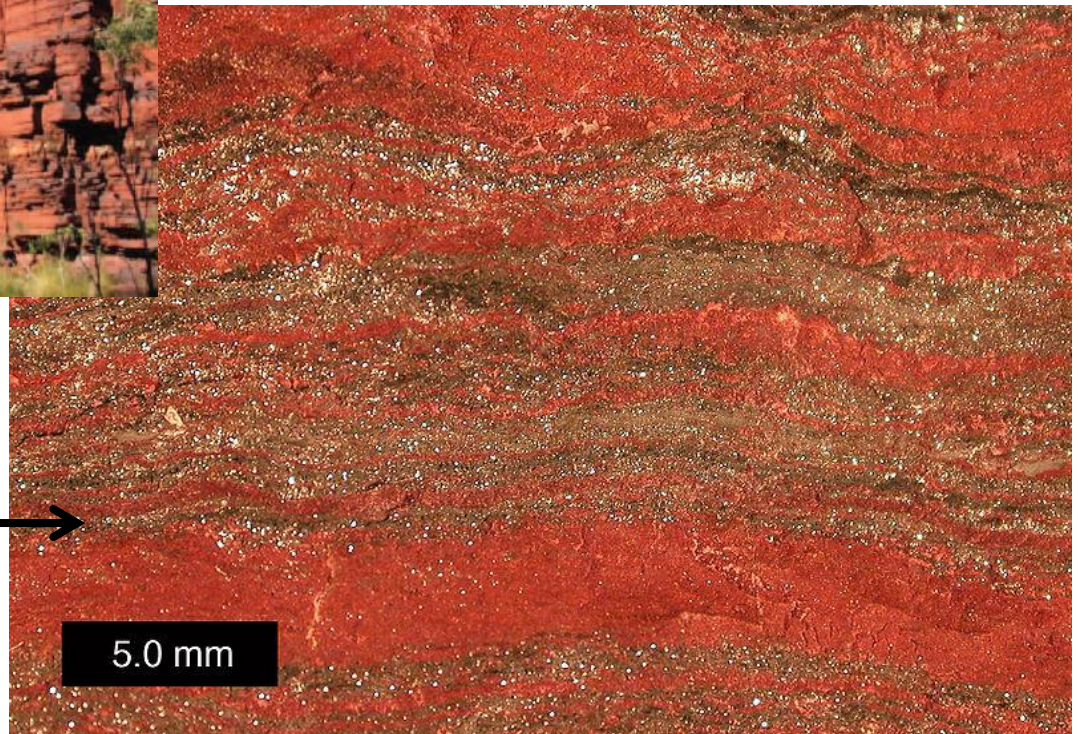


BIF from western Australia
(*Elements*, vol.7, 2011)

10

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

11

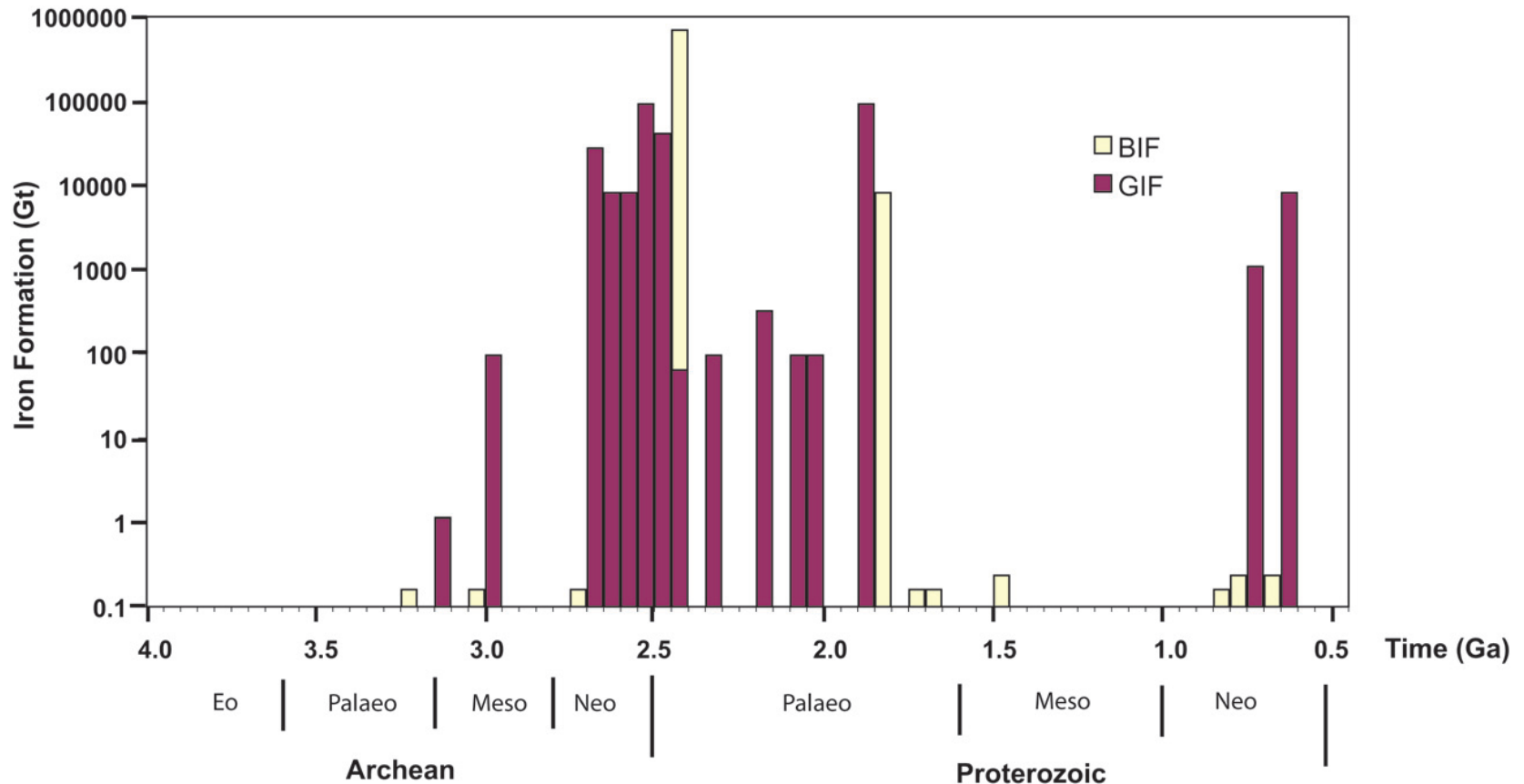


Χαρακτηριστικά- Σημασία BIF

- Εναλλαγές υψηλού περιεχομένου Fe (>15%- 60%) & Si (40-60%).
- Απουσία κλαστικού υλικού, Mn και άλλων στοιχείων → χημικά ιζήματα.
- 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 (έμμεση βιολογική οξείδωση).
 - Υδροθερμικός Fe(II) και απουσία φωτοσυνθετικού O (φωτοχημική οξείδωση).
 - Υδροθερμικός Fe(II) και άμεση βιολογική οξείδωση του, καταλυόμενη από ανοξιγενή, φωτοτροφικά Fe(II) οξειδωτικά βακτήρια.



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

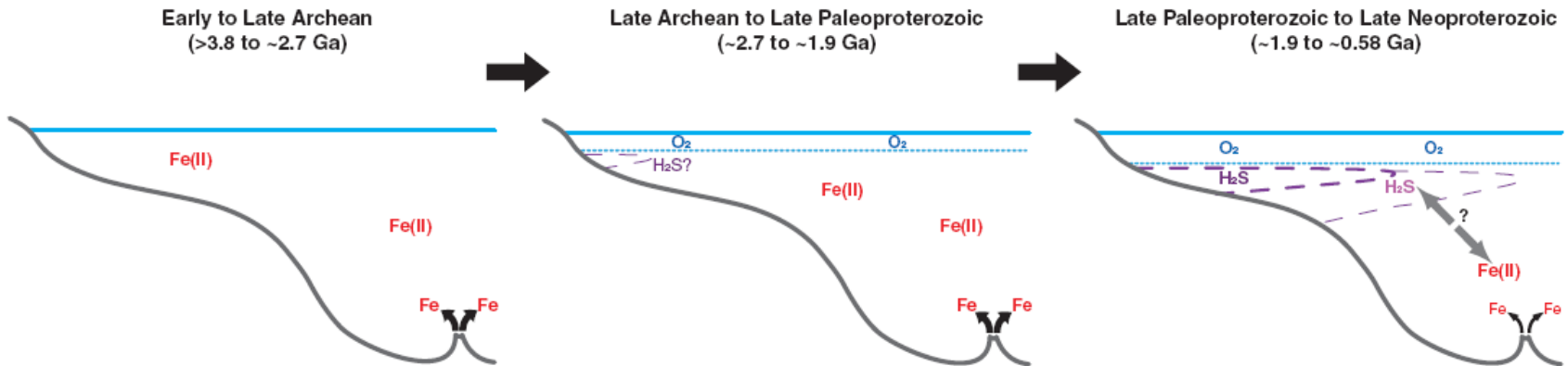


(Canfield, *Geochemical Perspectives*, 2012)

12



Κατανομή οξικών- ανοξικών συνθηκών στον ωκεανό του Προκάμβριου



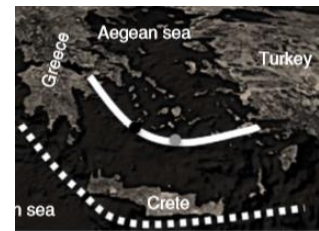
(Canfield, *Geochemical Perspectives*, 2012)

13

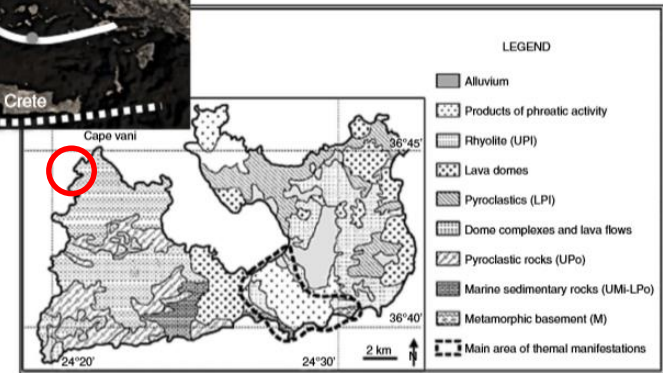
Milos Iron Formation (MIF)- Βάνι Μήλου



14



Fru et al. 2013



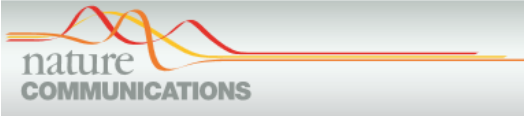
15



16



Βιογενής προέλευση BIF



ARTICLE

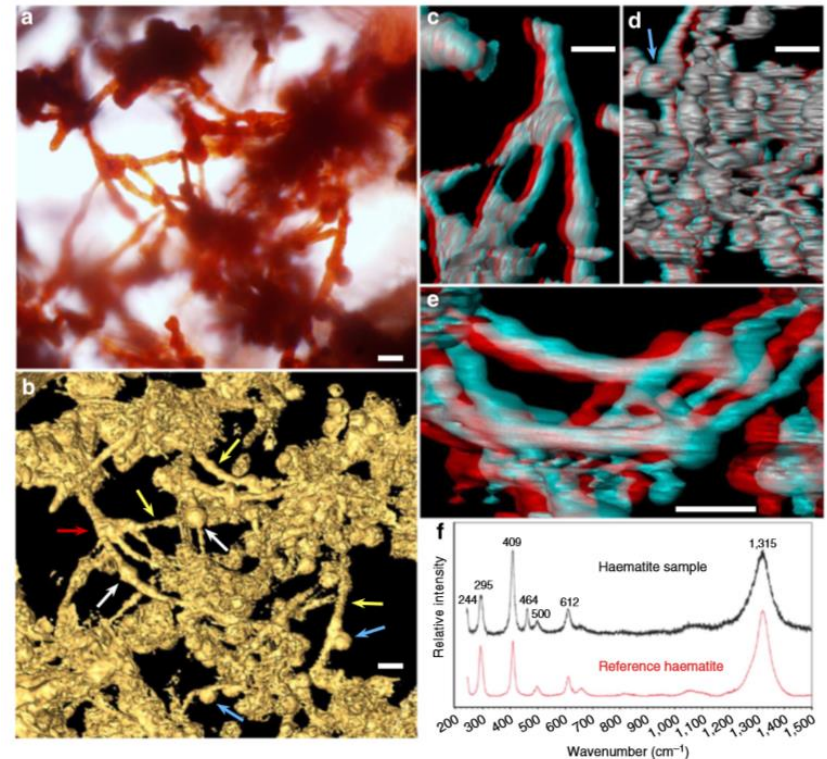
Received 11 Mar 2013 | Accepted 23 May 2013 | Published 20 Jun 2013

DOI: 10.1038/ncomms3050

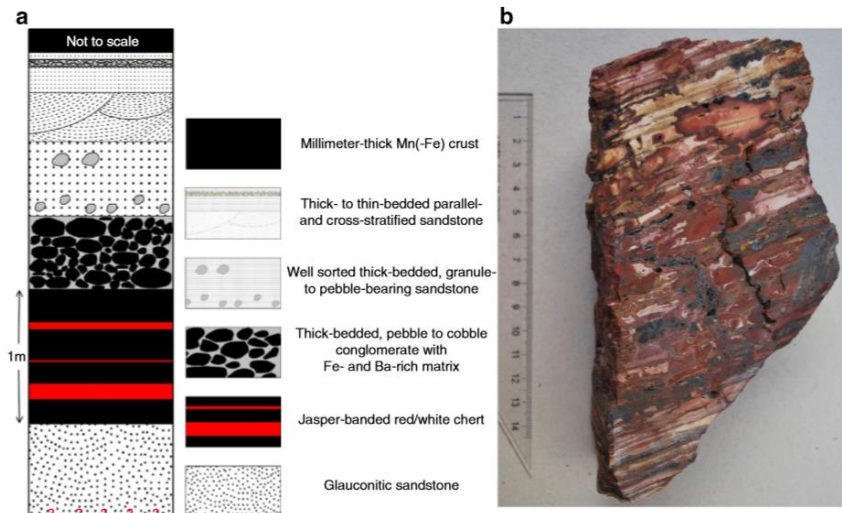
Fossilized iron bacteria reveal a pathway to the biological origin of banded iron formation

Ernest Chi Fru^{1,2}, Magnus Ivarsson^{1,2}, Stephanos P. Kiliadis³, Stefan Bengtson^{1,2}, Veneta Belivanova¹, Federica Marone⁴, Danielle Fortin⁵, Curt Broman⁶ & Marco Stampanoni^{4,7}

17

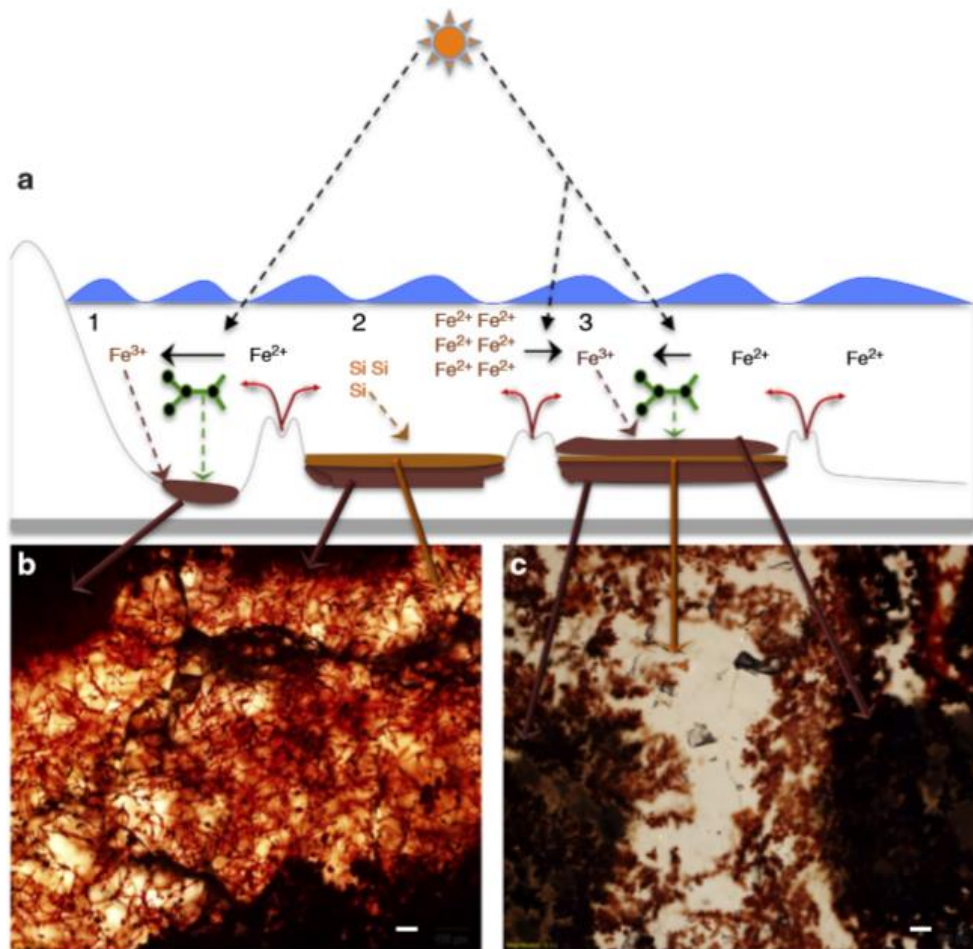


19



18

Μοντέλο βιογενούς προέλευσης BIF στο Βάνι Μήλου



- Οξείδωση Fe(II) από φωτοτροφικά βακτήρια →
- Δημιουργία φλοιού ενώσεων Fe(III) και θάνατος των βακτηρίων →
- Απόθεση στρώματος πλούσιου σε Si.
- Έναρξη νέου κύκλου φωτοτροφικού μεταβολισμού και απόθεσης στρώματος πλούσιου σε Fe(III)

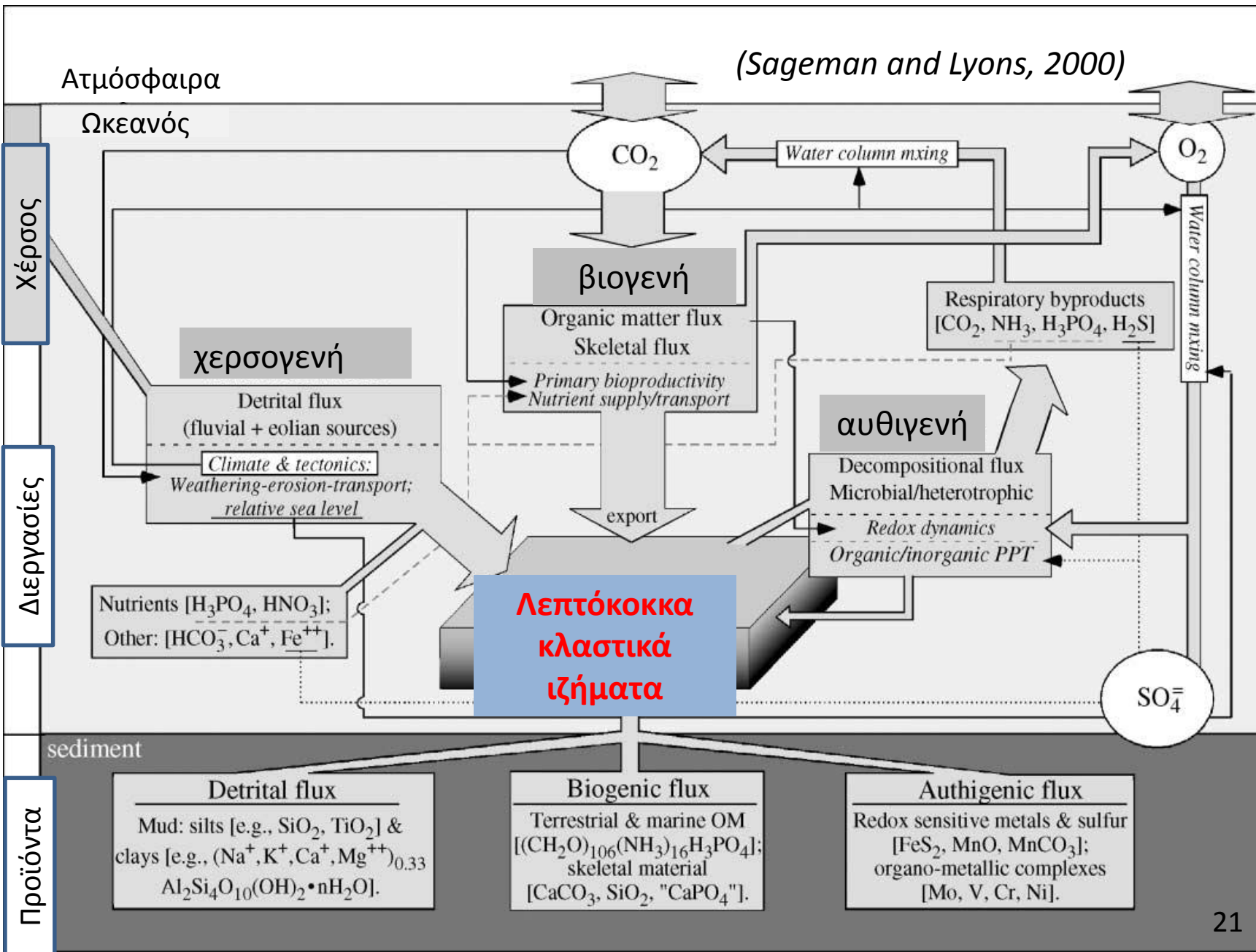
20

Fru et al. 2013

Λεπτόκοκκα κλαστικά ιζήματα

- Περιβάλλον ηπειρωτικού περιθωρίου (ημιπελαγικές φάσεις)
- Πυριτιοκλαστικές-βιογενείς φάσεις (Ιλυόλιθοι πλούσιοι σε Ca ή Si)
- Σημασία στη μελέτη παλαιοπεριβαλλόντων
- Προέλευση κόκκων:
 - Χερσογενής (προϊόντα χημικής αποσάθρωσης)
 - Βιογενής (κελύφη οργανισμών, οργανική ύλη)
 - Αυθιγενής (προϊόντα οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, οργανομεταλλικές ενώσεις)





Εισροή κλαστικού υλικού

- Εξαρτάται από κλίμα- τεκτονικές κινήσεις.
- Συνέργεια ανοδικών τεκτονικών κινήσεων και αποσάθρωσης → παραγωγή κλαστικών κόκκων (άμμος, ιλύς, άργιλος) και ιόντων (Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-).
- Χημική σύσταση κλαστικού υλικού → ανάλογη με την ορυκτολογία του μητρικού πετρώματος.
- Κλίμα → ρυθμίζει τα προϊόντα αποσάθρωσης.
- Τεκτονική → ρυθμίζει την εισροή υλικού στη λεκάνη καθώς και τη μορφολογία της.



Κατανομή κλαστικού υλικού εντός της λεκάνης

- Ρόλος ρευμάτων στη μεταφορά αιωρούμενων κόκκων.
- Καθίζηση με δράση βιολογικών και χημικών διεργασιών συμπύκνωσης.
- Ενδείξεις απόθεσης σε παλαιοπεριβάλλοντα → Δομές στη στρώση και ελάττωση κοκκομετρίας με αύξηση απόστασης από την πηγή.
- Σειρά εμπλουτισμού κλαστικού υλικού σε χημικά στοιχεία → Si > Al > Fe > Ca > K > Mg > Na > Ti > P > Mn > Ba .



Εισροή βιογενούς υλικού

- Βιογενές υλικό = φωτοσυνθετικός οργανικός άνθρακας και σκελετικό υλικό.
- Πηγές ιζηματογενούς οργανικού άνθρακα:
 - Χερσαία (περίπου 65%) → εξαρτάται από την απόσταση από την πηγή.
 - Θαλάσσια → εξαρτάται από την παραγωγή πλαγκτόν δηλ. από την προσφορά θρεπτικών συστατικών (N- έλεγχος σε μικρή χρονική κλίμακα, P- έλεγχος σε γεωλογική χρονική κλίμακα, Fe- μικροθρεπτικό).
- Παράγοντας ελέγχου παραγωγικότητας το κλίμα.



Αυθιγενές υλικό

- Προϊόντα αντιδράσεων οργανικού υλικού εντός του ιζήματος.
 - Επάρκεια O_2 → αεροβική οξείδωση οργανικής ύλης και παραγωγή CO_2 , PO_4^{3-} , NO_3^- →
 - Ανακύκλωση ενώσεων και εξισορρόπηση κύκλου C
 - Ανεπάρκεια O_2 → εναλλακτικοί ηλεκτρονιοδέκτες (αναγωγή νιτρικών, αναγωγή Mn, Fe, θεικών και μεθανογένεση) →
 - Απομάκρυνση ποσοτήτων C από το φυσικό κύκλο → κλιματική μεταβολή
- Παραγωγή θρεπτικών → εξαρτάται από την οξειδοαναγωγική κατάσταση του συστήματος ίζημα-νερό.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη 2015. Αριάδνη Αργυράκη. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Copyrighted . Πηγή: Elements, vol.7, 2011.

Εικόνα 2: Copyrighted . Πηγή: Elements, vol.7, 2011.

Εικόνα 3: Copyrighted . Πηγή: Elements, vol.7, 2011.

Εικόνα 4: Copyrighted . Πηγή: Elements, vol.7, 2011.

Εικόνα 5: Copyrighted. Πηγή: Raiswell, Geochemical Perspectives, 2012.

Εικόνα 6: Copyrighted. Πηγή: Raiswell, Geochemical Perspectives, 2012.

Εικόνα 7: Copyrighted

Εικόνα 8: Copyrighted



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 9: Copyrighted

Εικόνα 10: BIF from western Australia. Copyright Elements. Σύνδεσμος: <http://elements.geoscienceworld.org/content/7/2/107/F2.large.jpg>. Πηγή: elements.geoscienceworld.org

Εικόνα 11: Banded Iron Formation specimen from Upper Michigan. Public Domain. Σύνδεσμος: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:MichiganBIF.jpg>. Πηγή: en.wikipedia.org

Εικόνα 12: Copyrighted. Πηγή: Canfield, Geochemical Perspectives, 2012.

Εικόνα 13: Copyrighted. Πηγή: Canfield, Geochemical Perspectives, 2012.

Εικόνα 14: Milos Iron Formation. Copyrighted. Πηγή: Fru et al. 2013.

Εικόνα 15: Milos Iron Formation. Copyrighted. Πηγή: Fru et al. 2013.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Εικόνα 16: Milos Iron Formation. Copyrighted. Πηγή: Fru et al. 2013.

Εικόνα 17: Copyrighted.

Εικόνα 18: Copyrighted.

Εικόνα 19: Copyrighted.

Εικόνα 20: Copyrighted. Πηγή: Fru et al. 2013.

Εικόνα 21: Copyrighted. Πηγή: Sageman and Lyons, 2000.

