



# Processos biogeoquímicos do Ferro

Andréa Teixeira Ustra

AGG 0201 Geoquímica de Ambientes Superficiais



Fe

Elemento mais  
abundante na Terra e  
o quarto mais  
abundante na Crosta

Possui vários estados de  
valência possíveis e a  
energia envolvida para a  
transformação desses  
estados é usado  
amplamente em sistemas  
biológicos

# Fe



- Nutriente essencial e fonte de energia para microrganismos
- Ciclo metabólico entre formas reduzidas e oxidadas
- Fluxo de elétrons resultante liga o Fe a outros elementos que participam de reações redox: O, C, N e S
- O ferro está em todos os sistemas geoquímicos (aquáticos, sedimentos, atmosfera)

# Banded Iron Formations (BIF)



$O_2$  se combinou com o Fe dissolvido nos oceanos, formando oxidos de ferro insolúveis que se precipitaram em camadas no assoalho oceânico.

O que provocou esse fenômeno?

# Fe na história da Terra – BIFs

---

- 3.8 a 1.8 bilhões de anos
- Precipitação de óxidos de ferro a partir de um oceano anóxico
- Mecanismo de oxidação se iniciou

Hipóteses para a oxidação de Fe(II) a Fe(III)

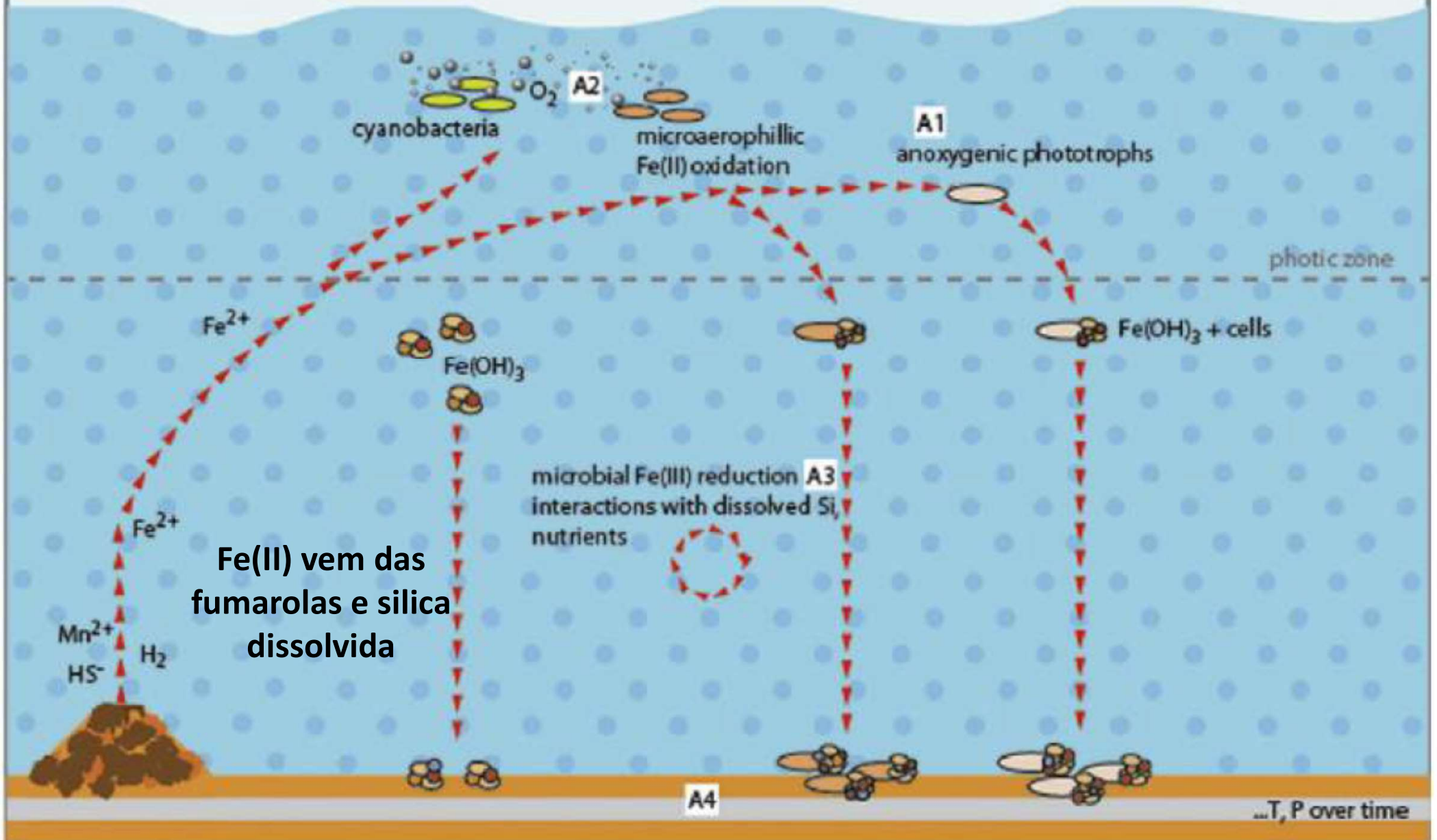
- (1) photo-oxidação UV na superfície do oceano,
- (2) produção de  $O_2$  por cianobactérias , e
- (3) fotossíntese anaeróbica onde bactérias convertem  $CO_2$  em biomassa usando Fe(II) como fonte de energia





# Oceano Arqueano - anóxico

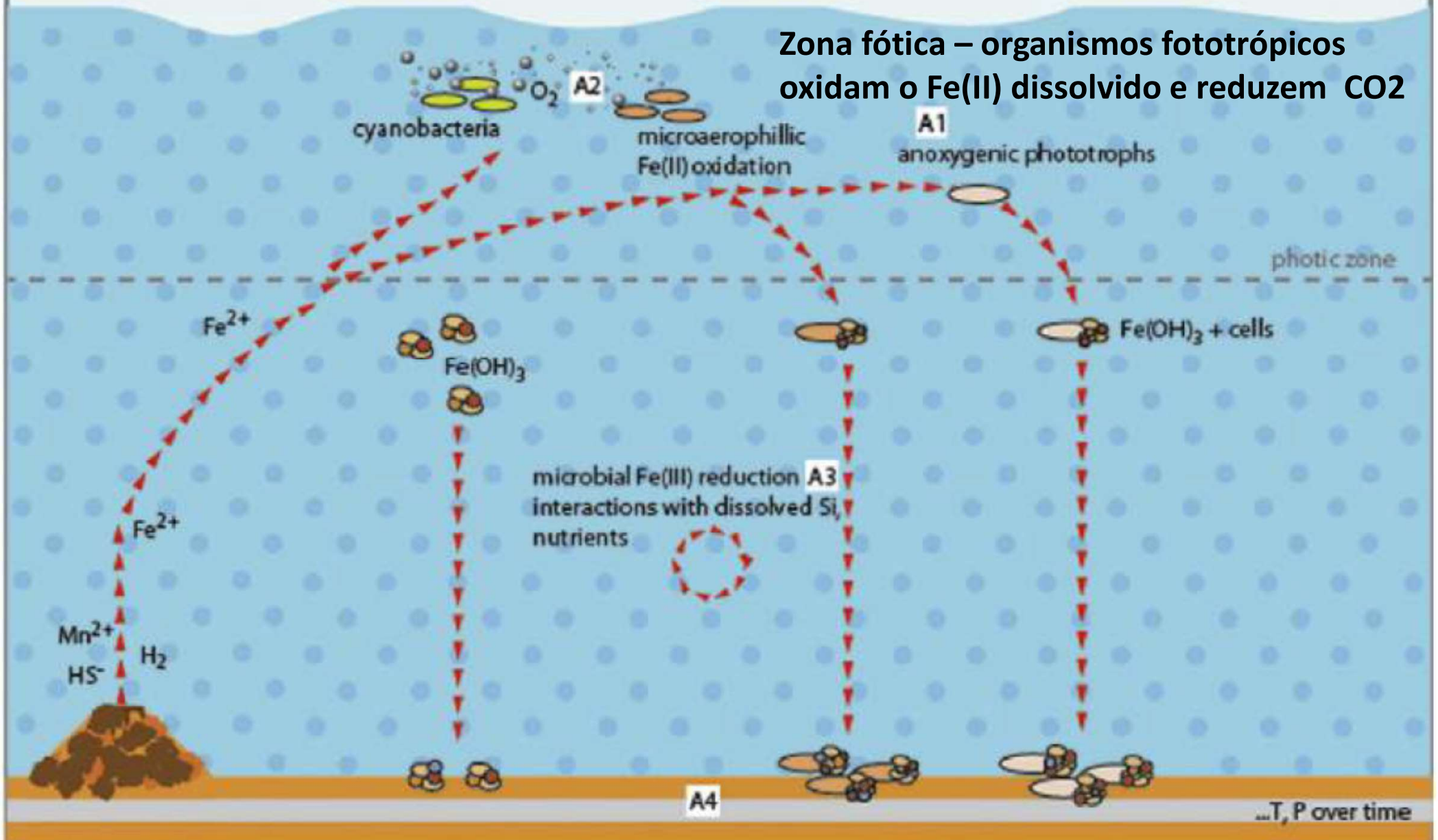
A



# Oceano Arqueano - anóxico

A

Zona fótica – organismos fototrópicos oxidam o Fe(II) dissolvido e reduzem CO<sub>2</sub>

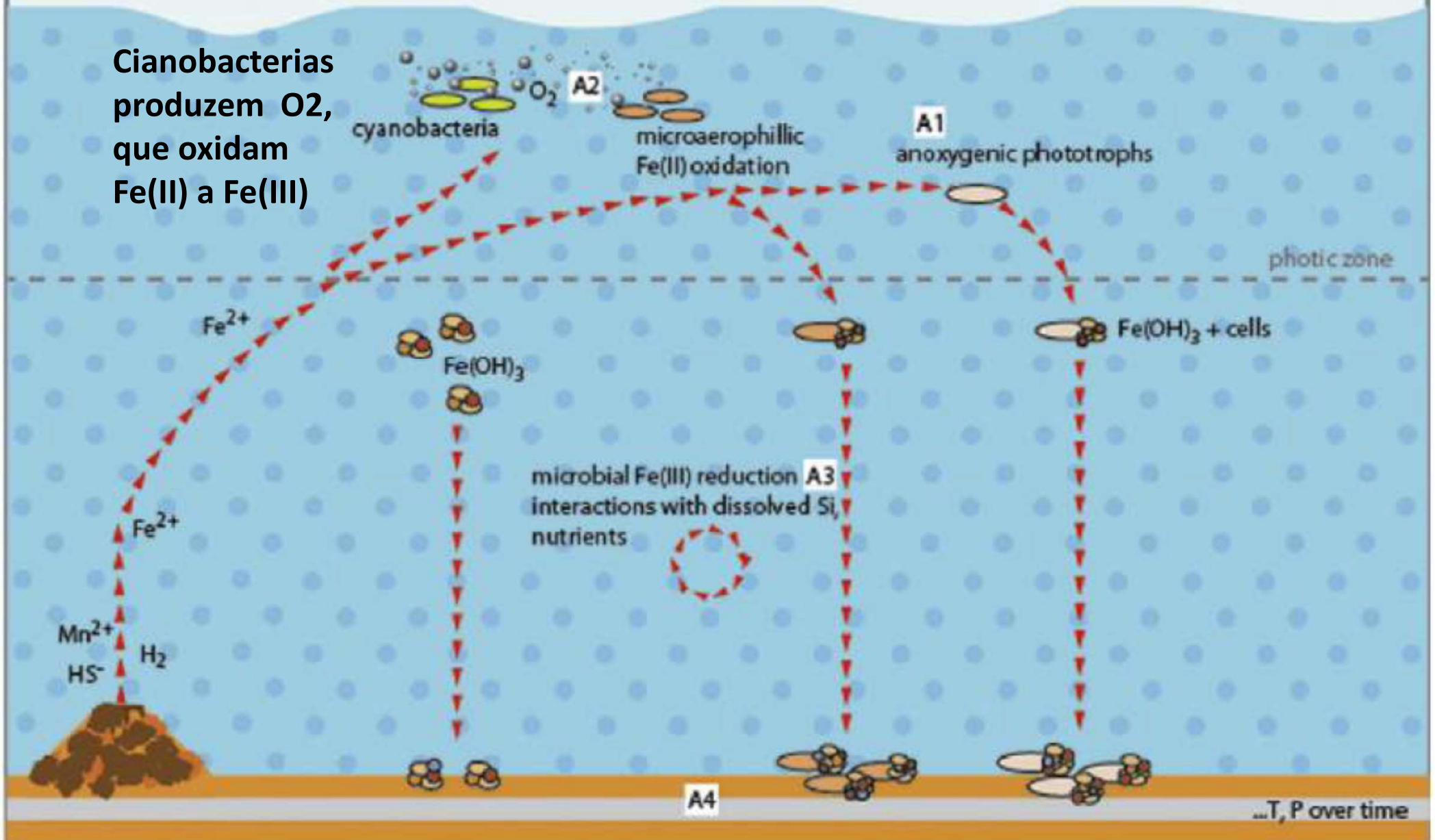




# Oceano Arqueano - anóxico

A

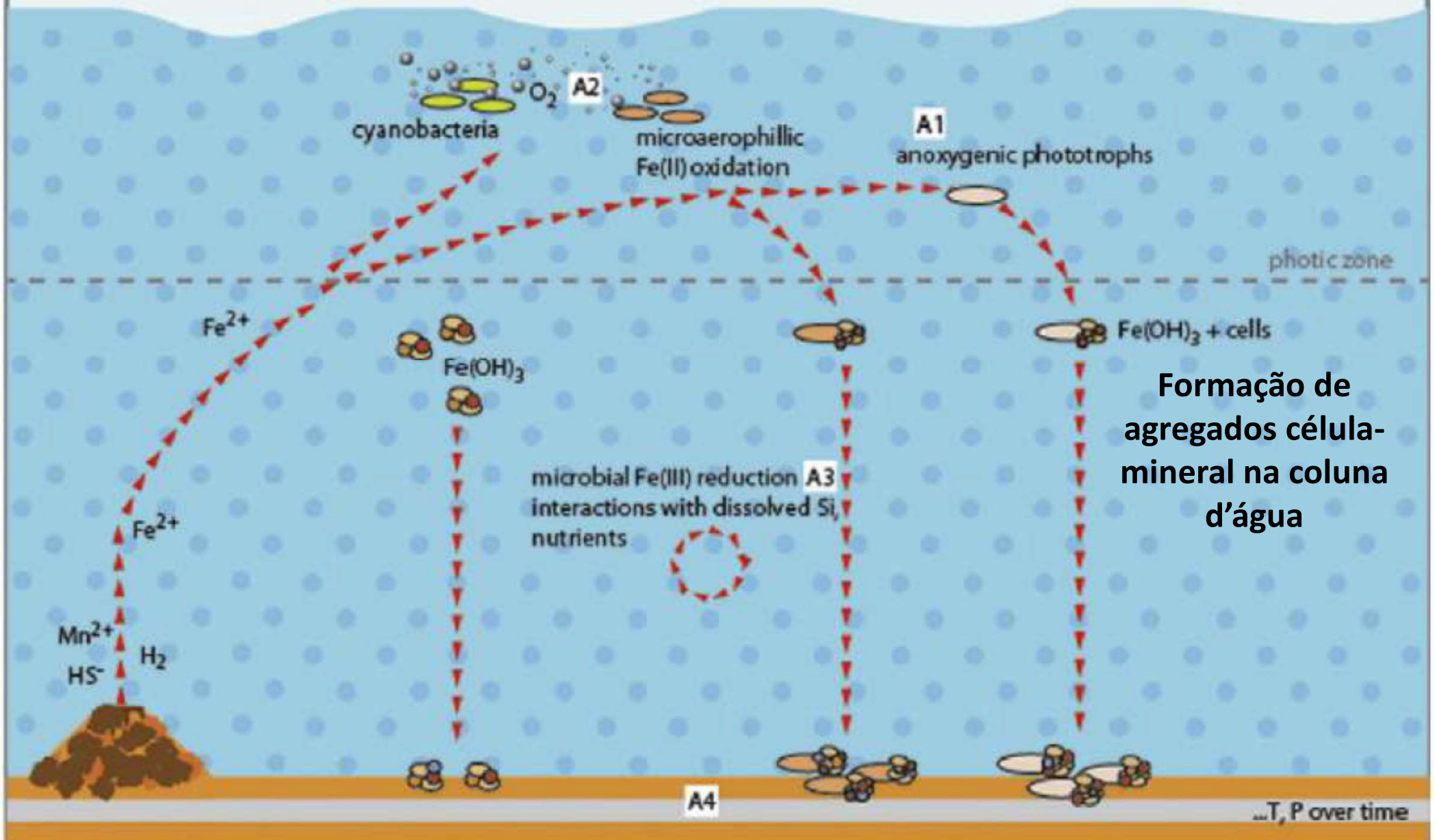
Cianobacterias  
produzem  $O_2$ ,  
que oxidam  
 $Fe(II)$  a  $Fe(III)$





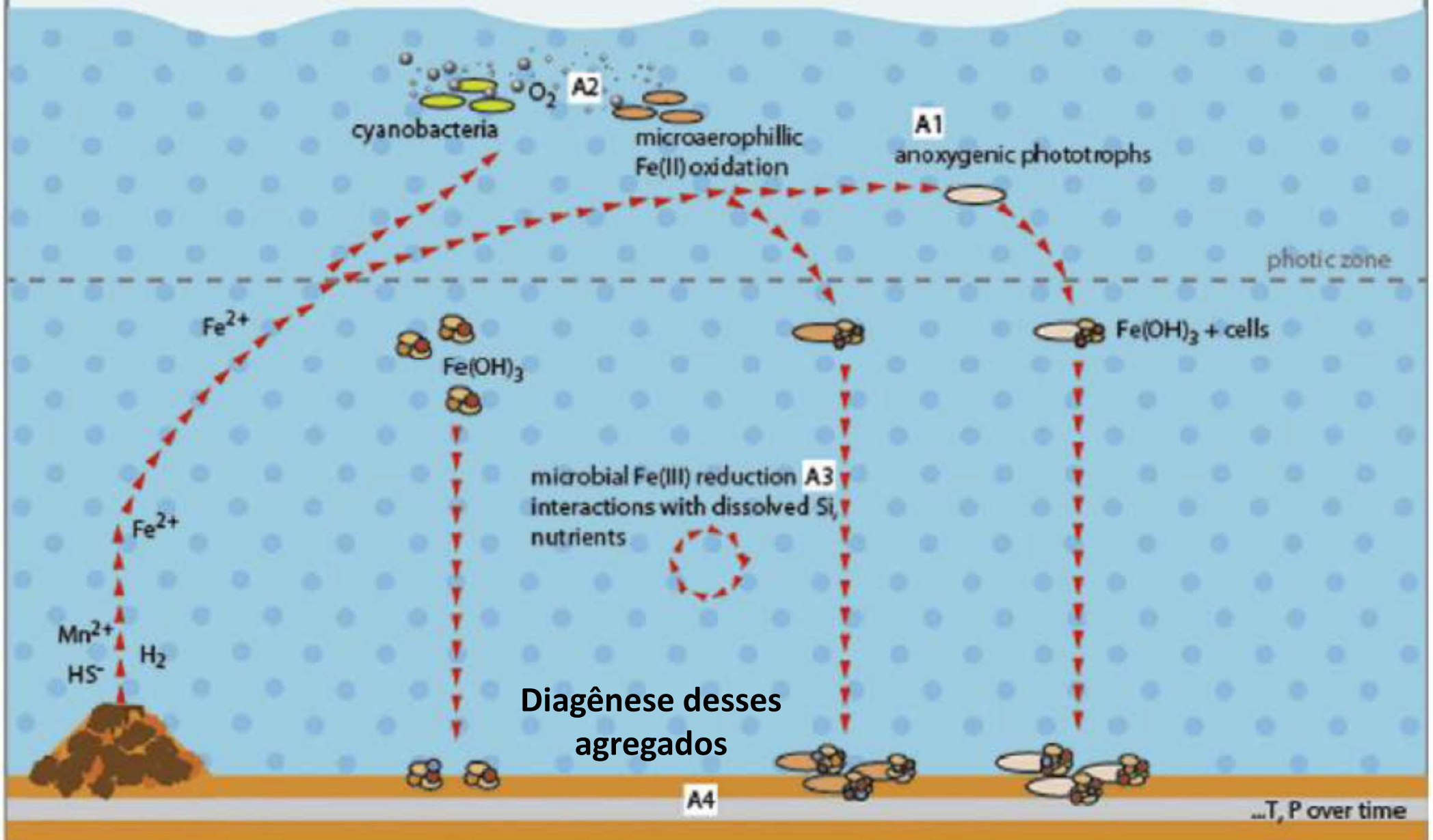
# Oceano Arqueano - anóxico

A



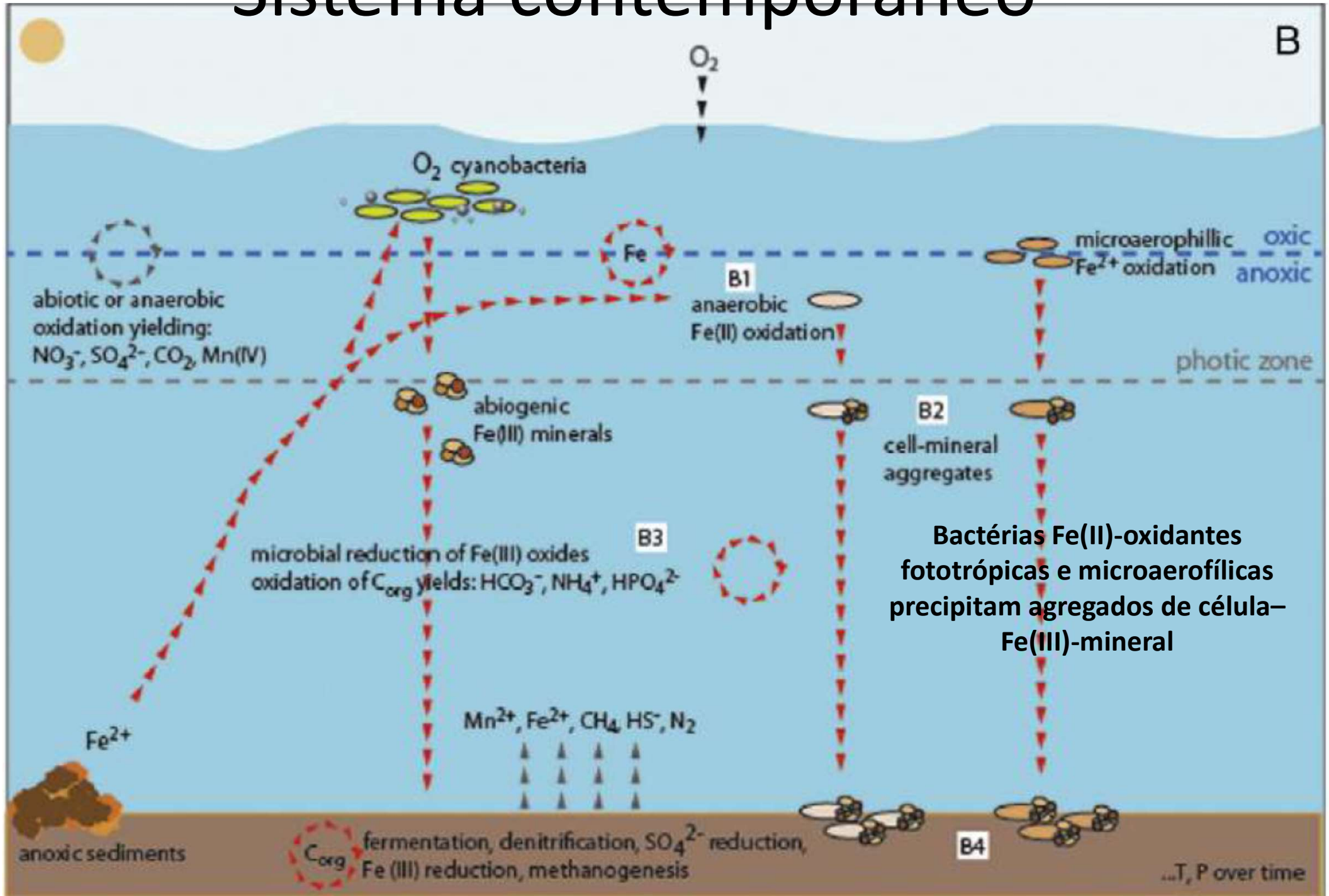
# Oceano Arqueano - anóxico

A

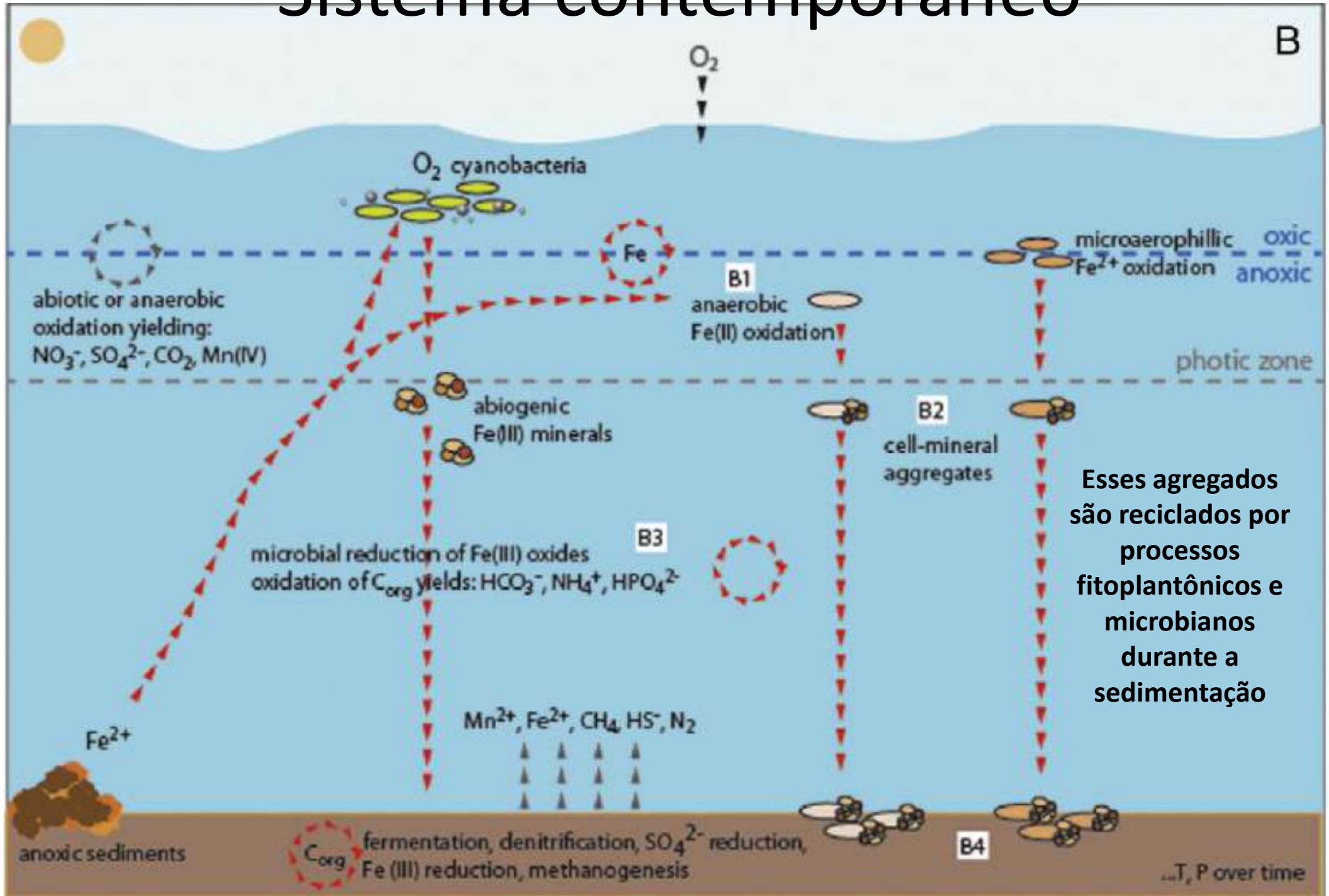




# Sistema contemporâneo

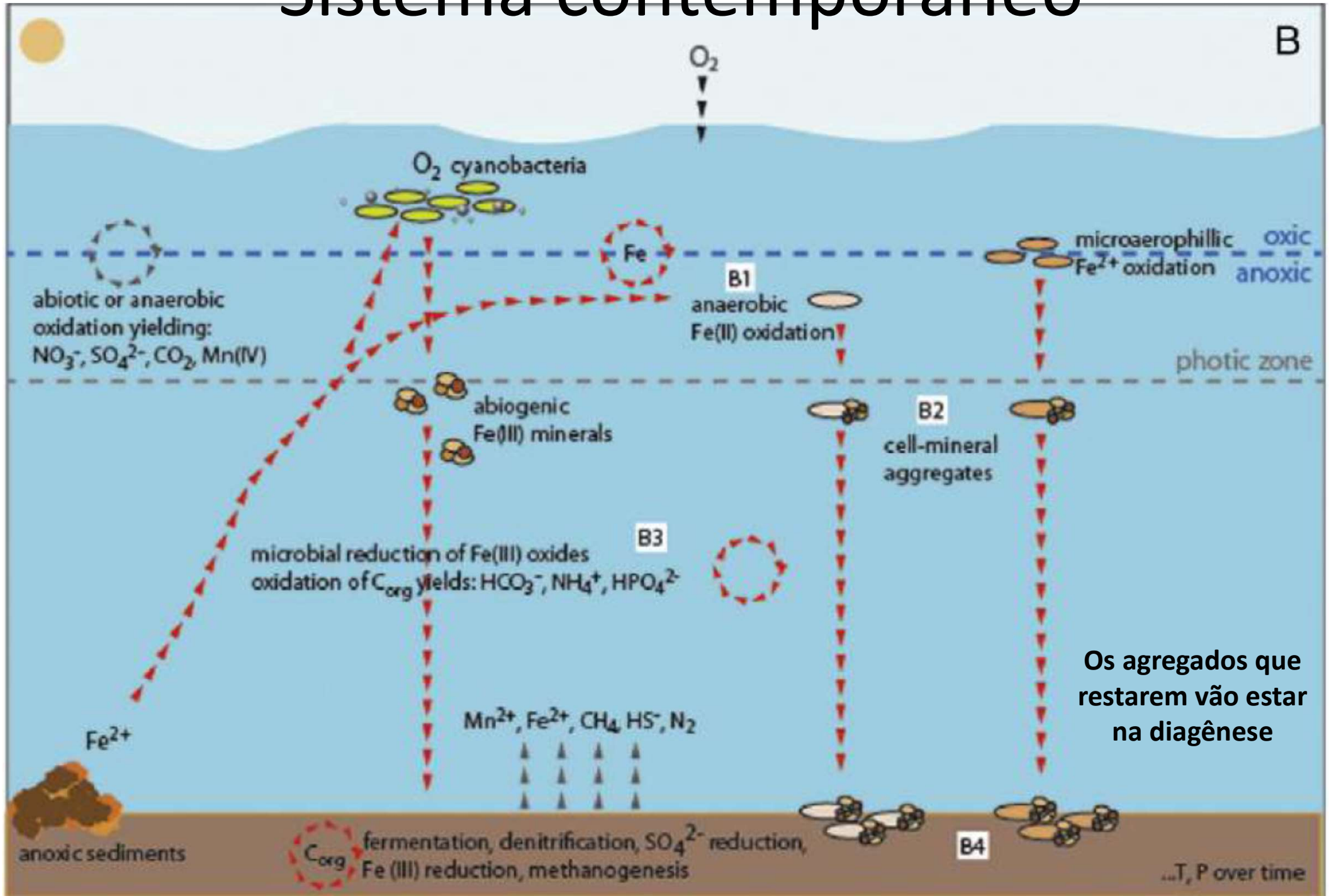


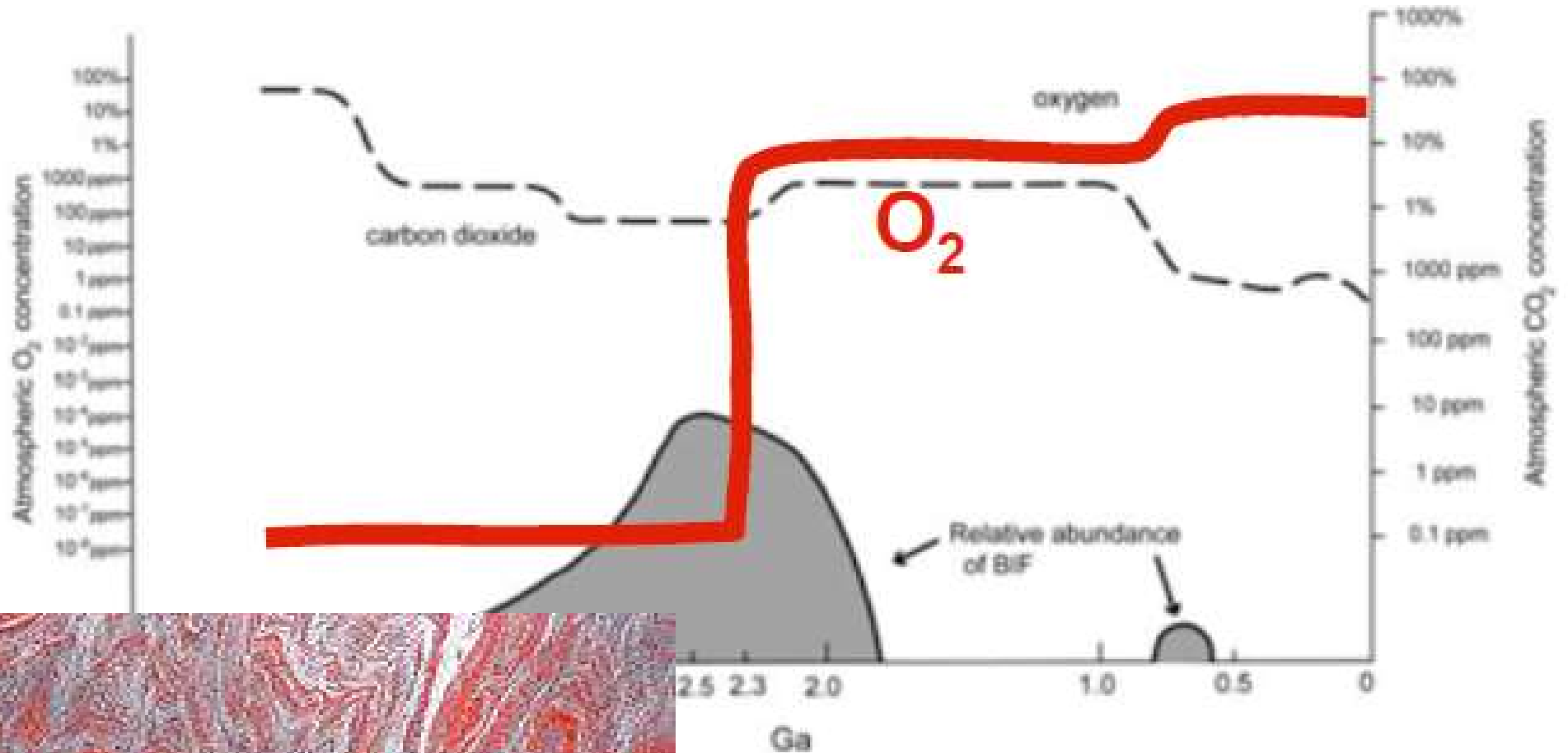
# Sistema contemporâneo





# Sistema contemporâneo

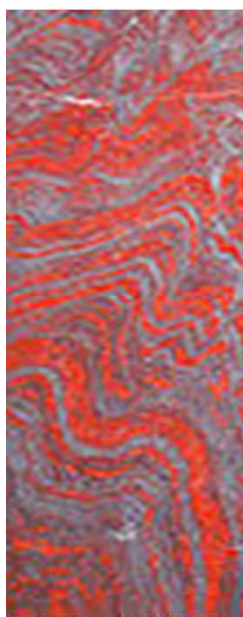
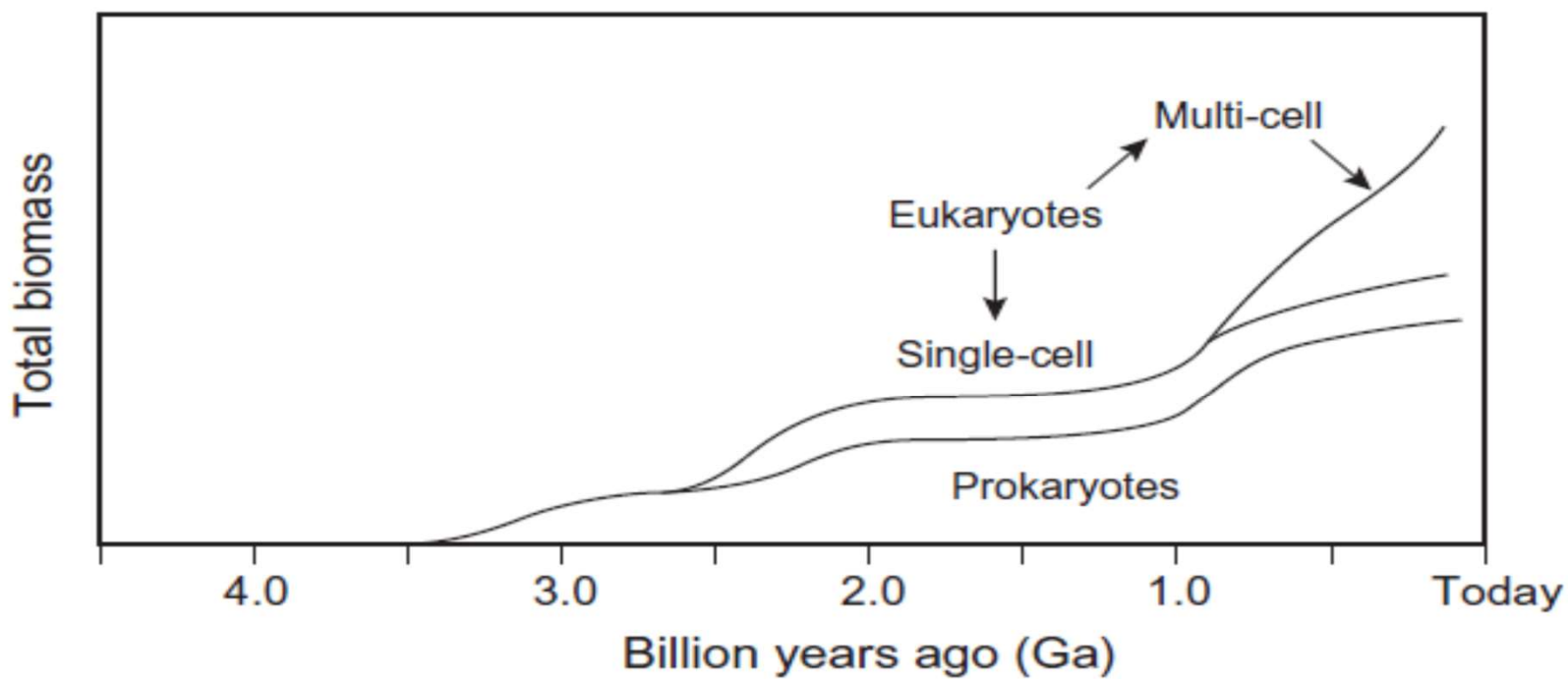
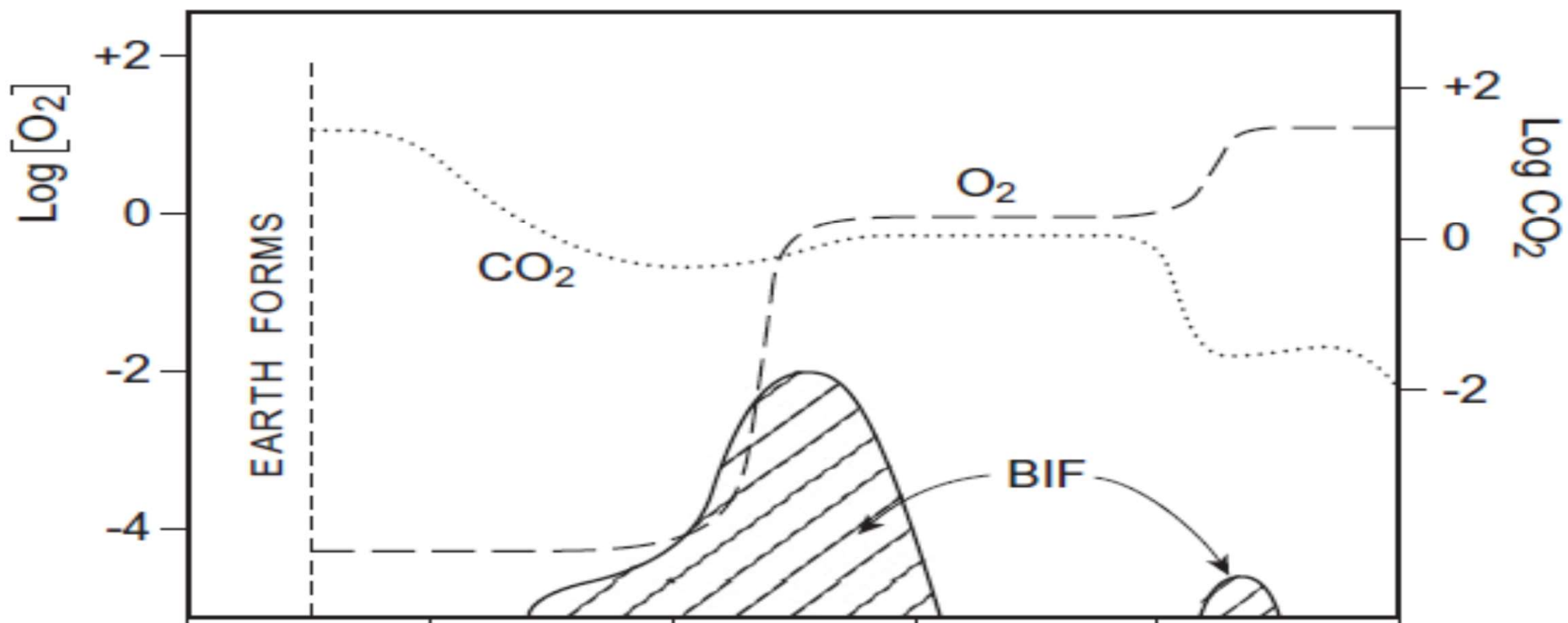




BIFs são a manifestação da fotossíntese

O acúmulo de oxigênio na atmosfera e oceanos provocou a precipitação do ferro como óxidos





# Mineralogia e geoquímica do ferro

Fe ocorre em uma faixa de estados de oxidação: -2 a +6

Estados mais comuns: Fe(II) (ferroso) e Fe(III) (férico)

Fe elemental: Fe(0) é raro e rapidamente oxidado



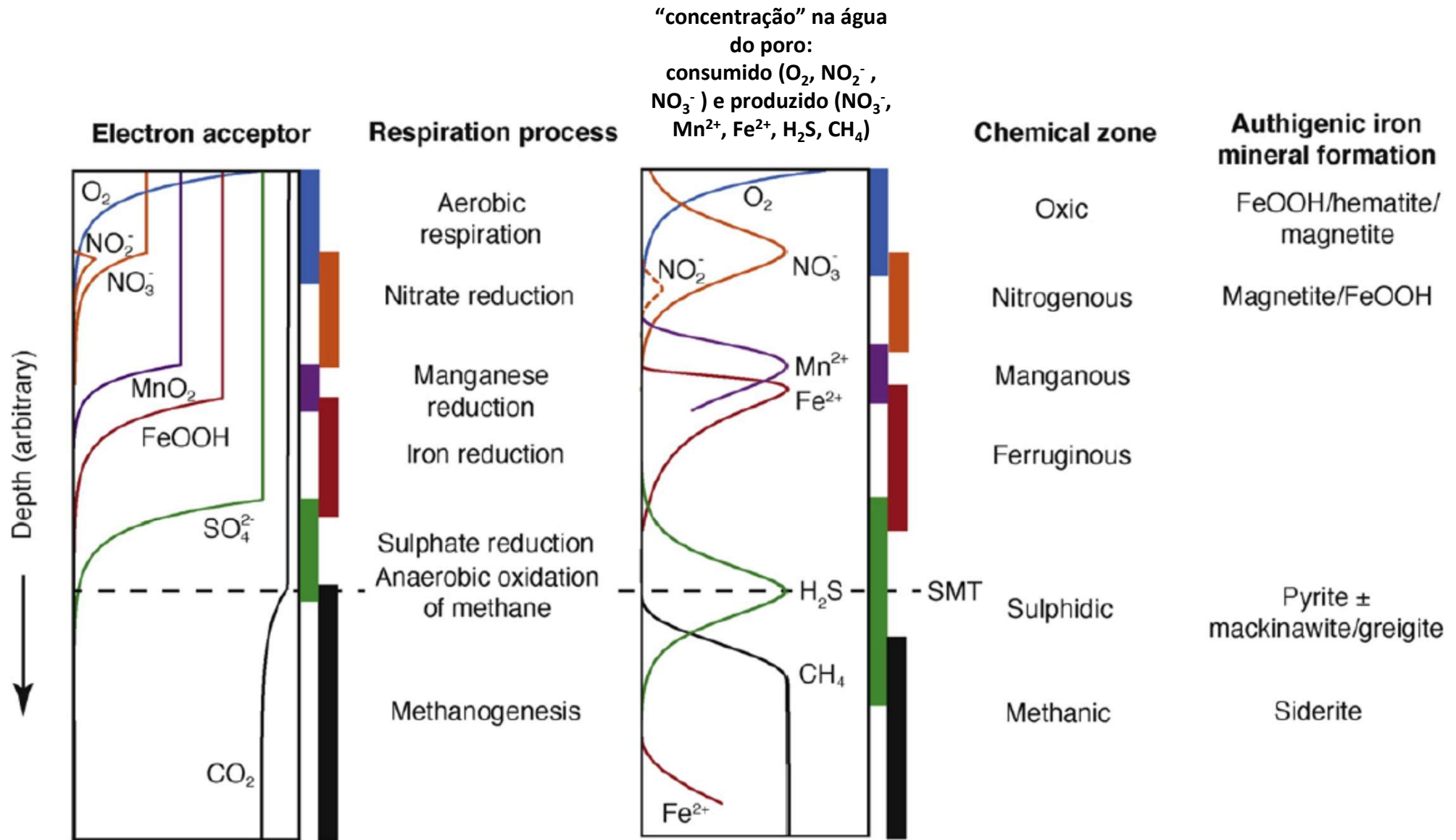
# Mineralogia e geoquímica do ferro

**TABLE 1**

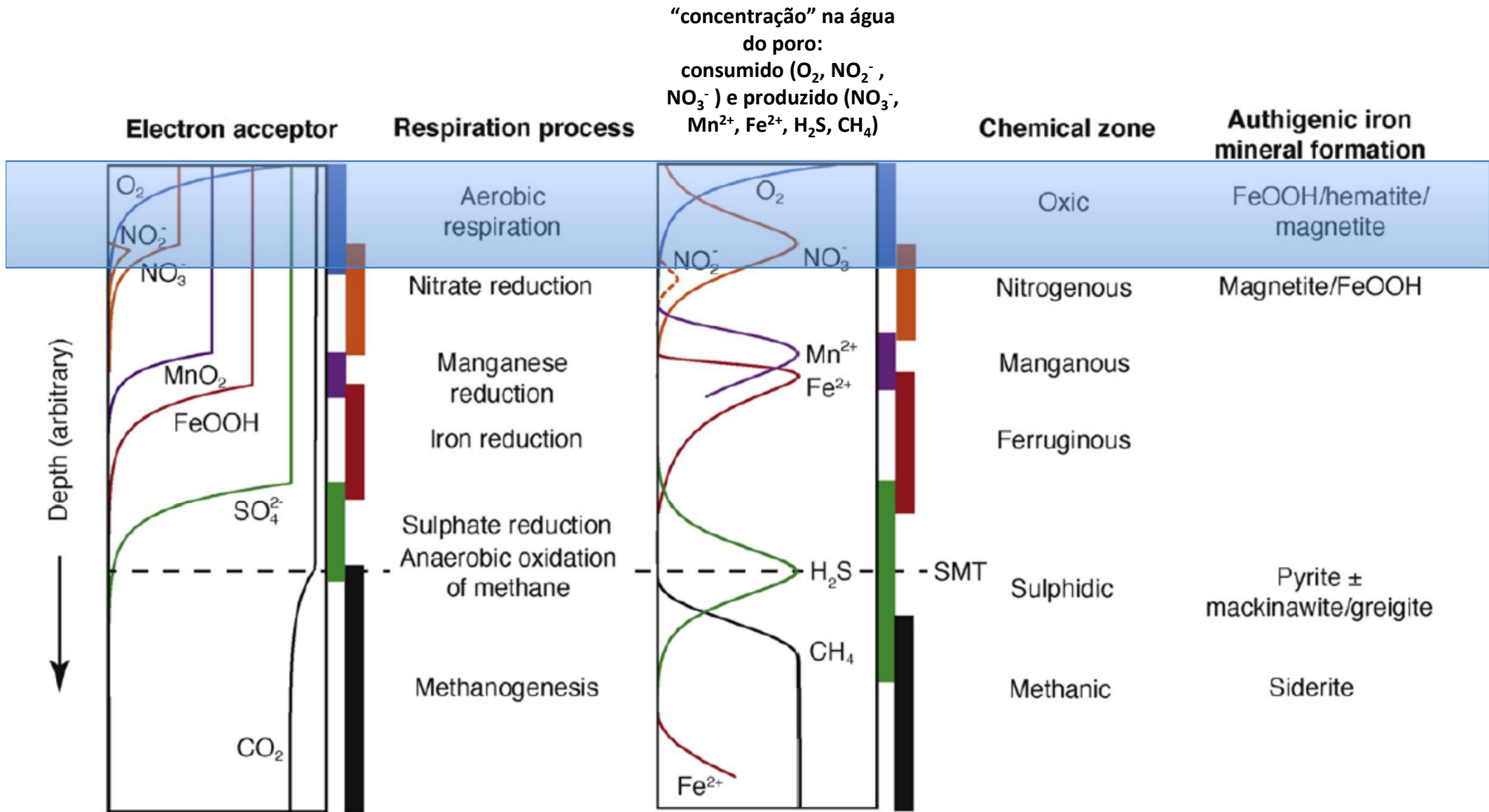
COMMON IRON MINERALS PRESENT AT, OR NEAR, THE EARTH'S SURFACE (MODIFIED FROM CUNDY ET AL. 2008)

Mineral Class	Name	Formula
Native or metal form	Native iron	Fe
Oxides/ oxyhydroxides	Ferrihydrite Goethite Lepidocrocite Hematite Maghemite Magnetite Green rusts	$\text{Fe}^{3+}_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$ FeO(OH) $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Fe <sup>(2+·3+)</sup> 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 Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>
Carbonates	Siderite Ankerite	FeCO <sub>3</sub> Ca(Fe,Mg,Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Sulfides	Pyrite Marcasite Pyrrhotite Mackinawite Greigite	FeS <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> Fe <sub>1-x</sub> S FeS Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
Phosphates	Vivianite Strengite	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Silicates	Berthierine Chamosite "Glaucosite"* Greenalite Odinite	(Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (Fe <sup>2+</sup> ,Mg,Al,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH,O) <sub>8</sub> KMg(FeAl)(SiO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O (Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2.3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Mg,Al,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2.5</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

# Zonas redox na diagênese



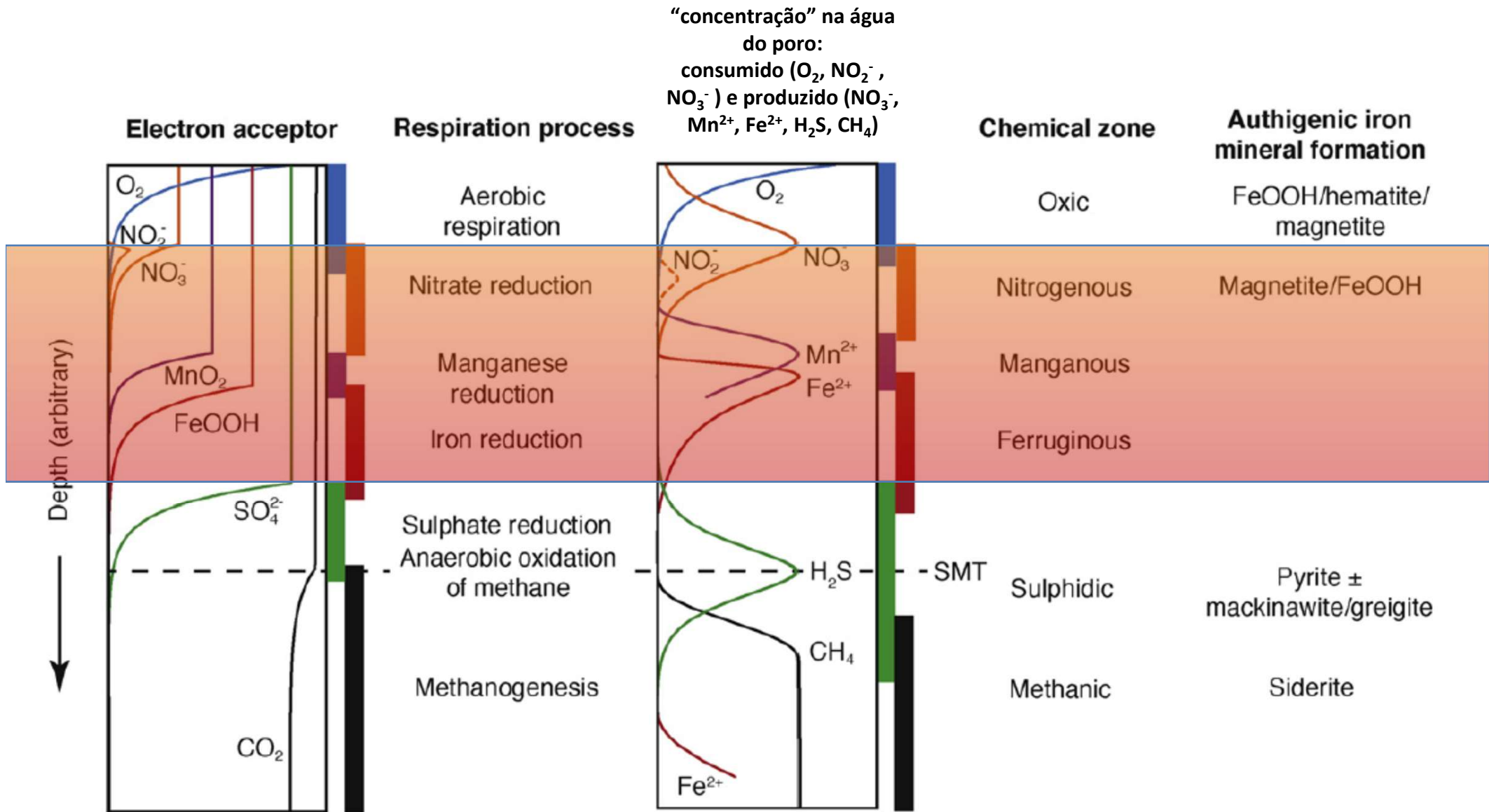
# Zonas redox na diagênese



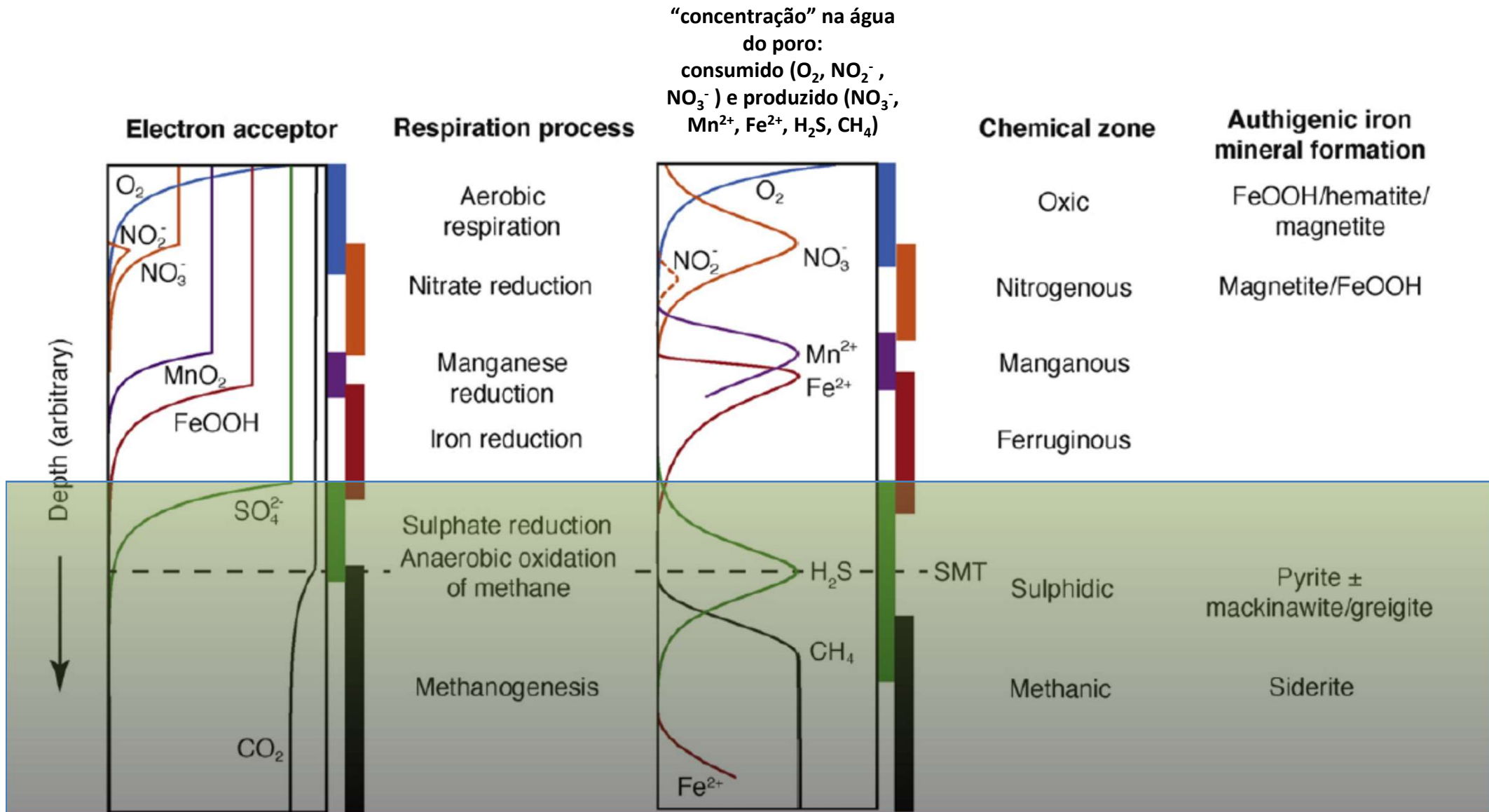
- - - SMT = sulphate-methane transition



# Zonas redox na diagênese

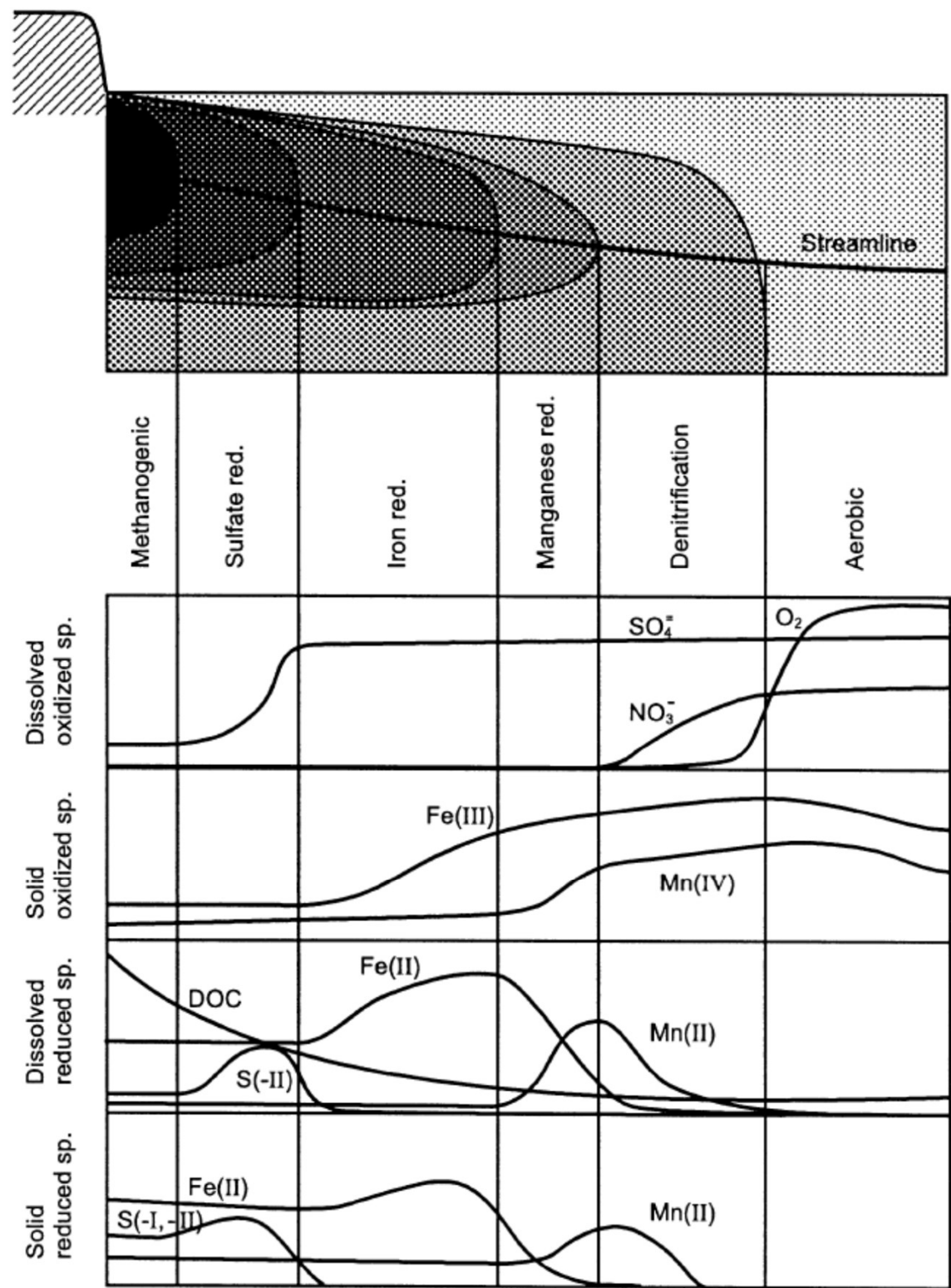


# Zonas redox na diagênese



- - - SMT = sulphate-methane transition

# Zonas redox em uma pluma de contaminação



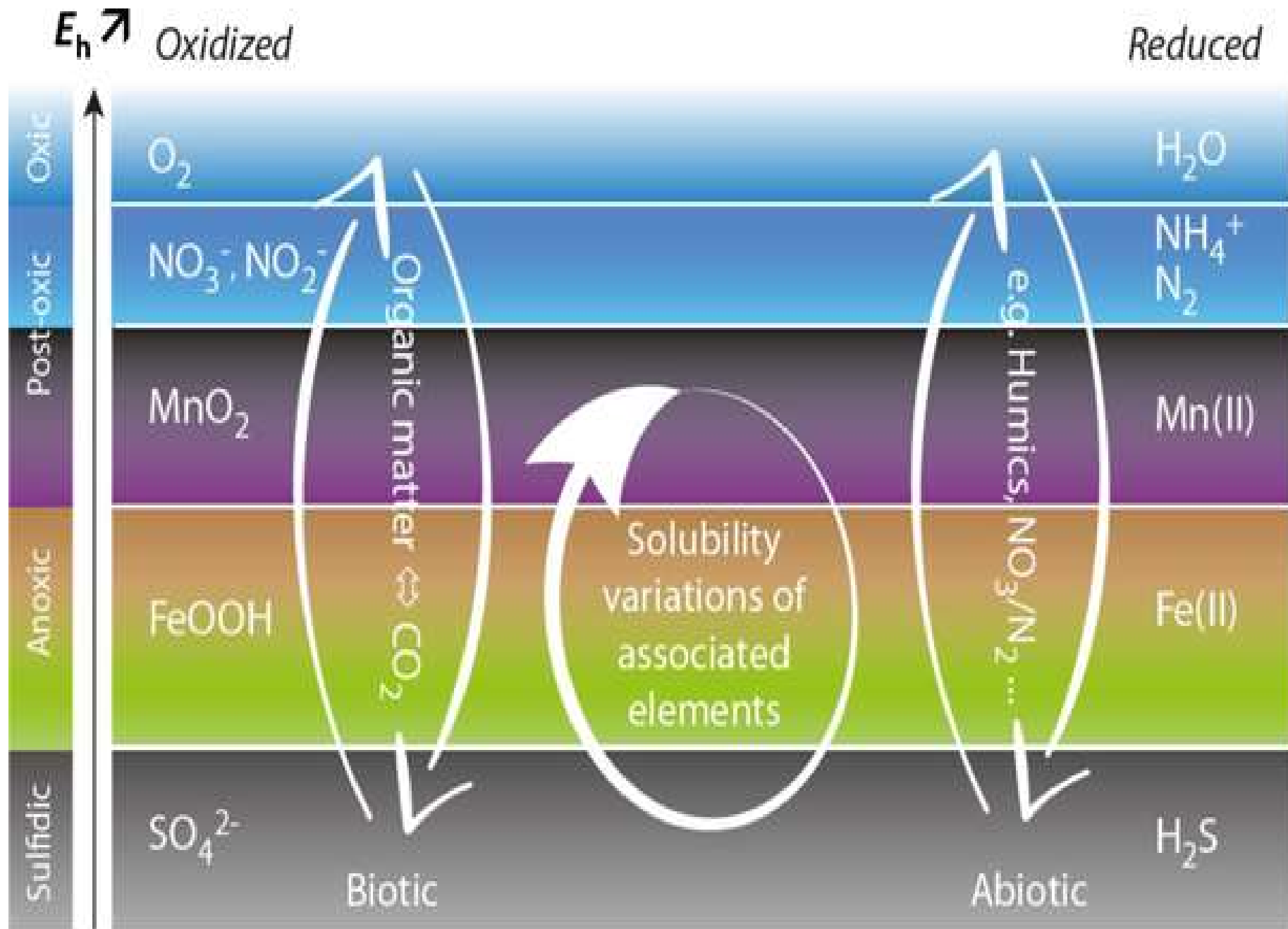


# O ciclo biogeoquímico do Fe


The background features a stylized illustration of a plant. The trunk is a semi-transparent globe with a faceted, crystalline texture. A single green leaf is attached to the top of the globe. From the base of the globe, a network of reddish-brown roots extends across the bottom of the slide.

- Crucial para a produtividade dos oceanos, armazenamento de carbono, emissões de gases dos efeito estufa e destino de nutrientes, metais tóxicos e metalóides.
- Processos biogeoquímicos se sobrepõem e competem espacialmente – oxidação e redução ocorrem ciclicamente e simultaneamente em muitos ambientes.
- Ciclo governado por reações que envolvem a transferência de elétrons biótica e abióticas → as fases minerais são determinantes

# Zonas redox no solo



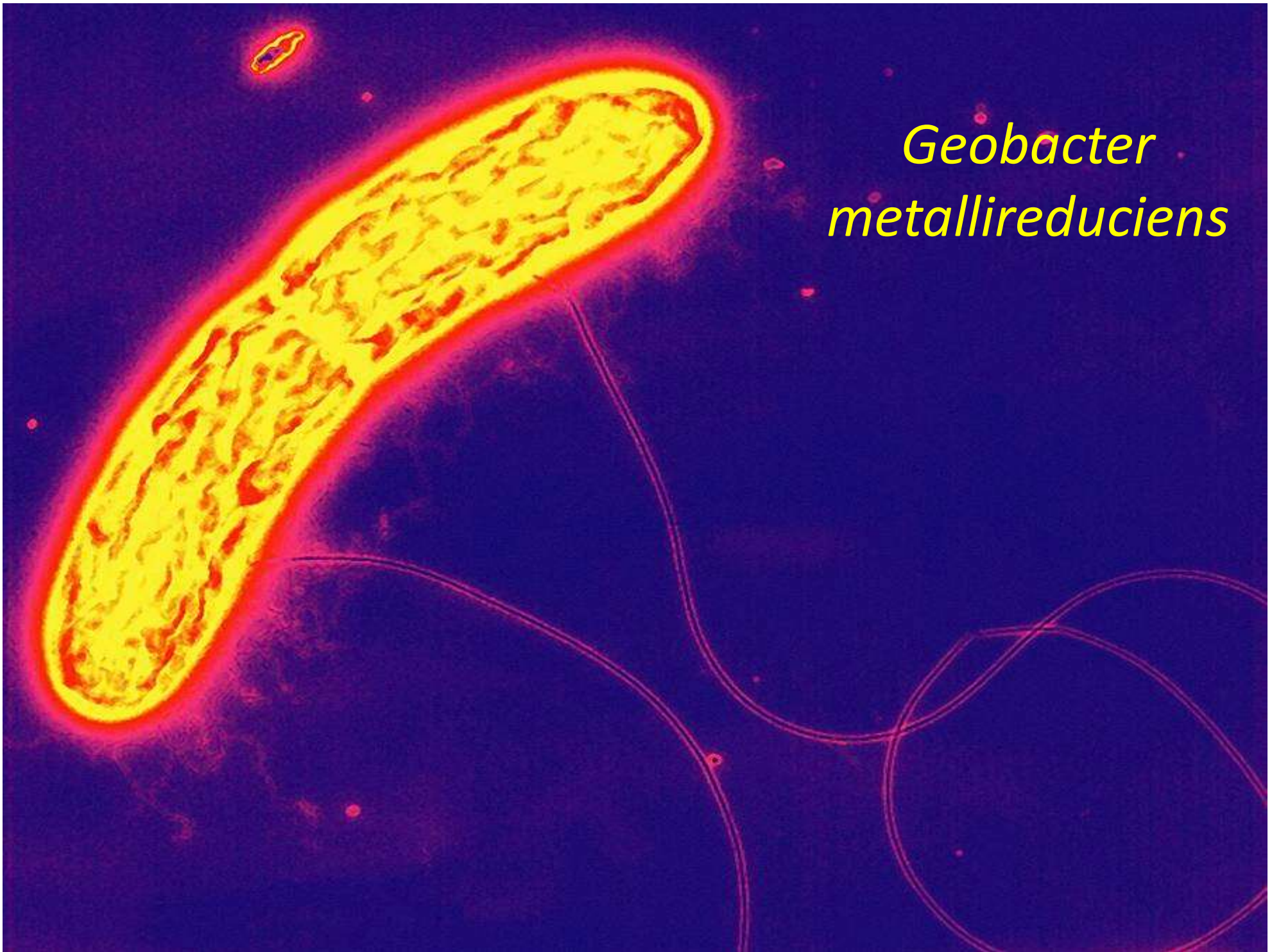
# Redução de Fe(III)



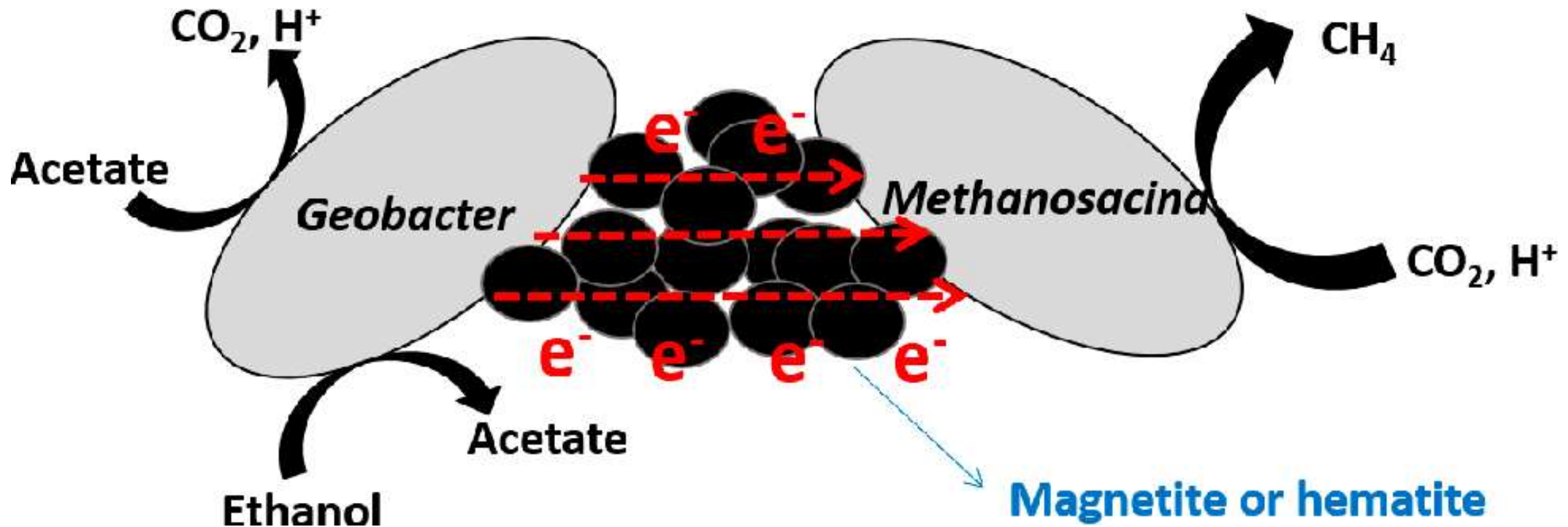
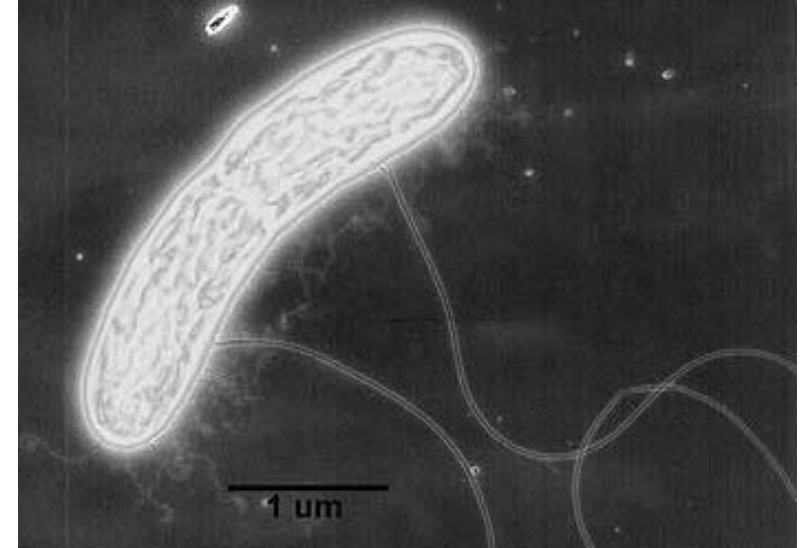
- Redução de Fe(III) a Fe(II) em baixas temperaturas, sem sulfetos livres, é mediada por bactérias dissimilatórias ferro-redutoras
- Esses micróbios reduzem Fe(III) anaerobicamente para ganhar energia, mas não usam o Fe(II) resultante
- Os elétrons usados para reduzir o Fe(III) vem da oxidação de H<sub>2</sub> ou moléculas orgânicas
- Ex: *Geobacter* sp., *Shewanella* sp., bactérias sulfato-redutoras, archea



*Geobacter  
metallireducens*

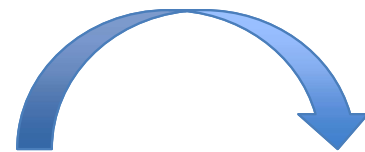
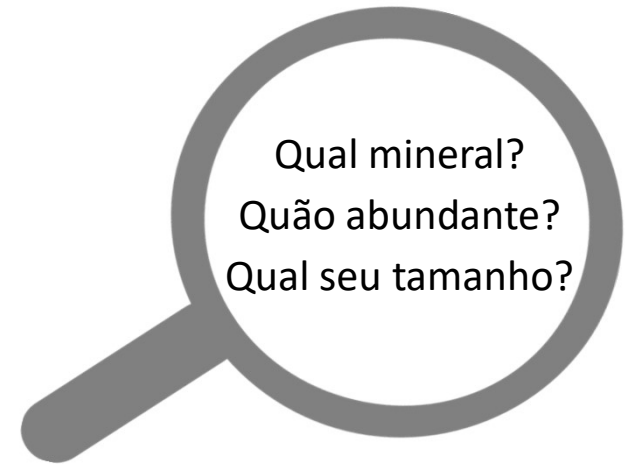
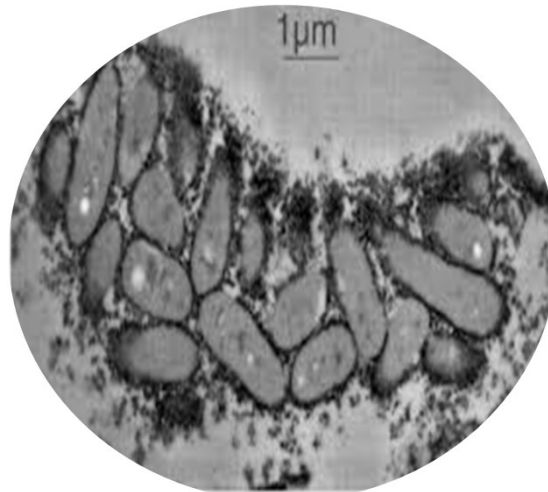
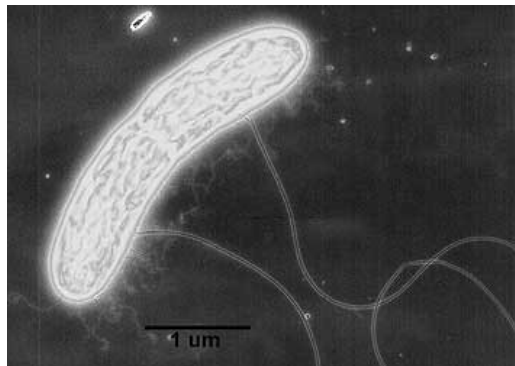


# Transferência de elétrons direta e entre espécies



# O que as propriedades magnéticas do Fe nos diz?

---

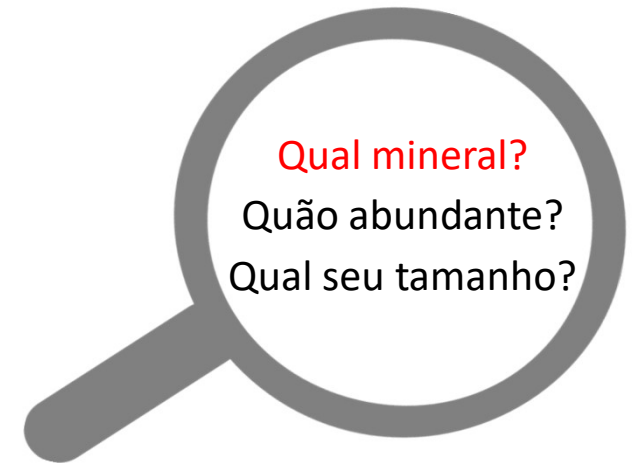


Semana que vem!



# Mineralogia magnética

(no escopo do magnetismo ambiental)

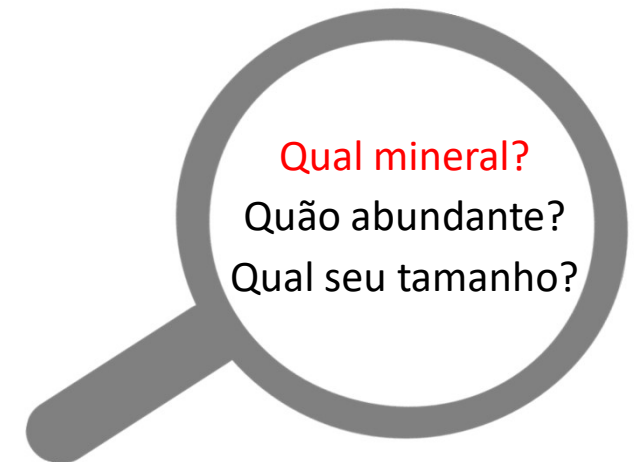


# Mineralogia magnética

(no escopo do magnetismo ambiental)

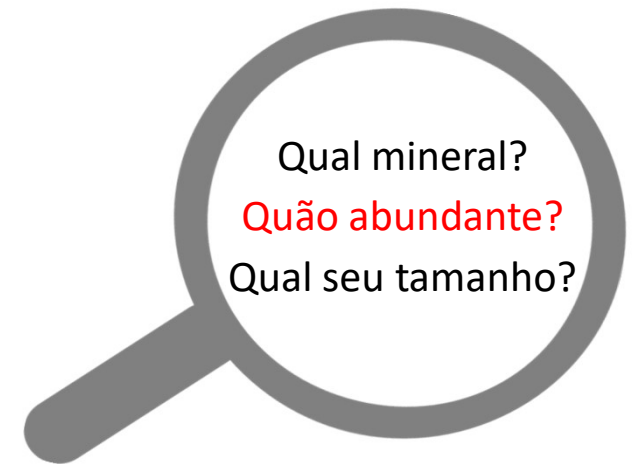
O mineral identificado é encontrado em ambientes óxicos ou anóxicos?

Contém água?



# Mineralogia magnética

(no escopo do magnetismo ambiental)





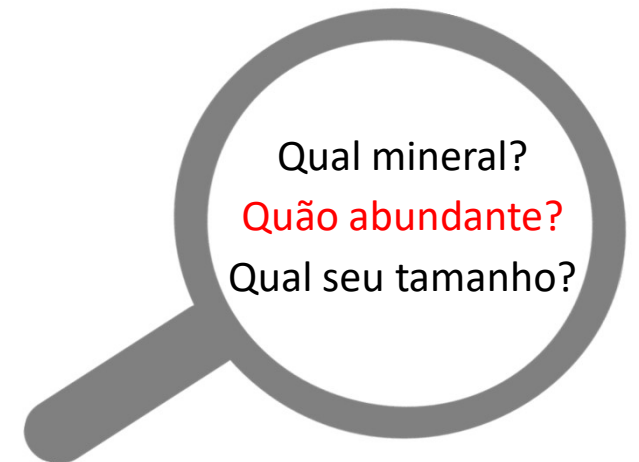
# Mineralogia magnética

(no escopo do magnetismo ambiental)

Dissolução?

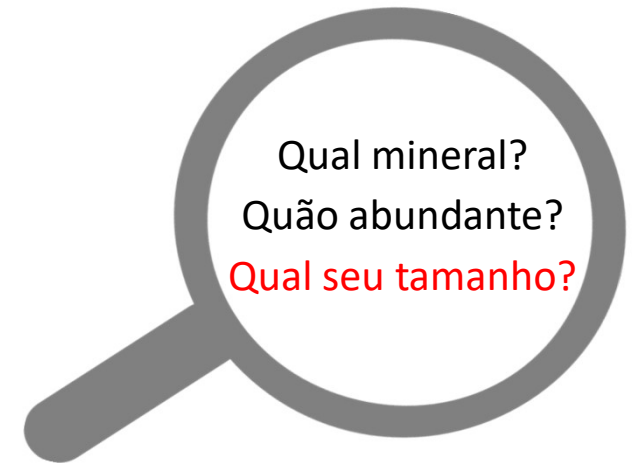
Redução?

Oxidação?



# Mineralogia magnética

(no escopo do magnetismo ambiental)

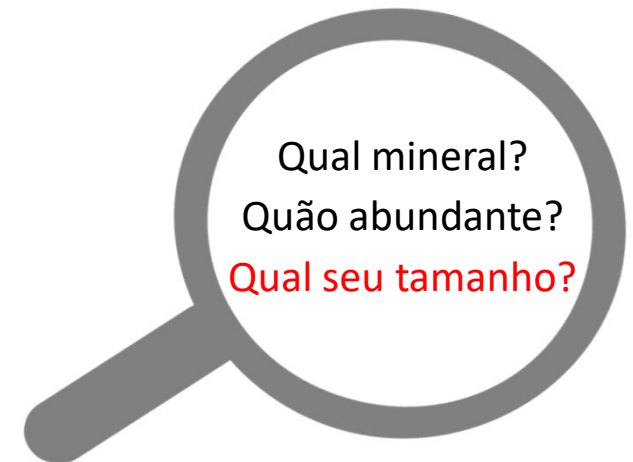


# Mineralogia magnética

(no escopo do magnetismo ambiental)

Minerais magnéticos biogênicos são muito pequenos, na escala de nanopartículas.

Assinatura magnética – não são capazes de “sustentar” a magnetização aplicada em temperatura ambiente.

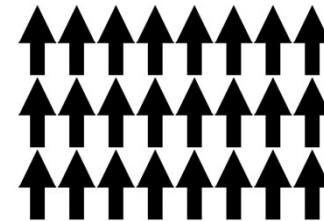




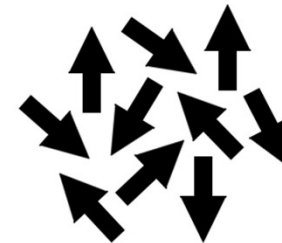
# Magnetismo de rochas

As propriedades magnéticas dos materiais dependem da temperatura e do tamanho dos minerais

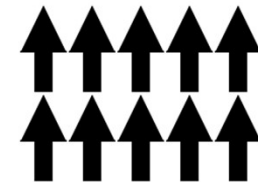
Abaixo da temperatura de Currie



Acima da temperatura de Currie



Applied Magnetic Field Absent



Applied Magnetic Field Present



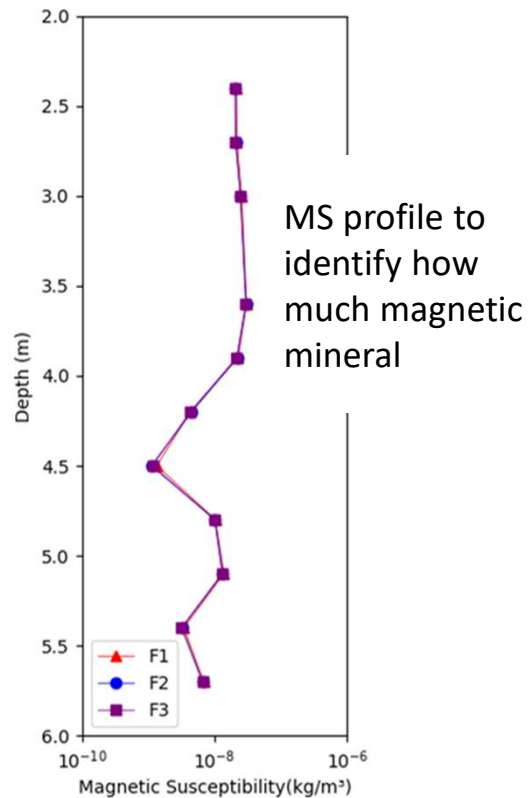
# Magnetismo de rochas

As propriedades magnéticas dos materiais dependem da temperatura e do tamanho dos minerais

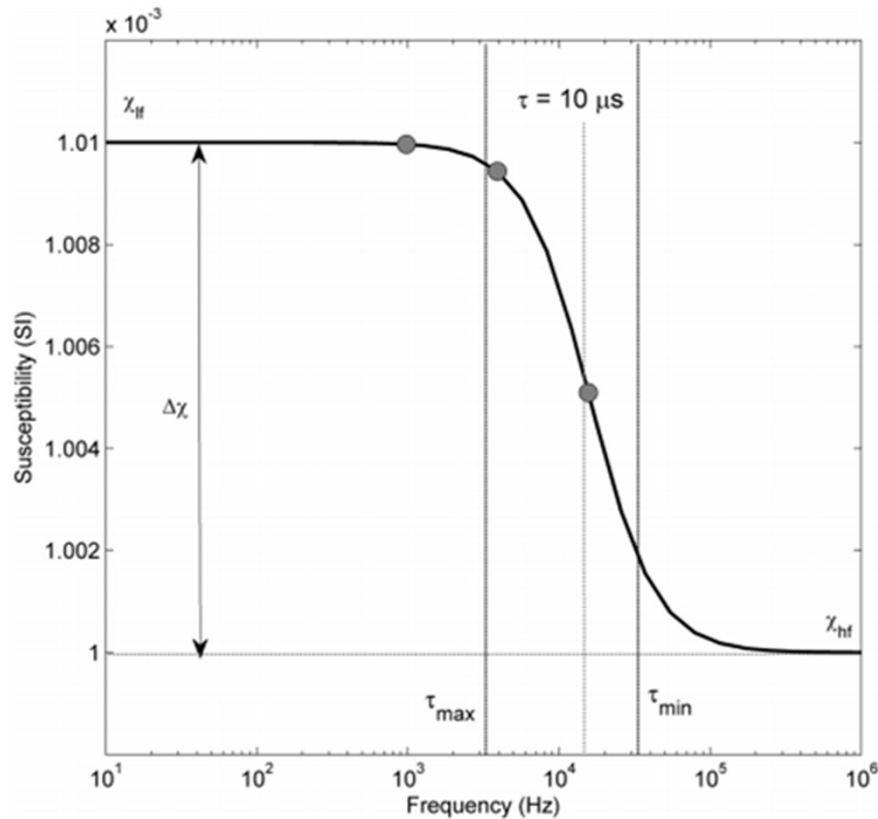
$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$
$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_M}{E_T}}$$
$$E_M = K v$$
$$E_T = k_B T$$



# MAGNETIC SUSCEPTIBILITY



Example of susceptibility profile.

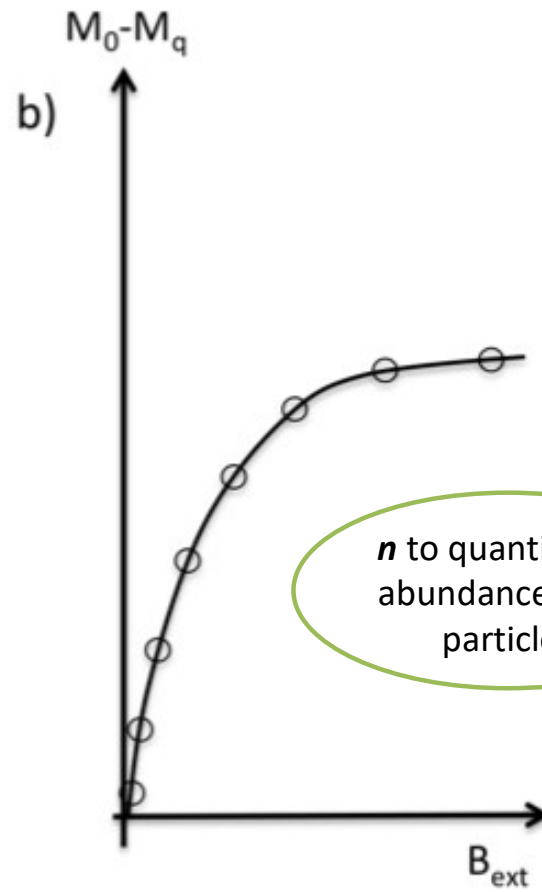
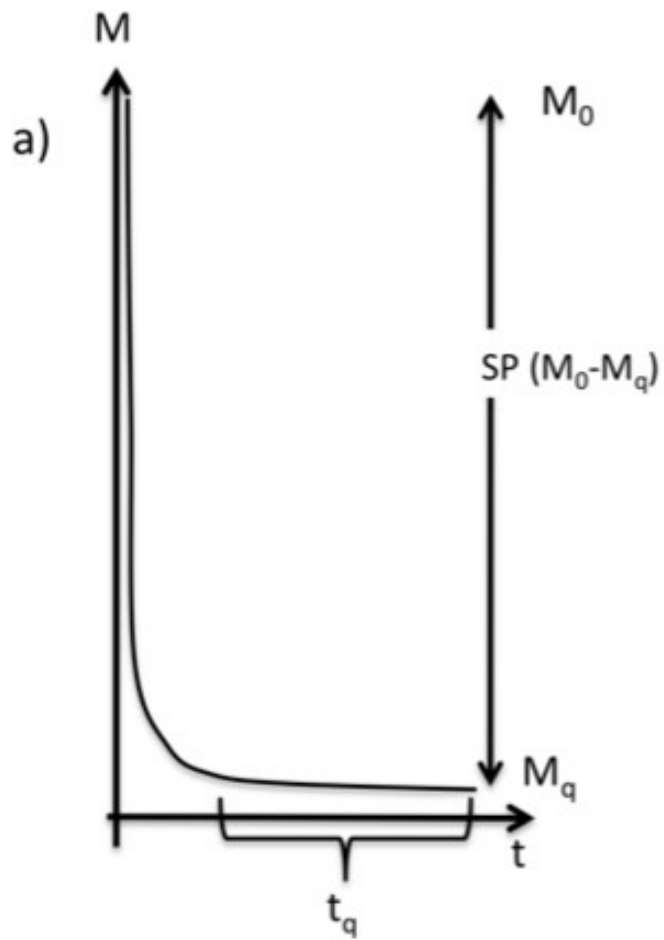


$$LFE = \frac{\Delta\chi}{\chi_{lf}}$$

LFE parameter to identify the size range



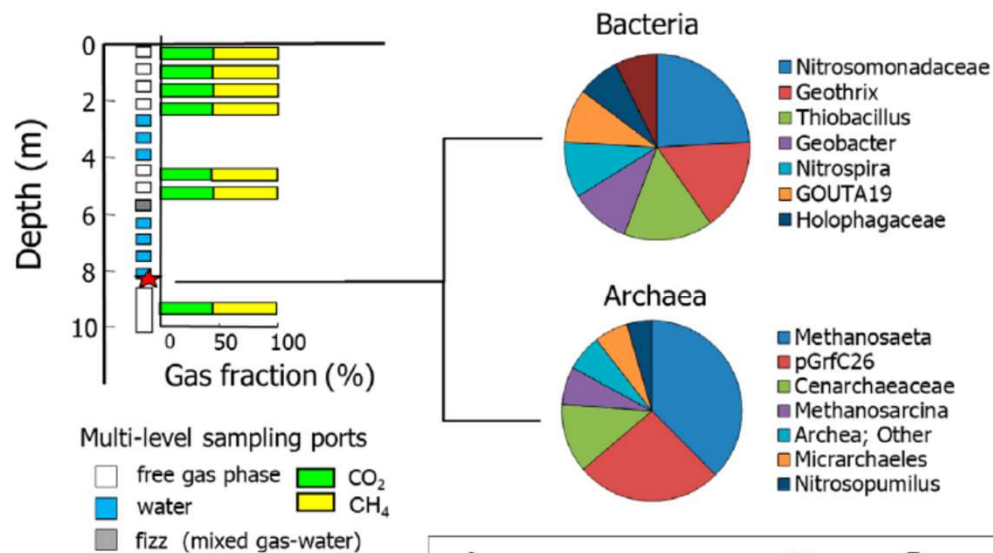
# SUPERPARAMAGNETIC CONCENTRATION AND DIPOLE MOMENT



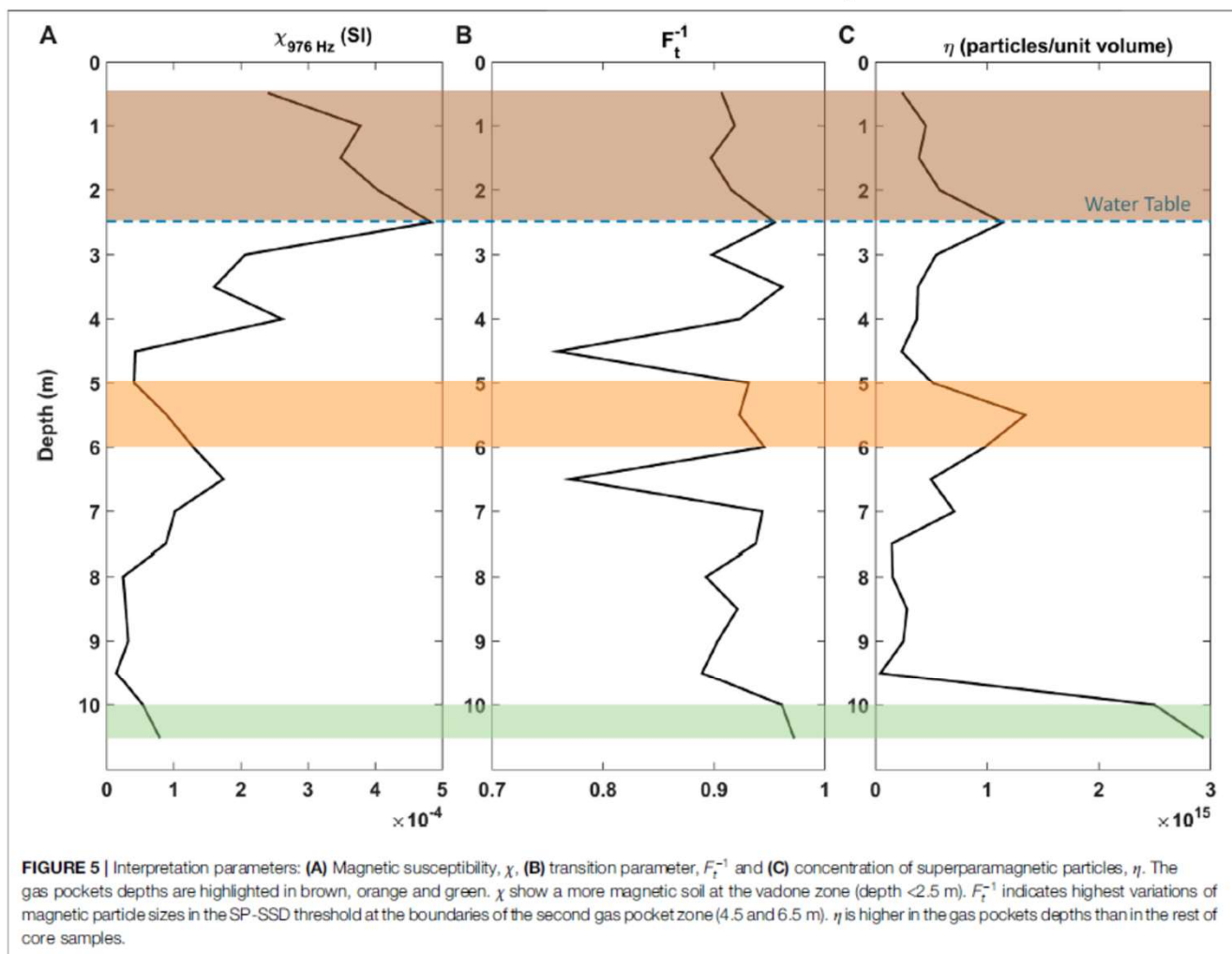
$$n = \frac{M_S}{\mu}$$

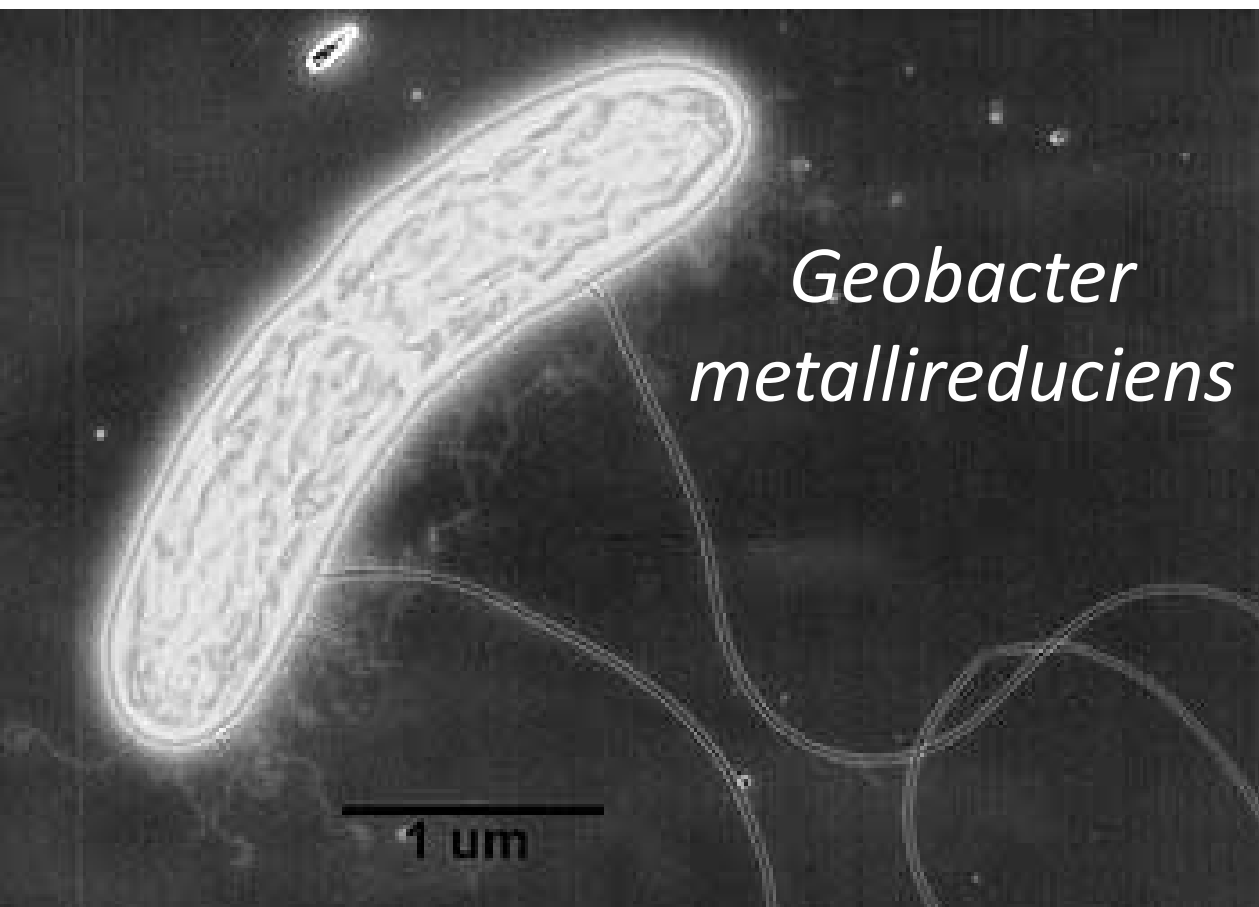
$n$  to quantify the abundance of SP particles





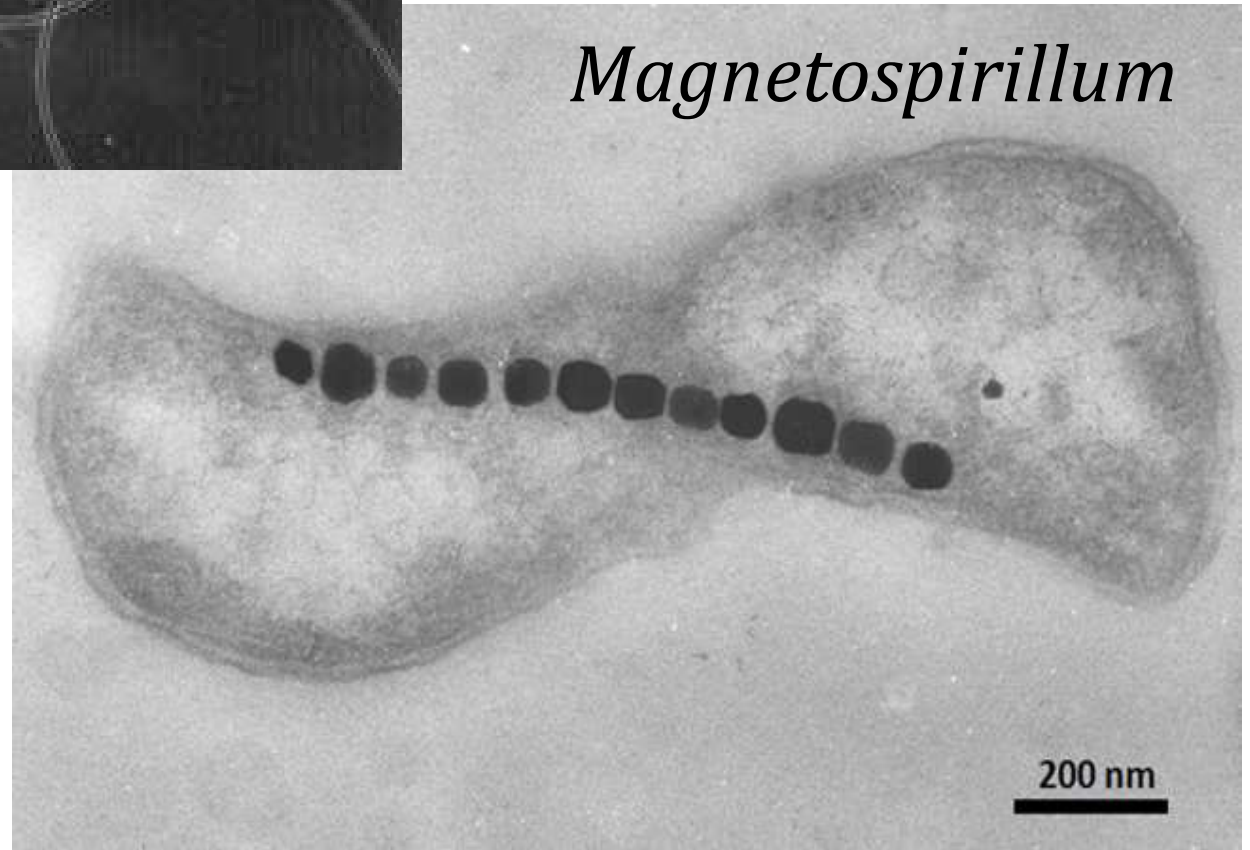
**FIGURE 1** | Gas composition sampled in a multi-level borehole and typical groundwater from different depths (modified from Mendonça et al., 2015)



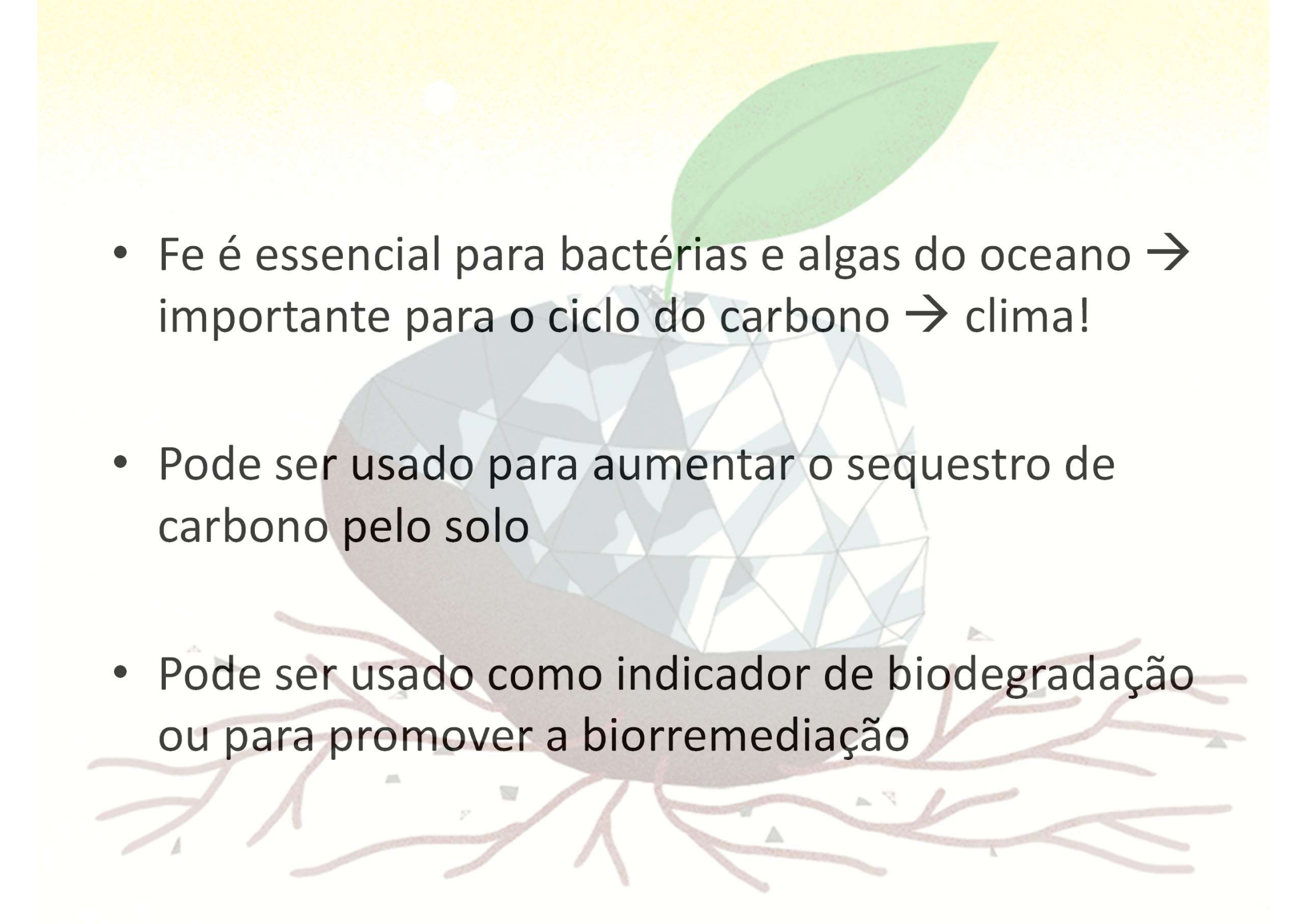


**Onde está o ferro?**

**Qual a função do ferro nos dois casos?**





- 
- Fe é essencial para bactérias e algas do oceano → importante para o ciclo do carbono → clima!
  - Pode ser usado para aumentar o sequestro de carbono pelo solo
  - Pode ser usado como indicador de biodegradação ou para promover a biorremediação

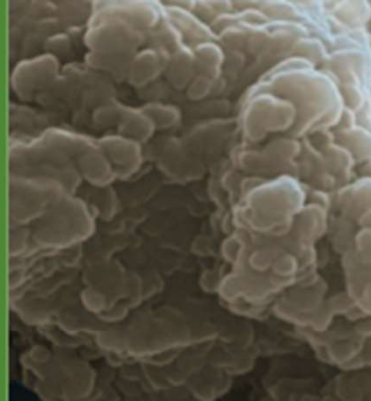
Discussão em grupos 4

Ferro em sistemas biogeoquímicos

# IRON IN MICROBIAL METABOLISMS

Kurt O. Konhauser<sup>1</sup>, Andreas Kappler<sup>2</sup>, and Eric E. Roden<sup>3</sup>

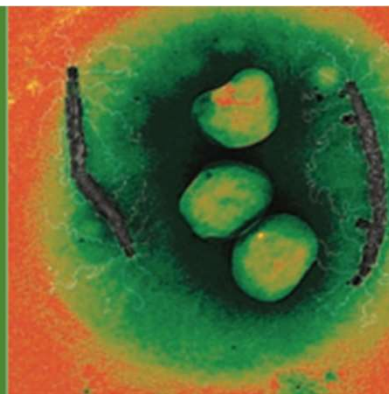
1811-5209/11/0007-0089\$2.50 DOI: 10.2113/gselements.7.2.89



# Magnetic Nanocrystals in Organisms

Mihály Pósfai<sup>1</sup> and Rafal E. Dunin-Borkowski<sup>2</sup>

1811-5209/09/0005-0235\$2.50 DOI: 10.2113/gselements.5.4.235



False-color TEM image and superposed magnetic induction map of a bacterial cell containing two single chains of magnetite magnetosomes. The contour spacing is 0.5 rad.

# Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles

Nicole C. Mueller\* and Bernd Nowack\*

1811-5209/10/0006-0395\$2.50 DOI: 10.2113/gselements.6.6.395

