

Ossidi di Fe (ossidi-ossidi idrati-ossidrossidi-idrossidi)

Ferro - Costituisce ~ il 3,5% (in peso) nelle rocce della crosta terrestre, distribuito in molti minerali di cui 7 ne sono i più ricchi. E' presente nei silicati primari soprattutto come Fe^{2+} , solo in pochi come Fe^{3+} (es. magnetite).

Minerali di ferro secondari nel pedoambiente: silicati argillosi ferriferi, **ossidi di ferro** (includendo nel termine: ossidi, idrossidi e ossidi idrati) e, in condizioni riducenti, carbonati e solfuri.

Ossidi di ferro del suolo

Gli ossidi di ferro presentano nel suolo grande variabilità di cristallinità e concentrazione (da <0.1 a 50% in peso), in relazione alla distribuzione, quantità e dimensione dei pori del suolo e alla T (variabile dalle condizioni di ghiaccio permanente nella tundra e regioni artiche a valori fino a 60°C nella parte superficiale del suolo ai tropici). Cristallinità, tipo e concentrazione degli ossidi di ferro dipende anche dalla composizione dell'aria e della soluzione del suolo: questa può avere pH più o meno fortemente acido o alcalino e contenere elettroliti e composti che possono interferire nella loro formazione.

I parametri sopra citati e altri ancora, chimici e fisici, variano nel suolo con il tempo e nello spazio: il pedoambiente con le sue componenti e variabilità è pertanto molto attivo nella formazione e trasformazione anche di questi minerali per i quali le condizioni di equilibrio non sono in genere mai stabilmente raggiunte.

Gli ossidi di ferro del suolo possono essere sia ereditati dalla roccia madre (litogenetici o primari) sia formati dai processi di weathering dei minerali primari contenenti ferro (ossidi pedogenetici o secondari). Dopo la loro formazione possono andare incontro a modificazioni strutturali, chimiche, fisiche e morfologiche in relazione al mutare delle condizioni dell'ambiente suolo.

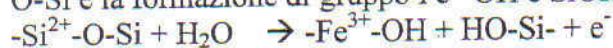
Anche se presenti in basse concentrazioni, gli ossidi di Fe hanno un alto potere pigmentante. Il colore di suoli od orizzonti di suoli gialli o rossi o marrone-bruni è per lo più causato dal tipo e dalla distribuzione degli ossidi di ferro: questi dunque sono usati per dedurre la genesi, indicare (in tutte le lingue) e classificare i suoli (es. terra rossa mediterranea, braunerde).

In relazione all'alta area superficiale specifica delle loro particelle submicroscopiche, gli ossidi di ferro sono ottimi adsorbenti per: anioni inorganici (es. silicati, fosfati); anioni e molecole organiche (es. citrato, acidi fulvici e umici); cationi come Al, Cu, Pb, Zn, Co, Cr e Ni, che possono essere adsorbiti sulle superfici o incorporati nella struttura.

Gli ossidi di ferro possono influenzare la struttura del suolo inducendo la formazione di aggregati e la cemetazione e originando concrezioni e noduli.

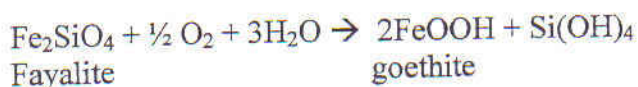
Formazione degli ossidi di ferro

Il ferro è rilasciato per alterazione di silicati primari e solfuri. In presenza di ossigeno e acqua e al pH normale di superficie (>2) il ferro bivalente è ossidato a trivalente; questo rapidamente forma ossidi o idrossidi. Per i silicati ferriferi questo processo implica la rottura di legami Fe^{2+} -O-Si e la formazione di gruppo Fe^{3+} -OH e SiOH secondo lo schema:



La tendenza del ferro a formare ossidi a bassa solubilità a $pH > 3$ risulta dalla sua forte affinità per il ligando OH e dalla sua forte polimerizzazione al procedere dell'idrolisi.

Per es. la goethite si può formare per ossidazione di fayalite attraverso la reazione:



Analogamente dalla pirite:



In queste reazioni l'ossigeno funziona come accettore di elettroni. Quanto più il pH della soluzione è alto, tanto più rapidamente il Fe^{2+} si ossida; ma a $\text{pH} < 3$ l'ossidazione e la formazione di minerali con Fe^{3+} è mediata da microrganismi.

La stabilità dei vari minerali di Fe primari durante l'alterazione ossidativo-idrolitica dipende dalla loro struttura e dalle dimensioni dei granuli o delle particelle; inoltre i silicati sono più stabili dei solfuri e dei carbonati.

Una volta formati, gli ossidi di ferro persistono a lungo, fino a che le condizioni sono aerobiche, e possono muoversi meccanicamente con altri componenti del suolo, per es. per migrazione delle argille entro il profilo o per erosione superficiale. Per contro essi possono anche essere ri-dissolti e complessati dalla sostanza organica o per riduzione in ambiente anaerobico via metabolismo della biomassa microbica:



Poiché la riduzione consuma protoni, essa è favorita da pH bassi.

Il contenuto di ossidi di ferro nel suolo ne esprime lo stato di alterazione, così che il rapporto tra la quantità di Fe negli ossidi (generalmente estratto con ditionito, fortemente riducente) e il ferro totale, i.e. Fe_d/Fe_t è considerato indicatore della maturità di un suolo; con il tempo, tale rapporto tende ad avvicinarsi a 1. Per es. nei suoli recenti delle regioni glaciali ($1-2 \cdot 10^3$ anni) dell'emisfero settentrionale, tale rapporto è circa 0,2-0,3, mentre per suoli profondi delle regioni tropicali umide molto più antichi (10^7-10^8 anni) esso arriva anche a 0,9 e più.

Tipi diversi di ossidi di ferro sono presenti in suoli di ambiente diverso, con dominanza di una o più fasi.

Caratteristiche strutturali degli ossidi di ferro

L'unità strutturale di base di tutti gli ossidi di ferro è un ottaedro di coordinazione in cui ogni ione Fe è legato a 6 ioni ossigeno o OH. Tali anioni formano strati secondo un assetamento esagonale caratteristico delle fasi α , oppure secondo un assetamento cubico proprio delle fasi γ . Negli ossidi di ferro tale metallo è spesso vicariato da molti altri cationi, ma in condizioni naturali l'Al al più di qualunque altro ha questa funzione, con soglie che variano a seconda della struttura di ciascun minerale.

Poiché goethite, ematite, ferridrite e subordinatamente lepidocrocite sono gli ossidi di ferro più comuni e abbondanti nei suoli, si prendono qui in considerazione solo queste fasi, con riferimento alla loro funzione e significato nel suolo.

Goethite – La goethite (α FeOOH, sistema ortorombico) è pressochè ubiquitaria nei suoli di tutte le regioni climatiche. Conferisce al suolo colore giallo ocraceo (terra di Siena) e può formarsi: 1) da minerali ferriferi primari; 2) da ossidi di ferro (Fe^{3+}) per riduzione microbica seguita da ossidazione in ambiente aerobico; 3) da ferridrite, in presenza di inibitori della cristallizzazione, per sua solubilizzazione seguita da cristallizzazione: ne consegue che spesso le due fasi, ferridrite e goethite, sono associate in molti suoli post-pleistocenici.

I cristalli di goethite hanno spesso abito aciculare più o meno espresso, con dimensioni intorno tra 50 e 100 nm, e presentano talora struttura a domini particolarmente sviluppati lungo la direzione di allungamento (z). L'area superficiale varia da 60 a 200 m²g⁻¹. La vicarianza Al-Fe, abbastanza comune, non supera in genere il 33% e riflette diversi ambienti di pedogenesi: alte vicarianze si hanno in goethiti di suoli tropicali e subtropicali molto alterati, bassa sostituzione prevale in goethiti di suoli debolmente acidi e di ambienti riducenti (es. gley)

Ematite – Su scala globale la presenza di ematite (α Fe₂O₃ sistema romboedrico) è limitata a regioni di clima tropicale e subtropicale, per lo più associata a goethite. Il rapporto Hm/Hm + Gt varia tra 0 e 0,9-0,95. In sequenze di suoli a diversa altitudine (toposequenze) in alto (clima più freddo e umido) l'ematite è scarsa o assente, mentre suoli ematitici prevalgono nelle zone più calde e secche a minore altitudine. Anche il clima "entro" il suolo può variare per differenza di condizioni idrologiche, per cui si possono osservare differenziazioni nella distribuzione dei diversi ossidi in funzione della profondità, riscontrandosi verso la superficie suoli più gialli goethitici e orizzonti ematitici sottostanti; tali differenziazioni sono tuttavia dipendenti da vari parametri quali il pH, il contenuto di sostanza organica, l'idrologia... e si possono riscontrare anche su microscala.

L'ematite si forma dalla ferridrite in pedoambienti di clima caldo e secco, si trova normalmente associata a goethite, ma non a ferridrite. Forma cristalli di dimensioni nanometriche (20-50 nm in ampiezza, 10-20 nm in spessore) con aree superficiali comprese tra 50 e 120 m²g⁻¹ che conferiscono colore rosso intenso, talora violaceo se i cristalli hanno maggiori dimensioni.

L'Al può sostituire il Fe nella struttura dell'ematite, ma in misura inferiore a quella della goethite.

Lepidocrocite - In modeste quantità, la lepidocrocite (γ FeOOH, sistema ortorombico) è per lo più associata a goethite anche su microscala: infatti è stato riscontrato che la goethite predomina a diretto contatto con le radici (a causa della > pressione di CO₂), mentre distalmente è presente lepidocrocite, che peraltro tende a trasformarsi in goethite. I cristalli di lepidocrocite sono in genere molto piccoli, con scarsa Al-sostituzione.

Ferridrite - Fase amorfa o paracristallina (basso ordine cristallino a breve raggio), la cui struttura può essere ricondotta a quella dell'ematite, con alcuni siti cationici vacanti e alcuni O (e OH) sostituiti da molecole d'acqua. La ferridrite, la cui formula chimica può essere espressa genericamente come 5Fe₂O₃ · 9H₂O, è il precursore delle fasi cristalline del suolo, contiene tenori variabili di acqua che partecipa alla coordinazione del ferro. È abbondante e comune soprattutto in suoli molto recenti, sviluppa area superficiale molto elevata (200-500 m²g⁻¹) per cui presenta alta capacità di adsorbimento di silicati, fosfati e molecole organiche.

La ferridrite è componente comune di ambienti con concentrazione di ossidi di ferro, quali precipitati ocrei di acque ferrifere, orizzonti B di podzol e croste di alterazione da licheni. Forma piccole particelle subsferiche con diametro di 3-7 nm, ha colore bruno che conferisce ai suoli in cui è presente.

Importanza e funzioni degli ossidi di ferro nel suolo

Sebbene presenti in genere in poche decine di g kg⁻¹, gli ossidi di ferro del suolo vi svolgono numerose ed importanti funzioni.

- Come sopra specificamente indicato per i vari minerali del gruppo, ciascuno di essi o le loro miscele conferiscono al suolo un tipico colore che è assunto anche come carattere sistematico caratterizzante.