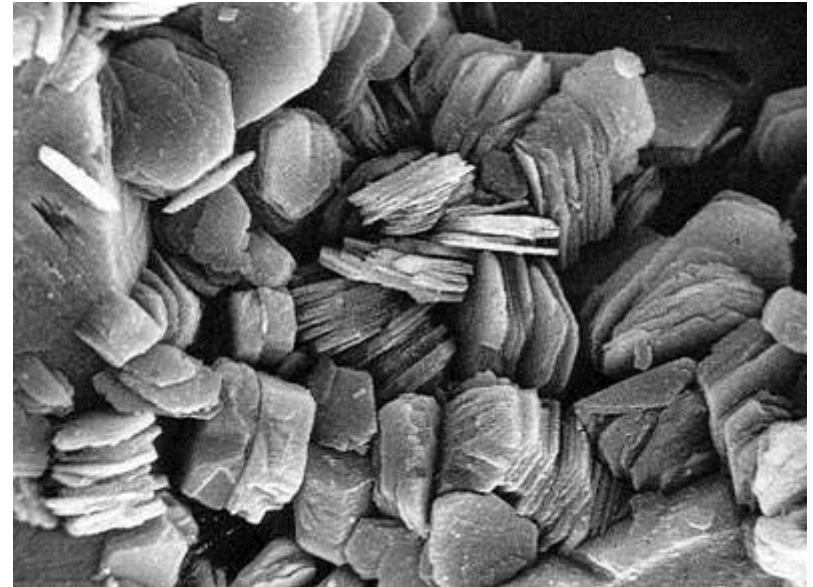


Le principali proprietà chimico-fisiche del suolo

Principi e determinazioni analitiche

I fenomeni chimico-fisici hanno luogo all'interfaccia tra fase solida, organica ed inorganica, fase liquida e gassosa del suolo.

Le particelle di dimensioni colloidali sono le più reattive e sono in grado di stabilire interazioni fra loro e con le specie molecolari e ioniche nella fase liquida.



Nell'ambito di queste interazioni assumono particolare rilevanza i fenomeni di scambio ionico

Scambio ionico: introduzione

Lo scambio ionico consiste sostanzialmente nel fatto che esistono corpi solidi capaci di adsorbire ioni (per lo più cationi) cedendone contemporaneamente altri, in modo che sia rigidamente mantenuta la neutralità di carica

Il meccanismo dello scambio cationico è dovuto al fatto che sulla superficie dello scambiatore esistono delle “irregolarità” che portano all’esistenza di cariche negative in eccesso alla superficie dello scambiatore stesso

Lo scambio avverrà tanto più facilmente quanto maggiore è il numero di ioni con cui lo scambiatore viene a contatto e tanto minore è la forza con cui gli ioni da sostituire sono legati allo scambiatore

Calcio, magnesio, sodio e potassio, con l’eccezione riguardante i suoli acidi, costituiscono la quasi totalità dei cationi scambiabili

Ferro e alluminio non sono normalmente presenti come ioni scambiabili in quanto le normali condizioni del suolo favoriscono la formazione di ossidi poco solubili di tali elementi

L'adsorbimento e lo scambio: concetti generali

In ottemperanza al principio dell'elettronegatività, l'eccesso di carica negativa dei colloidali viene neutralizzato da cationi che vengono adsorbiti sulle superfici

Il fenomeno di ADSORBIMENTO è caratterizzato dalla ritenzione temporanea, senza reazione chimica, di ioni e molecole sulle superfici di un solido.

L'ASSORBIMENTO, invece, si ha in seguito a combinazione chimica, con alterazione della composizione di una delle fasi.

**Il fenomeno di adsorbimento
ha luogo per **ATTRAZIONE
ELETTROSTATICA****

Capacità di scambio cationico

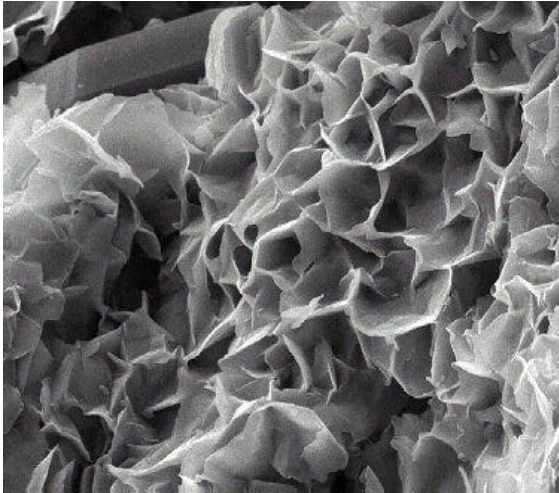
Capacità di scambio cationico

la capacità di scambio cationico è la quantità di cationi scambiabili, in meq/100g che un materiale, detto scambiatore, dotato di proprietà di adsorbimento può trattenere per scambio ionico.

Lo scambio ionico rappresenta uno dei principali meccanismi con cui il terreno trattiene e mette a disposizione delle piante e dei microrganismi elementi quali il calcio, il magnesio, il potassio, l'azoto ammoniacale

CSC è un indice della potenziale fertilità chimica del suolo.

L'adsorbimento e lo scambio: nel suolo



i minerali argillosi

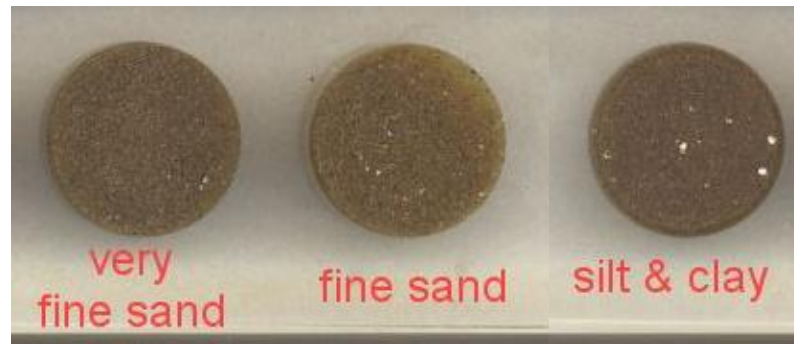


gli ossidi e gli idrossidi



le sostanze umiche

**le particelle di limo e
di sabbia**



Capacità di scambio cationico

Le superfici dei minerali dell'argilla sono dotate di carica elettrica
essa induce fenomeni di adsorbimento di cationi e anioni scambiabili
presenti nella fase liquida del suolo

La **CARICA DI SUPERFICIE** è data da:

carica permanente + carica variabile

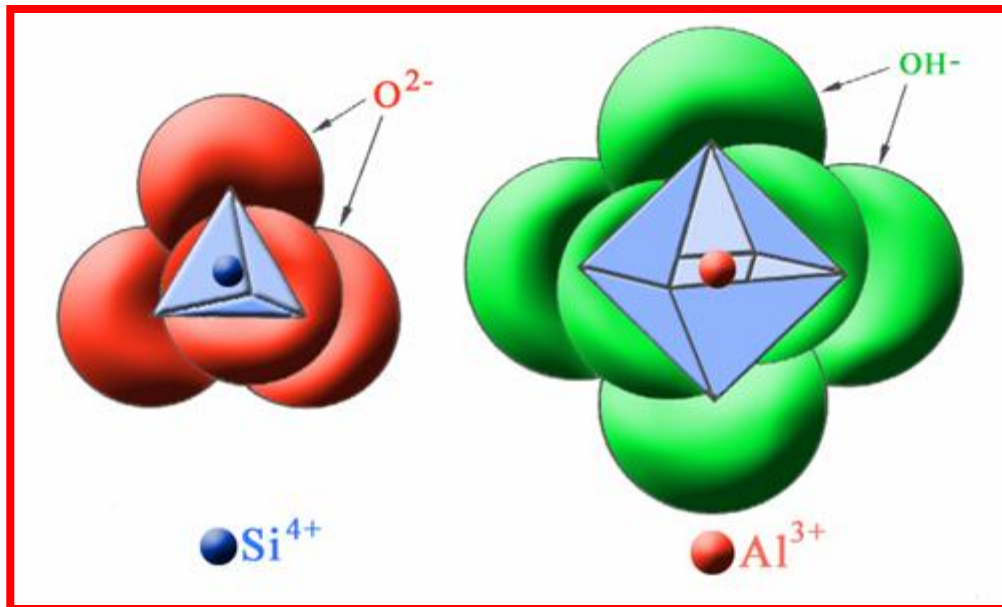
Sostituzioni isomorfe
eterovalenti

Associazione/dissociazione di
protoni

Adsorbimento specifico di cationi
o anioni

Caratteri e proprietà degli scambiatori

1) carica permanente



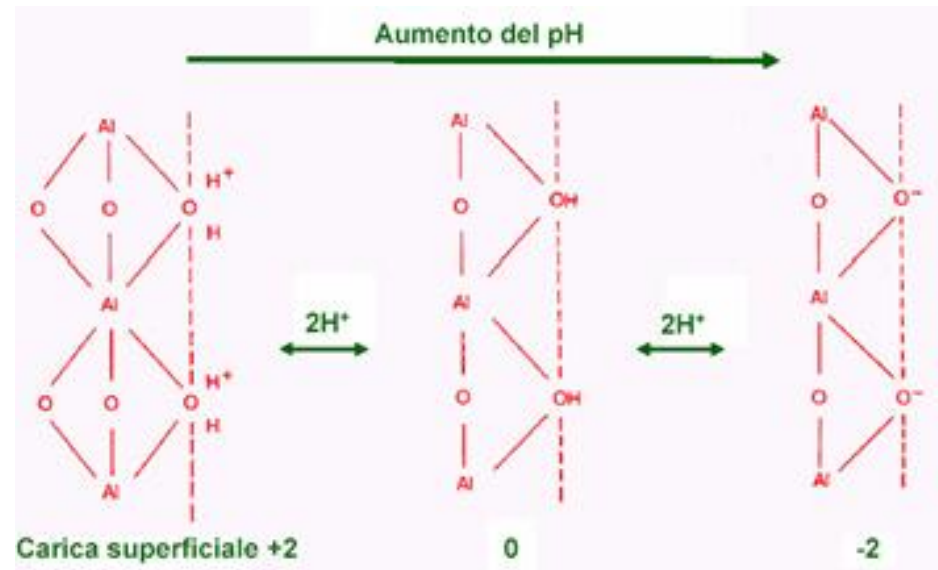
Essa non è influenzata dal tipo e dalla concentrazione degli ioni presenti nella soluzione del suolo e, pertanto, viene definita permanente.

in particolare hanno carica permanente i minerali argillosi a struttura **trimorfica e tetramorfica**

2) carica variabile o pH dipendente

I minerali dimorfici, gli ossidi e gli idrossidi di ferro e di alluminio presentano, invece, carica variabile (positiva o negativa) in corrispondenza di legami di valenza non soddisfatti ai margini della struttura o derivati da interruzione dell'organizzazione cristallina e capaci di fissare ioni H^+ e OH^- dall'acqua.

La variazione della concentrazione di ioni H^+ nel sistema determina inversione della carica che, pertanto, viene detta anche pH- dipendente.



Ambiente acido

Ambiente alcalino

PUNTO NETTO
DI CARICA 0
(PCZ):

Materia organica = pH 3-4
Ossidi di Fe ed Al = pH 7-9
Caolinite = pH 3
Allofani = pH 5,5 - 7

Al di sotto dello 0 capacità di scambio anionica, al di sopra capacità di scambio cationica

Carica dei minerali del suolo

Minerale	cmol ₍₊₎ kg ⁻¹	permanente	variabile
Caolinite	3-20	✓	✓
Halloysite	20-25	✓	✓
Illite	10-40	✓	--
Smectite	80-150	✓	--
Vermiculite	120-200	✓	--
Clorite	<10	✓	✓
Allofane		--	✓
Ossidi di Fe e Al		--	✓

Capacità di scambio cationico

La CSC dipende dai contenuti di argilla ed humus.

Nei suoli agrari oscilla tra 5 ad un massimo di 50 meq/100 grammi, ma può raggiungere anche i 200 meq/100 g in suoli torbosi.

La CSC viene valutata:

BASSA	<10
MEDIA	10÷20
ALTA	>20

Capacità di scambio cationico

In laboratorio

MINISTERO DELLE POLITICHE AGRICOLE E FORESTALI
Osservatorio Nazionale Pedologico e per la Qualità del suolo

Metodi di **ANALISI CHIMICA DEL SUOLO**

Coordinatore Pietro Violante

In collaborazione con
International Union of Soil Sciences
SOCIETÀ ITALIANA DELLA SCIENZA DEL SUOLO
Commissione II • Chimica del Suolo

FrancoAngeli

Capacità di scambio cationico

In laboratorio

Per la determinazione in laboratorio sono stati elaborati diversi metodi che si differenziano per le procedure analitiche, ma che in generale si basano sulla saturazione del complesso con un solo catione.

CSC CON BARIO CLORURO E TRIETANOLAMMINA

Capacità di scambio cationico

In laboratorio

BaCl_2 e TRIETANOLAMMINA

- Soluzione (1 mole x L⁻¹) acido cloridrico
- Soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2
- Soluzione (5 cmoli x L⁻¹) di magnesio solfato ($\text{MgSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$)
- Soluzione (2,5 cmoli x L⁻¹) di (EDTA)
- Soluzione tampone a pH 10
- Indicatore (sodio cloruro e nero eriocromo).

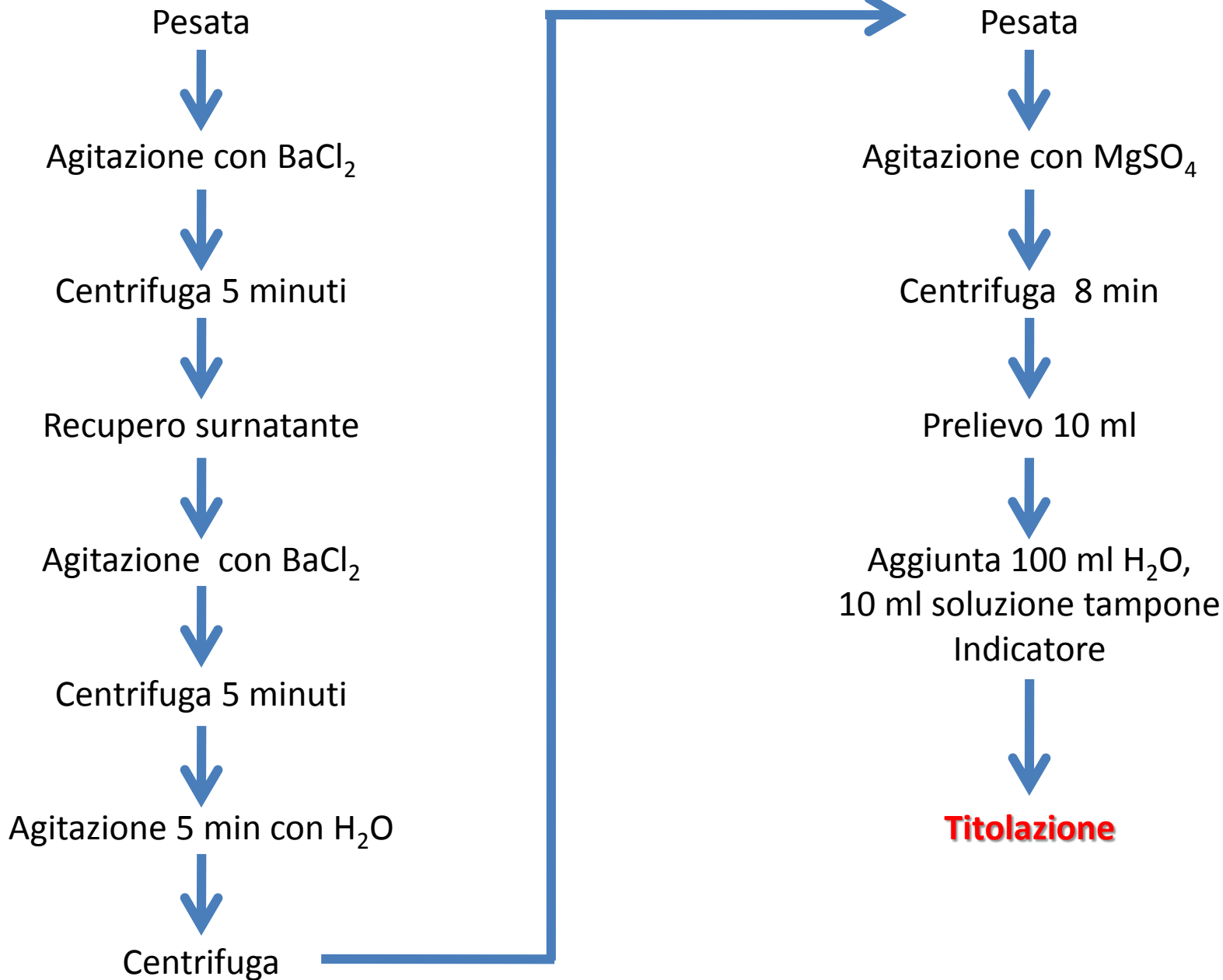
Capacità di scambio cationico

In laboratorio

BaCl₂ e TRIETANOLAMMINA



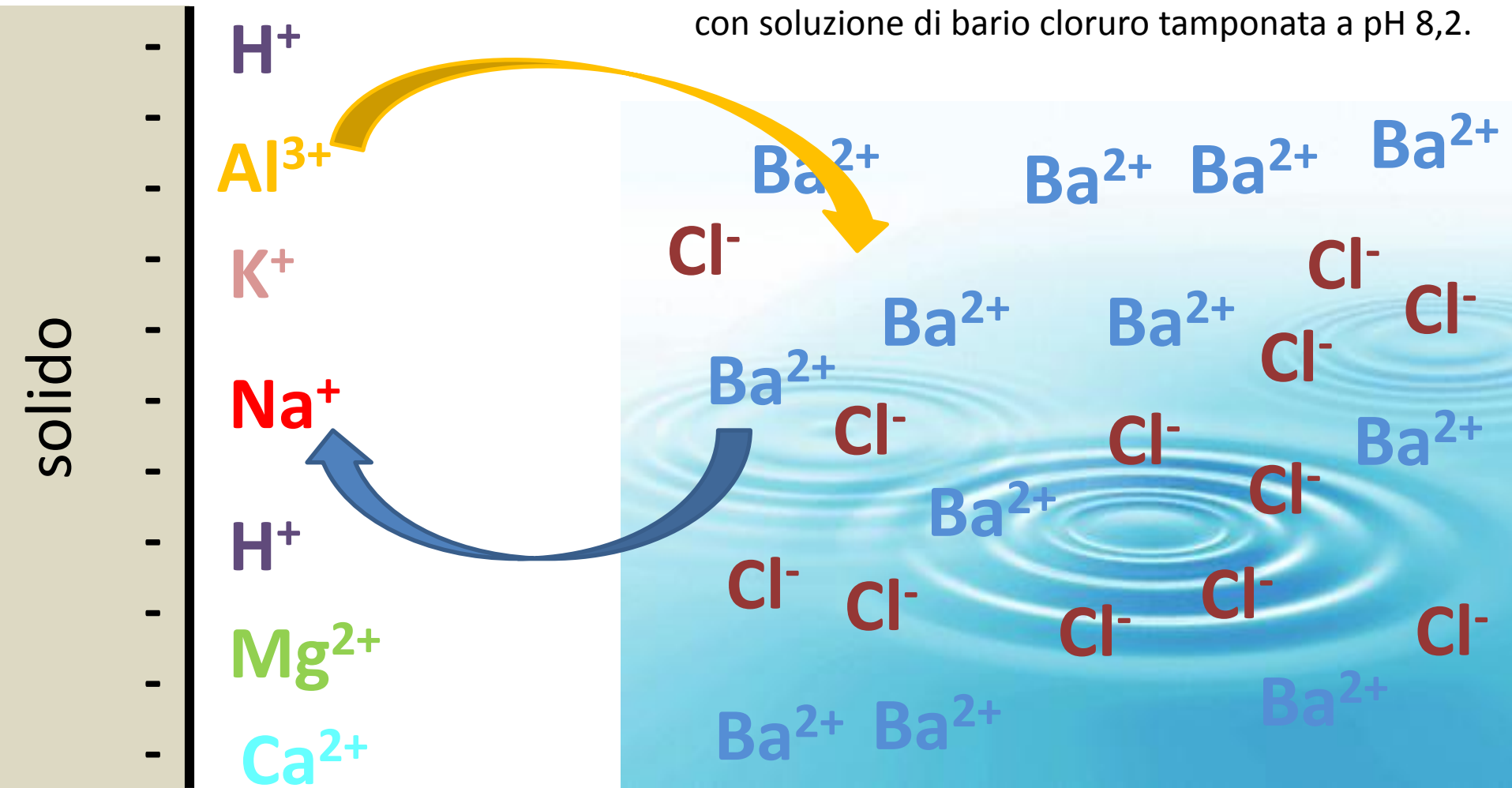
2 g di suolo setacciato a 2 mm



Capacità di scambio cationico In laboratorio

Scambiatore

Il campione di suolo viene monosaturato con 25 ml
con soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2.

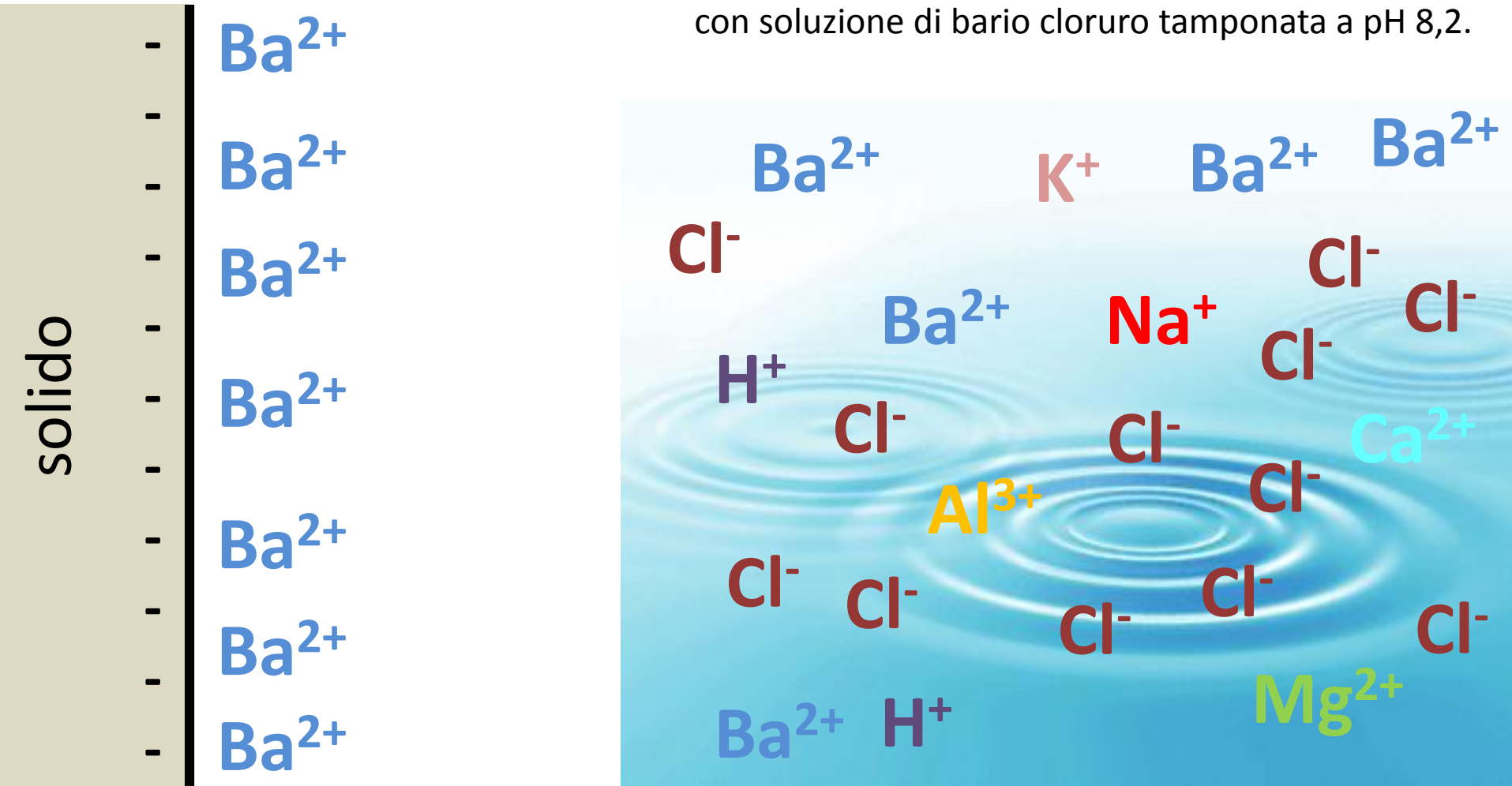


Capacità di scambio cationico

In laboratorio

Scambiatore

Il campione di suolo viene monosaturato con 25 ml con soluzione di bario cloruro tamponata a pH 8,2.



Capacità di scambio cationico In laboratorio

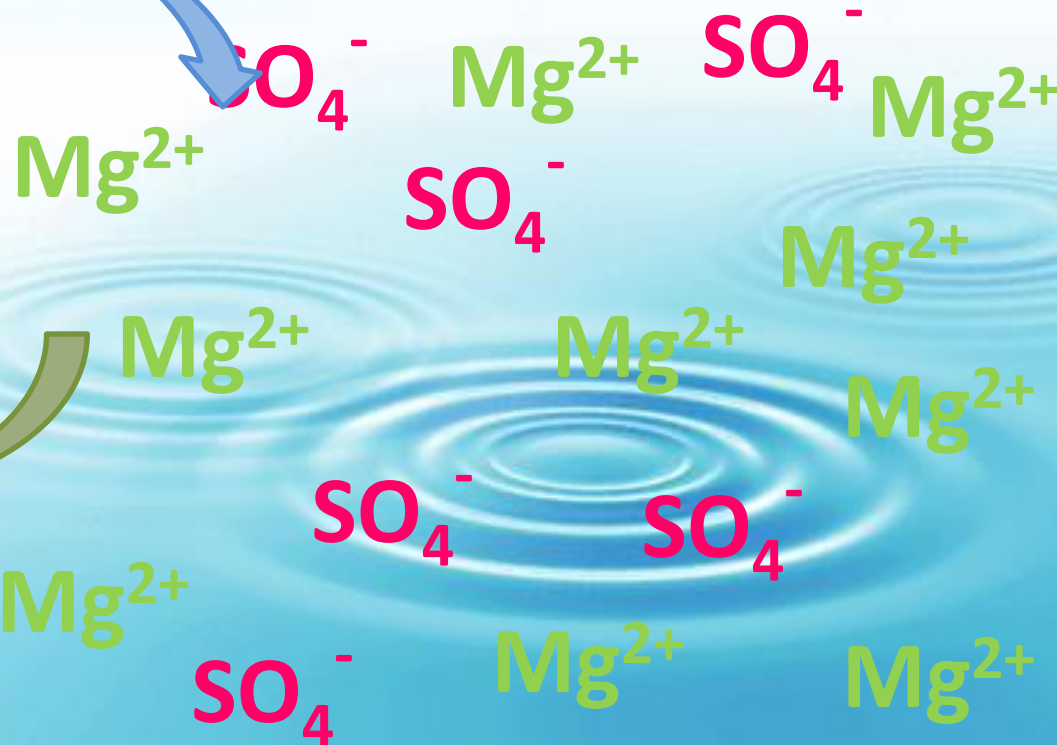
Scambiatore

solido



Successivamente, vengono aggiunti 25 ml di magnesio solfato.

La reazione porta alla formazione di bario solfato insolubile e, quindi, allo scambio completo Ba/Mg.



Capacità di scambio cationico In laboratorio

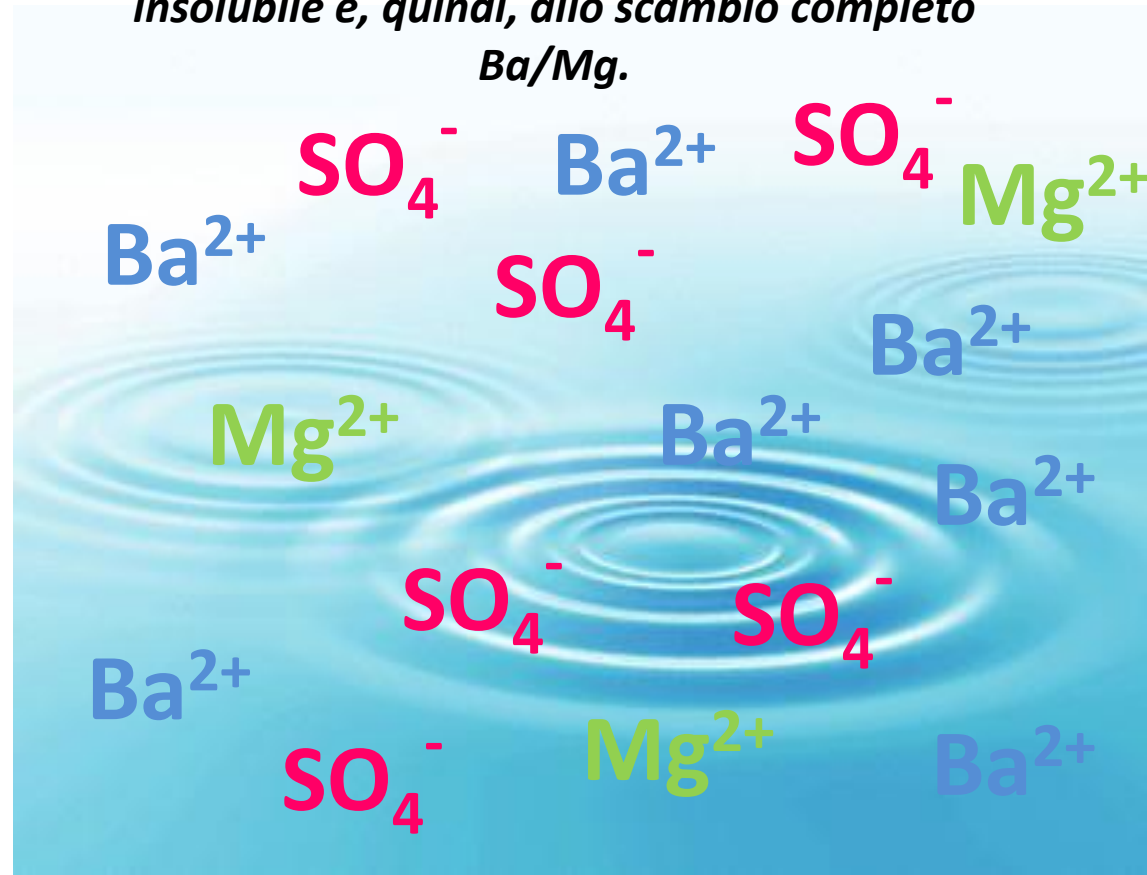
Scambiatore

solido



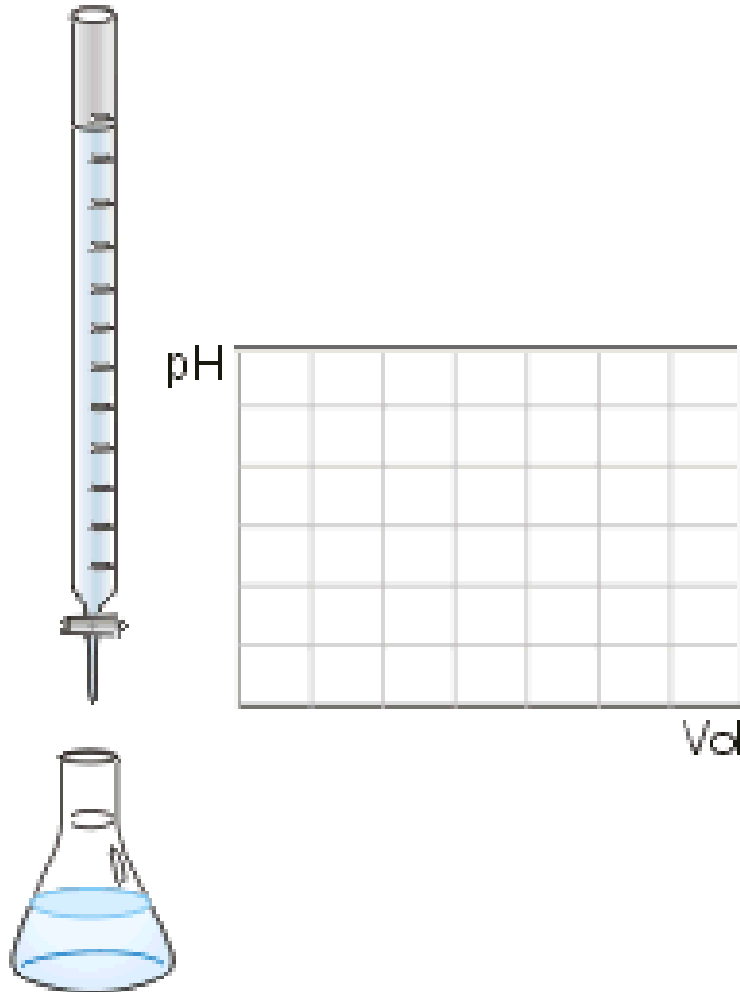
Successivamente, vengono aggiunti 10 ml di magnesio solfato.

La reazione porta alla formazione di bario solfato insolubile e, quindi, allo scambio completo Ba/Mg.



Capacità di scambio cationico

In laboratorio



L'eccesso di magnesio in soluzione viene determinato per titolazione complessometrica.

Calcolata la quantità di magnesio adsorbito, che corrisponde alla quantità di bario scambiato, si accerta il valore della capacità di scambio cationico

$$CSC = \frac{1}{M} \cdot \left[250 - 10 \cdot \frac{n1}{n} \cdot (25 - B - A) \right]$$

La CSC fornisce indicazioni importanti su:

- 1) fertilità dei suoli.
- 2) grado di alterazione dei suoli.

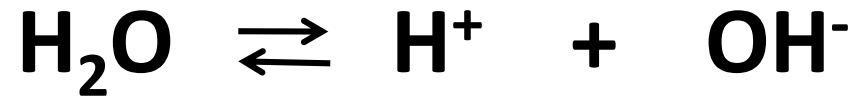
Bassi valori di CSC possono essere correlati con la scomparsa o con l'assenza di minerali primari e con la formazione di minerali secondari a bassa capacità di scambio.

La determinazione delle Basi di scambio è utile per:

- 1) valutare la fertilità del suolo dato che i cationi scambiabili sono disponibili per la nutrizione delle piante
- 2) classificazione dei suoli

Il grado di reazione del suolo

L'acqua è un elettrolita debole e si dissocia secondo l'equazione:

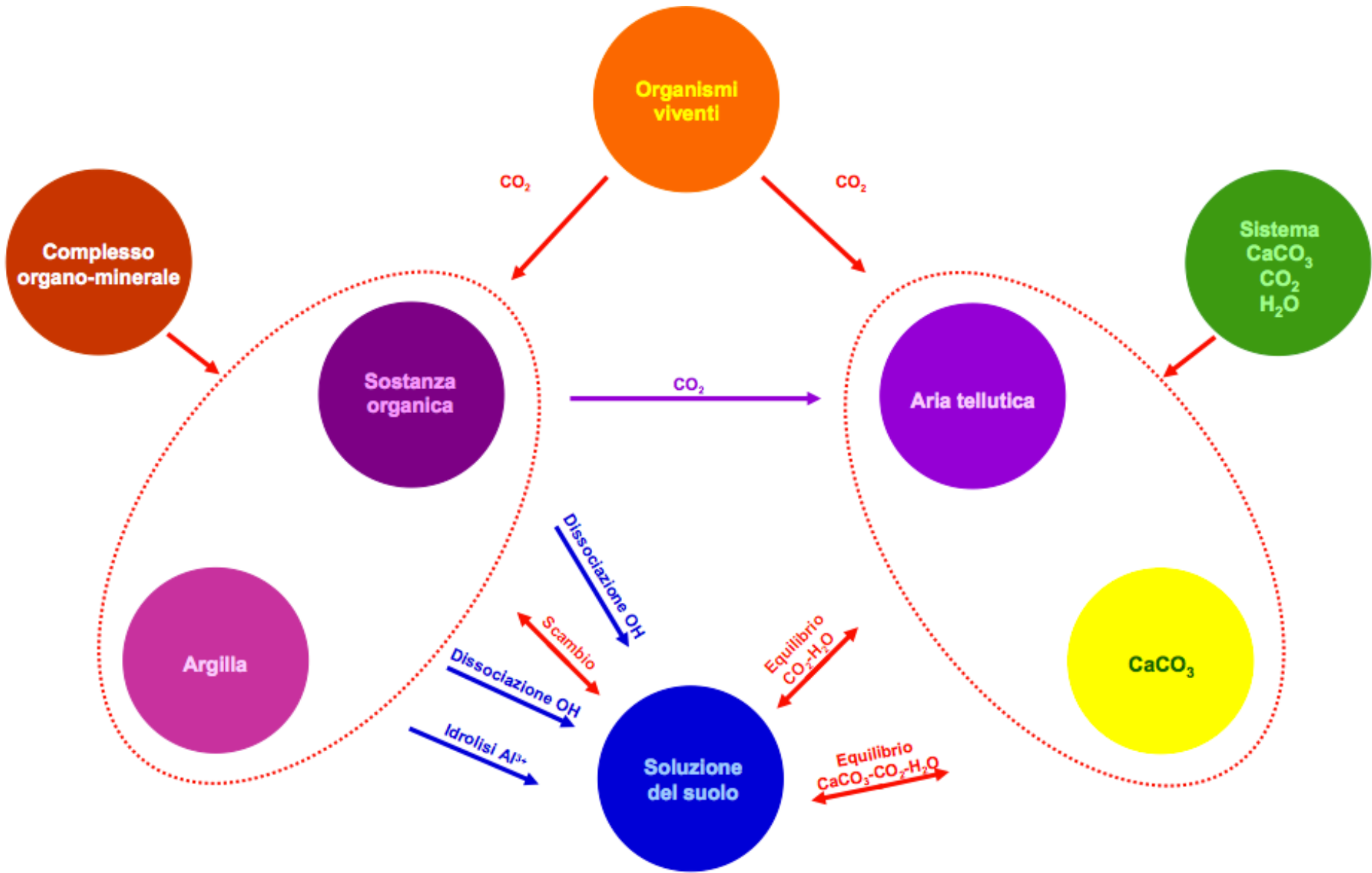


**Ioni positivi e negativi, e fra questi gli ioni H^+ ,
sono sempre presenti nella fase liquida del suolo.**

**La presenza di ioni H^+ risulta funzione
di equilibri, che si stabiliscono nella pedosfera**

tra le fasi SOLIDA, LIQUIDA e GASSOSA

Che dipendono da...



Acidità

Neutralità

Alcalinità

Molto
forte

Forte

Moderata

Debole

Debole

Moderata

Forte

Molto
forte

3

4

5

6

7

8

9

10

11

**Valore di pH
nei suoli
acidi ad elevato
contenuto
di sostanza
organica**



**Valori di pH
nei suoli delle
regioni umide**



**Valori di pH nei
suoli delle
regioni aride**



**Valore di pH nei
suoli alcalini**



**Campo di variazione dei valori di pH
nella maggior parte dei suoli**



... Come si misura il pH in H₂O?

Il pH del suolo viene misurato con metodologia convenzionale
in soluzione acquosa

secondo il rapporto:

$$\frac{\text{Suolo}}{\text{Acqua}} = \frac{1}{2.5} = \frac{10 \text{ g}}{25 \text{ ml}}$$

Il suolo + l'acqua vengono mantenute in agitazione 2 ore

... Che indicazioni ci dà il pH in H₂O?

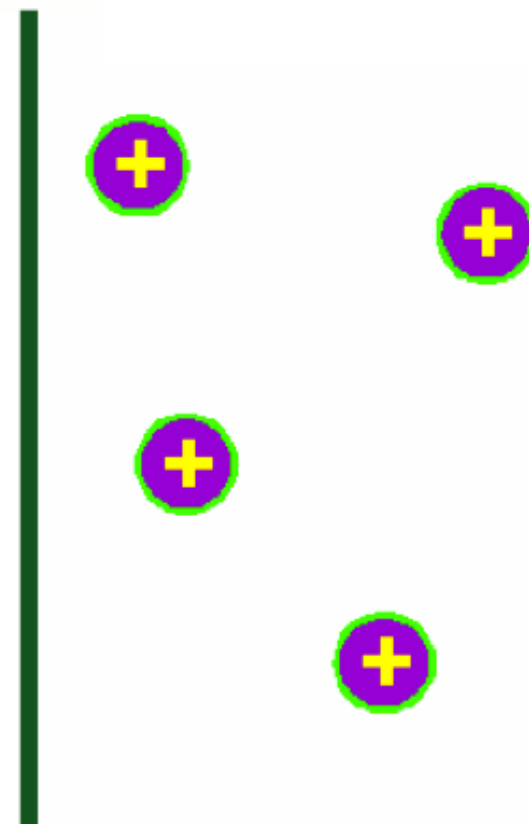
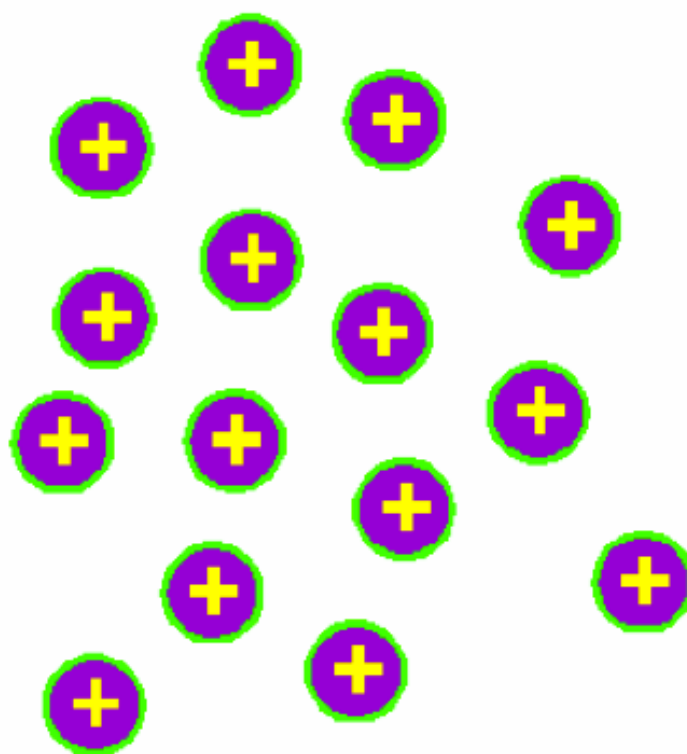
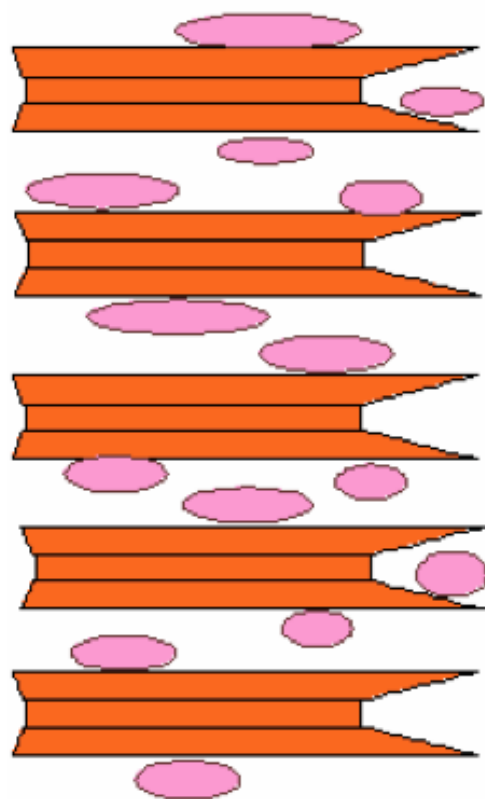
Misura l'attività, in un tempo determinato, degli ioni H⁺ presenti nella soluzione del suolo.

In contenuto di questi ioni è estremamente limitato se comparato con quello accertabile per le altre forme di acidità

Ma ha notevole importanza tenuto conto che caratterizza il sistema nel quale vivono piante ed entità microbiche.

● - $\text{Al}(\text{OH})_x$

⊕ ioni H^+ e Al^{3+}



Acidità residua

Acidità di scambio

Acidità attuale

... Come si misura il pH in KCl?



74,6 g KCl

Portare a volume con H₂O



Soluzione di KCl 1 mol

... Come si misura il pH in KCl?

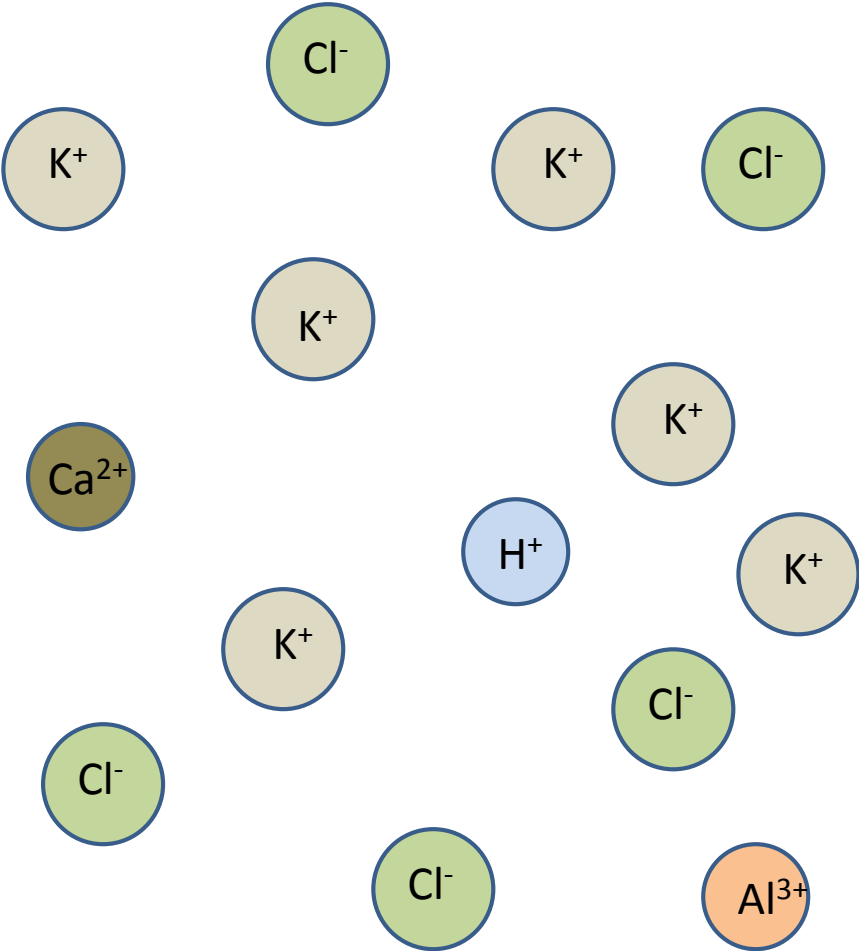
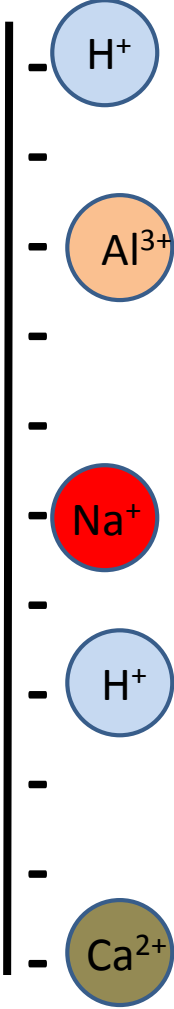
Il pH viene misurato con metodologia convenzionale
utilizzando una soluzione di KCl 1 mol

secondo il rapporto:

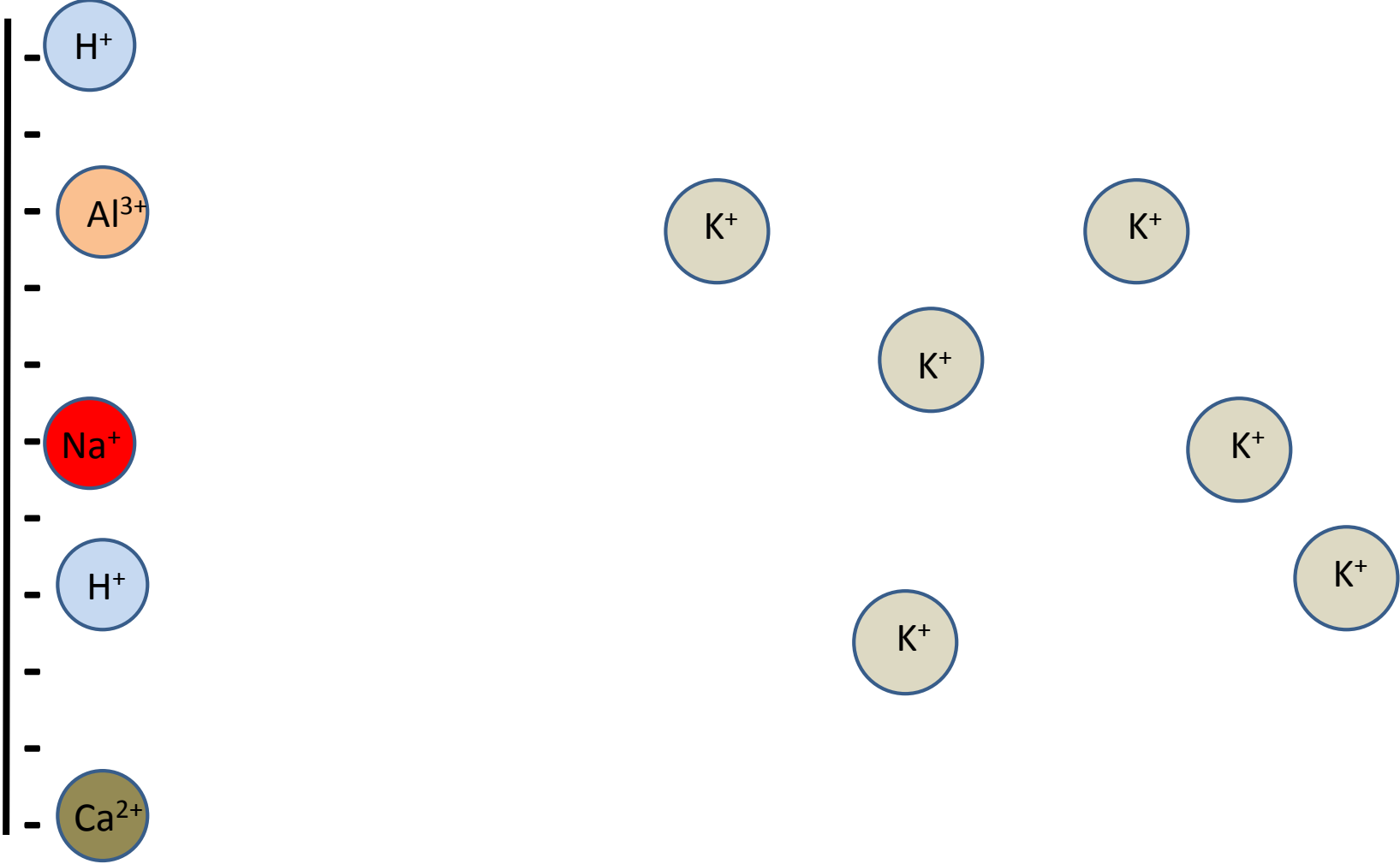
$$\frac{\text{Suolo}}{\text{KCl 1mol}} = \frac{1}{2.5} = \frac{10 \text{ g}}{25 \text{ ml}}$$

Il suolo + KCl vengono mantenute in agitazione 2 ore

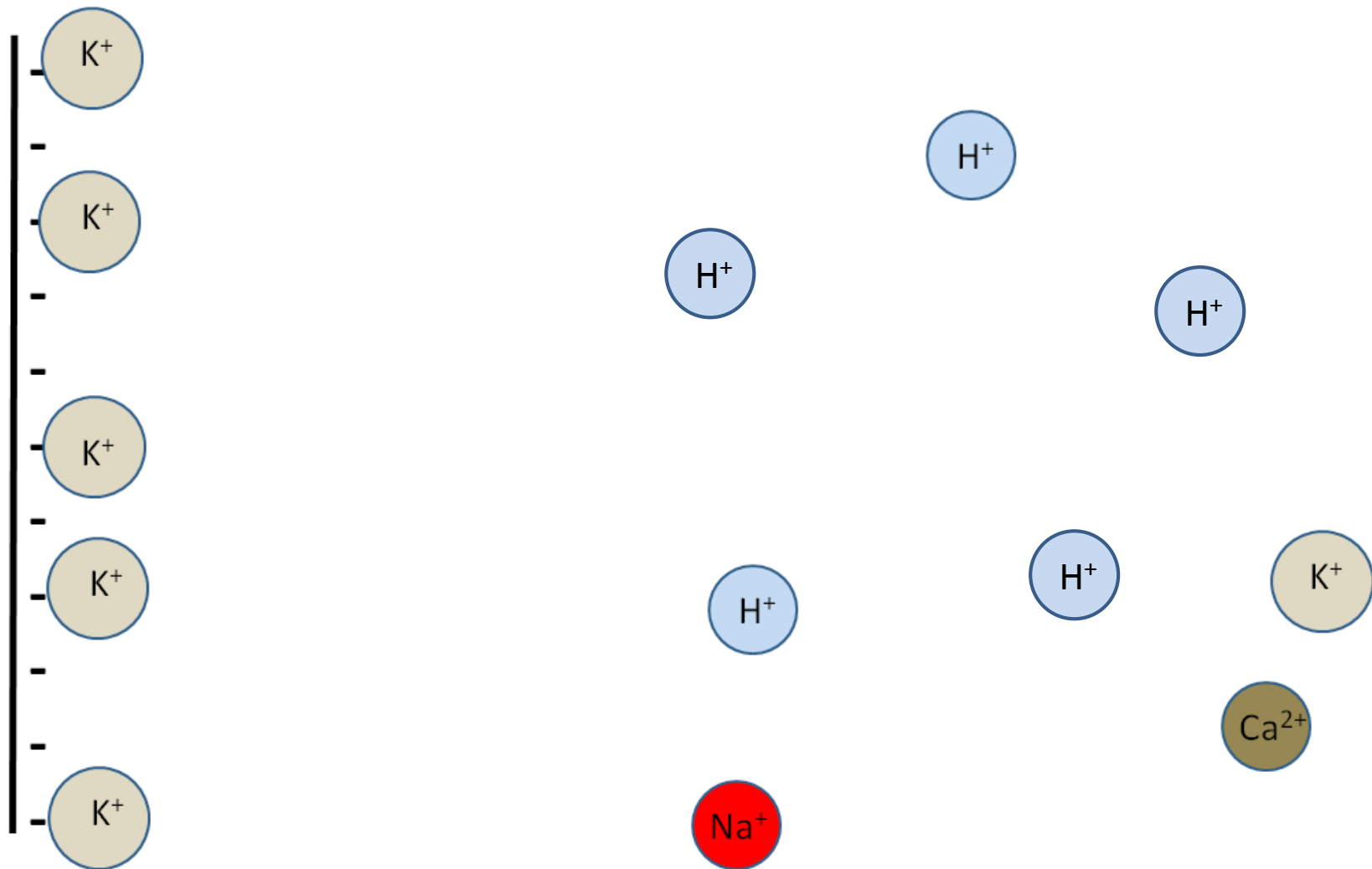
Scambiatore



Scambiatore



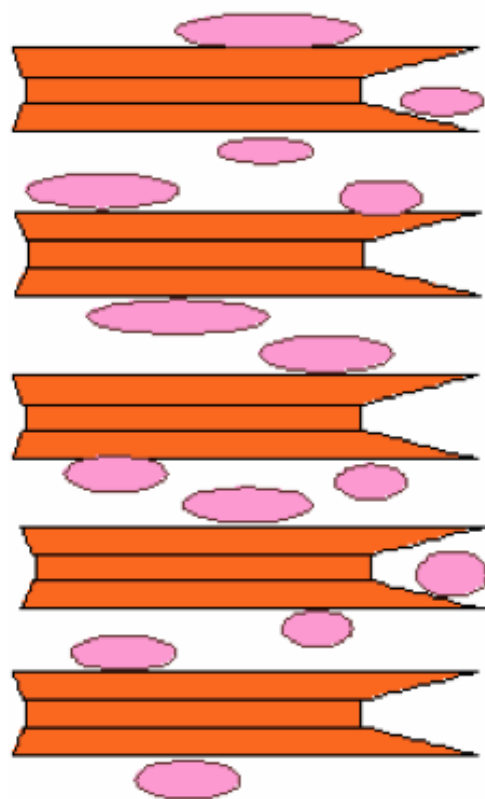
Scambiatore



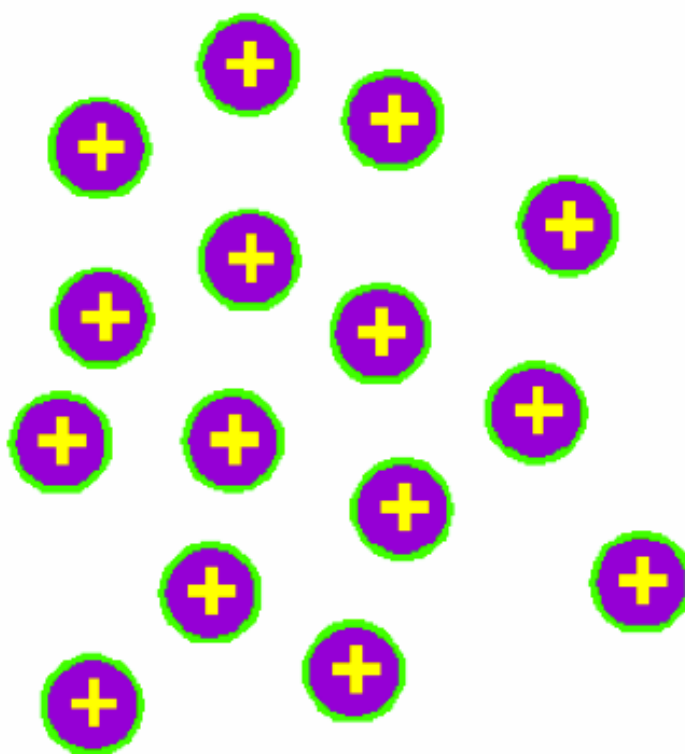
... Si avrà, conseguentemente: $\text{pH (KCl)} < \text{pH (H}_2\text{O)}$

● - $\text{Al}(\text{OH})_x$

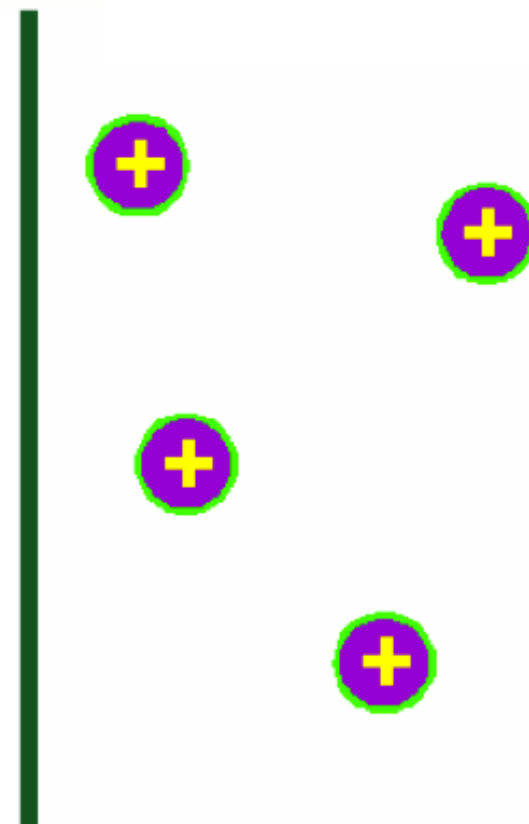
⊕ ioni H^+ e Al^{3+}



Acidità residua



Acidità di scambio



Acidità attuale

... Che indicazioni ci dà il pH in KCl?

Ci dà una stima dell'acidità di scambio (o potenziale)

... Come si misura il pH in NaF?



45 g NaF

Portare a volume con H₂O

... Come si misura il pH in NaF?



Si trasferisce la soluzione di NaF in un contenitore PLASTICO e si lascia a riposo per due giorni, agitando occasionalmente.

Il pH della soluzione deve essere compreso tra 7.2 e 8.1

Se non lo è... si corregge con qualche goccia di HF 0.1 mol

... Come si misura il pH in NaF?

$$\frac{\text{Suolo}}{\text{NaF}} = \frac{1}{50} = \frac{0.8 \text{ g}}{40 \text{ ml}}$$

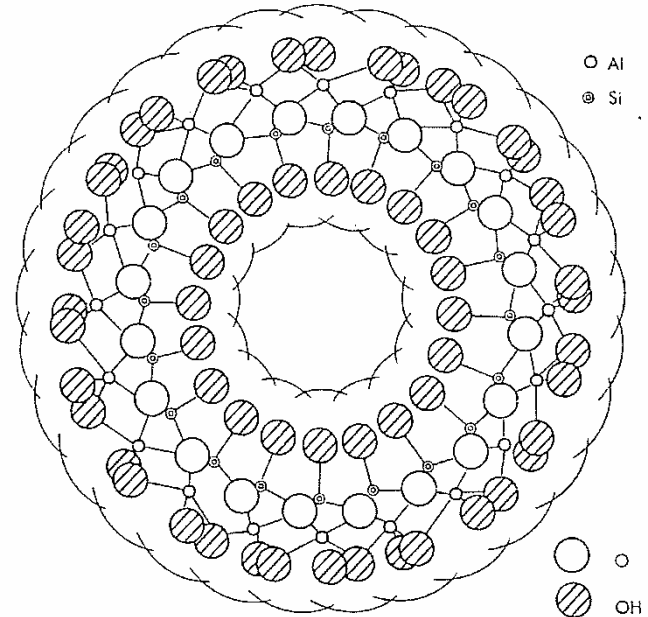
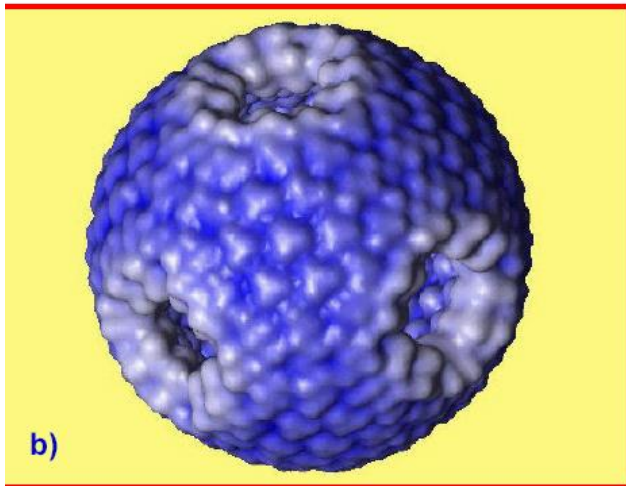
Il suolo + NaF vengono mantenute in agitazione 60 secondi

Si immerge l'elettrodo nella sospensione

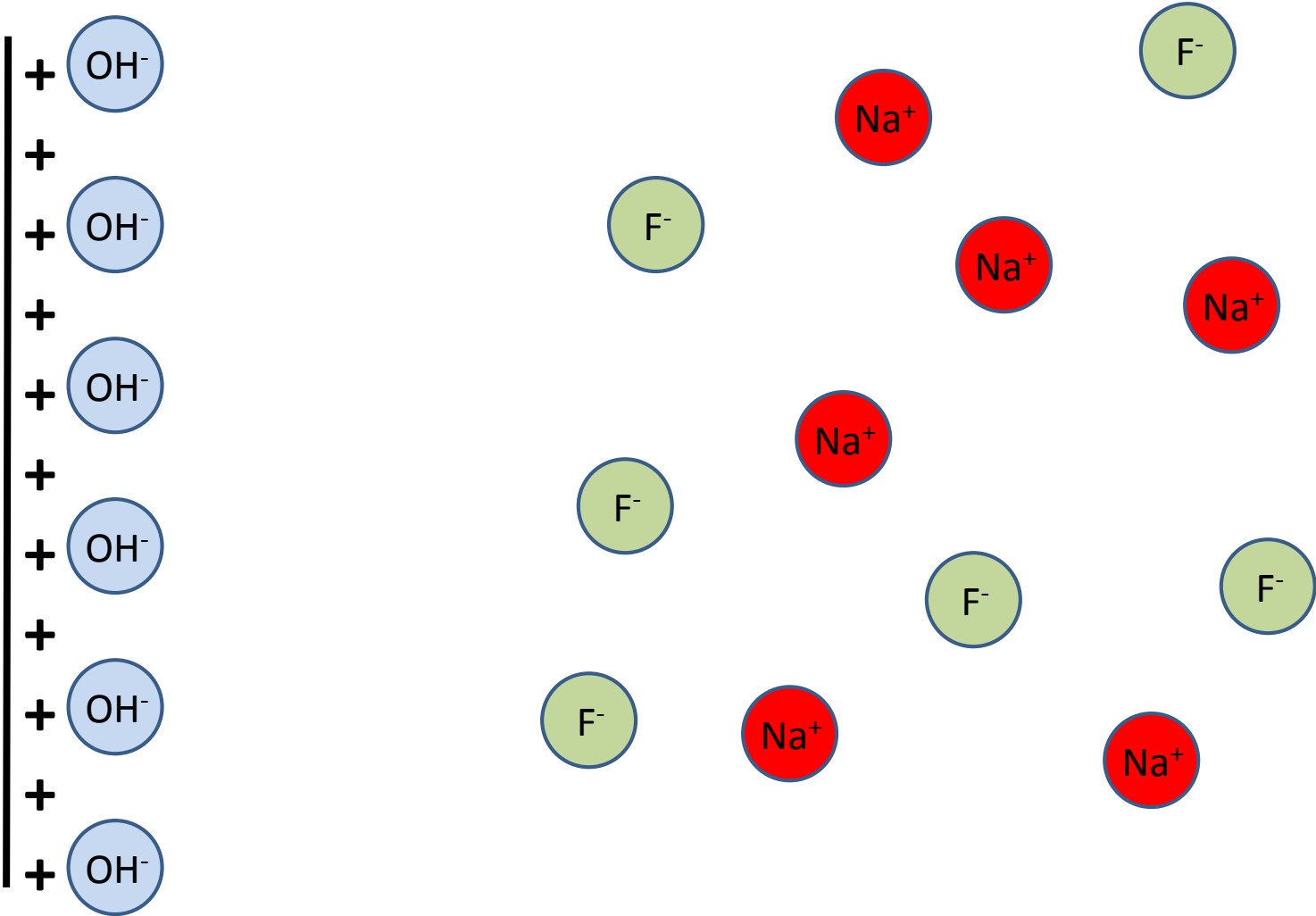
Si agita ancora per 30 secondi

Dopo altri 30 secondi (la sospens. NON è in agitazione) si legge

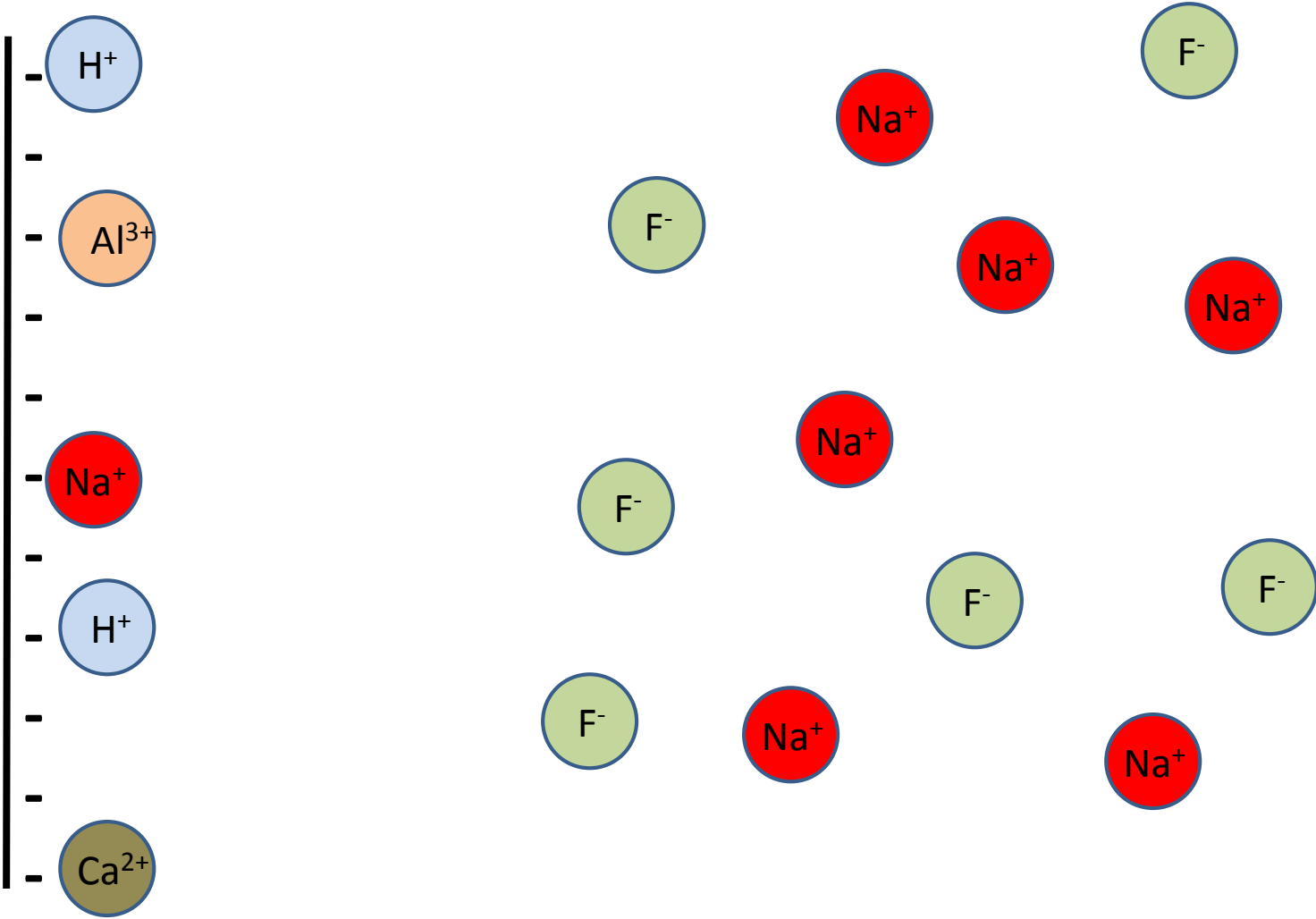
... Che indicazioni ci dà il pH in NaF?



Allofane / immogolite



Smectite / Vermiculite



... Che indicazioni ci dà il pH in NaF?

Quando il pH in NaF raggiunge o supera valori di 10.4 esso indica la presenza di minerali a basso ordine cristallino (allofani ed immogolite)

... Che indicazioni ci dà il pH in NaF?

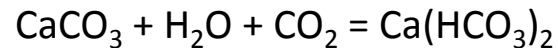
Analisi NON perseguibile su suoli CALCAREI

Il calcare determina un incremento del pH in NaF proprio come i minerali a basso ordine cristallino

Carbonati

Carbonati

L'acqua che si muove entro il suolo si carica normalmente di anidride carbonica proveniente sia dalla respirazione degli organismi vegetali ed animali presenti negli orizzonti più superficiali del suolo



Il Ca passa in soluzione e viene allontanato da alcuni orizzonti del suolo.

Spesso si ha precipitazione al di sotto degli orizzonti in cui l'attività biologica è maggiore.

Costruzione di orizzonti carbonatici

PETROCALCICO: diminuzione della porosità

Carbonati

Generalmente la presenza di carbonati è associata a suoli neutri o alcalini, con un pH compreso tra 7,5 e 8,5.

Il contenuto di carbonati nel suolo è determinato per solubilizzazione acida, misurando la produzione di Ca^{2+} o CO_2 secondo l'equilibrio:



Carbonati

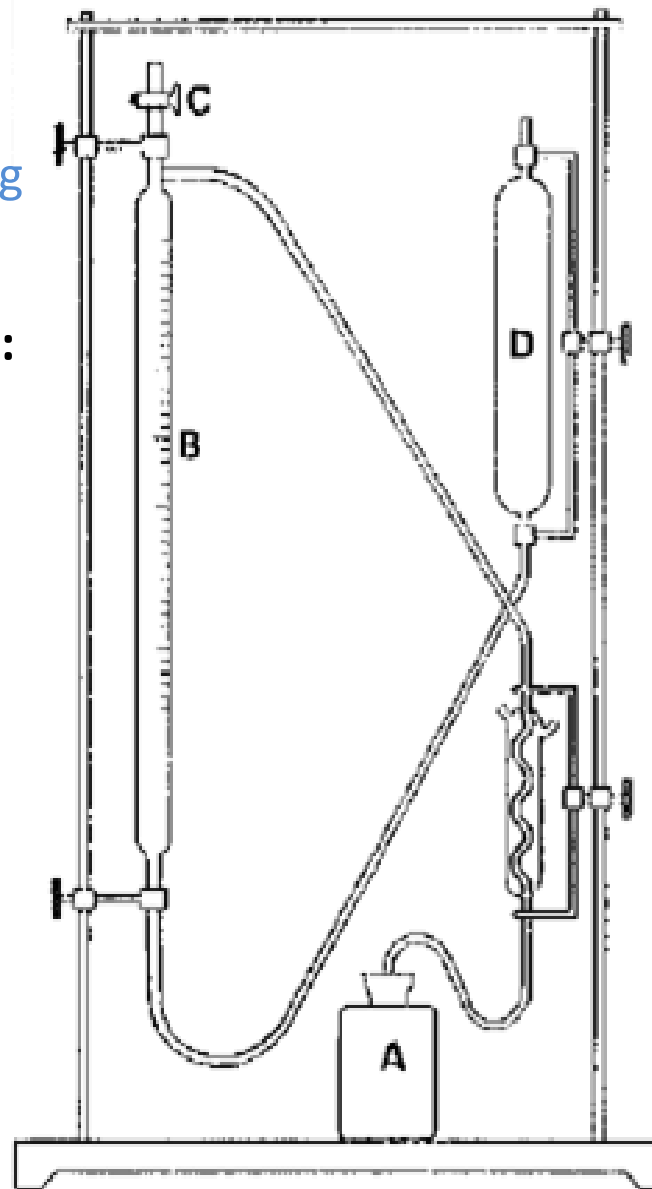
In laboratorio

Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Il metodo proposto utilizza un calcimetro volumetrico: i carbonati sono trattati con un eccesso di acido e la CO_2 è misurata volumetricamente.

In generale nella dissoluzione acida del carbonato in un sistema chiuso e a temperatura costante, l'aumento di pressione è linearmente correlato alla quantità di carbonato presente nel campione.

Soluzione 1:1 acido cloridrico



Carbonati

In laboratorio

Calcimetro di Dietrich-Fruehling

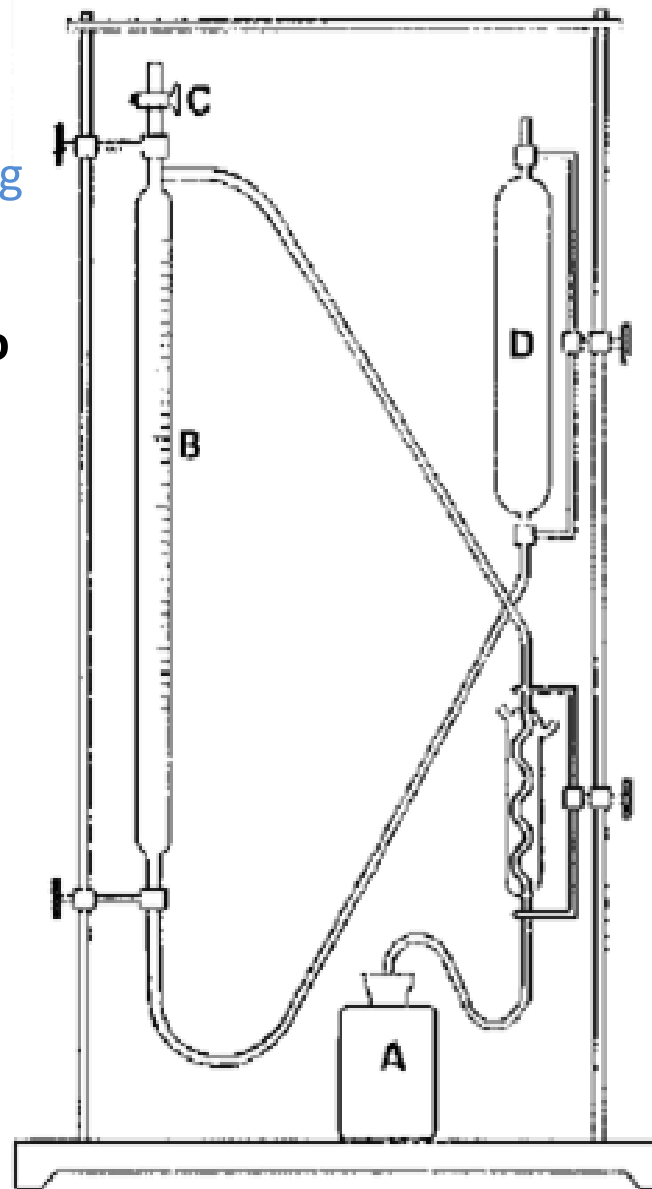
La determinazione gas-volumetrica si svolge trattando un campione di terra fine con acido cloridrico

Reagenti:

Soluzione diluita 1:1 di acido cloridrico

Apparecchiature:

- calcimetro di Dietrich-Frühling
- termometro;
- barometro



Carbonati

In laboratorio

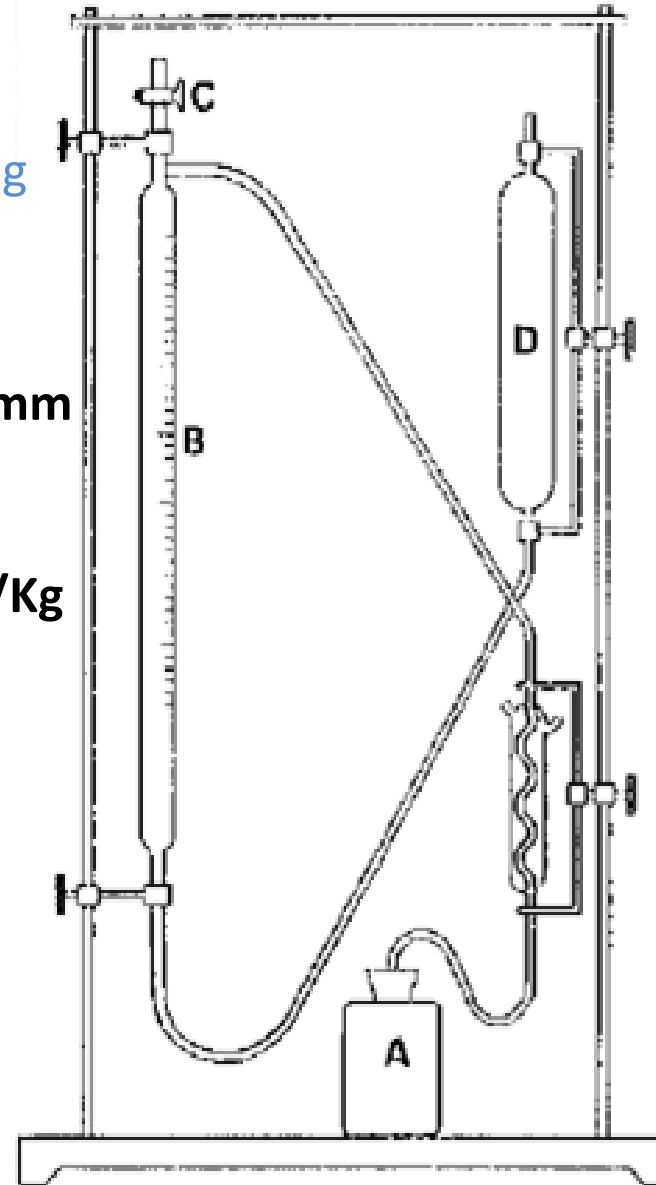
Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Campione:

Il campione di terra fine deve essere setacciato a 0,5 mm

- 5 g per suoli con contenuto di carbonati < 50 g/Kg
- 1 g per suoli con contenuto di carbonati tra 50÷80 g/Kg
- 0,5 g per suoli con contenuto di carbonati > 80 g/Kg

Per ogni campione dovrò aggiungere 10 ml di HCl



Carbonati

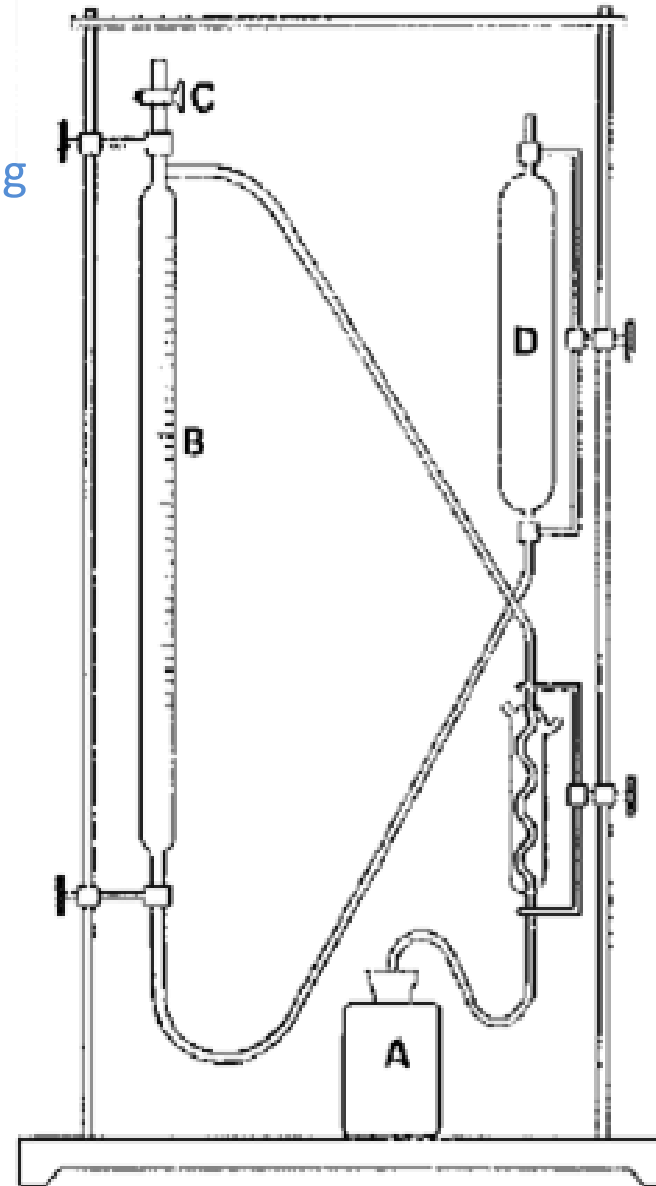
In laboratorio

Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Standardizzazione:

Tenendo conto della temperatura e della pressione atmosferica al momento dell'analisi, si dovrà standardizzare il volume di CO_2 :

$$V_o = \frac{V_t \cdot (P - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$



Carbonati

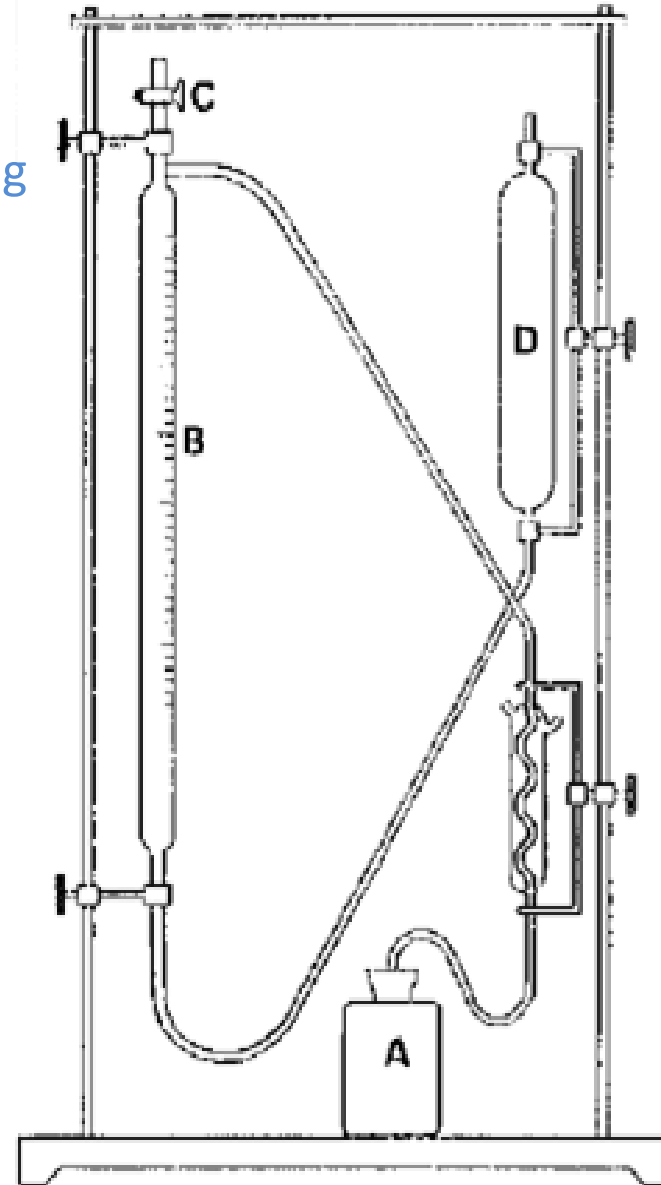
In laboratorio

Calcimetro di Dietrich-Fruehling

Calcolo:

Il contenuto in carbonati è espresso in g/Kg :

$$C = \frac{V_o \cdot 0,0044655 \cdot 1000}{M}$$



Conduttività elettrica

I sali solubili presenti nel terreno, siano essi derivati dal suolo stesso, dalle acque di falda o di irrigazione o dalle concimazioni, **sono indispensabili per la nutrizione delle piante**, ma la loro concentrazione deve essere contenuta entro certi valori.

Elevate concentrazioni saline **tuttavia possono**, a seconda della specie ionica presente, **provocare squilibri nutrizionali**, effetti di tossicità per le piante, danni alla struttura del terreno e, in certi casi, modifiche del pH.

A parte queste situazioni estreme, **un aumento di salinità determina**, in generale, **un incremento della tensione della soluzione circolante che a sua volta provoca una maggiore difficoltà ad assorbire acqua ed elementi minerali da parte delle piante**: tale fenomeno dipende non tanto dal contenuto in sali solubili, quanto dalla pressione osmotica da essi esercitata.

La conducibilità elettrica dell'estratto saturo del terreno (o in alternativa di sospensioni suolo/acqua in diversi rapporti) essendo strettamente proporzionale alla pressione osmotica, è un indice efficace e di facile utilizzo per la diagnosi di salinità.

Conduttività elettrica: determinazione analitica.

Una metodica standardizzata per la determinazione diretta della salinità è la conducibilità elettrica (EC) di un estratto acquoso di suolo.

Determinazione della conducibilità elettrica. Principio

Il metodo consiste nella determinazione diretta (strumentale) della conduttività elettrica in estratti acquosi del suolo.

Possono essere utilizzati estratti:

- ✓ A saturazione (pasta satura)
- ✓ A rapporto acqua/soilo 5 : 1
- ✓ A rapporto acqua/soilo 2 : 1