



Appunti Chimica del suolo

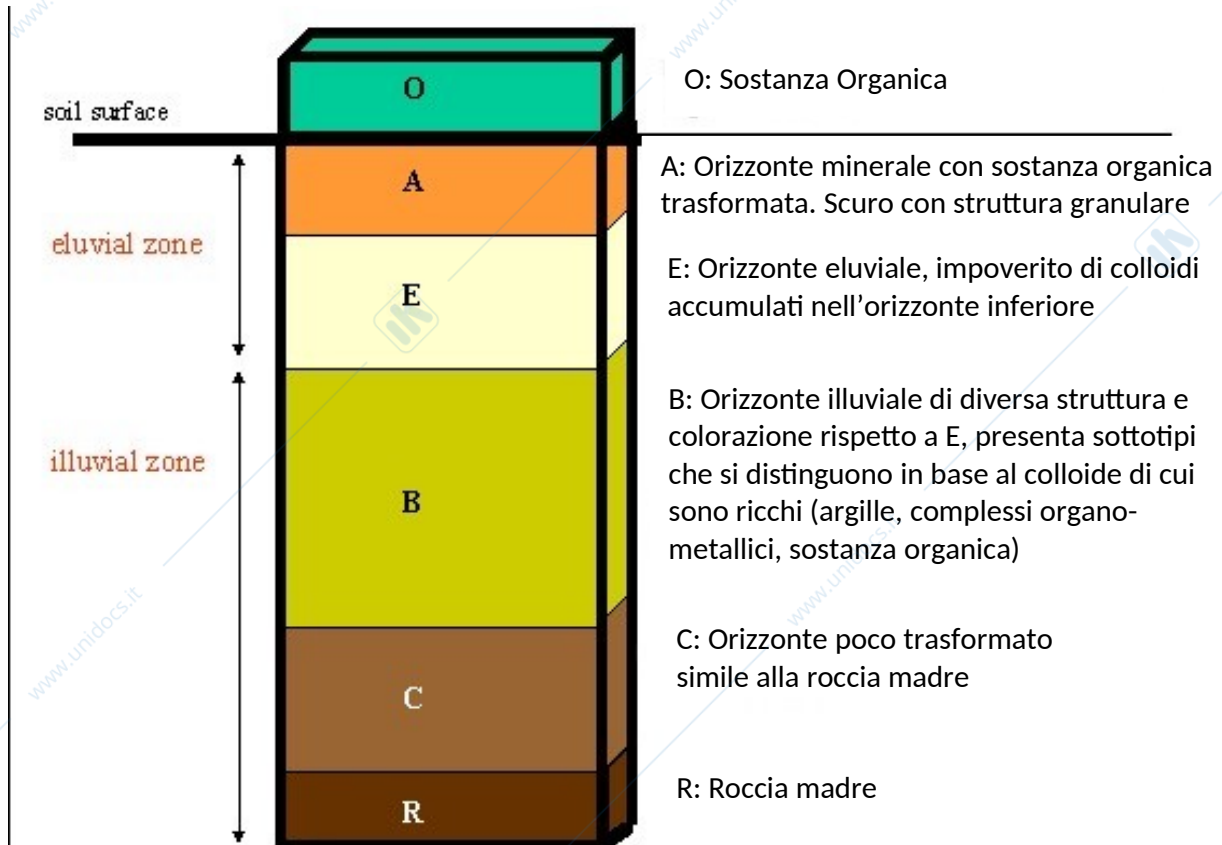
Chimica
Università degli Studi di Milano (UNIMI)
26 pag.

CHIMICA DEL SUOLO

IL SUOLO

Il suolo è una delle risorse di cui l'uomo dispone caratterizzata da grande valore ma da estrema fragilità, si tratta di una fonte non rinnovabile; è un sistema plurifasico (comprende fase solida, liquida e gassosa), aperto (scambia materia ed energia con gli altri comparti ambientali) e biogeochimico (è sede di processi chimici e biologici). Il suolo è definito come un mezzo poroso originatosi da processi di alterazione e disgregazione della roccia madre e trasformazione della sostanza organica derivanti da processi biologici, geologici e idrologici.

Il profilo pedologico è una sezione verticale di suolo avente come limite superiore l'atmosfera e come limite inferiore la roccia madre, in cui si possono notare vari strati che si susseguono e indicano le diverse fasi di evoluzione ovvero gli orizzonti (strati caratterizzati da omogeneità morfologica).



Esistono anche orizzonti di transizione (AB, CB, ECC...)

I MINERALI DEL SUOLO

Quasi tutti i minerali sono organizzati in strutture ioniche in cui ciascun catione è circondato e legato a ioni di carica opposta, il numero di anioni disposto attorno a ciascun catione dipende dal rapporto dei raggi atomici degli ioni considerati. In base agli elementi coinvolti possiamo distinguere legami 50% covalenti e 50% ionici tra Si-O, legami 40% covalenti e 60% ionici tra Al-O e legami 100% ionici tra Metalli-O. La forza dei legami può essere calcolata come il rapporto tra valenza (Z) e numero di coordinazione (CN)

Legame Si-O

Il legame tra Silicio (raggio atomico stimato 0,039 nm) e Ossigeno (raggio atomico stimato 0,140 nm) dà vita a una struttura ionica a forma di tetraedro regolare con un atomo di Si al centro e quattro atomi di O ai vertici; queste strutture cristalline possono legarsi tra loro condividendo un ossigeno al vertice.

Legame Al-O

Il legame tra Al (raggio atomico stimato 0,051nm) e Ossigeno dà vita a una struttura ionica a forma di ottaedro a basse temperature di cristallizzazione oppure di tetraedro ad alte temperature di cristallizzazione, che può legarsi ad altre strutture di questo tipo condividendo gli ossigeni ai vertici.

I principi generali che determinano la struttura dei cristalli ionici possono essere riassunti con le Regole di Pauling:

1. Attorno ad ogni catione si forma un poliedro di anioni
2. In una struttura cristallina stabile la somma delle forze di legame coinvolte nel legame di un anione con i cationi adiacenti equivale al valore assoluto della valenza dell'anione
3. I cationi tendono a distanziarsi il più possibile tra loro con gli anioni nell'interspazio che mascherano le loro cariche; in termini geometrici i poliedri di anioni tendono a non condividere spigoli o facce
4. In una struttura comprendente più tipi di cationi, quelli a maggior valenza e più piccolo numero di coordinazione* tendono a non condividere elementi dei poliedri con altri
5. Il numero di ioni diversi in una struttura cristallina tende a essere molto ridotto. Così il numero di tipi di poliedri in un arrangiamento compatto di anioni tende a essere minimo

*al concetto di numero di coordinazione si collega il fenomeno di Sostituzione isomorfa ovvero i cationi possono sostituirsi reciprocamente nella struttura delle entità cristalline se non c'è molta differenza di raggio ionico, se la carica non differisce per più di una unità di valenza e se resta inalterata la morfologia della struttura.

Sono definiti minerali che costituiscono le rocce le sostanze inorganiche presenti nella litosfera caratterizzate da composizione chimica costante (o variabile entro stretti limiti), da proprietà

fisiche specifiche e da peculiari strutture cristalline (sequenze ripetitive ordinate caratterizzate da distanze e angolature fisse lungo le tre dimensioni dello spazio). I minerali possono essere suddivisi secondo il criterio della formazione in minerali primari ovvero quelli formati durante la solidificazione delle masse magmatiche fuse (residui di rocce) e minerali secondari che hanno avuto origine per cristallizzazione successiva a processi di alterazione (generati durante la pedogenesi); dal punto di vista chimico invece possiamo individuare due tipologie di minerali:

- **Silicati** costituiti prevalentemente da ossigeno e silicio
- **Non Silicati** comprendenti ossidi, carbonati, fosfati, solfati, solfuri

I Silicati

L'unità strutturale fondamentale dei silicati è costituita dall'associazione di quattro ioni O^{2-} tra i quali di trova uno ione Si^{4+} , la struttura che questi ioni formano è un tetraedro. I silicati tuttavia hanno strutture complesse derivanti dalle molteplici unioni che si possono formare tra i tetraedri; a seconda del numero di vertici scambiati dai tetraedri (da 0 a un massimo di 4) si formano diversi tipi di silicati.

NB: quando due tetraedri SiO_4 sono connessi con scambio di un vertice, un lato o una faccia la stabilità dell'unità risultante diminuisce in rapporto 1:0,58:0,33 a causa delle repulsioni elettrostatiche dei cationi perciò nei silicati troveremo solo sostituzioni di vertici.

I cationi che più comunemente si possono trovare nei silicati oltre al silicio sono Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} e K^{+} ; è inoltre possibile la sostituzione di ioni Si^{4+} con ioni simili, ad esempio Al^{3+} . Il fattore chiave per comprendere la relazione formula/struttura è il rapporto tra silicio e ossigeno; questo rapporto è variabile in quanto nei silicati possiamo distinguere ossigeni a ponte e ossigeni terminali. Gli atomi di ossigeno "a ponte" uniscono i tetraedri e sono in compartecipazione tra due atomi di silicio (nel valutare il rapporto Si:O varranno 0.5), gli ossigeni terminali sono legati a un solo atomo di silicio (per mantenere il bilancio di carica questi ossigeni dovranno anche interagire con altri cationi nella struttura cristallina). La classificazione dei silicati si basa sulla polimerizzazione (3° regola di Pauling).

CLASSI	GRUPPI STRUTTURALI	RAPPORTO SI:O	MINERALI
Nesosilicati	Tetraedro	1:4	Olivina
Sorosilicati	Due tetraedri uniti per un vertice	1:3,5	Ilvaite
Inosilicati	Sviluppo indefinito in una dimensione, i tetraedri possono essere uniti con modalità diverse	a) Singola catena Pirosseni: 1:3 b) Doppia catena Anfiboli: 1:2,75	Pectolite Tremolite
Ciclosilicati	Unione di tre o più tetraedri collegati mediante la compartecipazione di due vertici	1:3	Berillo

	chiusi a formare un anello		
Fillosilicati	Ciascun tetraedro condivide tre dei suoi quattro vertici, si realizza così uno sviluppo bidimensionale indefinito	1:2,5	Biotite
Tectosilicati	Concatenazione tridimensionale dei tetraedri, ciascun ossigeno è in compartecipazione tra due tetraedri. Se alcuni atomi di Si vengono sostituiti da Al si ha uno squilibrio di cariche che verrà compensato dall'ingresso di altri ioni che origineranno i vari motivi strutturali di: feldspati, feldspatoidi e Zeoliti (organizzazione cristallina definita da peculiare disposizione dei tetraedri a formare cavità intercomunicanti).	1:2	Quarzo (in tutte le sue modificazioni polimorfe)

Gli ossidi

Gli ossidi sono minerali composti da Alluminio e ossigeno, Ferro e ossigeno o Manganese e ossigeno.

ELEMENTO	NOME	FORMULA	MORFOLOGIA	COLORE
Silicio	Quarzo	SiO ₂	Granuli	Chiaro
Silicio	Opale	SiO ₂ *H ₂ O	Piccole sfere	Chiaro
Alluminio	Gibbsite	Al(OH) ₃	Lamelle esagonali	Chiaro
Ferro	Goethite	FeOOH	Aghi sottili	Giallo bruno
Ferro	Ematite	Fe ₂ O ₃	Lamelle esagonali	Rosso brillante
Ferro	Magnetite	Fe ₃ O ₄	Granuli	Nero
Manganese	Manganite	MnOOH		Bruno nerastro

LE ARGILLE

Le argille sono fillosilicati secondari con legami Si-O-Al che possono assumere due strutture principali:

- foglio tetraedrico ovvero tetraedri composti da un atomo di Si e quattro atomi di O legati dalla condivisione di ossigeni, gli ossigeni apicali non sono polimerizzati e sono legati principalmente ad Al;
- foglio ottaedrico ovvero ottaedri composti da un atomo di Mg^{2+} , Fe^{2+} o Al^{3+} e sei atomi di O legati dalla condivisione di ossigeni;

I fogli tetraedrici sono legati ai fogli ottaedrici per condivisione di un atomo di Ossigeno, gli Oh sono localizzati invece dove non ci sono Ossigeni apicali, questa è la struttura base dell'argilla.

L'uso dei termini piano, foglio e strato segue le direttive del Comitato per a Nomenclatura della AIPEA, e questi termini si riferiscono ad arrangiamenti strutturali crescenti. Il **PIANO** è una struttura di ioni, il **FOGLIO** è composto da ottaedri o tetraedri ovvero una combinazione di piani e lo **STRATO** è una combinazione di fogli. Gli strati possono essere separati tra loro da materiali interstrato come ad esempio cationi, cationi idrati, molecole organiche, gruppi e fogli di ossiidrossidi ottaedrici; un insieme di strati forma il cristallo e l'omologo piano di uno strato successivo è detto **DISTANZA BASALE**. Visto che gli ottaedri sono più larghi dei tetraedri ai quali si legano, causano delle modificazioni nella simmetria esagonale del piano basale creando una superficie lievemente corrugata. I legami che intercorrono nelle argille sono legami ionici e covalenti all'interno dello strato e legami idrogeno, forze di Van der Waals e attrazioni dipolo tra uno strato e un altro.

Le argille sono dotate di carica di strato che può avere due origini:

1. Sostituzione isomorfa eterovalente di ioni con raggio atomico molto simile all'interno dello strato (strato tetraedrico: $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, strato ottaedrico $Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$, $Fe^{2+}/Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$) che va a causare uno sbilanciamento di cariche soprattutto sulla superficie esterna delle argille, più precisamente nelle cavità esagonali. È definita PERMANENTE.
2. Dipendenza dal pH e dal Punto di Carica Zero (PCZ) del minerale, il PCZ o pH0 è quel valore di pH per il quale la stessa quantità di H^+ o OH^- sono adsorbiti sulle superfici idrossilate che quindi assumono carica netta 0. Se il pH del sistema è minore di pH0 allora la superficie sarà carica positivamente, se il pH del sistema è maggiore di pH0 allora la superficie sarà carica negativamente.

Classificazione delle argille

Le argille vengono classificate in base al numero e ordine di successione dei fogli T e O, in base al tipo di legame interstrato, alla spaziatura basale, alla carica di strato, alle specie di cationi nell'ottaedro e alla morfologia.

Morfologia	Gruppo	Caratteristiche
Dimorfiche 1:1 (legami H)	Caolinite	Relativamente grandi dimensioni, non espandibile, sup. specifica 10-30 m ² /g, carica 5-10 meq/100g
	Halloysite	Espandibile per strato di H ₂ O, sup. specifica 800m ² /g, carica 20-25 meq/

		100g
Trimorfiche 2:1 (TOT)	Illite	Sup. specifica 70-120 m ² /g, carica 20-40 meq/100g
	Smectiti Montmorillonite	Espandibile, sup. specifica 600-800 m ² /g, carica 80-120 meq/100g
	Vermiculite	Sup. specifica 600-800 m ² /g, carica 120-150 meq/100g
Tetramorfiche 2:1:1 (TOTO)	Cloriti	Non spandibile, sup. specifica 70-150 m ² /g, carica 10-40 meq/100g
Scarso cristallino	ordine Allofane	Alluminosilicati idrati tipici dei suoli calcarei, morfologia a particelle irregolari sferiche cave, tipiche dei suoli vulcanici, sup. specifica 100-900 m ² /g, CSC 10-40 cmol/kg, CSA 5-30 cmol/kg

La genesi dei minerali argillosi 2:1 avverrebbe per trasformazione semplice con allontanamento dello ione K⁺ dallo spazio interstrato delle miche; tale allontanamento procede dai margini verso l'interno delle particelle.

Alterazioni dei minerali

L'alterazione dei minerali o Mineral Weathering è un processo lento e continuo che interessa tutti i minerali esposti agli agenti atmosferici e porta ad alterazioni per meccanismi fisici che portano alla disgregazione del materiale roccioso senza determinarne variazioni nella composizione chimica e mineralogica e meccanismi chimici che alterano la composizione chimica del minerale. L'alterazione fisica può essere causata dalla temperatura (termoclastismo), dall'azione di acqua e ghiaccio (crioclastismo), dall'azione del vento, dalle entità biotiche, dalla gravità e dall'abrasione causata dalla sabbia. L'alterazione fisica aumenta il rapporto area superficiale/volume della roccia e favorisce in questo modo l'alterazione chimica della roccia stessa; in particolare elevate temperature e presenza di acqua favoriscono la velocità di processione dei processi di alterazione chimica.

L'alterazione chimica è maggiore per i minerali stabili in profondità e inizia dai punti di maggior debolezza del minerale, la sua velocità aumenta con il procedere del tempo in quanto le particelle rocciose disgregandosi aumentano la superficie esposta e termina con il raggiungimento di un equilibrio (a meno di aggiunte o rimozioni).

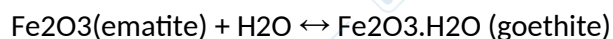
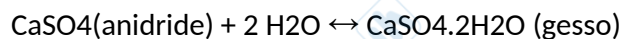
I fattori che determinano l'alterabilità del suolo sono:

- Abbondanza di cationi solubili in acqua
- Numero di sostituzioni isomorfe
- Grado di collegamento tra tetraedri adiacenti
- Contenuto di cationi ossidabili (Fe²⁺ e Mn²⁺)

Reazioni di idratazione e disidratazione

Queste reazioni interessano un numero esiguo di minerali che mediante l'aggiunta o la rimozione di molecole di acqua formano minerali diversi da quelli di partenza. La reazione di idratazione in particolare porta a un aumento di volume del minerale che può provocare disgregazione fisica, ad un aumento della dimensione del catione o anione del minerale e quindi a una diminuzione della sua stabilità. I più sensibili sono i sorosilicati.

Esempi:



Reazioni di idrolisi

Le reazioni di idrolisi sono il più importante processo di alterazione chimica e può portare a completa decomposizione dei minerali; il processo è veloce ed efficiente in relazione all'area superficiale, al pH, al contenuto in acqua e velocità di diffusione nel suolo, alla temperatura, agli agenti chelanti e alla rimozione dei prodotti per precipitazione. Gli effetti dell'idrolisi sono un innalzamento del pH (bilanciato dalla lisciviazione delle basi nei climi temperato umidi), la perdita di silice, il dilavamento delle basi e la formazione di argille.

Reazioni di solubilizzazione

Tramite la solubilizzazione i minerali vengono disciolti nelle loro specie solubili; questo processo avviene in tre fasi: dapprima vi è il contatto tra il minerale e i dipoli delle molecole di acqua, poi avviene la reazione e infine il materiale dissolto è asportato lasciando cavità libere.

Reazioni di ossidazione e riduzione

Hanno come conseguenza cambi di dimensione e di valenza atomica con conseguente disintegrazione della struttura cristallina del minerale.

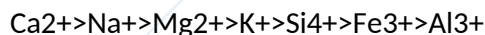
Reazioni di complessazione

Reazione in cui i composti organici complessano i prodotti solubili, specialmente gli ioni metallici che risulteranno meno reattivi e soggetti a minor lisciviazione. L'equilibrio chimico si sposta verso i prodotti della reazione che sono ioni e particelle colloidali il cui destino è l'allontanamento o la formazione dei minerali secondari. La mobilità degli ioni dipende dal loro potenziale ionico che è la misura della densità di carica (carica ionica per unità di superficie) ed è una caratteristica fondamentale di ciascun elemento; viene espresso dal rapporto tra la carica ionica (z) e il raggio ionico espresso in nanometri (r). Il valore del potenziale ionico va ad indicare una maggiore o minore attitudine ad attrarre molecole d'acqua ovvero fornisce indicazioni sul comportamento degli ioni in soluzione.

Ioni con potenziale ionico <30	K+, Na+, Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Mg ²⁺	Gli ioni risultano solubili e facilmente lisciviabili in quanto sono in grado di circondarsi di molecole d'acqua
Ioni con potenziale ionico 30-95	Fe ³⁺ , Al ³⁺	Attraggono l'atomo di ossigeno di H ₂ O con una forza tale da far rilasciare un H ⁺ ; questi ioni precipitano come idrossidi e restano nell'ambiente di alterazione; partecipano alle reazioni di neogenesi dei minerali argillosi
Ioni con potenziale ionico >95	C, N, S	Formano con l'ossigeno ossianioni solubili; questi ioni attraggono con forza ancora maggiore l'atomo di O dell'acqua tanto da

portare a deprotonazione completa

Nei suoli l'ordine di mobilità è il seguente:



Ed è causato dall'assorbimento selettivo delle piante, dalla diversa velocità di alterazione dei minerali, dalla immobilizzazione di alcuni ioni (K e Mg) e dallo scambio ionico. La prevalenza di un minerale nel suolo è indice del suo livello di alterazione; per esempio gli ossidi identificano uno stadio avanzato (derivano da alterazione di silicati primari o dall'idrolisi e desilicizzazione delle argille).

Sostanza Organica

La sostanza organica nel suolo rappresenta circa 1-2% della quantità in peso e il 5-10% in volume. Il carbonio organico è così resistente alla degradazione (è il doppio del C atmosferico) in quanto la sua persistenza all'interno dei suoli non dipende dalle proprietà intrinseche delle molecole organiche ma dipende dalle proprietà dell'ecosistema che riduce le probabilità e quindi la velocità di decomposizione consentendo alla sostanza organica di essere conservata nei suoli. La sostanza organica può essere primaria (arriva dai residui vegetali) o secondaria. La composizione elementare della sostanza organica comprende carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, fosforo, zolfo ecc. che sono poi combinati in biomolecole e biopolimeri.

	Origine	Fase	Componenti
Biomolecole	Vegetale e animale	In soluzione	Acidi organici Aminoacidi Carboidrati Lipidi
Biopolimeri	Principalmente vegetale	In fase solida	Proteine Emicellulosa Cellulosa Lignina
Sostanze umiche	Vegetale e animale	Fase solida e soluzione	Acidi fulvici Acidi umici e Umina

Le **biomolecole** sono composte principalmente da acidi organici alifatici e aromatici, da carboidrati (monosaccaridi e disaccaridi) e lipidi (trigliceridi, cere, resine, olii, fosfolipidi e terpenoidi) che hanno un tempo di resistenza nel suolo lungo. A basso peso molecolare sono presenti in soluzione o trattenute dalle superfici solide in forme facilmente rilasciabili in soluzione; sono fonte di elementi nutritivi e hanno la capacità di complessare i metalli.

I **biopolimeri** hanno maggior peso molecolare e sono presenti in fase solida, coinvolti nei processi di adsorbimento e forniscono nutrienti nel medio e lungo periodo, sono principalmente rappresentati da:

- Cellulosa (38-50%) è la fonte di carbonio più abbondante nella biosfera, è un polimero non ramificato composto da unità di D-glucosio legate con legami β -1,4 glicosidici e formare catene che si dispongono parallelamente fra loro e interagiscono con legami idrogeno
- Emicellulosa (23-32%) contiene sia zuccheri esosi che pentosi a formare un polisaccaride a basso peso molecolare di composizione irregolare
- Lignina (15-25%) ha una struttura aromatica complessa, un alto contenuto energetico, è idrofobica e resiste alla conversione biochimica.

Le Sostanze umiche si suddividono dal punto di vista chimico in acidi fulvici, acidi umici e umina in base alla solubilità in alcani. L'estrazione in alcali (NaOH) separa le sostanze umiche dall'umina che è insolubile, le sostanze umiche poi vengono acidificate a pH 1 e si frazionano in acidi fulvici (solubili) e acidi umici (insolubili). Dal frazionamento fisico si individuano invece sostanza organica particolata libera, sostanza organica occlusa fisicamente e sostanza organica legata alla fase minerale. La quantità di acidi fulvici e acidi umici varia a seconda del tipo di suolo; ad esempio in suoli coperti da tappeto erboso sono maggiormente presente gli acidi umici, in un sottobosco c'è maggior quantità di acidi fulvici. La carica superficiale delle sostanze umiche è variabile a causa della dissociazione dei gruppi funzionali COOH, OH e fenolo-OH. La conformazione spaziale può essere composta da una matrice centrale fenolica a cui sono legate catene proteiche, alifatiche e polipeptidiche oppure possono essere formate da spirali irregolari di unità polimeriche lineari di macromolecole umiche più addensate nella parte centrale. La recalcitranza delle sostanze umiche nel suolo è dovuta alla loro composizione fisica, alla struttura e alla protezione fisica fornitagli dal suolo stesso.

Trasformazioni della sostanza organica nel suolo (ciclo C)

C'è un movimento perpetuo di carbonio dall'atmosfera al suolo e viceversa:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Carboidrati} + \text{O}_2$

Residui vegetali e animali \rightarrow Soil Organic Matter

Soil Organic Matter \rightarrow CO_2 + Sali

All'interno del suolo avvengono due reazioni opposte: mineralizzazione e immobilizzazione. La mineralizzazione o ossidazione enzimatica da vita a composti inorganici a partire dalla sostanza organica, l'immobilizzazione invece converte i composti inorganici in sostanza organica secondaria. La mineralizzazione a sua volta si divide in:

- Mineralizzazione primaria comprende una serie di reazioni che sono operate dalla pedofauna (lombrichi, batteri e funghi) ed inizia con la decomposizione di sostanze facilmente degradabili e parziale conversione a CO_2 e biomassa, prosegue con l'utilizzo di cellulosa e altri carboidrati e la formazione e parziale mineralizzazione della biomassa, per finire con un'ulteriore perdita di peso ed inizio della decomposizione della lignina. Questi processi sono interdipendenti in quanto substrati con surplus di nutrienti consentono la decomposizione di strati in deficit; quando la decomposizione è totale si parla di mineralizzazione, quando è parziale e in carenza di ossigeno si ha l'accumulo di intermedi.
- Mineralizzazione secondaria resa possibile dalla biomassa microbica e dalle sostanze umiche è controllata da fattori ambientali (temperatura ottimale di 25-35°, contenuto di acqua al 60% della porosità, tessitura del suolo [sabbiosa accelera il processo] e il pH ottimale alla neutralità)

Turnover della sostanza organica del suolo

Il turnover della sostanza organica è influenzato dalla qualità del substrato (presenza di biomolecole, nutrienti, eventuali fattori di ritardo come idrofobicità, composti fenolici o tannini che inibiscono gli enzimi), dalla presenza di organismi e dagli enzimi da essi prodotti e dalle caratteristiche dell'ambiente.

L'effetto innesco o priming effect fu scoperto da F. Lohnis nel 1926 osservando che l'azoto nell'humus va incontro a una maggiore mineralizzazione se vengono aggiunti al suolo residui organici freschi; questo effetto ha come conseguenze la lisciviazione dei nitrati, la perdita di azoto a livello gassoso e la perdita di carbonio come CO₂. Anche piccolissime quantità di substrato possono attivare il priming effect poiché la microfauna si trova sempre in uno stato di "allerta metabolica" come strategia evolutiva: la microfauna utilizza le riserve di energia per mantenere i livelli di ATP vicini al massimo in ambienti oligotrofici poiché così facendo può trarre immediato vantaggio dalla improvvisa presenza di substrato. È molto importante che venga costantemente apportata sostanza organica al suolo ed è inoltre importante che non sia presente solo carbonio; infatti il rapporto C/N regola la velocità di degradazione della sostanza organica e ne spiega il potere nutritivo, la quota di azoto liberata dipende dal rapporto molare tra carbonio e azoto. Nel suolo si determina il rapporto C organico e N totale trascurando la quota di N inorganico e questo valore si attesta tra 9 e 11 perché riflette l'equilibrio dinamico risultante dalla presenza dominante delle popolazioni microbiche. È invece variabile nei residui vegetali (da 25 a oltre 100) in quanto il contenuto di C è attorno al 40% della sostanza secca mentre il contenuto di N è molto variabile; con un valore C/N inferiore a 20 si ha un eccesso di azoto rilasciato, con un C/N superiore a 20 aumenta la richiesta di azoto da parte dei microrganismi che entrano quindi in competizione con le piante.

Funzioni della sostanza organica nei suoli

Strutturali:

- Diminuisce la densità apparente (ciò comporta la riduzione di formazione di crosta superficiale, di resistenza meccanica del suolo e aumenta la porosità)
- Aumenta l'aggregazione tra polisaccaridi, sostanze umiche e radici
- Aumenta la ritenzione idrica fino a 20 volte il proprio peso
- Riduce l'erosione del suolo

Nutrizionali:

- Dirette (la sostanza organica è fonte di nutrienti)
- Indirette (Sink ovvero il trattenimento in superficie di ioni o molecole solubili e la chelazione dei metalli Al, Mn, Cu, Zn riducendone la tossicità)

Effetti sulle proprietà chimico - fisiche:

- Acidificazione per respirazione microbica e per la presenza di gruppi funzionali acidi
- Proprietà tampone
- Redox (donatore di elettroni)

Funzioni fisiologiche:

- Dirette (Contiene biostimolanti naturali come auxine, gibberelline, acido abscissico)
- Indirette (bilanciamento nutrizionale)

Effetti sulla pedogenesi:

Gli acidi organici a basso peso e gli acidi fulvici sono responsabili dei fenomeni di chelazione. La sostanza organica influenza inoltre i processi di cristallizzazione degli ossidi di Fe e Al; in particolare la sostanza organica inclusa nella struttura dell'ossido ne ritarda la cristallizzazione e li mantiene in forma amorfa.

FASE LIQUIDA

Come già accennato in precedenza il suolo è composto oltre che da una fase solida anche da una fase liquida e gassosa. La fase liquida del suolo rappresenta circa il 25% della quantità di suolo e la sua presenza è di fondamentale importanza per tutti i processi fisici, chimici e biologici che si svolgono nella pedosfera; la presenza dell'acqua inoltre influenza la presenza di aria nel suolo e ne regola la temperatura, senza contare il ruolo che svolge nella solubilizzazione e mobilitazione dei nutrienti delle piante. La quantità massima di acqua che un suolo può contenere ma non trattenere è definita CAPACITÀ IDRICA MASSIMA mentre la quantità di acqua che il suolo riesce a trattenere è definita CAPACITÀ DI CAMPO; l'acqua presente alla capacità di campo è quella che può essere utilizzata dalle piante. Al progressivo diminuire di contenuto di acqua nel suolo le piante iniziano a mostrare sofferenza fino a diventare appassite, a questo punto l'acqua del suolo è immobilizzata nei micropori e si parla di PUNTO DI APPASSIMENTO. Il contenuto residuo di acqua adsorbito sulle superfici dei costituenti colloidali è il COEFFICIENTE IGROSCOPICO.

La fase liquida del suolo è meglio definita con il termine "soil solution" o "soluzione circolante" in quanto essa non è composta da semplice acqua ma vi si trovano disciolti ioni, molecole e composti organici solubili come acidi organici, amminoacidi, zuccheri e acidi fulvici e la sua composizione varia in funzione del tempo e dello spazio, del tenore di acqua, del pH, della capacità di scambio cationico, del potenziale redox, della presenza di sostanze umiche, della attività microbica e della aggiunta o meno di fertilizzanti. La Soluzione circolante è il mezzo nel quale avvengono tutti i processi fisici, chimici e biologici del suolo, è in equilibrio dinamico con i minerali, la sostanza organica, i microrganismi e l'atmosfera del suolo.

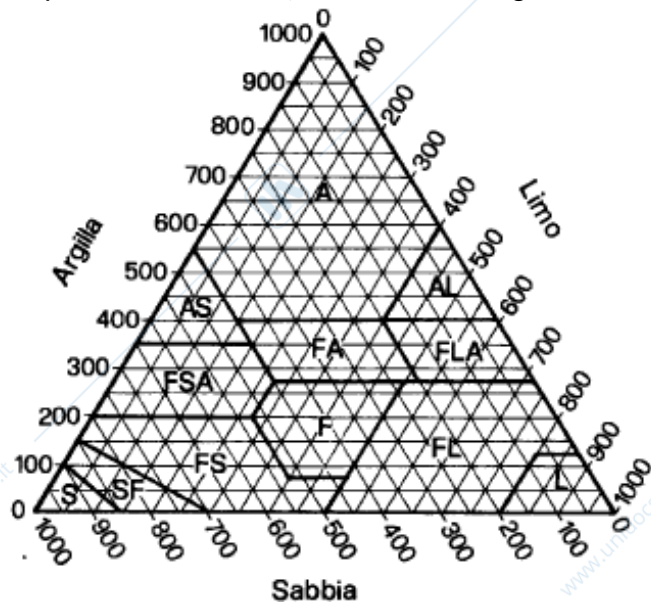
LA FASE GASSOSA

La fase gassosa del suolo si muove libera nei pori liberi da acqua ed ha composizione simile all'aria atmosferica; è possibile il ricambio di aria per diffusione o flusso di massa. Il volume ottimale di aria tellurica è del 25% sul totale affinché sia possibile una buona crescita delle piante. Una scarsa aerazione del suolo dipende dall'eccessivo compattamento, dallo scarso drenaggio (i micropori sono occupati quasi unicamente da acqua quindi l'aria non può circolare) e dall'allagamento dei suoli.

LE PROPRIETÀ FISICHE DEL SUOLO

- **TESSITURA:** descrive la **ripartizione granulometrica delle particelle minerali** del suolo raggruppate in classi tessiturali (sabbia, limo e argilla e sottoclassi); classi tessiturali diverse avranno comportamenti chimici e fisici diversi e vengono individuate con il triangolo

tessitura. In altro modo la tessitura può essere determinata tramite la valutazione in campo o in laboratorio (densitometrica o gravimetrica).



Le particelle al di sopra dei 2mm sono chiamate scheletro, quelle al di sotto dei 2mm terra fine (miscela in parti variabili di sabbia, limo e argilla). La sabbia (composta da quarzo, silicati primari e miche) ha bassa area superficiale specifica, trattiene poco i nutrienti e l'acqua. Il limo (composto da quarzo, ossidi e idrossidi secondari) trattiene più nutrienti rispetto alla sabbia, ritiene più acqua e ha un drenaggio più lento che può causare ristagno; è inoltre suscettibile all'allontanamento da parte dell'acqua (erosività). L'argilla (minerali argillosi, ossidi e idrossidi secondari) ha pori molto piccoli e contorti che non facilitano il movimento di acqua e aria al loro interno, ha enormi capacità di assorbimento dell'acqua e trattenimento dei nutrienti e ha forza e capacità di espandersi e contrarsi. La tessitura si divide in REALE (effettiva distribuzione granulometrica delle particelle) o APPARENTE (distribuzione granulometrica delle particelle eventualmente aggregate tra loro da agenti cementanti). Alla tessitura sono legate la porosità, l'infiltrazione, la suscettibilità all'erosione e la capacità di trattenere l'acqua.

- **STRUTTURA:** modo in cui i costituenti organici e inorganici del suolo si dispongono tra loro. Si ha assenza di struttura se i costituenti formano un impacchettamento compatto ad elevata densità e scarsa porosità; è definita invece buona struttura la conformazione di particelle riunite in aggregati impacchettati meno fittamente con bassa densità ed elevata porosità. La struttura si classifica in base alla forma degli elementi strutturali del suolo e può essere granulare composta da aggregati sferoidali di 1-10mm e tipica dello strato lavorato prossimo alle radici, laminare che si trova in profondità a causa della forte pressione o in seguito a compattamento o ereditata (sedimenti lacustri), prismatica tipica dei suoli sodici e con elevato contenuto di argilla si trova in profondità, colonnare tipica dei suoli nei climi aridi presenta sali in superficie, massiva difficile da lavorare poiché possiede una struttura unica e incoerente tipica dei suoli sabbiosi. La struttura si origina per reazioni chimico-fisiche e biologiche. I processi chimico-fisici promuovono l'espansione e la contrazione delle masse argillose e la mutua attrazione (flocculazione) dei materiali organici e inorganici presenti nel suolo allo stadio colloidale. [Un colloide è una sostanza che si trova in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione omogenea e la dispersione eterogenea ovvero uno stadio "microeterogeneo" consistente di due fasi: una

sostanza di dimensioni microscopiche (da 10^{-9} a 10^{-6} m di diametro) dispersa in una fase continua]. La presenza nel suolo di cationi polivalenti (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) che neutralizzano le cariche negative sulle superfici dei minerali argillosi ne impediscono la repulsione reciproca, ne favoriscono quindi l'avvicinamento con la creazione di flocculi. Gli stessi ioni polivalenti possono anche favorire la complessazione di molecole umiche idrofobiche con i minerali argillosi formando complessi argillo-umici che inglobano granuli di limo e danno origine a microaggregati dalle dimensioni di circa $10\mu\text{m}$; la presenza di cationi monovalenti (sodio soprattutto) invece non permette la neutralizzazione totale delle cariche negative sulla superficie dei minerali argillosi che quindi rimarranno allo stato disperso impedendo ogni forma di aggregazione. Gli aggregati si suddividono in Aggregati minerali primari che si formano per essiccamento e coesione tra le facce e non presentano struttura, Aggregati minerali secondari che si formano per essiccamento e coesione con legami fisico-chimici per presenza di cariche elettriche hanno struttura compatta e stabilità dipendente dalla natura del catione dominante e Aggregati misti formati ad esempio da quarzo e minerali argillosi che si compongono in grumi più porosi e poco stabili i cui interstizi sono riempiti dalla matrice colloidale che cementa gli aggregati. Cementi e leganti della struttura sono idrossidi di Fe^{3+} e Al^{3+} (GEL) e la sostanza organica stabile ad alto peso molecolare che presenti gruppi funzionali. Nella formazione della struttura sono coinvolti anche processi biologici; ife e micorrize dei funghi riescono a tenere insieme i microaggregati del suolo, a stabilizzarli secernendo glomalina (collante biologico) e a unirli in macro aggregati; le radici delle piante secernendo polisaccaridi contribuiscono a cementare le particelle del suolo; i lombrichi ingerendo grandi quantità di costituenti minerali e residui vegetali producono coproliti che sono aggregati biogenici e inoltre con le gallerie che creano frantumano le masse terrose compatte. La struttura si forma in funzione di diversi fattori: alternanza inumidimento-essiccamento, azione del gelo, azione degli organismi del suolo, azione delle radici, lavorazioni e concimazioni; si distrugge invece a causa dell'effetto battente della pioggia, del rigonfiamento degli aggregati per imbibizione, per dispersione dei colloidali, a causa di lavorazioni frequenti e profonde e in periodi non appropriati.

- **DENSITA'**: si divide in densità reale o massa volumica reale e densità apparente o massa volumica apparente. La massa volumica reale è la massa per unità di volume ($\rho_r = m_s/V_s$) delle particelle del suolo, è relativamente costante e si può assumere pari a $2,65\text{g/cm}^3$. La massa volumica apparente (Bulk density) è la massa per unità di volume di un suolo indisturbato che è stato essiccato a 105° fino a peso costante ($\rho_a = m_s/V_t$); per un suolo agrario si considera una media di $1,2\text{g/cm}^3$. Se la MVA ha un valore alto il suolo avrà un maggior peso e una minor porosità, se ha valore basso avrà un minor peso e una maggior porosità; suoli organici possono avere densità apparente bassa ($0,5\text{g/cm}^3$), suoli argillosi hanno alta densità apparente così come i suoli compatti. La Bulk density dipende dalla natura dei costituenti minerali, dalla quantità di sostanza organica, dalla tessitura e dalla struttura del suolo.

- **POROSITA'**: ovvero la percentuale volumetrica di suolo rappresentata da spazi vuoti o pori; si calcola come rapporto tra Volume degli spazi vuoti su volume totale per 100

$$(V_v/V_t) \times 100 = [(V_t - V_s)/V_t] \times 100 = [1 - (V_s/V_t)] \times 100$$

Considerando che $V_s = m_s/MVR$ e $V_t = m_s/MVA$ allora \rightarrow

$$\text{Porosità} = [1 - (MVA/MVR)] \times 100$$

Le dimensioni dei pori li distinguono in macropori ($\phi > 0,06\text{mm}$) e in micropori ($\phi < 0,06\text{mm}$) le cui pareti sono costituite da sostanza organica, argille e sabbia. La porosità media dei suoli è del 50% circa occupata da acqua o aria in funzione del contenuto di acqua del suolo. La porosità influenza la dinamica dell'acqua, la presenza dell'aria, le variazioni di

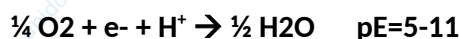
temperatura, il bilancio dei nutrienti, l'espansione radicale, la lavorabilità e il trasferimento di materia e ioni.

Tipo di poro	Caratteristiche	Funzioni
Crepe e fessurazioni ($\varnothing > 0,5\text{mm}$)	Prodotti da mesofauna e grosse radici, intercorre forza gravitazionale (prevalente)	Assicurano drenaggio e ricambio di aria
Pori di trasmissione o macropori ($\varnothing 50\mu\text{m} - 500\mu\text{m}$)	Occupati da microfauna e piccole radici, acqua risale per capillarità	Trattengono acqua disponibile per le piante
Pori della riserva idrica o micropori ($\varnothing 0,5 - 50\mu\text{m}$)	Abitata da funghi, batteri e peli radicali, non consente il drenaggio di acqua; se pieni il terreno è alla capacità di campo, se vuoti al punto di appassimento	
Pori della riserva nutritiva ($\varnothing < 0,5\mu\text{m}$)	Acqua fortemente trattenuta, dimensioni che impediscono l'accesso di organismi. I nutrienti sono protetti	Immobilizzano acqua non utilizzabile per le piante

- **Altre proprietà:** consistenza, colore e temperatura

Il potenziale REDOX dei suoli

Lo stato di aerazione del suolo stabilisce lo stato di ossidazione e riduzione degli elementi chimici, in funzione della variabilità di fattori climatici, pedologici e agronomici. Le reazioni di ossidazione comportano la perdita di elettroni e sono definite dall'assorbimento di ossigeno, perdita di idrogeno e aumento della valenza; le reazioni di riduzione comportano invece l'acquisto di elettroni e sono definite dall'assorbimento di idrogeno, dalla perdita di ossigeno e dalla diminuzione della valenza. La produzione o la richiesta di ioni H^+ che caratterizza la maggior parte dei sistemi redox determina variazioni di pH. Gli ioni H^+ e gli elettroni e^- sono le due variabili principali che governano la chimica delle soluzioni; la loro disponibilità determina la direzione, la velocità ed i prodotti delle reazioni organiche ed inorganiche. L'acidità dei suoli si stabilisce con l'equazione $\text{pH} = -\log(\text{H}^+)$ mentre lo stato redox con l'equazione $\text{pE} = -\log[\text{e}^-]$. L'importanza di H^+ e e^- nelle reazioni chimiche del suolo dipende dalla presenza o assenza di ossigeno in quanto esso è il principale accettore di elettroni ovvero il principale agente ossidante presente in natura, una sorta di tampone elettronico. Il **potenziale redox** è il potenziale elettrico che deriva dal trasferimento di elettroni da un donatore ad un accettore e definisce il potere ossidante o riducente del sistema di ossido-riduzione. L'accettore più conveniente da un punto di vista energetico è l'ossigeno ma in condizioni di difficile rifornimento di questo elemento nel suolo a causa di ridotta porosità ed elevato tenore di acqua (la diffusione di O_2 in acqua è fino a 100000 volte più lenta che in fase gassosa) è possibile che vengano utilizzati altri accettori di elettroni secondo una gerarchia; il più favorevole dopo l'ossigeno è il nitrato seguito da manganese dal ferro e dal solfato. Il potenziale di ossidoriduzione varia in base all'accettore presente, più è elevato il valore del potenziale maggiore sarà il potere ossidante del sistema.



Reazione favorita in quanto O è l'accettore più energeticamente conveniente



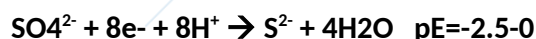
Reazione che avviene in assenza di ossigeno ed è rapida per basse concentrazioni di nitrato nei suoli attuata da aerobi facoltativi



Reazione che avviene in assenza di O₂ e NO₃ attuata da microrganismi anaerobi obbligati, avviene con dissoluzione di ossidi di manganese (forte potere tampone).



Reazione che avviene in assenza di O₂, NO₃ e Mn e attuata da microrganismi anaerobi obbligati; vi è dissoluzione di ossidi di ferro.



Reazione che avviene in assenza di O₂, NO₃, Mn e Fe, attuata da microrganismi anaerobi obbligati sviluppa un tipico odore di uova marce.

Il potenziale redox è elevato nei suoli ben aerati, caratterizzati dalla presenza di molto ossigeno in soluzione, da quantità significative di composti ossidati (ossidi di Fe e Mn, nitrati, solfati), da buon drenaggio, da presenza di falda freatica profonda, da basso contenuto di sostanza organica facilmente decomponibile. Il potenziale redox è basso nei suoli con caratteristiche definite da scarso contenuto di ossigeno, da presenza di composti ridotti (FeII, MnII, NH₄⁺, S²⁻), da sostanza organica facilmente decomponibile (in particolare, nei suoli idromorfi). Un basso valore di potenziale deriva, in parte, dall'attività di microrganismi aerobi che consumano O₂ ma, soprattutto, da organismi anaerobi che utilizzano anche altri composti organici come fonte di elettroni e composti organici ed inorganici ossidati come accettori di elettroni. Il potenziale redox ha importanza nei processi di alterazione di entità mineralogiche caratterizzate dalla presenza di elementi in forma ridotta (FeII, MnII, S²⁻), nella decomposizione della sostanza organica, nella definizione del colore del suolo, nella mobilizzazione, nel trasporto e nell'immobilizzazione di specie chimiche, in particolare nei suoli idromorfi. Influenza la dinamica dei nutrienti definendone la disponibilità per le piante. Infatti, ferro e manganese risultano disponibili solamente in forma ridotta, zolfo e molibdeno in forma ossidata, azoto in entrambe le forme (NH₄⁺ o NO₃⁻).

Adsorbimento

La chimica delle superfici comprende le reazioni di adsorbimento e scambio; i soggetti coinvolti in queste reazioni sono i gruppi funzionali superficiali di solidi inorganici e di solidi organici e ioni o molecole cariche presenti in soluzione. I gruppi funzionali superficiali dei solidi inorganici sono le cavità esagonali (silossaniche) e i gruppi laterali. Le cavità esagonali hanno una dimensione massima di 0,26nm e la loro reattività dipende dalle sostituzioni isomorfe limitrofe; in assenza di sostituzioni isomorfe sono deboli donatori di elettroni quindi avvengono reazioni di complessazione poco stabili di molecole neutre o dipolari (acqua). Nel caso di sostituzioni di Si⁴⁺ con Al³⁺ si verranno a formare complessi molto stabili con cationi; nel caso di sostituzioni di Al³⁺ con Fe²⁺ o Mg²⁺ si formeranno complessi con cationi. I gruppi laterali dei solidi inorganici sono rappresentati principalmente dai gruppi Si-OH che può solo deprotonarsi e dai gruppi Al-OH che può sia protonarsi che deprotonarsi.

I gruppi funzionali superficiali dei solidi organici ovvero della sostanza organica estrudono sull'interfaccia della sostanza organica con la soluzione, hanno alta variabilità e sono associati tra loro.

La natura e la reattività dei gruppi funzionali influenza la chimica di superficie ma i processi di alterazione del suolo modificano natura e reattività dei gruppi funzionali portando da una prevalenza di cavità silossaniche a una prevalenza di gruppi OH inorganici.

RICAPITOLANDO: La fase solida del suolo ha una superficie esterna dotata di carica elettrica, che sarà tanto maggiore quanto il suolo è più ricco in argille, in ossidi di ferro e alluminio e in sostanza organica. La carica può mantenersi costante nel suolo ovvero essere una carica fissa o variare in base al pH ovvero essere una carica variabile o pH dipendente. I suoli hanno prevalentemente carica netta globale negativa per la carica fissa; esistono suoli molto alterati a carica esclusivamente variabile nei quali può avvenire che tale carica sia nulla.

Nella soluzione del suolo troviamo oltre alle molecole d'acqua anche ioni e molecole cariche come cationi inorganici (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+), anioni inorganici (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-}) e molecole organiche solubili (amminoacidi, acidi organici, uree, carbammati ecc). Tutte queste particelle cariche presenti in soluzione risentono della carica di superficie dei pori presenti nel suolo e si addensano in prossimità della superficie stessa, risultano cioè adsorbiti (ADSORBIMENTO è l'accumulo netto di materia nell'interfaccia solido/liquido). Vicino ai gruppi funzionali acidi del suolo si forma una nuvola di ioni in cui i cationi risultano essere più abbondanti mentre gli anioni risultano esclusi. Esistono tre meccanismi di adsorbimento:

- Ione diffuso: gli ioni sono solvatati e liberi di muoversi
- Complesso outer-sphere: gli ioni sono solvatati e si muovono con l'adsorbente
- Complesso inner-sphere: gli ioni sono anidri e fortemente trattenuti dall'adsorbente

I meccanismi ione diffuso e outer-sphere sono caratterizzati dal fatto che gli ioni risultano scambiabili in quanto legati all'adsorbente con legami elettrostatici mentre il meccanismo inner-sphere comporta adsorbimento specifico degli ioni mediante legami ionici e/o covalenti. Ultimamente è stata fornita una nuova definizione di adsorbimento ovvero la ritenzione temporanea, senza reazione chimica di ioni e di molecole sulle superfici del suolo; si forma così il complesso di superficie formato dal gruppo funzionale superficiale e lo ione o molecola disciolta in acqua.

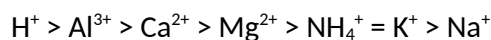
Esistono tre modelli che spiegano i fenomeni di adsorbimento in funzione del potenziale di superficie:

Il modello di Helmholtz prevede un doppio strato elettronico ad allineamento parallelo che si forma quando le cariche sulla superficie richiamano dalla soluzione una carica netta uguale e contraria. Non considera però la forza di diffusione.

Il modello di Gouy o dello strato diffuso propone una teoria cinetica secondo la quale un catione in prossimità di una superficie carica negativamente sia soggetto a due forze, una attrattiva verso lo scambiatore e un'altra che lo attrae verso zone a minor concentrazione (pressione osmotica).

Il modello di Stern o del doppio strato diffuso che consiste in due parti, uno strato interno il cui potenziale cambia linearmente con la distanza dalla superficie e uno strato esterno di Gouy e Chapman nel quale il potenziale cambia esponenzialmente.

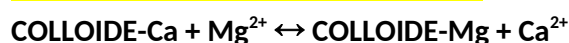
Gli ioni però non vengono adsorbiti tutti con modalità ed efficienza uguali infatti la forza di adsorbimento è proporzionale alla carica e al raggio ionico idrato; la **serie litotropica** dagli elementi trattenuti più facilmente a quelli trattenuti meno facilmente è:



Lo spessore del doppio strato (quello del modello di Helmholtz) non è costante, dipende infatti dalla carica del catione ($3+ < 2+ < 1+$), dalle dimensioni del catione idratato (i più idratati avranno spessore maggiore), dalla concentrazione dei cationi (maggior concentrazione è associata a minor spessore), dalle variazioni di pH (maggior valore di pH comporta maggiori cariche e quindi maggior spessore) e dal rapporto quantitativo tra fase dispersa (colloide) e fase disperdente (acqua).

CAPACITA' DI SCAMBIO CATIONICO (CSC)

Lo scambio cationico coinvolge ioni nutrienti (NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) e xenobiotici (erbicidi, insetticidi, metalli ecc..) perciò avrà diretta influenza sulla disponibilità di nutrienti per le piante e nel ritardo del rilascio degli inquinanti nelle falde acquifere. **Lo scambio avviene ogni qualvolta vi sia un cambiamento nei rapporti molari tra i cationi presenti ad esempio quando c'è allontanamento di acqua o apporti di cationi con le concimazioni; la reazione è veloce, stechiometrica, reversibile e selettiva.**

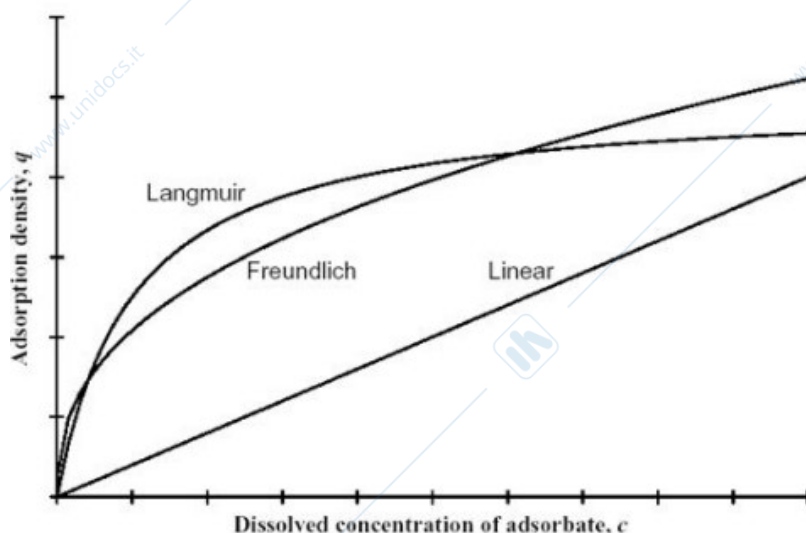


La reazione di scambio tuttavia non è sempre reversibile, esistono alcuni casi in cui a causa della natura dei composti formati la reversibilità viene meno:

- Formazione di un composto debolmente dissociato
- Formazione di un composto poco solubile
- Formazione di un composto volatile

Per quanto riguarda la selettività si noti che il catione scambiato è quello a maggior carica (maggiori forze attrattive), a minori dimensioni idrate e meno presente sul complesso di scambio.

Isoterme di adsorbimento



Langmuir: Energia di assorbimento costante, nessuna interazione tra le molecole adsorbite, strato molecolare completo.

Freundlich: Energia di assorbimento diminuisce logicamente al crescere della frazione di superficie adsorbata.

Coefficiente di selettività:

$$KA/KB = YA/YB : CoA/CoB$$

YA/YB = quantità del catione A o B adsorbito sul complesso di scambio

CoA/CoB = concentrazione del catione A o B in fase liquida

La CSC misura la somma di tutti i cationi di scambio che un suolo può adsorbire ed è espressa come cariche positive adsorbite per unità di massa; la sua unità di misura è cmolC/kg ovvero centimoli di carica su chilo.

Esempio:

Se CSC = 10cmolC/kg → il suolo adsorbe 10cmol di H⁺ che può scambiare con 10cmol di K⁺ o con 10cmol di Ca²⁺.

Legato al concetto di capacità di scambio cationico c'è la GSB ovvero grado di saturazione basico che misura la percentuale di cationi basici che occupano i siti di scambio; i cationi basi ci sono ad esempio NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺. Può essere determinata con la seguente equazione:

$$\text{Saturazione basica} = \frac{\sum Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, NH_4^+ \dots}{CSC} \times 100$$

La CSC a sua volta può essere determinata o stimata come:

$$CSC = (\% \text{ di s.o.} \times 200) + (\% \text{ di argilla} \times 50)$$

Oppure utilizzando il metodo analitico che prevede che le basi di scambio e gli ioni H⁺ che vengono allontanati dal complesso di scambio vengano dosati oppure che venga dosato il catione che li sostituisce.

ADSORBIMENTO ANIONICO (CSA)

Lo scambio anionico è espresso come la somma degli anioni scambiabili per unità di suolo e coinvolge ioni come Cl⁻ (cloruri), NO₃⁻ (nitrati), SO₄²⁻ (solfati), PO₄³⁻ (fosfati) che sono nutrienti essenziali per le piante. A seconda dell'anione coinvolto sono possibili meccanismi di adsorbimento anionico non specifico oppure specifico.

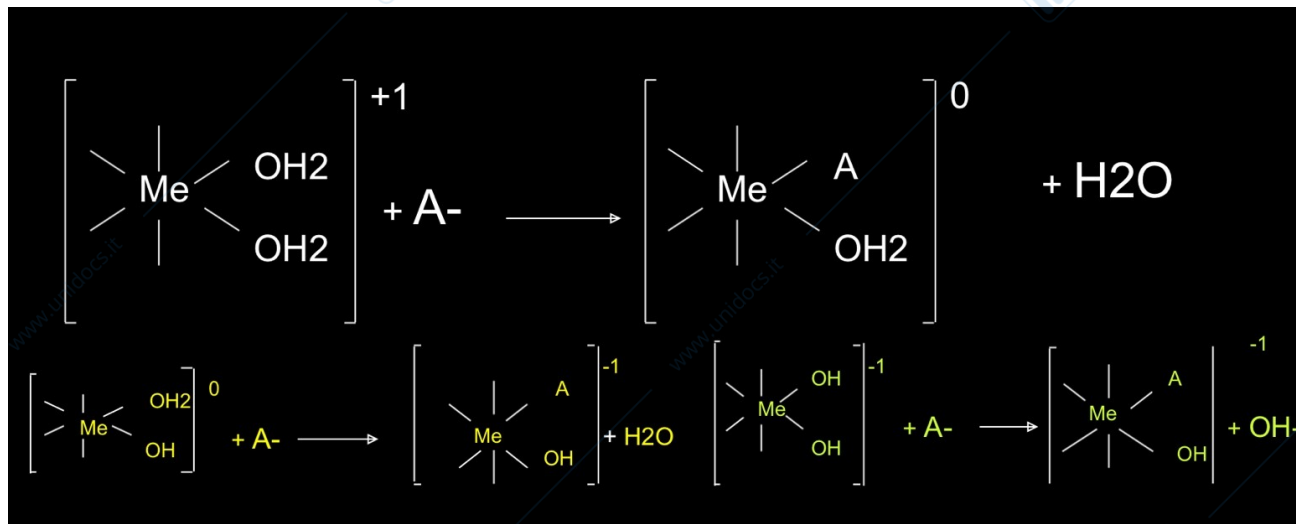
ADSORBIMENTO ANIONICO NON SPECIFICO

Agisce secondo meccanismi di assorbimento basati su interazioni di natura elettrostatica; i siti di scambio pH-dipendenti delle superfici dei colloidali, caricati positivamente a valori di concentrazione idrogenica elevata, possono adsorbire anioni in modo non specifico e scambiarli con altri presenti in fase liquida.

- **Protonazione**
Superficie-OH + H⁺ → Superficie-OH₂⁺
- **Adsorbimento**
Superficie-OH₂⁺ + X⁻ → Superficie-OH₂⁺X⁻
- **Scambio**
Superficie-OH₂⁺X⁻ + Y⁻ → Superficie-OH₂⁺Y⁻ + X⁻

ADSORBIMENTO ANIONICO SPECIFICO (INNER SPHERE)

L'adsorbimento anionico specifico coinvolge specifici gruppi reattivi e ioni o molecole ed è caratterizzato da una reazione inversa molto più lenta e può portare a modificazione della carica di superficie; a seguito dell'adsorbimento anionico vengono rilasciati nella fase liquida gruppi OH^- , OH_2^+ o H_2O .



L'ESEMPIO DEL FOSFORO - FISSAZIONE DEI FOSFATI

Il fosforo è presente in soluzione come fosfato biacido (H_2PO_4^-) e come HPO_4^{2-} ; il fosfato biacido è un ossidrilato dissociato a struttura tetraedrica con una carica negativa. La fissazione dello ione fosfato avviene con formazione di un anello a sei termini che può essere:

- Mononucleare se l'anione fosfato forma un legame con 1 ione metallico
- Binucleare se l'anione fosfato forma un legame con 2 ioni metallici (legame irreversibile x cinetica)
- Bidentato se l'anione fosfato si lega a 2 ossidrilati e a 1 ione metallico

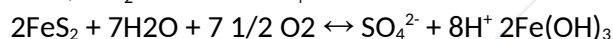
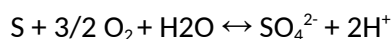
LA REAZIONE DEL SUOLO (PH)

L'acidità è uno dei principali fattori limitanti per la produttività delle colture agrarie; nel suolo infatti avvengono molte reazioni che consumano o generano protoni (influenzano quindi il pH) come l'assorbimento radicale dei nutrienti, la respirazione microbica e radicale, la rimozione del raccolto (asportazione delle basi), meccanismi di scambio cationico, processi che modificano le specie chimiche di alcuni nutrienti e ossidazione di alcuni fertilizzanti come urea, solfato di ammonio, zolfo elementare, fosfato mono ammonico ecc... In generale si può affermare che tutti i suoli tendono ad acidificare ma l'impronta è determinata dal clima e dalla matrice litologica.

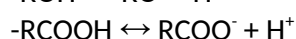
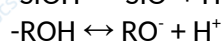
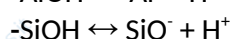
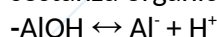
CAPACITA' TAMPONE DEL SUOLO

Definisce la capacità del sistema suolo di opporsi entro certi limiti alla variazione di pH che consegue all'aggiunta di acidi o di basi. L'attitudine del suolo ad opporsi alle variazioni di pH è determinata principalmente dai costituenti colloidali organici ed inorganici e dalla presenza in fase liquida di ioni e molecole. I sistemi tampone presenti nel suolo sono:

- **Ossidazione della pirite e minerali contenenti S (zolfo) ridotto (pH da 2 a 4):**



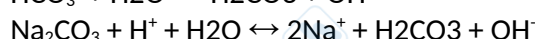
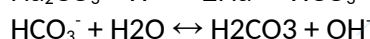
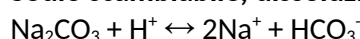
- **Composti dell'alluminio (pH da 4 a 5,5):** questo sistema tampone è caratteristico degli ambienti umidi e di suoli ricchi di ossidi di alluminio e argille acide (rapidamente decomponibili). Lo ione Al^{3+} ha elevata densità di carica e polarizza le molecole d'acqua della prima sfera di idratazione: $Al^{3+} + 6H_2O \leftrightarrow Al(H_2O)_6^{3+} \leftrightarrow Al(OH)(H_2O)_5^{2+} + H^+$; con il procedere della dissociazione e la perdita progressiva della carica gli ioni Al tendono a legarsi tra loro formando specie polinucleate sempre meno solubili fino a precipitare come $Al(OH)_3$. Questo sistema tampone può neutralizzare incrementi di OH^- , non di H^+ .
- **Scambio cationico (pH da 5,5 a 6,8):** questo sistema tampone è caratteristico di suoli ricchi di minerali argillosi e sostanza organica e che abbiano maggiore evapotraspirazione che apporto di acqua con le precipitazioni. I gruppi acidi sulla superficie delle argille e della sostanza organica interagiscono con i protoni della soluzione circolante del suolo.



- **Carbonati di Ca e Mg (pH da 7.2 a 8.5):** la reazione dei carbonati (calcere $CaCO_3$, magnesite $MgCO_3$ e dolomite $CaMg(CO_3)_2$) con la CO_2 disciolta forma bicarbonati; questo sistema tampone può neutralizzare sia incrementi di OH^- sia di H^+ .



- **Sodio scambiabile, dissoluzione sodio carbonato (pH da 8,5 a 10,5):**



Il pH del suolo influenza la produzione in quanto ha effetti sui microrganismi e sulla mesofauna, sulla disponibilità di nutrienti, sulla efficacia dei fertilizzanti e può causare problemi di tossicità. Per quanto riguarda l'effetto sui microrganismi basti pensare che l'attività dei batteri e degli attinomiceti è rallentata a basso pH, la nitrificazione avviene a un valore di pH compreso tra 6 e 9, la fissazione biologica dell'azoto da parte dei *Rhizobium* avviene tra pH 6 e 6,5 e la decomposizione della sostanza organica è ottimale a pH 7. Per quanto riguarda i fertilizzanti a basso pH gli ossidi di Fe e Al reagiscono con P e Mo formando composti insolubili, ad alto pH Ca e Mg in eccesso tendono a formare composti non disponibili quando reagiscono con P e molti micronutrienti. Da ciò si evince che se il suolo non si trova a pH ottimale per la disponibilità di nutrienti l'aggiunta di fertilizzanti può essere uno spreco di energia e risorse.

TIPI DI ACIDITA' DEL SUOLO

- **Acidità attiva:** misura l'attività degli ioni H^+ nella soluzione del suolo.
- **Acidità potenziale:** l'acidità potenziale rappresenta la riserva di acidità di un suolo ed è molto maggiore dell'acidità attiva infatti considerando un suolo a pH 5, con CSC di 20cmol/kg e GSB del 50% e umidità del 20% in un ettaro considerando 20cm di profondità avremo 4×10^5 l di acqua.

$$10^{-5} \text{ mol}H^+/L \times (4 \times 10^5)L = 4 \text{ mol}/ha = 4g \text{ di } H^+ \text{ in un ha (acidità attuale)}$$

Se GSB = 50% allora gli H^+ sono 10cmol/kg di suolo cioè $10 \times 2400000kg/100 = 240000gH^+/ha$ ovvero l'acidità potenziale. Suoli con maggiore contenuto di argille e sostanza organica hanno una maggior quota di acidità potenziale quindi richiederanno maggior quantità di correttivo.

- **Acidità residua:** ovvero l'acidità che resta presente nel suolo quando acidità attuale e acidità potenziale sono state neutralizzate, risulta funzione degli ioni idrossialluminio e degli atomi di idrogeno e alluminio legati in forma non scambiabile alla sostanza organica e ai minerali argillosi.

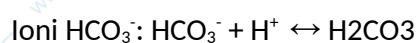
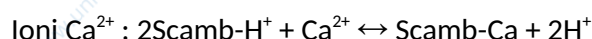
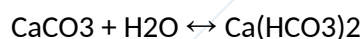
Per determinare il pH del terreno si utilizza il pHmetro, viene inserito in una sospensione suolo/acqua (o suolo/CaCl₂ 0.01M) in rapporto 1:2,5 per determinare l'acidità attuale, mentre viene immerso in una sospensione suolo/sale neutro (KCl 2M) in rapporto 1:2,5 per determinare l'acidità potenziale. Il valore del pH di un suolo non è sempre stabile, varia anche in base alla stagione (assume il suo valore minimo in estate e massimo in inverno), in base all'intensità colturale e alle tecniche colturali adottate (arature profonde riportano in superficie gli strati più bassi del suolo ripristinando il contenuto di cationi non acidi e interrompendo il processo di acidificazione); le variazioni più veloci si hanno quando il potere tampone del suolo è basso.

SUOLI PROBLEMATICI

I SUOLI ACIDI

I suoli acidi sono caratteristici di zone temperato fredde umide (spodosuoli: contiene humus acido e molti acidi fulvici, orizzonte A impoverito di Fe, Al e basi, orizzonte B con complessi organo-minerali; acidità data da acidi organici) e zone tropicali ed equatoriali (Oxisuoli: suoli alternati con molto ferro, orizzonte ossico con perdita di silice e presenza di ferro ossidato, nella frazione argillosa sono presenti Caolinite, Goethite e Ematite; acidità data da forte dilavamento e presenza di ossidi). Le cause della ridotta produttività di un suolo acido sono la tossicità di Al e Mn, la carenza di P, Mo, Ca, Mg e Zn, la struttura poco stabile e l'attività biologica carente. Per contrastare il problema dell'acidità si possono utilizzare dei correttivi a base di Ca e/o Mg che agiscono su due livelli, in soluzione (contrasto acidità attuale) e sul complesso di scambio (contrasto acidità potenziale).

MECCANISMO DI AZIONE DEI CORRETTIVI



Per correggere un suolo acido bisogna stabilire il fabbisogno in calce ovvero la quantità di CaCO₃ necessaria per innalzare il pH del suolo al valore desiderato o meglio per portare l'acidità attiva di un suolo a un valore accettabile per l'uso agricolo del suolo stesso; la quantità di calce dipende dalla mineralogia del suolo, dalla percentuale di argilla, dalla percentuale di sostanza organica e dalle pratiche agricole che vengono adottate. Il fabbisogno in calce si determina con curve di titolazioni (si aggiunge Ca(OH)₂ e si misura il pH dopo un tempo tale per cui si possa raggiungere un equilibrio), con incubazioni (si prende un campione di suolo e di aggiungono differenti dosi di correttivo e si lascia in incubazione per 7-14 giorni, dopodiché si misura il pH) o con la misura del pH tampone (si misura il cambiamento di pH in una soluzione tampone per aggiunta di un acido ovvero il suolo); non si può calcolare utilizzando il pH perché l'acidità da neutralizzare è quella potenziale che è di molto superiore di quella attuale. Non è possibile utilizzare per il calcolo nemmeno la % di GSB perché suoli minerali e suoli organici possono avere GSB differenti pur

avendo uguale pH, e non si può nemmeno utilizzare la quantità di H⁺ scambiabili in quanto la misurazione spesso riporta un valore che spesso sovrastima la quota di H⁺ potenzialmente scambiabili in condizioni reali.

Gli effetti della calcitazione sono:

- Neutralizzazione acidità potenziale
- Aumento della saturazione basica
- Aumento del pH della soluzione circolante
- Diminuzione della solubilità dell'alluminio
- Aumento della CSC
- Rilascio di solfati e fosfati in suoli con elevata CSA
- Riduzione della tossicità di Al, Mn e H⁺
- Riduzione della tossicità dei metalli pesanti
- Miglioramento graduale della struttura
- Stimolo della attività biologica
- Aumento della fertilità chimica
- Diminuzione della velocità di alterazione dei minerali

La sovracalcitazione per contro porta ad ossidazione della sostanza organica, all'insolubilizzazione del ferro, alla minor disponibilità di B, Mn, Cu e Zn, all'antagonismo tra Ca e K sull'assorbimento radicale. **I correttivi vanno scelti in base alla purezza, al grado di finezza, al costo e agli elementi presenti.** La purezza indica il valore neutralizzante dei correttivi riferito a quello del CaCO₃ puro, il grado di finezza è importante perché particelle più piccole solubilizzano prima quindi il correttivo agisce prima. Per decidere come e se effettuare un intervento di calcitazione bisogna valutare il pH del suolo e l'optimum per la coltura prevista, determinare il fabbisogno in calce considerando la qualità del correttivo e la profondità di interrimento. Il periodo in cui calcitare è sostanzialmente "quando la coltura lo permette", bisogna tenere in considerazione il fatto che il correttivo va interrato nel suolo (in superficie è del tutto inefficace), va miscelato omogeneamente (diffusione scarsissima) e ha necessità di acqua; inoltre l'effetto del correttivo sarà visibile solo dopo 6/12 mesi quindi il beneficio sarà sfruttabile solo alla seconda coltura.

SUOLI CALCAREI

L'origine dei suoli calcarei si trova nei climi aridi, sono suoli la cui roccia madre contiene carbonati (calcisoils) oppure sono suoli con elevata evapotraspirazione e scarso leaching in cui c'è stato deposito di carbonati. Il pH di questi suoli varia tra 7.2 e 8.4 e la loro composizione può avere dal 1% al 20% di CaCO₃ suddiviso in tutte le frazioni granulometriche. La GBS dei suoli calcarei è dominata da Ca e Mg pari al 100% o più; la fertilità potenziale è buona se sono disponibili acqua e nutrienti, le concimazioni devono essere localizzate o frazionate a causa della insolubilizzazione dei fosfati e della scarsa disponibilità di azoto, i concimi da impiegare devono essere a reazione acida, è importante l'apporto di sostanza organica e lo svolgimento di lavorazioni superficiali. È sconsigliato abbassare il pH in quanto servirebbe troppo correttivo per indurre a dissoluzione tutto il carbonato (per 1% calcare totale servono 68ton di acido solforico concentrato).

SUOLI SALINI, SALINO-SODICI E SODICI

I suoli salini sono circa il 20-25% dei suoli mondiali, in Italia si possono trovare nella laguna veneta, al delta del Po, in Puglia, in Sardegna e in Sicilia. I suoli salini possono avere origine naturale (caratterizzati da aridità, forte presenza di argille e falda superficiale) o antropici (se vi è un carico

animale troppo elevato, se vengono utilizzate acque irrigue di scarsa qualità, se i volumi irrigui sono contenuti, se vi è deforestazione e contaminazione). I parametri che ci permettono di individuare un suolo salino, salino-sodico o sodico sono:

- pH
- EC (conducibilità elettrica): è una misura della salinità, misura il flusso di elettricità che passa attraverso la soluzione. I suoli salini e le acque saline conducono più elettricità dei suoli non salini e dell'acqua pura in quanto sono gli ioni a condurre elettricità. Si esprime in dS/m o mS/m e per determinarla si utilizza un conduttimetro.
- ESP (% di sodio sul complesso di scambio) = $\frac{Na\ scambiabile \times 100}{CSC}$, assume valori inferiori a 15 per un suolo non sodico e superiori a 15 per un suolo sodico o salino sodico.

I SUOLI SALINI sono caratterizzati da una EC inferiore a 4dS/m, una ESP inferiore a 15 e un pH che varia da 7.8 e 8.2; possono essere chiamati anche "suoli bianchi" per l'accumulo di Sali in superficie e contengono ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- e HCO_3^- . I suoli salini hanno buona struttura e buona aggregazione tra le particelle del suolo ma possono sviluppare crosta superficiale. Le piante subiscono tre tipi di danni da salinità:

- Danni osmotici che sono legati al basso potenziale idrico del terreno
- Danni nutrizionali dovuti alla competizione ionica nei processi di assorbimento radicale
- Danni tossici che possono influire sia sulla funzionalità delle membrane che sulla funzionalità enzimatica danneggiando processi metabolici fondamentali come fotosintesi e respirazione.

Gli interventi correttivi possono essere il lavaggio con acqua a bassa EC calcolando il requisito di lisciviazione ovvero la quantità di acqua necessaria a rimuovere l'eccesso di sali dal suolo (si calcola ipotizzando un decremento di salinità che si vuole ottenere nella soluzione del suolo conoscendo l'EC dell'acqua irrigua).

I SUOLI SODICI sono caratterizzati da un pH superiore a 8,5, una EC inferiore a 4 dS/m e una ESP maggiore di 15; gli ioni che si possono trovare in soluzione sono Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Un pH così elevato è dovuto alla solubilità delle sostanze umiche (che in soluzione causano la tipica colorazione nera dei suoli sodici) e alla deflocculazione delle argille. I suoli sodici hanno assenza di struttura e un alterato rapporto tra fase solida, liquida e gassosa, hanno formazione di crosta superficiale che rende difficile la penetrazione radicale, inibiscono inoltre l'attività microbica e hanno difficile percolazione dell'acqua. Le colture seminate su suoli sodici vanno incontro a stress idrico per aumento del potenziale osmotico del suolo, hanno problemi di tossicità per gli ioni Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e B e possono soffrire di carenze di Fe, Cu e Mn. Gli interventi correttivi per questo tipo di suoli sono difficili da gestire per questo è consigliabile cambiare coltura scegliendone una più resistente e tollerante al sodio; i correttivi eventualmente utilizzabili sono $CaSO_4$ (solfato di calcio) e H_2SO_4 (acido solforico). Per calcolare il fabbisogno in gesso ($CaSO_4$) si fa: $\frac{(ESP_i - ESP_f)}{100} \times CSC$ (ESP_f è il valore di ESP desiderato) e si ottengono i cmol/kg di Na da scambiare.

I SUOLI SALINO-SODICI hanno un pH inferiore a 8,5, EC maggiore di 4dS/m e una ESP maggiore di 15; hanno una combinazione di problemi legati sia alla salinità che alla sodicità e delle condizioni fisiche simili ai suoli salini. Gli interventi di correzione sono il lavaggio e la gessatura tenendo presente che dopo il lavaggio la struttura può subire un peggioramento e il pH può aumentare.

BIODISPONIBILITA'

Con il termine biodisponibile si intende la frazione della quantità totale di un nutriente che può raggiungere il sito di azione metabolica negli organismi viventi ed è rappresentato dalla quota solubile e dalla quota rapidamente rilasciabile dalla fase solida del suolo. La disponibilità di un nutriente si può calcolare come il prodotto tra la quantità (quota solubile + quota labile) e la mobilità (disponibilità spaziale del nutriente). I nutrienti si possono muovere verso le radici della nostra coltura attraverso due processi:

- **Diffusione** (Le specie ioniche presenti nella soluzione del suolo si spostano per diffusione verso l'apparato radicale delle piante sotto l'azione di gradiente di concentrazione)
- **Flusso di massa**

All'interno del suolo troviamo nutrienti mobili come nitrati, calcio e magnesio e nutrienti immobili come i fosfati; è importante conoscere la disponibilità di un nutriente per poter conoscere la fertilità chimica di un suolo. Un suolo si definisce fertile se assicura il compimento ottimale del ciclo biologico di una coltura ma la fertilità è un concetto relativo, quella appena espressa è una definizione di fertilità legata alla coltura, il terreno possiede anche un tipo di fertilità nativa ovvero l'insieme delle proprietà fisiche, chimiche e biologiche del suolo unite alla disponibilità di nutrienti. Secondo la legge del minimo di Justus Von Liebig la produzione è limitata da quel fattore di crescita presente in quantità maggiormente distanti da quelle considerate ottimali per il fattore stesso ed è così anche in campo agrario.

Per misurare la biodisponibilità di un nutriente si possono usare:

- **Metodi biologici** come biosaggi, prove di vegetazione, prove di campo che danno indicazioni sulla quota di nutriente disponibile nel tempo di svolgimento del test
- **Metodi chimici** utilizzando estraenti selettivi (di solito blandamente acidi come acido citrico, acido carbonico o EDTA) che simulino l'azione delle radici; il vantaggio di questa tecnica è l'accuratezza e la rapidità ma è indispensabile calibrare il dato in quanto nessun estraente agisce esattamente come una radice e non esiste un estraente universale per tutti i nutrienti e per tutti i suoli. PER FARE CHIAREZZA: il metodo con estraenti non dosa la quantità di nutriente disponibile per le piante ma è un indice della disponibilità dei nutrienti per le piante. Per calibrare un test di correlazione si determina la percentuale di produzione relativa per ogni dose in prove parcellari di concimazione, si determinano i valori ottenuti dal test per il nutriente studiato e si rappresenta la produzione in funzione del test; l'interpretazione dei test si basa sulle probabilità di risposta produttiva. Viene utilizzata per azoto (raramente perché ha rapida conversione in forme azotate del suolo), fosforo, potassio e micronutrienti. Per determinare il fosforo disponibile vengono utilizzati due metodi in funzione del pH del suolo, il metodo Bray e Kurtz per suoli acidi e il metodo Olsen per suoli neutri e alcalini. Nel metodo Bray gli estraenti (molto aggressivi a pH 2.3 necessitano di 5-15 minuti di contatto) dissolvono l'ossido di alluminio rilasciando il fosforo adsorbito mentre nel metodo Olsen viene usato come estraente NaHCO_3 che è adatto a suoli calcarei.

CICLO BIOGEOCHIMICO DELL'AZOTO X

L'importanza dell'azoto è dovuta al fatto che questo è l'elemento fondamentale nella nutrizione minerale dei vegetali; l'azoto è un elemento molto diffuso in natura, è presente nell'atmosfera, nell'idrosfera, nella biosfera e nella litosfera dove è presente in particolare come N_2 , NH_3 , NH_4^+ ,

NO, N₂O, NO₂, NO₂⁻, NO₃⁻, CO(NH₂)₂ e nelle molecole biologiche come amminoacidi, proteine, acidi nucleici e acidi umici.

I principali processi che si svolgono nel ciclo dell'azoto sono:

- **Fissazione biologica** attuata da microrganismi liberi e microrganismi che vivono in simbiosi con le piante superiori, i più rilevanti dal punto di vista agronomico sono i batteri del genere *Rhizobium* che vivono in simbiosi con le leguminose. La reazione che ha luogo è la seguente $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
- **Ammonificazione** processo che permette che i composti organici azotati vengano idrolizzati e riutilizzati. Proteine \rightarrow peptidi \rightarrow amminoacidi
- **Nitrificazione** ovvero ossidazione biologica ad opera dei batteri *Nitrosomonas* che ossidano l'ammoniaca a nitrito ($NH_4^+ + 3/2 O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H^+ + H_2O$) e i *Nitrobacter* che ossidano il nitrito a nitrato ($NO_2^- + 1/2 O_2 \rightarrow NO_3^-$) la reazione globale risulta $NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$.
- **Adsorbimento/fissazione** che si svolgono sul complesso di scambio con legami specifici inner-sphere e legami non specifici
- **Volatilizzazione/leaching** di ammoniaca, di ossidi di azoto e leaching dei nitrati.

CICLO BIOGEOCHIMICO DEL FOSFORO X

I fosfati nel suolo sono presenti nel suolo possono essere suddivisi in tre frazioni:

- **Fosfati solubili** ovvero hpo_4^{2-} e $h_2po_4^-$ che sono presenti in proporzione quasi uguale a pH 7
- **Fosfati del "pool labile"** ovvero i fosfati adsorbiti sugli scambiatori del suolo e in equilibrio con i fosfati in fase liquida
- **Fosfati del "pool non labile"** ovvero i fosfati fissati sulle superfici argillose

I fosfati adsorbiti e quelli in fase liquida sono in equilibrio dinamico quindi quando i fosfati in soluzione vengono assorbiti dalle radici delle piante essi vengono compensati da quelli che si allontanano dalle superfici degli scambiatori; tuttavia nel tempo gli ioni fosfato adsorbiti tendono ad evolvere in strutture cristalline con conseguente forte limitazione della mobilità del nutriente. Gli ioni fosfato sono generalmente adsorbiti dei costituenti del suolo con legami tanto forti da essere resi insolubili e difficilmente disponibili per le piante, grazie a processi definiti come ritenzione dei fosfati o fissazione dei fosfati. Il fosforo ritenuto è quella frazione di ioni fosfato che può essere estratta dal suolo con acidi diluiti e che risulta relativamente disponibile per le colture (pool labile) mentre quella fissata è quella parte di ioni fosfato non estraibili con acidi diluiti e non prontamente disponibile per le piante.

RITENZIONE DEI FOSFATI

Nei suoli acidi sono presenti di solito molti ioni Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ solubili o scambiabili che risultano coinvolti in legami di coordinazione che consentono l'adsorbimento di ioni fosfato sulle superfici degli scambiatori; tale fenomeno che può interessare anche gli ioni calcio presenti sulle superfici sature viene detto coadsorbimento. Il fosforo trattenuto in questo modo risulterebbe ancora disponibile per le piante.

FISSAZIONE DEI FOSFATI

Gli ioni fosfati, adsorbiti in modo specifico sulle superfici di fillosilicati e idrossidi, sono fissati in modo quasi irreversibile per formazione di un anello a sei termini. Nel suolo si accerta anche la fissazione biologica di P per ritenzione della frazione di fosforo disponibile nei tessuti cellulari dei

microrganismi e delle piante o per interazione dei fosfati con acidi organici diffusi nelle radici dei vegetali o presenti nelle macromolecole umiche. Il fosforo immobilizzato biologicamente risulta più disponibile rispetto a quello ritenuto o fissato dai costituenti inorganici del suolo.

CICLO BIOGEOCHIMICO DEL POTASSIO X

Il contenuto medio di potassio nella crosta terrestre è di circa il 2,3%, la maggior parte entra nella composizione dei minerali primari come feldspati e miche ed è presente anche nei minerali secondari come le illiti. Dall'alterazione di queste entità mineralogiche derivano in condizioni naturali le quantità del nutriente disponibili per le piante. Il potassio può essere trattenuto dagli scambiatori del suolo senza che ciò ne riduca la mobilità e la disponibilità per le piante infatti gli ioni potassio presenti sulle superfici o ai bordi dei costituenti minerali o sui siti di scambio delle sostanze umiche possono essere facilmente scambiati da altri cationi e risultare più prontamente disponibili per le colture. Tra le forme di potassio diversamente disponibili si stabilisce un equilibrio dinamico virgola in particolare il passaggio continuo degli ioni K^+ dalla fase liquida alle superfici degli scambiatori definisce un meccanismo di assorbimento e di desorbimento in conseguenza del quale la concentrazione del potassio solubile risulta funzione del contenuto di potassio scambiabile e delle caratteristiche del suolo. Ad uguale concentrazione di K^+ in fase liquida corrisponde una quantità della forma scambiabile molto diversa in funzione del contenuto di frazioni argillose presenti nel suolo; per aumentare la disponibilità di potassio scambiabile dovrà essere più elevato l'apporto di concimi potassici.