

Il grado di reazione (pH) del suolo

Il grado di reazione del terreno rappresenta la misura quantitativa del grado di acidità (o di alcalinità) di un suolo.

È espresso dal valore di pH che rappresenta il logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione molare di H^+ nella fase liquida del suolo:

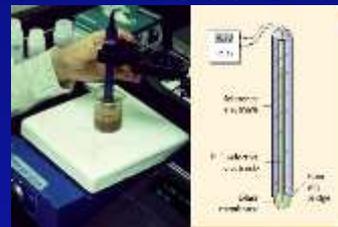
$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

Il valore di pH può essere determinato, mediante lettura potenziometrica, in:

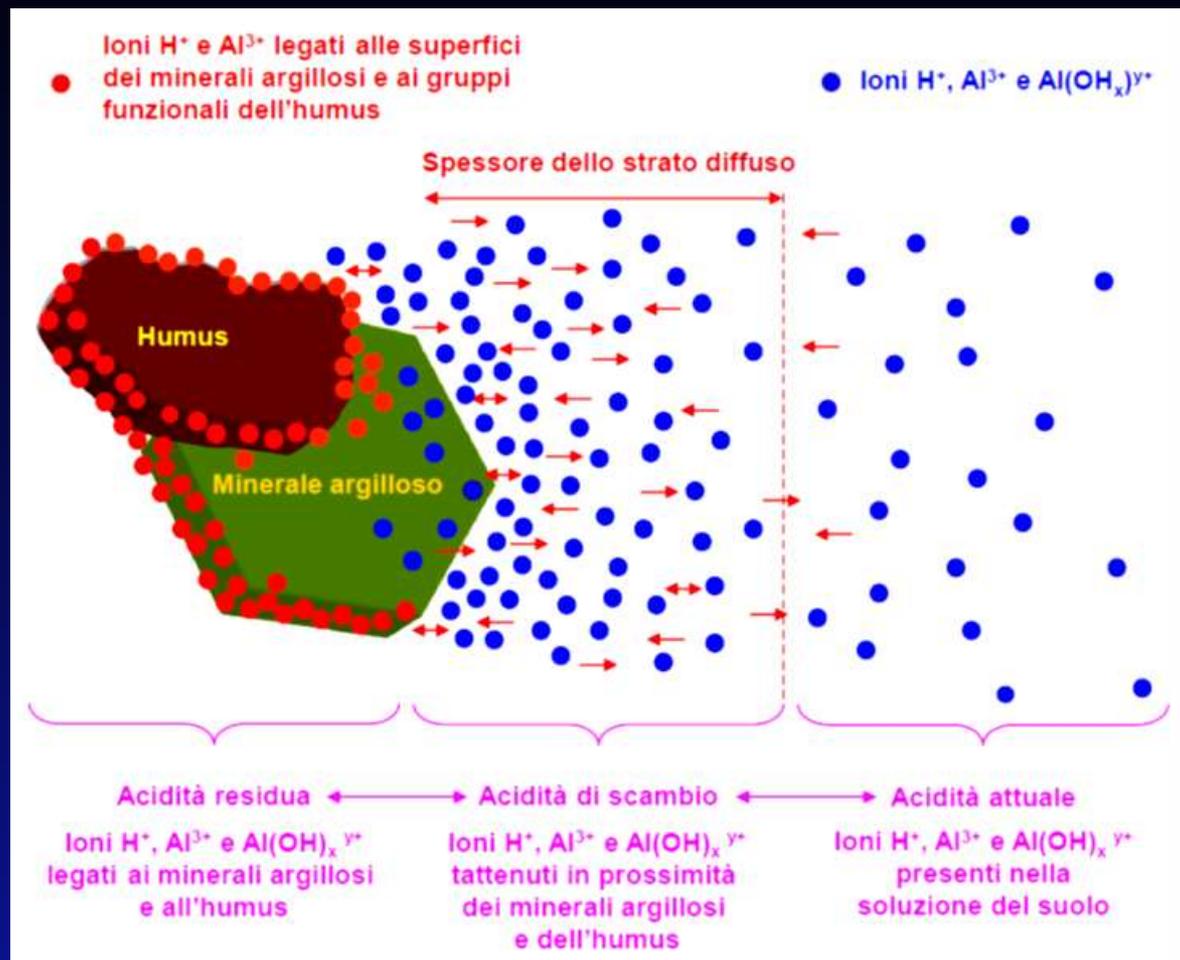
- una **sospensione 1:2.5** suolo/acqua (1g/2.5ml), oppure suolo/soluzione $CaCl_2$ 0.01 M (**acidità reale, o attuale**),
- una **sospensione 1:2.5** suolo/soluzione KCl 1 M (**acidità potenziale**). L'aggiunta di ioni K^+ nella fase liquida induce una reazione di scambio con gli ioni H^+ e Al^{3+} adsorbiti sulle superfici degli scambiatori.

Si avrà, conseguentemente:

$$pH (KCl) < pH (H_2O).$$



Il grado di reazione (pH) del suolo

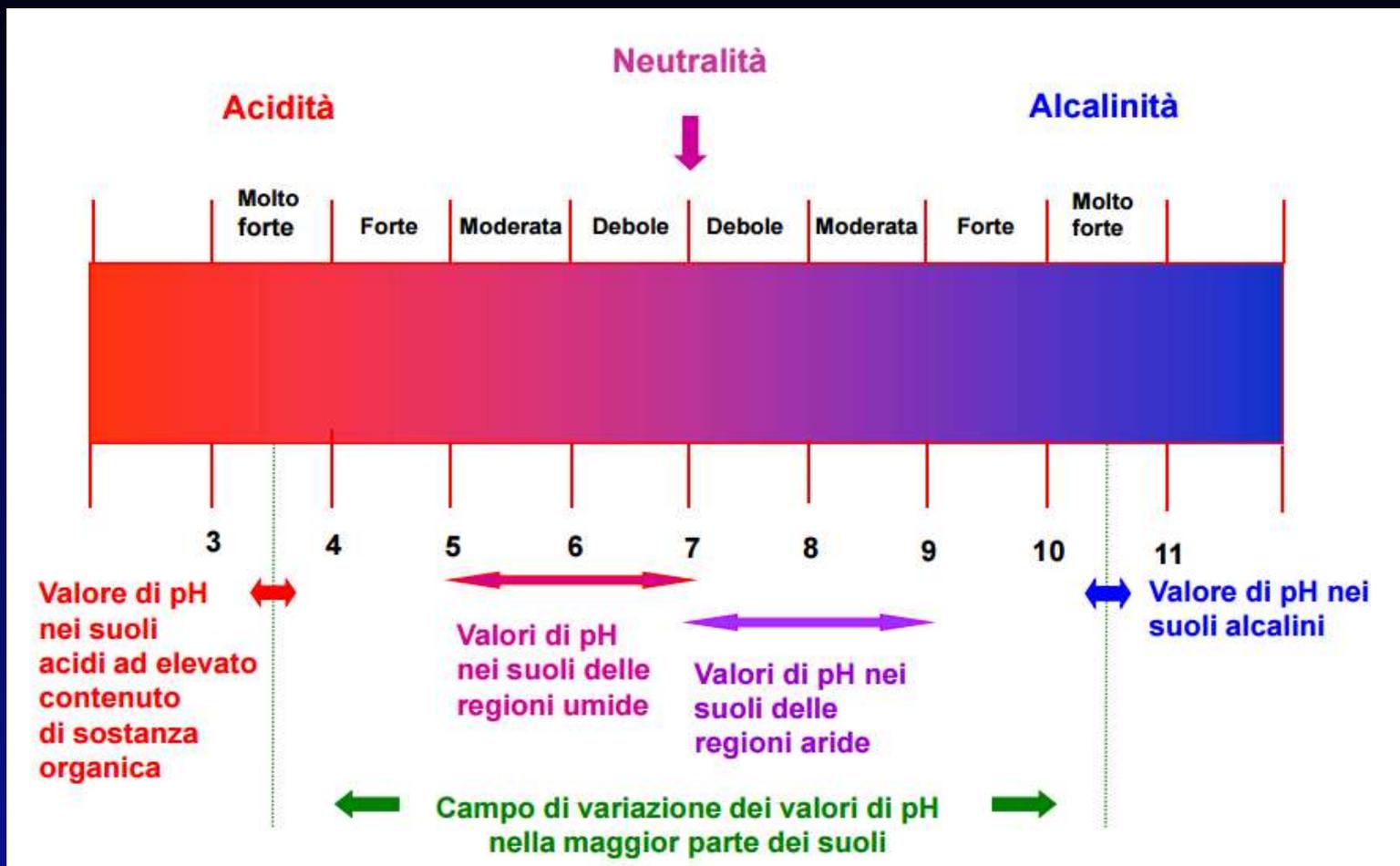


L'acidità residua è funzione degli ioni idrossialluminio di spigolo e degli atomi di idrogeno e di alluminio **legati in forma non scambiabile** alla sostanza organica e ai minerali argillosi.

Classificazione dei terreni in base al grado di reazione

Scala IUSS		Scala USDA	
Classificazione	pH in H ₂ O	Classificazione	pH in H ₂ O
		Estremamente acidi	< 4,5
		Molto fortemente acidi	4,5-5,0
Peracidi	< 5,3	Fortemente acidi	5,1-5,5
Acidi	5,4-5,9	Moderatamente acidi	5,6-6,0
Subacidi	6,0-6,7	Debolmente acidi	6,1-6,5
Neutri	6,8-7,2	Neutri	6,6-7,3
Subalcalini	7,3-8,1	Debolmente alcalini	7,4-7,8
Alcalini	8,2-8,8	Moderatamente alcalini	7,9-8,4
Peralcalini	> 8,8	Fortemente alcalini	8,5-9,0
		Molto fortemente alcalini	> 9,0

Il grado di reazione (pH) del suolo



Intervallo ottimale di pH: 6.5-7.5. Intervallo tollerabile di pH, pur con delle limitazioni nella produttività: 5.5-8.4.

Il grado di reazione (pH) del suolo

Processi pedogenetici (soprattutto litologia e clima) e fattori antropici determinano il tipo di reazione di un suolo.

Cause naturali

- Mineralogia del substrato (presenza/assenza di carbonati)
- Reazioni acido-base delle specie dell'alluminio e delle HS
- Reazioni di *chemical weathering*
- Mineralizzazione della S.O.
- Regime idrico (dilavamento delle basi di scambio)
- Ossidazione di composti contenenti N, S e Fe ridotti
- Accumulo di sostanza organica in condizioni anossiche
- Attività di radici e microbiota

Cause antropiche

- Pratiche agronomiche di concimazione/ammendamento
- Applicazione di sostanze contenenti S e Fe ridotti
- Deposizioni acide umide e secche

Acidificazione per deposizioni di acide

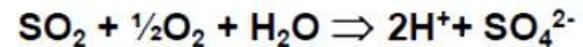
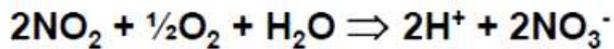
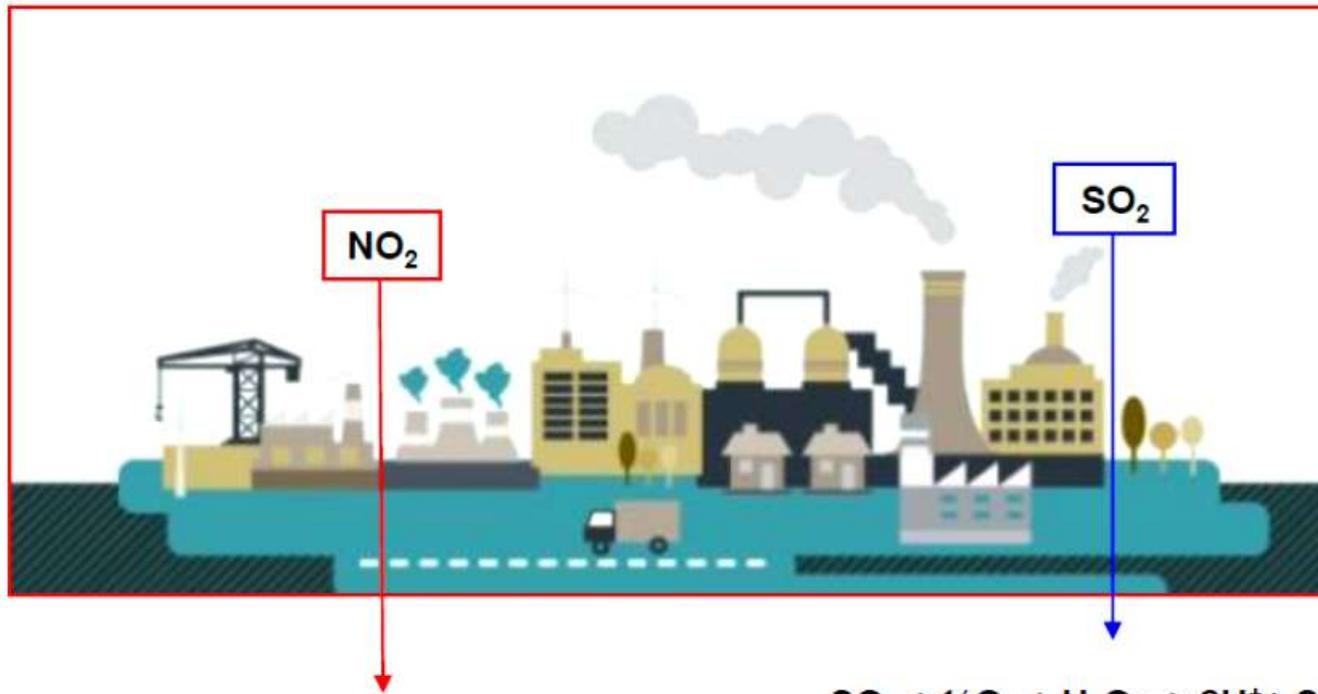
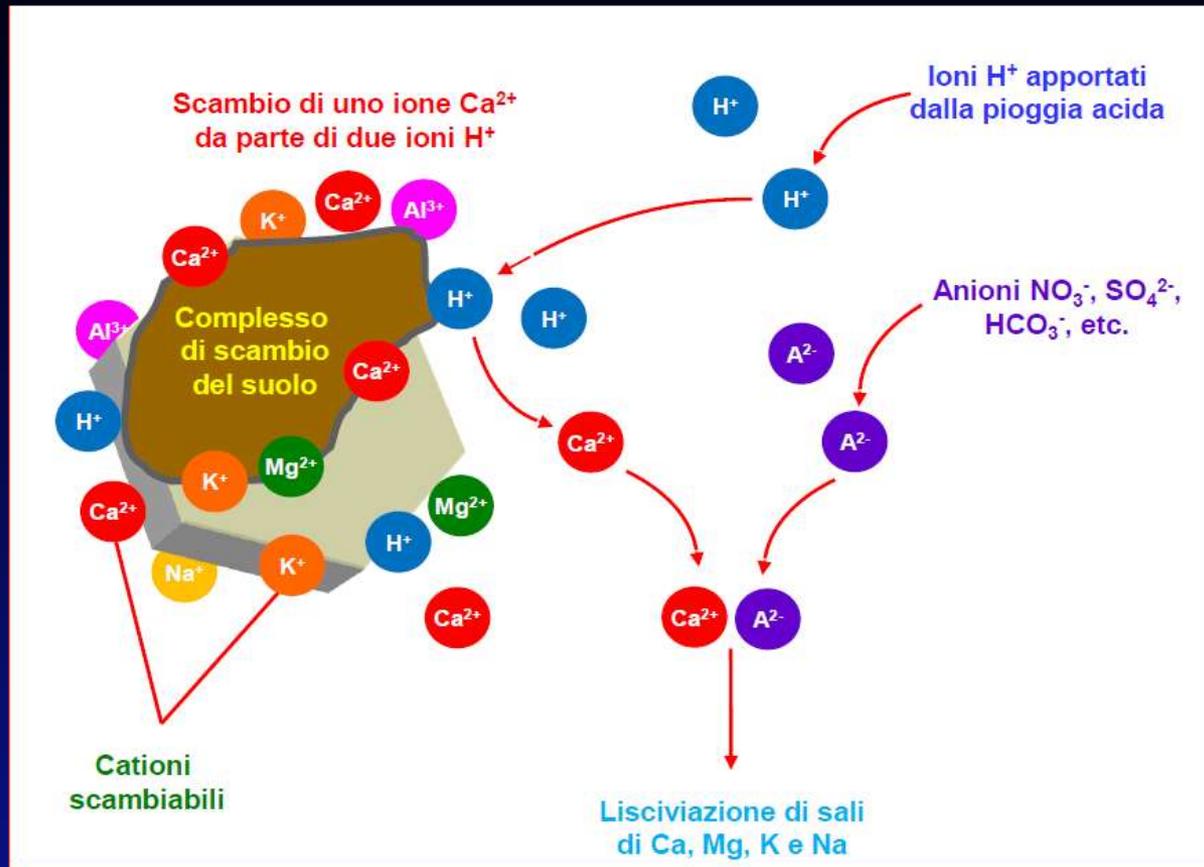


Fig. 17.8 - Formazione di ioni H^+ per dissociazione di acidi inorganici derivati dall'ossidazione chimica di NO_2 e SO_2 atmosferici.

Lisciviazione delle basi di scambio



Gli ioni H^+ apportati con la pioggia acida rimuovono le più facilmente scambiabili basi di scambio (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) più debolmente trattenute sulle superfici dei colloidi organo-minerali. I sali solubili formati sono poi rimossi dalla pedosfera per lisciviazione, aumentando sui siti di scambio la presenza di cationi acidi (H^+ e Al^{3+}). Il processo è molto più rilevante in climi umidi e in suoli sciolti; mentre è di limitata importanza nelle regioni aride dove i cationi basici non sono allontanati dal dilavamento.

Il grado di reazione (pH) del suolo

Il pH del suolo controlla:

- ✓ l'abitabilità per le specie vegetali
- ✓ lo sviluppo del biota del terreno
- ✓ l'assimilabilità e la mobilità dei nutrienti
- ✓ la mobilità e la biodisponibilità delle specie tossiche
- ✓ le caratteristiche chimico-fisiche del sistema

Il pH del suolo e le piante

Specie	pH			
	5	6	7	8
arachide		—	—	
arancio		—	—	
asparago			—	—
azalea	—			
barbabietola			—	—
carota		—	—	
cavolfiore			—	—
fagiolo		—	—	
fava				—
fragola		—	—	
frumento duro			—	—
frumento tenero			—	—
girasole			—	—
lattuga			—	—
loiessa			—	—
lupino giallo		—	—	
mais			—	—
medica			—	—
melo		—	—	
orzo			—	—
patata	—	—	—	
pero (su franco)		—	—	
pesco		—	—	
pisello		—	—	
pomodoro		—	—	
riso	—	—	—	—
segale		—	—	
soia			—	—
sorgo volgare		—	—	
tabacco			—	—
trifoglio incarnato		—	—	
trifoglio ladino			—	—
trifoglio pratense			—	—

Sono definite **calciofile** le piante che richiedono ricchezza in basi e pH relativamente elevato.

Ossifile sono le piante rese più competitive dalla maggiore capacità di tollerare condizioni acide.

Il pH del suolo e la produzione vegetale

L'influenza del pH del suolo sulla produzione vegetale si esplica, prevalentemente, per indiretta azione sfavorevole esercitata dagli ioni H^+ e OH^- :

❖ sullo sviluppo della biomassa.

A bassi valori di pH si attenua lo sviluppo e l'attività delle colonie batteriche, aumenta lo sviluppo di entità fungine, si riducono i processi di azotofissazione, di nitrosazione e di nitrificazione e viene rallentata l'evoluzione e la mineralizzazione dei residui vegetali.

❖ sull'assimilabilità dei nutrienti.

In condizioni di elevata acidità e di alcalinità fisiologica (presenza di $CaCO_3$), il fosforo è insolubilizzato con formazione, rispettivamente, di fosfati mal definiti di ferro e alluminio e forme non solubili di tipo apatitico. A valori di pH elevato ferro, rame e manganese risultano molto poco disponibili.

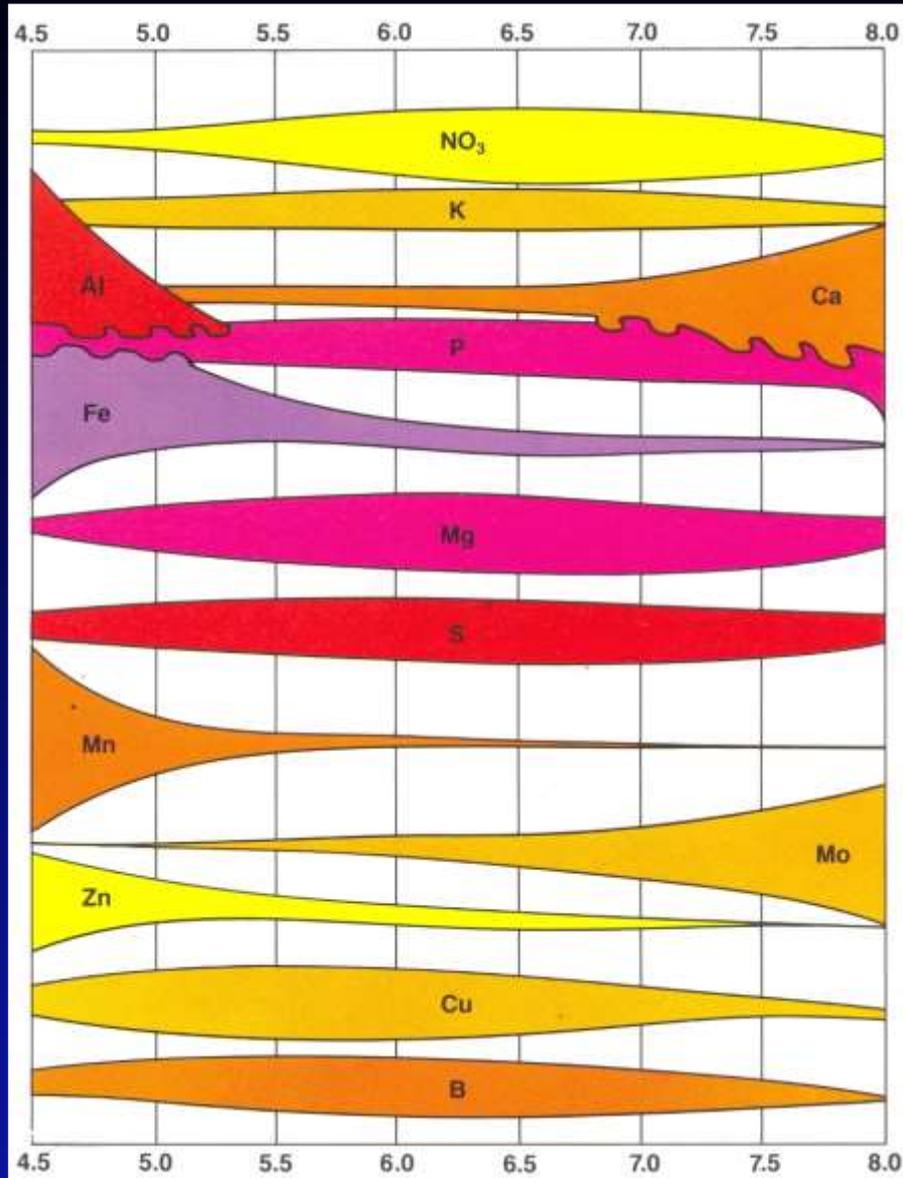
Il pH del suolo ed il microbiota

Table 10-2. Minimum, maximum and optimum pH values for different microbial groups and biochemical processes (after Bazin & Prosser, 1988; Bender & Conrad, 1995; Killham, 1994; Paul & Clark, 1989).

Group-Process	Range	Optimum
Bacteria	5-9	7
Nitrification-denitrification	6-8	6.5-8
NH ₃ inhibition of NO ₂ oxidation	>8	-
S-oxidizers	1-8	2-6
CH ₄ -oxidizers	4-9	6.6-7.5
Actinomycetes	6.5-9.5	8
Fungi	2-7	5
Blue green bacteria	6-9	>7
Protozoa	5-8	7

Il pH è un importante fattore ecologico che controlla l'attività e la composizione delle comunità microbiche del terreno.

Variazione della disponibilità dei nutrienti al varire del pH del suolo



La quantità delle forme solubili (assimilabili) dei nutrienti presenti nella fase liquida del terreno sono fortemente condizionate dal pH del suolo.

❖ **sulla mobilità di ioni tossici (alluminio e manganese)**

La tossicità dell'alluminio nei suoli caratterizzati da elevata concentrazione idrogenionica si evidenzia con l'inibizione dell'assimilazione dei nutrienti e la riduzione dello sviluppo delle radici. Gli ioni alluminio, infatti, si possono accumulare sulle pareti delle parti ipogee della pianta, impedendo la traslocazione dei nutrienti, o riescono a penetrare all'interno delle cellule fissandosi al DNA, compromettendo la divisione cellulare e inibendo lo sviluppo dell'apparato radicale.

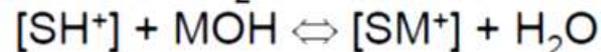
❖ **sulle caratteristiche chimico-fisiche del sistema**

Sono funzione del grado di reazione: i processi di pedogenesi, la dispersione dei costituenti la frazione argillosa, la distruzione degli aggregati, la compattazione del suolo, la riduzione della permeabilità all'acqua.

Il potere tampone del suolo

Le superfici organo-minerali dei colloidi del suolo possono essere considerate come acidi polifunzionali parzialmente salificati in equilibrio con una fase liquida contenente ioni e molecole. **Le superfici attive** si comportano come un efficace sistema tampone, ovvero **limitano l'entità delle variazioni del pH che si potrebbero verificare in seguito all'introduzione di acidi o alcali**, reagendo con essi e regolandone la concentrazione.

E' evidente dalle reazioni:

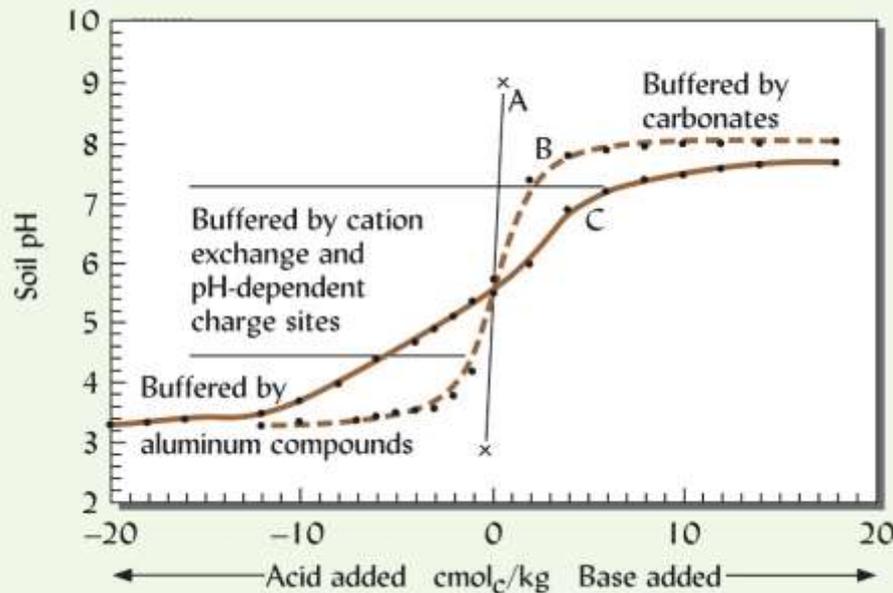


che il suolo riesce ad immobilizzare sulle superfici degli scambiatori [S] gli ioni H^+ originati da sostanze acidificanti o, utilizzando le specie acide [H^+ , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_x$] scambiabili, a neutralizzare gli ioni OH^- prodotti da quelle alcalinizzanti.

Il potere tampone del suolo

Il suolo è un sistema tamponato per la presenza di:

- ✓ CaCO_3 (tampone unidirezionale)
- ✓ ossidi ed idrossidi di Fe^{3+} ed Al^{3+} (tampone unidirezionale)
- ✓ superfici del complesso organo-minerale, ricco in ioni acidi (H^+ , Al^{3+}) e basi di scambio (tampone bidirezionale)



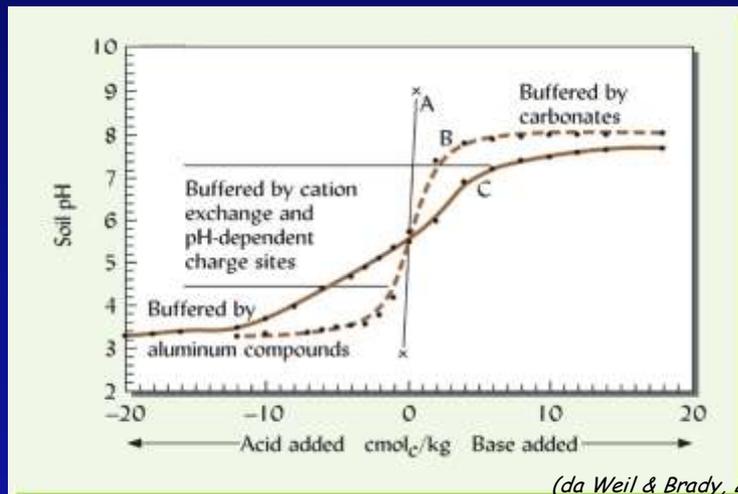
(da Weil & Brady, 2017)

Curve di titolazione a seguito di aggiunta di un acido (H_2SO_4) o una base (CaCO_3) ad un suolo con elevato (C), o basso (B) potere tampone poste a confronto con quella di una soluzione acquosa (A).

Il potere tampone del suolo

Dalla curva di titolazione risulta che il potere tampone:

- ✓ è minimo per valori estremi del GSB, è massimo quando il 50% della CSC è saturata con basi di scambio
- ✓ è più o meno uniforme nell'intervallo di pH tra 4.5 e 6.5
- ✓ previene marcate fluttuazioni nelle condizioni di abitabilità del suolo, dannose sia per le piante che per la *biota* del suolo
- ✓ condiziona gli interventi di correzione del pH



La capacità di scambio anionico (CSA)

Table 8.4

CHARGE CHARACTERISTICS OF REPRESENTATIVE COLLOIDS SHOWING COMPARATIVE LEVELS OF PERMANENT (CONSTANT) AND PH-DEPENDENT NEGATIVE CHARGES AS WELL AS PH-DEPENDENT POSITIVE CHARGES

Colloid type	Negative charge			Positive charge, cmol_c/kg
	Total at pH 7, cmol_c/kg	Constant, %	pH dependent, %	
Organic	200	10	90	0
Smectite	100	95	5	0
Vermiculite	150	95	5	0
Fine-grained micas	30	80	20	0
Chlorite	30	80	20	0
Kaolinite	8	5	95	2
Gibbsite (Al)	4	0	100	5
Goethite (Fe)	4	0	100	5
Allophane	30	10	90	15

(da Weil & Brady, 2017)

La capacità di scambio anionico (CSA) di uno scambiatore (suolo) è espressa come la somma degli anioni scambiabili per unità di massa, ovvero in $\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ di suolo o, più correttamente secondo il SI, come $\text{cmol}_{(-)}\cdot\text{kg}^{-1}$ di suolo.

La capacità di scambio anionico (CSA)

Table 8.4

CHARGE CHARACTERISTICS OF REPRESENTATIVE COLLOIDS SHOWING COMPARATIVE LEVELS OF PERMANENT (CONSTANT) AND PH-DEPENDENT NEGATIVE CHARGES AS WELL AS PH-DEPENDENT POSITIVE CHARGES

Colloid type	Negative charge			Positive charge, cmol _c /kg
	Total at pH 7, cmol _c /kg	Constant, %	pH dependent, %	
Organic	200	10	90	0
Smectite	100	95	5	0
Vermiculite	150	95	5	0
Fine-grained micas	30	80	20	0
Chlorite	30	80	20	0
Kaolinite	8	5	95	2
Gibbsite (Al)	4	0	100	5
Goethite (Fe)	4	0	100	5
Allophane	30	10	90	15

(da Weil & Brady, 2017)

La CSA è dovuta alla presenza pedogenetica nel suolo di siti di scambio **pH-dipendenti**, costituiti essenzialmente da ossidi idrati di Fe³⁺ e di Al³⁺ che, **caricati positivamente** in condizioni di pH < pzc (punto di carica zero), possono adsorbire anioni e scambiarli con altri presenti nella fase liquida del suolo. Rappresenta un evento di ritenzione quantitativamente (ma non qualitativamente!) meno importante della CSC.

Caratteristiche generali dello scambio anionico

Il complesso di scambio anionico è costituito da:



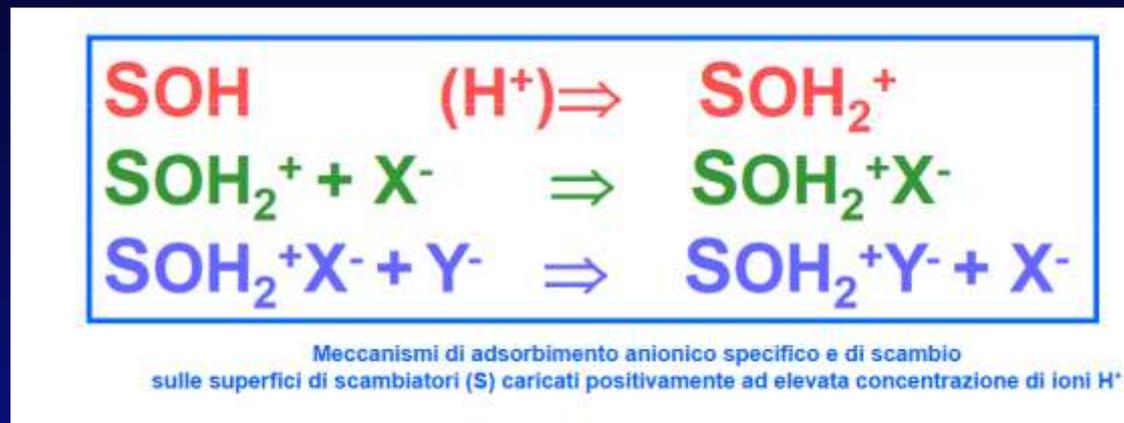
La reazione di scambio è:

- ❖ **Veloce:** l'equilibrio dinamico è generalmente istantaneo
- ❖ **Stechiometrica:** allo scambio partecipano quantità equivalenti di ioni
- ❖ **Reversibile:** se l'equilibrio dinamico è perturbato per rimozione o aggiunta, il sistema reagisce in obbedienza alla legge di azione di massa (principio di Le Chatelier) per raggiungere una nuova condizione di equilibrio dinamico
- ❖ **Selettiva:** in funzione dell'anione coinvolto sono possibili meccanismi di adsorbimento anionico *non specifico*, oppure adsorbimento anionico *specifico*

Caratteristiche generali dello scambio anionico

Selettività

- ✓ Meccanismi di adsorbimento anionico **non specifico** (basato su interazioni di natura elettrostatica)



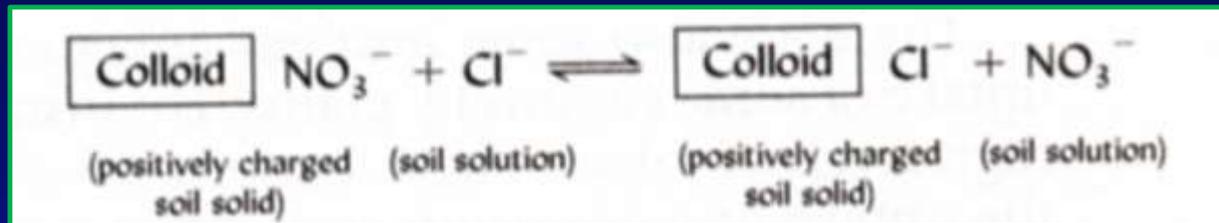
I siti di scambio **pH-dipendenti** delle superfici dei colloidi, **caricati positivamente** a valori di concentrazione idrogenionica elevata, possono adsorbire anioni in modo non specifico e scambiarli con altri presenti nella fase liquida del suolo. Tutti gli anioni, teoricamente, sono adsorbibili in modo non specifico.

Caratteristiche generali dello scambio anionico

Selettività

- ✓ Meccanismi di adsorbimento anionico **non specifico** (interazioni di natura elettrostatica)

Tuttavia, alcuni anioni come NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- risultano tanto debolmente fissati da essere considerati praticamente liberi e, conseguentemente, allontanabili dal sistema suolo.



Ciò spiega la lisciviabilità di alcune specie anioniche

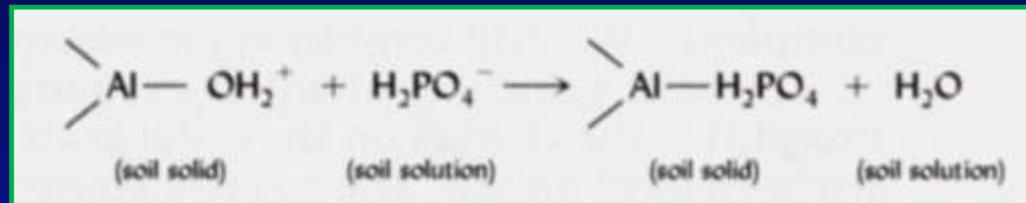
L'adsorbimento anionico non specifico può interessare anche molecole organiche debolmente acide.

Caratteristiche generali dello scambio anionico

Selettività

- ✓ Meccanismi di adsorbimento anionico **specifico** (formazione di complessi a sfera interna)

L'adsorbimento anionico specifico porta all'inserimento dell'anione come legante nella sfera di coordinazione di uno ione metallico con rilascio nella fase liquida di gruppi OH^- , OH_3^+ , H_2O o di altri anioni presenti sulle superfici degli scambiatori.



Gli anioni possono risultare fortemente fissati in modo specifico anche con legami di coordinazione che, in alcuni casi, coinvolgono cationi polivalenti.

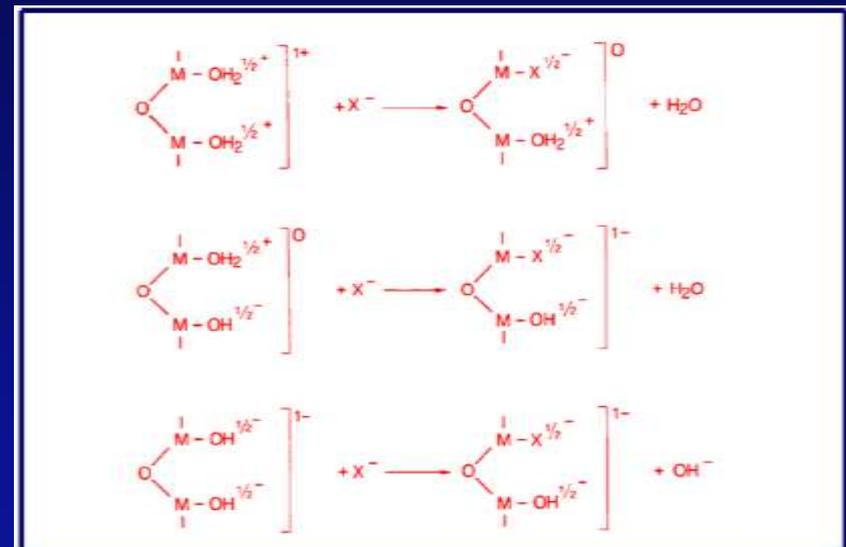
Caratteristiche generali dello scambio anionico

Selettività

- ✓ Meccanismi di adsorbimento anionico **specifico** (formazione di complessi a sfera interna)

Gli ossianioni fosfato, solfato, silicato, molibdato, borato sono fissati con adsorbimento anionico specifico. In ogni caso, l'anione adsorbito in modo specifico non viene rimosso dalle superfici per scambio con un anione fissato in modo non specifico.

La specie anionica adsorbita entra a far parte della superficie solida e ne modifica le proprietà.

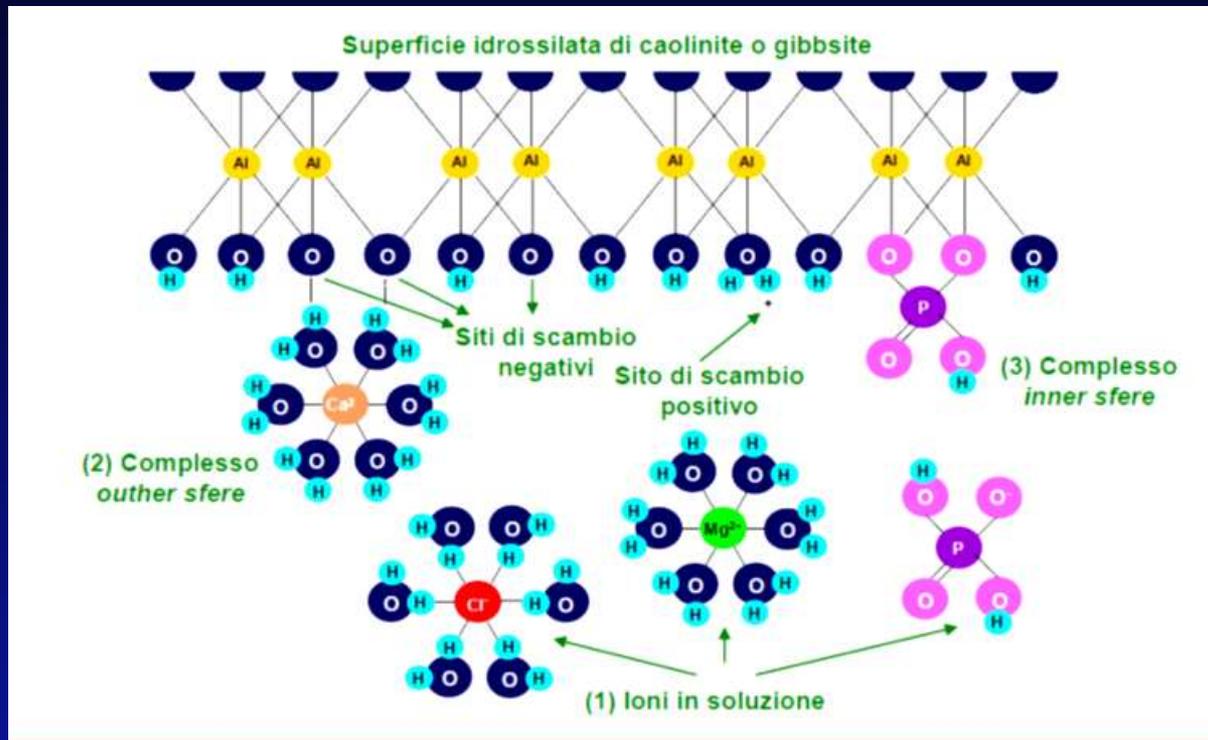


Meccanismi di adsorbimento specifico di un anione (X⁻) sulle superfici di un ossido metallico diversamente caricate in funzione del pH

Caratteristiche generali dello scambio anionico

Selettività

- ✓ Meccanismi di adsorbimento anionico **specifico** (formazione di complessi a sfera interna)



Adsorbimento di anioni su colloidi minerali con formazione di complessi a sfera esterna (senza rimozione delle molecole di H_2O di idratazione) e a sfera interna (con rimozione delle molecole di H_2O di idratazione).

Caratteristiche generali dello scambio anionico

Selettività

- ✓ Meccanismi di adsorbimento anionico **specifico** (formazione di complessi a sfera interna)

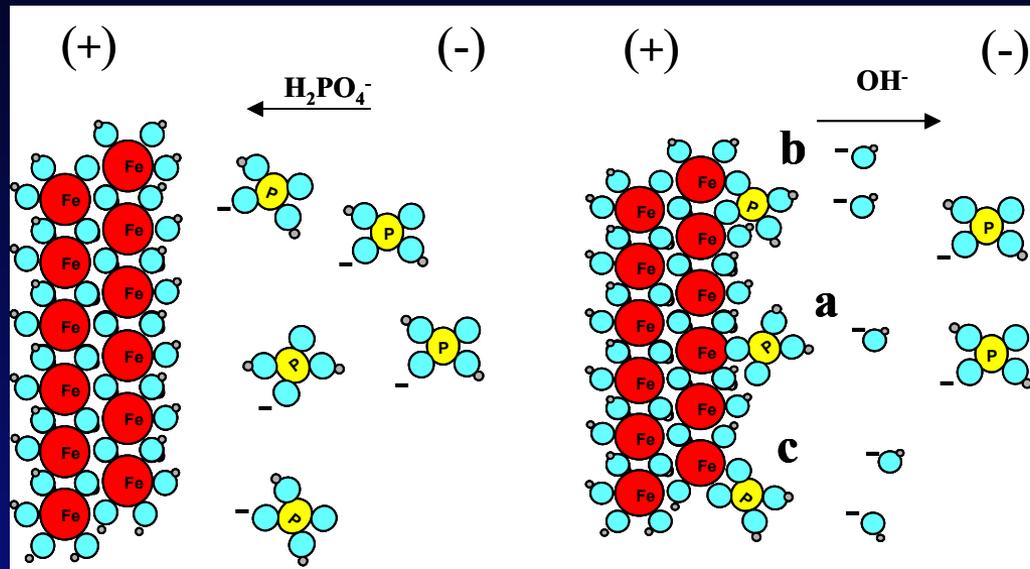
Gli ioni fosfato sono generalmente adsorbiti dai costituenti del suolo con legami tanto forti da esser resi insolubili e difficilmente disponibili per le piante. Questo processo viene definito di ritenzione o di fissazione dei fosfati. E' possibile, tuttavia, distinguere tra **fosforo ritenuto** e **fosforo fissato**.

E' **ritenuta** quella frazione di anioni fosfato che può essere estratta dal suolo con acidi diluiti e che risulta relativamente disponibile per le colture (*pool labile*).

E' **fissata**, invece, quella parte di anioni fosfato non estraibile con acidi diluiti e non prontamente disponibile per le piante (*pool non labile*). La diminuzione del titolo dei concimi fosfatici è definita *retrogradazione*.

Adsorbimento specifico di H_2PO_4^- su ossidi di Fe

La reazione di adsorbimento **specifico** può avvenire con diverse modalità di interazione tra la superficie adsorbente e l'anione fosfato adsorbito favorendo la formazione di diversi legami:



Mononucleare: l'anione fosfato forma un legame di coordinazione con un solo atomo di ossigeno condiviso con un atomo ferro (a);

Binucleare: l'anione fosfato condivide due atomi di ossigeno coordinati con due atomi di ferro contigui (b);

Bidentato: l'anione fosfato è adsorbito con sostituzione di due ossidrili di coordinazione di un solo atomo di ferro (c).

Adsorbimento di composti organici (adsorbimento molecolare)

Può essere dovuto alla compartecipazione di diversi meccanismi chimici e fisici di adsorbimento di un composto organico sulle superfici dei colloidi organo-minerali del suolo. Le molecole organiche possono avere comportamento cationico, anionico o essere prive di carica.

Il processo può essere reversibile o irreversibile, specifico o aspecifico e modula la biodisponibilità, la persistenza e la mobilità nel suolo di molecole organiche (amminoacidi, pesticidi) o di biomolecole funzionali (enzimi, tossine) ed informazionali (DNA).



Adsorbimento di composti organici (adsorbimento molecolare)

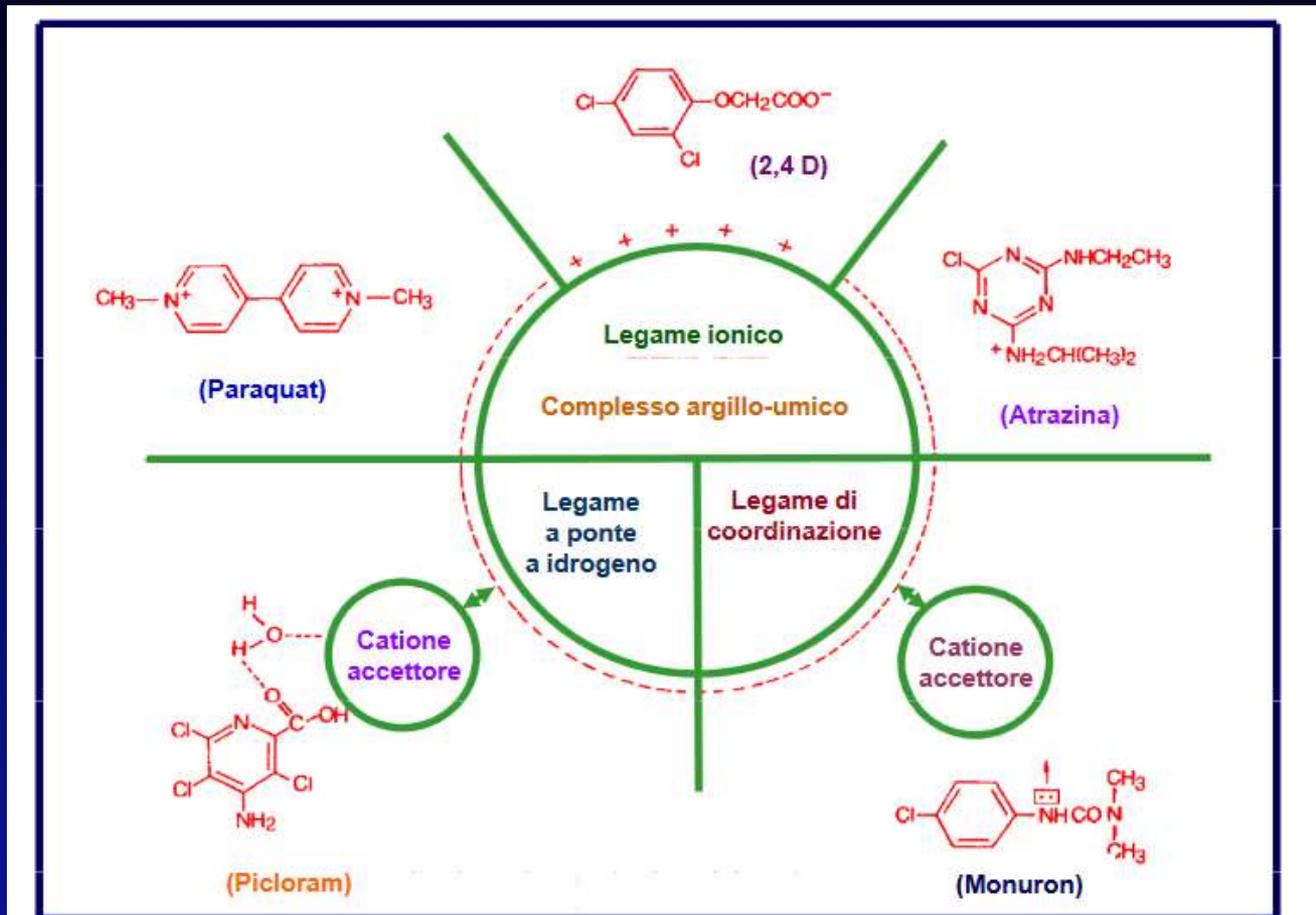
Gli scambiatori del suolo, in particolare le sostanze umiche, hanno anche la capacità di fissare, con diversi tipi di legame, i composti organici che costituiscono i principi attivi degli erbicidi:

- ▶ **Diquat** e **Paraquat**, cationi dipiridilici, trattenuti con forte legame ionico, risultano praticamente non desorbibili
- ▶ **2,4D**, per dissociazione del gruppo carbossilico, viene adsorbito dalle superfici di ossidi di ferro e di alluminio
- ▶ **Atrazina** protonata viene trattenuta dai colloidi elettronegativi
- ▶ **Diuron** e **Linuron**, uree sostituite, e i carbammati sono fissati con legame di coordinazione che coinvolge ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}
- ▶ **Picloram** viene adsorbito con legame a ponte a idrogeno.

L'immobilizzazione dei principi attivi degli erbicidi è causa di inattivazione di una parte della dose applicata.

Anche **gli enzimi** possono essere inattivati per adsorbimento operato dagli scambiatori del suolo.

Adsorbimento di composti organici (adsorbimento molecolare)



Adsorbimento di pesticidi sugli scambiatori del suolo a mezzo di tipi di legame diversi