

Problematiche analitiche per la classificazione dei suoli salini



Elisabetta Barberis
DiVaPRA – Chimica agraria
Facoltà di Agraria dell'Università di Torino

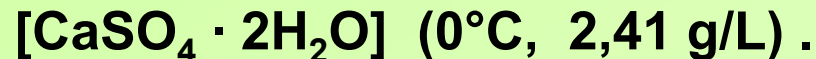
Suoli Salini

I suoli salini sono presenti nelle zone aride e semiaride (10%)

Cause:

- le scarse precipitazioni non riescono ad allontanare i sali formati durante la pedogenesi
- notevoli quantità di sali solubili, per risalita capillare da falde poco profonde, si accumulano negli orizzonti superficiali.

Vengono definiti sali solubili tutti i composti chimici con solubilità più elevata di quella del gesso



La maggior parte dei sali solubili sono costituiti da:

- Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (K^+ , NH_4^+)
- Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (NO_3^- , CO_3^{2-})

SOLUBILITÀ (g L⁻¹) DI ALCUNI SALI IN ACQUA A 20°C

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
Na ⁺	360	194	96	215
K ⁺	340	111	249	525
Ca ⁺⁺	745	2,09	1,66	0,014
Mg ⁺⁺	545	262		0,106

La solubilità dei Sali è influenzata da grado di idratazione e dalla presenza di eventuali sostituzioni isomorfe

I suoli salini sono caratterizzati:

- pH basico o neutro ma esistono anche suoli salini acidi (solfato acidi)
- Formazione di efflorescenze bianche in superficie nella stagione secca
- Elevata concentrazione in sali che mantiene i colloidi flocculati: il suolo è in genere ben strutturato
- Ridotta crescita vegetale: le radici assumono acqua con difficoltà a causa dell'elevata pressione osmotica
- Tossicità da B (meno facilmente da Na o Cl)
- Nitrificazione ridotta o inibita

I suoli sodici e salino-sodici sono caratterizzati:

in presenza di acqua:

- dispersione della frazione colloidale,
- scarsa organizzazione strutturale,
- alterato rapporto tra fase solida e fase liquida e gassosa

in condizioni di aridità:

- formazione di crosta superficiale molto resistente che può inibire la germinazione dei semi
- carenza, per insolubilizzazione, di Fe, Cu, Mn, P
- inibizione dell'assorbimento radicale del calcio,
- grave inibizione dell'attività microbica.

TOLLERANZA SALINA DI ALCUNE COLTURE

TOLLERANZA SALINA

GRANDI COLTURE

ORTAGGI

PIANTE DA FRUTTO

Sensibili

fagiolo

**radicchio
sedano**

Semi tolleranti

**ricino
girasole
lino
mais
sorgo
riso
avena
frumento
segale
erba medica
pomodoro**

**cocomero
pisello
cipolla
carota
pepe
patata
lattuga
cavolfiore
cavolo
broccolo
banana**

**limone
fragola
pesco
albicocco
mandorlo
prugno
pompelmo
arancio
melo
pero
vite
olivo
melograno
fico**

Tolleranti

**orzo
cotone
colza
tabacco
canna da zucchero
barbabietola da zucchero**

**spinacio
asparago
cavolo riccio**

palma da dattero

Classificazione dei suoli secondo l'U.S. Salinity Laboratory Staff

Tipo di suolo	EC_{ps_1} dS m	ESP %	SAR	pH
Non salino	< 4	< 15	< 15	
Salino	>4	< 15	< 15	< 8,5
Sodico	< 4	>15	>15	> 8,5
Salino-Sodico	>4	>15	>15	> 8,5

$$ESP \% = \frac{Na^+_{sc}}{CSC} * 100$$

$$SAR = \frac{Na^+_{sol}}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

N.B: $dS m^{-1} = mS cm^{-1} = mmho cm^{-1}$

Classificazione dei suoli secondo la Water and Soil Investigation Division (WASID)

SUOLI NON SALINI	0,0 – 0,2%
SUOLI LEGGERMENTE SALINI	0,2 – 0,5%
SUOLI MODERATAMENTE SALINI	0,5 – 1,0%
SUOLI FORTEMENTE SALINI	> 1,0

N. B. = Valori espressi in % di sali solubili in acqua

Soil Taxonomy

Orizzonti diagnostici

Orizzonte salico

$EC_{ps} \geq 30 \text{ dS m}^{-1}$ in pasta satura

$EC_{ps} \text{ (dS m}^{-1}) * \text{ spessore (cm)} \geq 900$

Orizzonte natrico

$ESP \geq 15\%$ o $SAR \geq 13$

Ordini e sottordini con orizzonte salico

Aridisols

Cryids: Salicrydis

Salids

→ $EC_{1:1} \geq 30 \text{ dS m}^{-1}$ in estratto 1:1

Vertisols

Aquerts: Salaquerts

Torrerts: Salitorrerts

Usterts: Salusterts



Non hanno:

$EC_{ps} \leq 4 \text{ dS m}^{-1}$

$pH (\text{CaCl}_2) \leq 4,5$

Ordini e sottordini con orizzonte natrico

Alfisols

Aqalfs: Natraqalfs

Xeralfs: Natrixeralfs

Udalfs: Natrudalfs

Ustalfs: Natrustalfs

Aridisols

Argids: Natrargids

Durids: Natridurids

Gypsid: Natrigypsid

Ordini e sottordini con orizzonte natrico

Mollisols

Albolls: Natralbolls

Aquolls: Natraquolls

Cryolls: Natricryolls

Xerolls: Natrixerolls

Udolls: Natrudolls

Ustolls: Natrustolls

Vertisols

Aquerts: Natraquerts

World Reference Base (WRB)

Orizzonti diagnostici

- Salic

➤ $EC_{ps} \geq 15 \text{ dS m}^{-1}$

- Natric

➤ 8 % di argilla

➤ $ESP_{pH=7,0} > 15\%$ o

➤ $(Mg_{sc} + Na_{sc})_{pH=8,2} > (Ca_{sc} + AcSc)_{pH=8,2}$

- Gypsic

> 5% di gesso (cmol/kg) * 86

World Reference Base (WRB)

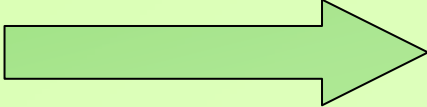
Soil groups

- Solonetz: suoli alcalini
- Solonchaks: suoli arricchiti in sali per evaporazione

Metodi di analisi

- NRCS: Soil Survey Laboratory Methods
- WRB: World reference basis
- SISS: Società Italiana di Scienza del Suolo

Parametri analitici

- Conducibilità elettrica
 - Sali solubili (SAR)
 - Contenuto in gesso
- 
- Tessitura
 - CSC
 - Scambiabili

Determinazione del contenuto in Sali solubili

- Preparazione della soluzione:
1. Pasta satura: NRCS, WRB, SISS
 2. Rapporto 5:1: WRB, SISS
 3. Rapporto 2:1: NRCS, SISS

- Misura della quantità di sali presenti:
1. Determinazione della conduttività elettrica: NRCS, WRB, SISS
 2. Determinazione gravimetrica: SISS

- Misura della concentrazione degli ioni presenti:
1. AAS: NRCS, WRB (Ca, Mg)
 2. FES: WRB (Na, K)
 3. Titolazione: WRB (carbonati e cloruri)
 4. Precip/turbid: WRB (solfati)
 5. Dionex: NRCS (anioni)



Foto: P Violante

Gesso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$

$$K_{ps} = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Solubilità = 2,41 g/L = 0,028 eq/L = 28 meq/L

PM = 172 g/mol PE = 86 g/eq

$\text{EC}_{ss} = 2,2 \text{ dSm}^{-1} \rightarrow \text{EC}_{ss} 12,5 \approx 28 \text{ meq/L}$

Temperatura

Effetto dello ione comune

Forza ionica della soluzione



Gesso [$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$]

Rapporto suolo:acqua	Soluzione satura se la [$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$] _{suolo}	
	%	meq/100g
1:1	>0,24	>3
2:1	>0,48	>6
5:1	>1,2	>15

Preparazione della soluzione

- Aggiunta di acqua:
 - Punto critico per la pasta satura
 - Dipende anche dalla preparazione del campione
- Scelta del tempo di contatto:
 - Solubilizzazione dei Sali
 - Attività biologica
 - Sedimentazione dell'argilla dispersa
- Estrazione della soluzione:
 - Filtrazione sotto vuoto (! CO₂)
 - Centrifugazione (! Temperatura)
 - Dispersione di argille (! Suoli sodici)

Misura della quantità di sali presenti:

Si può misurare:

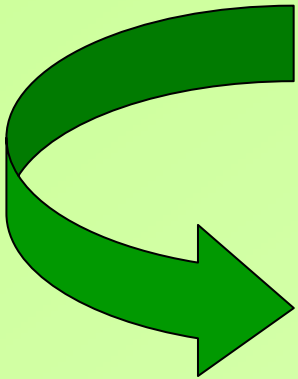
- Peso secco
- La conduttività elettrica della soluzione

La determinazione del peso secco è influenzata da:

- Presenza di acqua di idratazione
- Presenza di sostanza organica
- Sali volatili

La conduttività elettrica dipende:

- Dalla temperatura
- Dalla quantità di carica presente
- Dal rapporto suolo:soluzione



$$EC_{S:S} = \text{Conduttanza} * \text{Fattore di cella} * \text{Fattore per T}$$

Misura della quantità di sali presenti:

La conducibilità elettrica è proporzionale alla quantità di carica presente in soluzione dunque dipende:

dal tipo di sali 'solubili' presenti: in particolare dalla presenza di gesso.

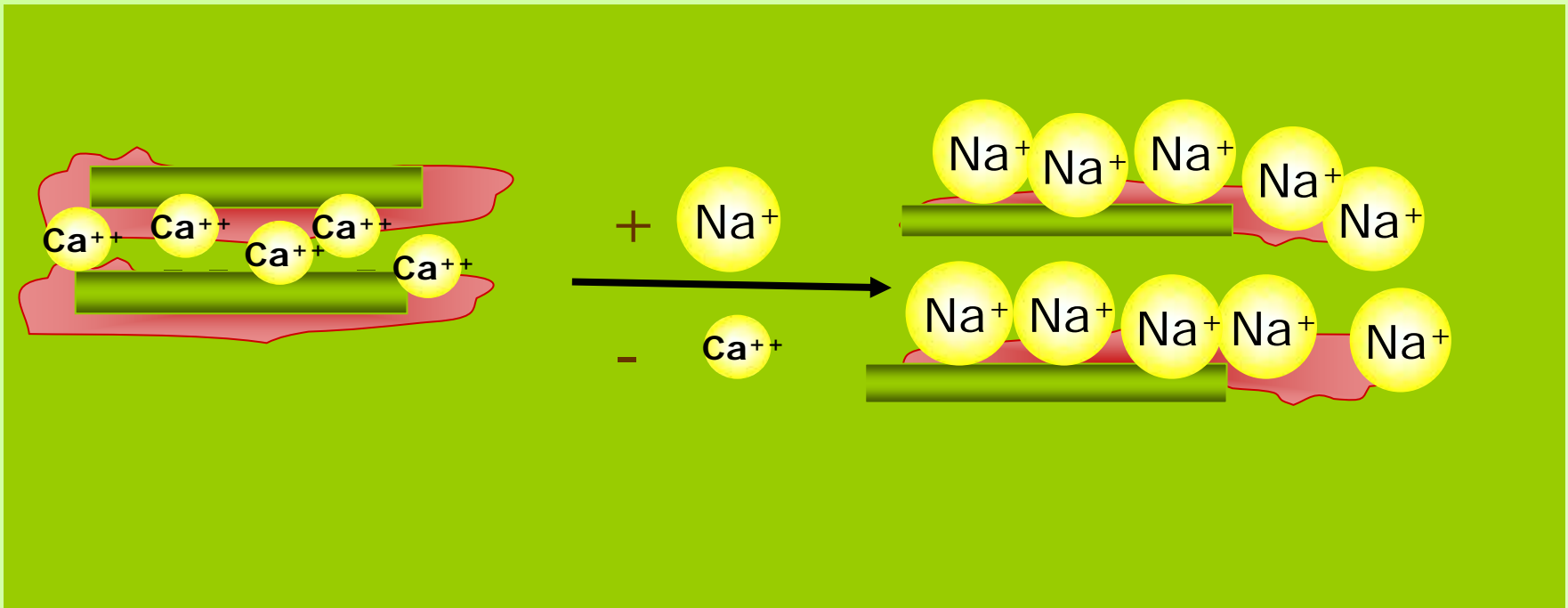
da tutti gli ioni presenti dunque anche da quelli organici

dalla carica dei minerali argillosi eventualmente sospesi

Una soluzione satura di gesso ha $EC = 2,2 \text{ dS/m}$
Dunque la trasformazione di $EC_{5:1}$ a EC_{ps} può portare a sovrastimare EC_{ps}

Le dimensioni del cristallo e le sostituzioni isomorfe influenzano la solubilità dei sali




Effetto della presenza di sodio sulla dispersione delle particelle argillose



- flocculato

- disperso

Problemi di conversione della misura di EC

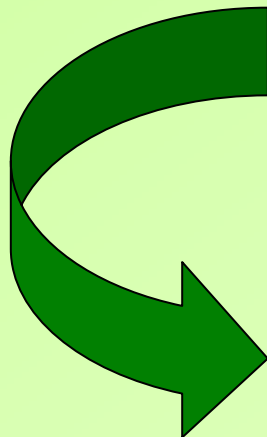
- EC ottenuta a diversi rapporti suolo:acqua  EC della soluzione a saturazione
- EC della soluzione a saturazione  Sali solubili dissolti (TDS) meq/L o in mg/L
- TDS  Quantità % di sali del suolo

Relazione tra EC_{sp} , $EC_{5:1}$ e SP

$$EC_{sp} = EC_{5:1} * \left(\frac{500 + 6 \text{ ADMC}}{SP} \right)^b$$

Dove =

- ADMC = air dry moisture content
- $b = 1$ per sali molto solubili
- $b = 0$ per sali che danno soluzioni sature a rapporto 5:1



ADMC = in genere è trascurabile

SP = deve essere misurata o stimata

b = dipende dal rapporto Cloruri/altri sali

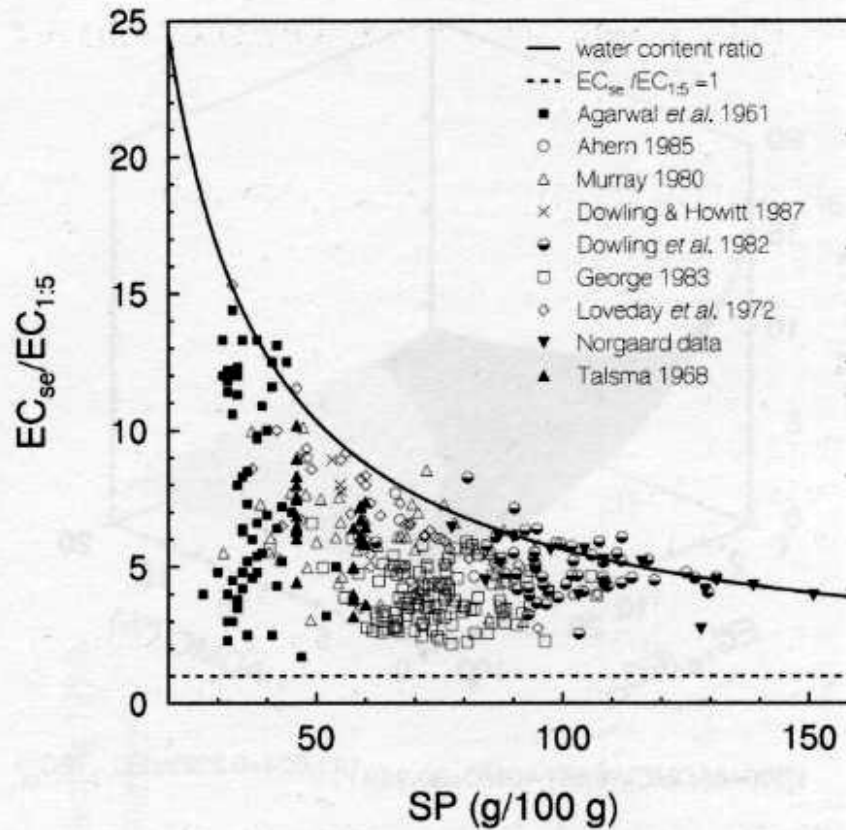


Figure 8.1 The relationship between $EC_{se}/EC_{1.5}$ and saturation percentage (SP) for the available data of Shaw (1994). The lines represent the boundary conditions where $b = 1$, i.e. the water content ratio and $b = 0$, a saturated solution of partially salts (from Shaw 1994).

Equazioni usate per predire SP e ADCMC da alcune caratteristiche del suolo

	Relazione	Limite di confidenza		n
		a	b	
SP	$30,34 + 6,57 \text{ ADCMC}$	27,2 - 33,6	6,14-7,00	518
	$27,57 + 0,74 \text{ clay}$	24,5 - 30,6	0,68-0,80	597
	$24,86 + 1,23 \text{ (33 kPa)}$	20,0 - 29,7	1,09-1,7	226
	$33,21 + 1,03 \text{ CSC}$	30,8 - 35,6	0,96-1,09	406
ADMC	$0,59 + 0,016 \text{ clay}$	0,13 – 1,05	0,015-0,017	451
	$1,34 + 0,15 \text{ CSC}$	1,13 – 1,54	0,14-0,15	490

$$EC_{sp} = EC_{5:1} * \left(\frac{500 + 6 \text{ ADMC}}{SP} \right)^b$$

$$\frac{EC_{sp}}{EC_{5:1}} = \left(\frac{500 + 6(0,59 + 0,0016\text{clay}^{1,5})}{25,57 + 0,074 \text{ clay}} \right)^b$$

$$b = \frac{1}{1,024 + 0,232 \ln (EC_{1:5} / 6,64 EC_{Cl\%})}$$

Stima della EC_{ps} da misure di EC a diversi rapporti soluzione:suolo

Equazione	Reference
$EC_{ps} = EC_{5:1} * 5$	SISS
$EC_{ps} = EC_{5:1} * 6,4$	Talsma (1968) per suoli con poco gesso
$EC_{ps} = EC_{5:1} * 6,5$	Loveday et al., (1972) per suoli con poco gesso
$EC_{ps} = EC_{5:1} * 6,44 - 0,102$	Murray(1980) per suoli con poco gesso
$EC_{ps} = EC_{5:1} * 6,08 - 0,937$	Shaw (1981) per suoli con poco gesso
$EC_{ps} = EC_{5:1} * (2,46 + 3,03/SP)$	Slavich et al. (1993)
$EC_{ps} = 4 * EC_{2,5:1}$	
$EC_{2,5:1} = -0,3296 * (EC_{5:1})^2 + 2,6229 * EC_{5:1} + 0,0756$	

Stima della concentrazione della soluzione a

Ione	Conduttanza equiv. diluizione infinita
H ⁺	350
K ⁺	39
Na ⁺	50
Ca ⁺⁺	60
Cl ⁻	76
CO ₃ ⁻⁻	69
HCO ₃ ⁻	45
CH ₃ COO ⁻	41

TDS = Total dissolved salts =[Sali solubili]

Sottostima della concentrazione

Stima della concentrazione dei Sali nel suolo (TSS)

$$EC_{ps} * 12,5 \text{ (meq/L)} * 51 \text{ mg/meq}$$

USDA	$EC_{5:1} * 5$	$TSS_{\text{meq}/100\text{g}}$
<i>Soil Survey Lab Methods</i> (pag 278)	$EC_{2:1} * 20$	$TSS_{\text{meq}/\text{g}}$
SISS	$EC_{ps} * 640 * (W/1000)$	$TSS_{\text{mg}/\text{Kg}}$
<i>Soil Survey Lab Methods</i> (pag 280)	$EC_{ps} * (0,064 * SP) / 1000$	$TSS_{\text{g}/100\text{g}}$
<i>Soil Survey Lab Methods</i> (pag 303)	$(-4,2333 + (12,247 EC_{ps}) + (0,058 * EC_{ps}^2) - 0,0003 * EC_{ps}^3) * 0,000064 * SP$	$TSS_{\text{mg}/\text{Kg}}$

W = g acqua/kg di suolo nella pasta satura SP= saturation percentage

Stima della percentuale di sali nel suolo

Piper (1942)	$EC_{5:1} * 336$	% Sali Solubili totali
Metson (1961)	$EC_{5:1} * 350$	% Sali Solubili totali

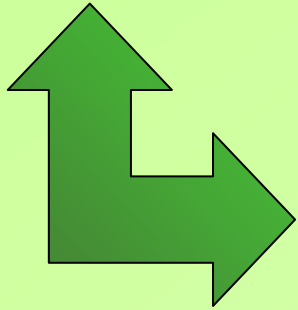
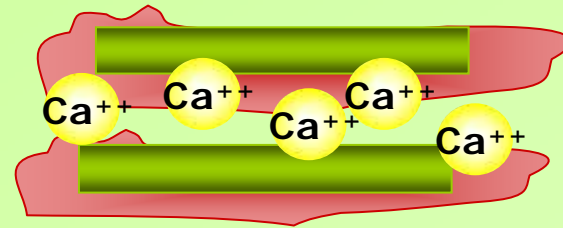
$$EC_{5:1} * 5 * 70 = \text{mg}/100\text{g}$$

Determinazione del contenuto in gesso

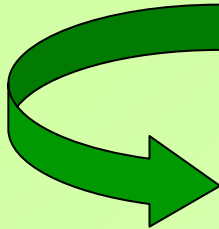
	Metodo	Note
SISS, WRB	1. Estrazione con acqua 10:1	Quantità di gesso; Dimensione dei cristalli
	2. Precipitazione con acetone	Precipitazione di solfati di Na ($50_{\text{meq/L}}$) e/o K ($10_{\text{meq/L}}$)
	3. Solubilizzazione con acqua 4. Lettura del Ca per AAS	
NRCS	1. Estrazione con acqua 10:1	
	2. Precipitazione con acetone	
	3. Solubilizzazione con acqua	
	4. Lettura della EC	Problemi nella conversione tra EC e concentrazione

Gesso e tessitura

La presenza di gesso limita la dispersione dei colloidali

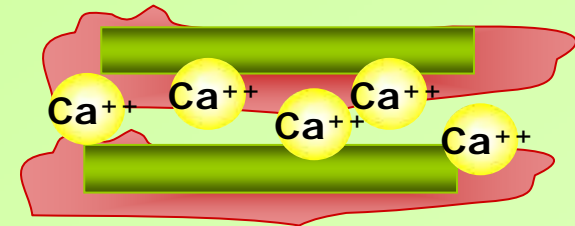


Problemi nella determinazione della tessitura



- Sottostima della frazione argillosa
- La densità del gesso è 2,32 g/ml dunque si sovrastimano argilla e limo
- Essiccando a 105°C il gesso perde l'acqua di idratazione e dunque si sottostima la frazione che lo contiene

Gesso e tessitura

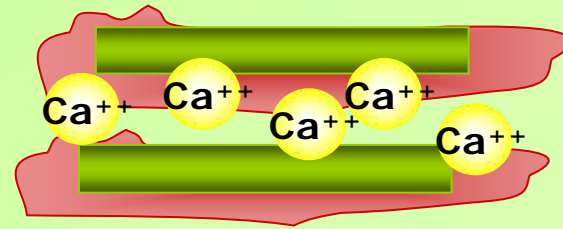


Possibili soluzioni:

- Lisciviazione con acqua
- Scaldare a 105°C Gesso → Bassanite
- Eliminazione con ossalato di ammonio (< 25% di gesso)
- Eliminazione con NaCl (>25%)
- Eliminazione con HCl (se $EC_{5:1} > 3 \text{ dS m}^{-1}$)
- Pretrattamento con $BaCl_2$ e trietanolamina o etanolo

Gesso e CSC

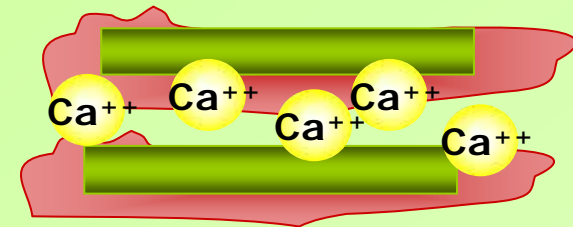
Problemi nella
determinazione della CSC



La presenza di gesso limita lo
scambio cationico

➤ Sottostima della CSC

Gesso e CSC



Possibili soluzioni:

➤ trattamento con ossalato di sodio, alcol isopropilico, scambio di Na con NH_4 , si misura il Na

➤ Prelavaggio con acqua (se $\text{EC}_{\text{ps}} > 2 \text{ dS m}^{-1}$); saturazione con etanolo + acetato di sodio e cloruro di sodio a pH 8,2, scambio con Mg: si misurano sia Na che Cl

➤ Saturazione con BaCl_2 a pH 8,1 e scambio con Mg, si titola il Mg che resta in soluzione

↓ Ossalato di Ca

→ La solubilità di gesso e carbonato di Ca è bassa

→ Non adatta

Relazione tra ESP e SAR

Equazione di Gapon

$$\frac{Y^+}{Y^{2+}} = K_G \cdot \frac{C_{Co^+}}{\sqrt{C_{Co^{2+}}/2}}$$

Dove:

- Y^+ e Y^{2+} sono le quantità di ioni adsorbiti in cmoli(+)/kg;
- C_{Co^+} e $C_{Co^{2+}}$ sono le concentrazioni in soluzione espressi in moli per litro di soluzione
- K_G è la costante di Gapon .

- Se:
- $K_G = 0,474$ per Na/Ca
 - Ca e Mg si comportano similmente
 - K è trascurabile



$$\frac{Y_{Na^+}}{Y - Y_{Na^+}} = 0,474 \cdot \frac{C_{Na^+}}{\sqrt{(C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}})/2}}$$

$$\frac{ESP}{100 - ESP} = 0,474 \cdot \frac{C_{Na^+}}{\sqrt{(C_{Ca^{2+}} + C_{Mg^{2+}})/2}}$$

Relazione tra SAR ed ESP (%)

Trasformando in meq/L

$$\frac{\text{ESP}}{100 - \text{ESP}} = 0,0147 \text{ SAR}$$

- US Salinity Staff ;
WRB

$$\text{ESP \%} = \frac{100 * (-0,0126 + 0,01475 \text{ SAR})}{1 + (-0,0126 + 0,01475 \text{ SAR})}$$

SAR	ESP %
10,0	11,9
11,0	13,0
12,0	14,1
13,0	15,2
14,0	16,2