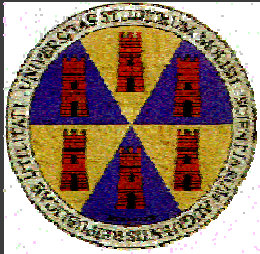




Scelta e interpretazione dei metodi di analisi dei suoli al fine della classificazione pedologica

Problematiche analitiche per la classificazione dei suoli vulcanici



Claudio Massimo Colombo
Università del Molise

11 Aprile 2007 – Ore 9,00
Aula Magna – Università degli Studi di Firenze
Piazza San Marco, 4
FIRENZE





Problematiche analitiche per la classificazione dei suoli vulcanici secondo la WRB e la Soil Taxonomy

Aspetti metodologici del criterio diagnostico delle proprietà andiche e delle proprietà vitriche



- Estrazione in ossalato
- Estrazione in pirofosfato
- Ritenzione in fosforo



Altri aspetti metodologici della classificazione dei suoli vulcanici

- Tessitura.
 - CSC
 - pH
- Acidità di scambio



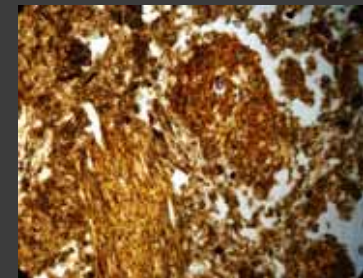
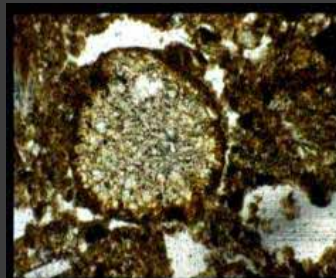
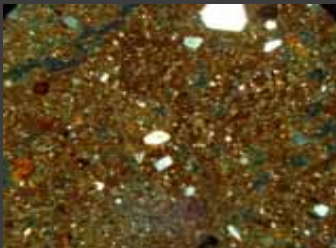
FAO WRB

Le proprietà andiche

Le caratteristiche andiche sono dovute alla presenza di minerali a scarso ordine cristallino e/o complessi organo minerali.

Questi minerali sono prodotti generalmente dalla sequenza di alterazione che avviene nei depositi piroclastici:

tephric material → *vitric* properties → *andic* properties





FAO WRB

Le proprietà andiche

- Hanno elevata sostanza organica ($> 5\%$),
- Sono di colore scuro in superficie (Munsell value and chroma < 3 , suolo umido)
- Macrostruttura poco coesa e delicata (fluffy)
- Bassa densità
- Tessitura sabbiosa o sabbioso.limosa
- Gli orizzonti minerali sono colorati e con diverso grado di alterazione (suoli sepolti)
- Mostrano tixotropia
- Elevata capacità di ritenzione idrica



Criteria diagnostici delle proprietà andiche

FAO WRB 2006
Soil Taxonomy 2006

Proprietà andiche

1. $A_{lox} + \frac{1}{2}Fe_{ox} > 2\%$; *e*
2. Densità apparente $< 0.90 \text{ kg dm}^{-3}$; *e*
3. Ritenzione fosfatica $> 85 \%$;





Criteria diagnostici delle proprietà andiche

FAO WRB 2006

Soil Taxonomy 2006

Aspetto metodologico

I metodi di analisi applicati per gli andosuoli si dividono in metodi di reattività e metodi di dissoluzione

I metodi di reattività si basano su una reazione chimica con un reagente, esempio pH, CSC,

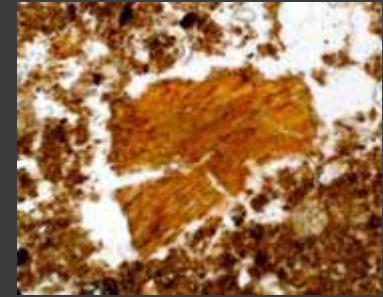
Le estrazioni selettive agiscono solo su una componente mentre il resto del suolo non viene alterato.





FAO WRB

Le proprietà andiche



Le proprietà andiche sono distinte in **sil-andic** and **alu-andic** sulla base dell'estrazione in ossalato

Le proprietà Sil-andic hanno un contenuto estraibile di silicio in ossalato (Si_{ox}) $> 0.6 \%$

Il rapporto alluminio estratto in pirofosfato /alluminio estratto in ossalato (Alp/Alox) $< 0.5 \%$;

Le proprietà alu-andic hanno un contenuto estraibile di silicio in ossalato (Si_{ox}) $< 0.6 \%$

Il rapporto alluminio estratto in pirofosfato /alluminio estratto in ossalato (Alp^2/Alox) $> 0.5 \%$;

(Poulenard and Herbillon, 2000).



Estrazione con ammonio ossalato acido

I composti a scarso ordine cristallino del ferro, dell'alluminio e del silicio sono estratti con una soluzione di ammonio ossalato acido a pH 3

La concentrazione dei tre elementi Fe, Al e Si è determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS).

Wada, 1989; Shoji *et al.*, 1996; Takahashi, Nanzyo and Shoji, 2004.



Estrazione con ammonio ossalato acido

L'estrazione in ammonio ossalato risulta influenzata da:

- tempo di reazione,
- dalla temperatura;
- dalla modalità dell'agitazione.

Deve essere eseguita al buio per garantire la stabilità del complesso fotosensibile Fe(III)-ossalato.



Estrazione con ammonio ossalato acido

Che cosa estrae?

L'ammonio ossalato acido solubilizza gli ossidi di ferro indicati come ossidi di ferro non cristallini, a scarso ordine cristallino o amorfi che, definiti da dimensioni estremamente ridotte e, quindi, da estesa area superficiale, sono caratterizzati da elevata reattività.

Questo tipo di ossidi di ferro comprende la ferridrite
Ma anche la goethite microcristallina e la magnetite sono solubili.... ?



Estrazione con ammonio ossalato acido

Che cosa estrae?

Il ferro estraibile comprende ferro contenuto nei minerali amorfi; il ferro scambiabile e una frazione del ferro legato alla sostanza organica.

L'alluminio estraibile proviene dai minerali clorite simile, dagli alluminosilicati a scarso ordine cristallino e da quello complessato con la sostanza organica (complessi Al-humus)

Il silicio proviene dalla solubilizzazione dei materiali allofanici, l'imogolite, anche da silice amorfa opale ecc.



Le proprietà degli andosuoli

Stima dei materiali amorfi

Il silicio e l'alluminio estraibile in ammonio ossalato proviene dalla solubilizzazione dei materiali allofanici, l'imogolite.

Il rapporto Al_{2O_3} - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ è molto importante perchè se è = 2 l'allofane ha la stessa composizione dell'imogolite e può essere quantificata moltiplicando

$\text{Allofane} + \text{imogolite} = \text{SiO}_2 \times 7.1$ (Parfitt e Wilson, 1985)

$\text{Ferridrite} = \text{FeO} \times 1.7$



Estrazione con pirofosfato di sodio

Il ferro e l'alluminio, presenti nel suolo come complessi umici, sono estratti a valore di pH elevato (> 9) con una soluzione 0.1 M di sodio pirofosfato. La concentrazione di Fe e Al è determinata per spettrofotometria in assorbimento atomico (FAAS) (McKeague, 1967)

La quantità di carbonio organico solubilizzata è misurata con l'impiego di analizzatore elementare.

Gli indici che si ottengono:

Fep/Feox Alp/Alox



Estrazione con pirofosfato di sodio

Che cosa estrae il pirofosfato?

In teoria è l'Al, il Fe complessato con la sostanza organica.

Il pH alcalino e la presenza di fosforo peptizzano gli aggregati.

Si suppone che il reagente non reagisce con i minerali a scarso ordine cristallino.

Il surnatante che si ottiene dopo l'estrazione è molto scuro e le determinazioni sono spesso difficili e complicate.



Determinazione dell'adsorbimento fosfatico

Il campione di suolo è trattato con una quantità definita di soluzione di potassio di idrogeno fosfato di 1000 mg P l^{-1} pH 4,6 (Blakemore et al. 1984)

Il contenuto di fosforo che rimane in soluzione viene determinato per spettrofotometria con il metodo all'acido ascorbico.

La quantità di fosforo adsorbita è calcolata per differenza.



Determinazione dell'adsorbimento fosfatico

La quantità di fosfato adsorbito dipende dal pH e dalla quantità di Fe ed Al presente nei minerali a scarso ordine cristallino.

Il fosfato precipita in particolare con forme insolubili del Fe e dell'Al.

Il metodo prevede che se il suolo assorbe più del 85% ha proprietà andiche



Le proprietà andiche

Le proprietà andiche possono essere distinte in sil-andic ($\text{SiOx} > 0.6 \%$ (Alp/Alox) $< 0.5 \%$; e sono generalmente associate ad una moderata acidità o condizioni neutre. Le proprietà alu-andic si riscontrano in suoli acidi



Le proprietà vitriche

Si distinguono da quelle andiche per il minore grado di alterazione.

Si evidenziano perchè c'è minore presenza di materiale a scarso ordine cristallino
($\text{Alox} + \frac{1}{2}\text{Feox} = 0.4-2.0 \%$)
Hanno densità apparente (BD) $> 0.9 \text{ kg dm}^{-3}$,
La ritenzione fosfatica varia tra 25 e 85 %.





Altre proprietà degli andosuoli

Elevata CSC pH dipendente

Differente grado di saturazione in basi

pH molto variabili

Elevata affinità con gli anioni fluoruro e fosfato

La reazione con fluoruro libera ossidrili ed aumenta il pH

I suoli vulcanici si disperdono con difficoltà e pertanto le tessiture sono spesso "sospette".





pH degli andosuoli

Il pH degli andosuoli allofanici (Sil-Andic) può essere leggermente acido o acido con un grado di saturazioni in basi anche del 20-30%.

Il pH acido degli andosuoli alu-andic non è sempre associato a tossicità di alluminio.

Il pH in KCl è sempre più basso di quello in acqua.
Il delta pH è una misura della carica variabile.



Identificazione di campo

Le proprietà andiche possono essere facilmente provate in campo con il test di fluoruro di sodio.

Se il pH in NaF è maggiore di 9,5 indica la presenza di allofane e di complessi organo-minerali.

Il test però può essere positivo anche per suoli non andici ma ricchi di sostanza amorfe come gli spodosuoli o suoli acidi che hanno dei minerali nella frazione argillosa di tipo clorite simile.



La CSC

La CSC è generalmente elevata

La CSC aumenta con l'aumentare del pH

La CSC si determina per saturazione con ione ammonio, per aggiunta di ammonio acetato per agitazione e successivamente per lisciviazione.

L'eccesso della soluzione di ammonio acetato viene eliminato con ripetuti lavaggi con etanolo.

Successivamente, si procede alla determinazione dell'ammonio adsorbito per distillazione secondo Kjeldahl, operando direttamente sul campione o su un'aliquota della soluzione ottenuta lisciviando il NH_4^+ dal suolo con una soluzione di sodio cloruro.



La CSC

La CSC negli andosuoli non è un parametro che indica la reale capacità di scambio

Se la soluzione scambiante è calcio acetato o il bario cloruro si hanno due valori molto diversi e generalmente più alti di quelli ottenuti con l'ammonio.

ECSC è la capacità effettiva di scambio cationico ottenuta con la somma delle basi + l'Al scambiato con KCl, è generalmente il 30-50 % della CSC.



Tessitura

Per la caratterizzazione fisico-meccanica del suolo è necessario garantire una dispersione ottimale delle particelle presenti nel campione utilizzato per l'analisi.

Si procede, dapprima, alla parziale o totale eliminazione delle sostanze flocculanti o cementanti e, successivamente, alla dispersione fisica.

Per la dispersione del campione non risulta opportuno il procedimento che utilizza gli ultrasuoni in quanto al momento la metodologia non è sufficientemente standardizzata e valida per tutti i tipi di suolo (Gee e Bauder, 1986).



Tessitura

La dispersione delle particelle di un andosuolo generalmente non avviene con il sodio esametafosfato perché questi reagisce con le forme di Al e Fe e floccula rapidamente.

Il pH è uno dei fattori più importanti nella dispersione di un andosuolo.

A pH acido (pH = 4) la dispersione migliora perché l'allofane e l'imogolite che hanno un PCZ molto alto si caricano positivamente.

Al contrario il complesso Al-humus si disperde a pH 10 perché l'Al si solubilizza e gli acidi umici aumentano la carica negativa.



Conclusioni

La stima dei caratteri andici mediante le metodiche chimiche ufficiali deve essere cauta e coerente in tutti i suoi aspetti.

I materiali a scarso ordine cristallino possono avere proprietà molto diverse in relazione al materiale parentale.

Gli indici che si ottengono con le estrazioni selettive vanno sempre considerati sempre in modo prudente.

Per esempio è stato osservato che molti suoli con caratteristiche andiche hanno un rapporto $Fep/Feo > 1$

Nella realtà esistono sempre suoli con caratteristiche intermedie che possono soddisfare solamente una o al massimo due dei requisiti previsti dal sistema di classificazione FAO WRB.

I metodi ufficiali adottati per la determinazione della tessitura e della CSC possono non essere indicativi.