

***I principali fattori che influenzano
il comportamento degli elementi chimici nel suolo***

I costituenti fondamentale del suolo

La componente organica

La componente organica del suolo

La materia organica trasformata, il cosiddetto *humus*, è costituito da:

- resti vegetali ed animali in vario stato di decomposizione (sostanze non humiche)
- sostanze organiche colloidali sintetizzate dai microrganismi del suolo (sostanze humiche)

humus

sostanze humiche

- Le sostanze humiche rappresentano la componente predominante dell'humus del suolo nonché quella più diffusa e persistente in tale sistema.**
- Le sostanze humiche sono le forme organiche che influenzano a più lungo termine il comportamento e destino degli elementi chimici nel suolo.**

humus

sostanze humiche

- Le sostanze humiche costituiscono una complessa ed eterogenea miscela di composti i quali non sono riconducibili ad una singola formula strutturale.**
- Le sostanze humiche si formano per reazioni di sintesi secondaria attivate dai microrganismi del suolo.**

humus

sostanze humiche

- Esse comprendono un *continuum* di polimeri che variano per:
 - **peso molecolare**
 - **contenuto di C, H, N e O**
 - **numero e tipo di gruppi funzionali**
 - **sviluppo del polimero e della struttura**
 - **solubilità in acqua**

humus

sostanze humiche

Peso molecolare

□ Nell'ambito del *continuum* di polimeri che costituiscono le sostanze humiche, una distinzione fondamentale si basa sul peso molecolare:

- **acidi fulvici (FA), a più basso peso molecolare (5000-20000 dalton).**
- **acidi humici (HA), a più alto peso molecolare (20000-100000 dalton).**

humus

sostanze humiche

Contenuto di C, H, O e N

□ Gli acidi fulvici hanno contenuti più elevati di O ma minore presenza di C rispetto agli acidi humici.

Sostanza	% dry ash-free basis			
	C	H	O	N
Acidi fulvici	44 - 49	3.5 – 5.0	44 - 49	2.0 – 4.0
Acidi humici	52 - 62	3.0 – 5.5	30 - 33	3.5 – 5.0

humus

sostanze humiche

Numero e tipo di gruppi funzionali

- Le sostanze humiche hanno un ampio spettro di gruppi funzionali:
 - **carbossilico (COOH)**
 - **carbonilico (CO)**
 - **idrossilico (OH)**
 - **ammonico (NH₂)**
 - **tiolico (SH)**

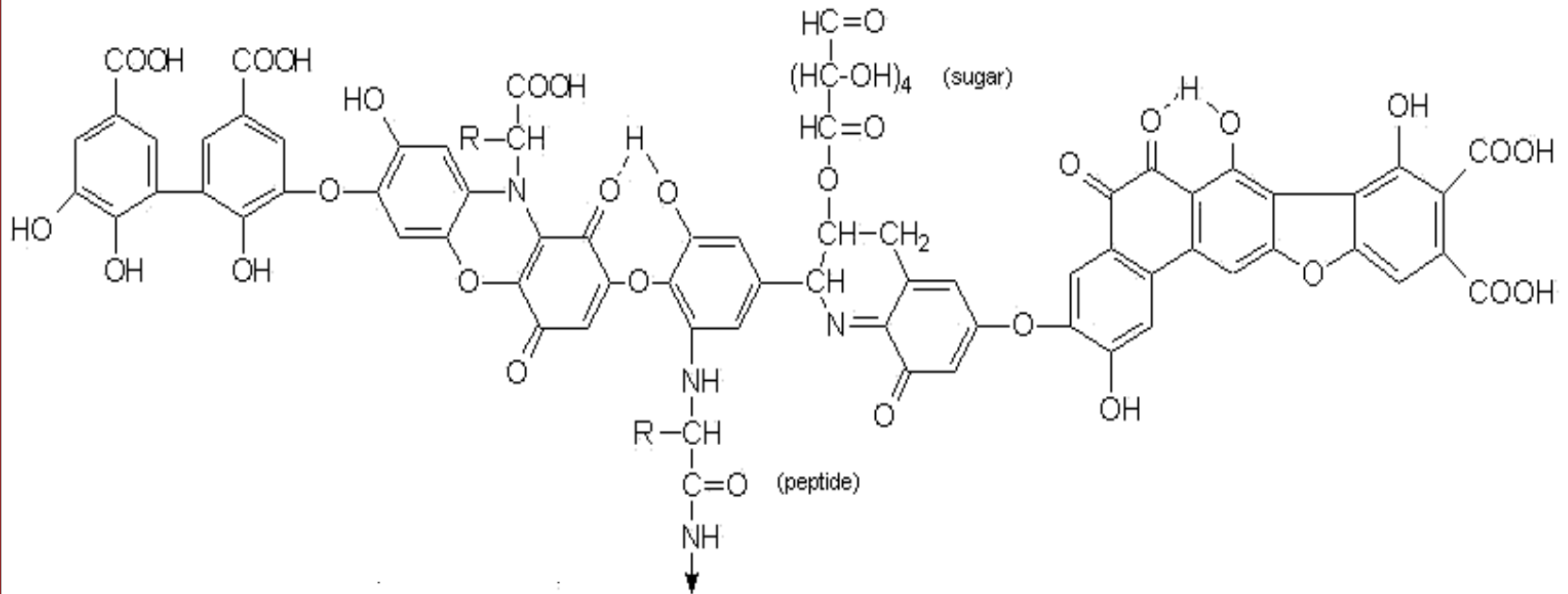
- Gli acidi fulvici possiedono più gruppi funzionali di natura acida, come ad esempio il gruppo COOH.

humus

sostanze humiche

sviluppo del polimero e della struttura

Esempio di struttura di un acido humico

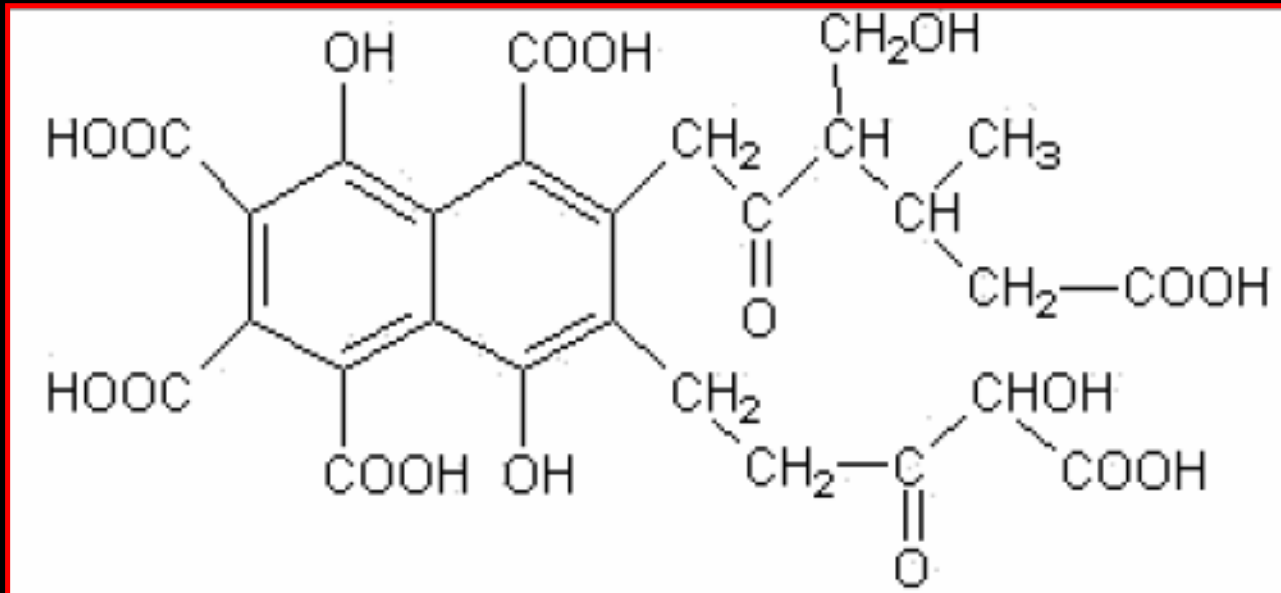


humus

sostanze humiche

sviluppo del polimero e della struttura

Esempio di struttura di un acido fulvico



humus

sostanze humiche

Solubilità in acqua

- Gli acidi humici sono solubili in acqua solo in ambienti alcalini.**
- Gli acidi fulvici sono sempre solubili in acqua.**

Sostanze humiche

- area e carica superficiali -

- **La natura colloidale degli acidi humici e non humici conferisce a questi composti organici una elevata area superficiale.**
- **Sulla superficie di queste sostanze sono presenti, in condizioni da acide (pH>4,5) ad alcaline, cariche negative prodotte dalla dissociazione acida produzione di protoni (**deprotonazione**) di alcuni importanti gruppi funzionali come quello carbossilico.**



Sostanze humiche

- carica superficiale -

- La densità delle cariche di superficie è pH-dipendente e cresce all'aumentare del valore del pH.**
- La distribuzione delle cariche di superficie è invece legata alla collocazione dei gruppi funzionali acidi in grado di dissociarsi sulla superficie dei polimeri organici.**

Sostanze humiche

- CEC e PZC-

- Le sostanze humiche hanno un'elevata capacità di attrarre cationi, anche superiore a quella di gran parte dei minerali argillosi.
- Questa capacità è ridotta in condizioni di pH acidi ed annullata per pH inferiori a 4,5 (**PZC**).
- La **CEC** delle sostanze humiche è estremamente variabile, ma usualmente si colloca tra 100-500 cmol/kg.

Range pH del suolo 4-9

<u>Fase</u>	<u>PZC</u>
Smectite	2.5
Caolinite	4.6
Ossidrossidi di ferro	7-10
Ossidrossidi di alluminio	6-7.5
Sostanze humiche	< 4.5

Minerali argillosi

cariche negative

Sostanza organica

cariche negative

Ossidrossidi di Fe, Al, Mn

cariche negative (pH basico)

cariche positive (pH acido)

La soil solution

Soil solution

- La fase liquida del suolo, la *soil solution*, è il *carrier* delle specie chimiche in soluzione.
- Il trasporto ed il movimento delle specie chimiche disciolte nella *soil solution* avviene secondo 2 principali meccanismi:
 - per diffusione all'interno della soluzione;
 - per movimento della soluzione medesima.

Soil solution

- **Le specifiche proprietà del suolo (i.e., pH, condizioni redox, composizione a livello di minerali argillosi, ossidrossidi di Fe, Al e Mn, sostanza organica) controllano le modalità e la velocità di migrazione degli elementi chimici nel profilo del suolo.**

Soil solution

➤ **Gli elementi chimici sono presenti nella *soil solution* nella forma di:**

- **ioni semplici (*free ions*, i.e., Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})**
- **complessi ionici (i.e., ZnCl^+ , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$)**
- **complessi molecolari solubili (CdSO_4° , ZnCO_3°)**

Nel caso di complessi ionici e complessi molecolari solubili i leganti possono essere inorganici (O_2^- , OH^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , etc...) ed organici (i.e., acidi fulvici, aminoacidi).

Soil solution

- speciazione -

- La diversificazione/partizione di un elemento nelle varie specie chimiche (*free ions*, complessi ionici e molecolari) prende il nome di **speciazione**.
- La speciazione di un elemento chimico (tipi di specie chimiche e loro distribuzione quantitativa) determina il suo destino ambientale influenzandone la mobilità, biodisponibilità e tossicità.

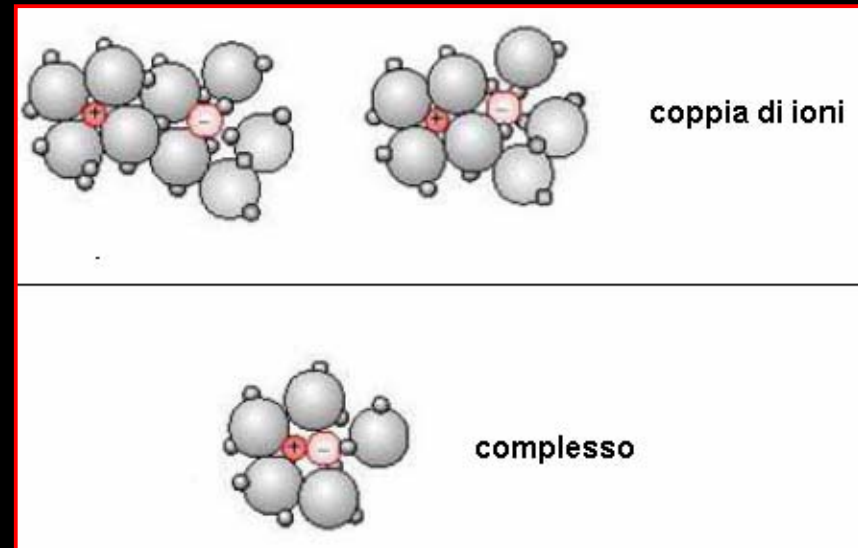
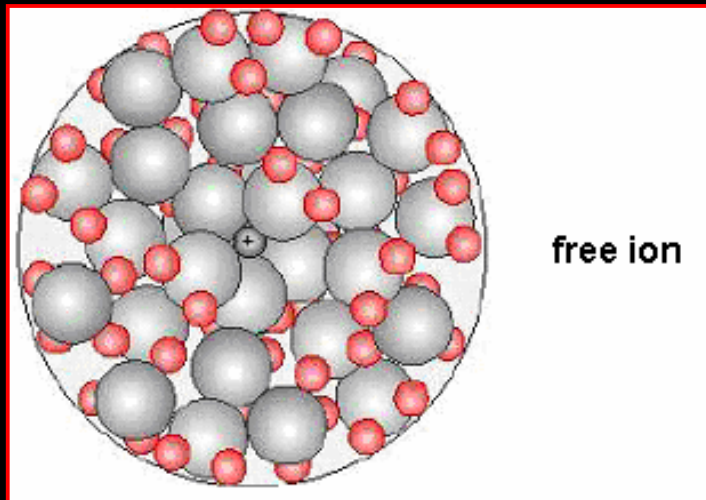
Soil solution

-speciazione-

La speciazione di un elemento chimico determina il destino ambientale dell'elemento, influenzandone la mobilità, biodisponibilità e tossicità

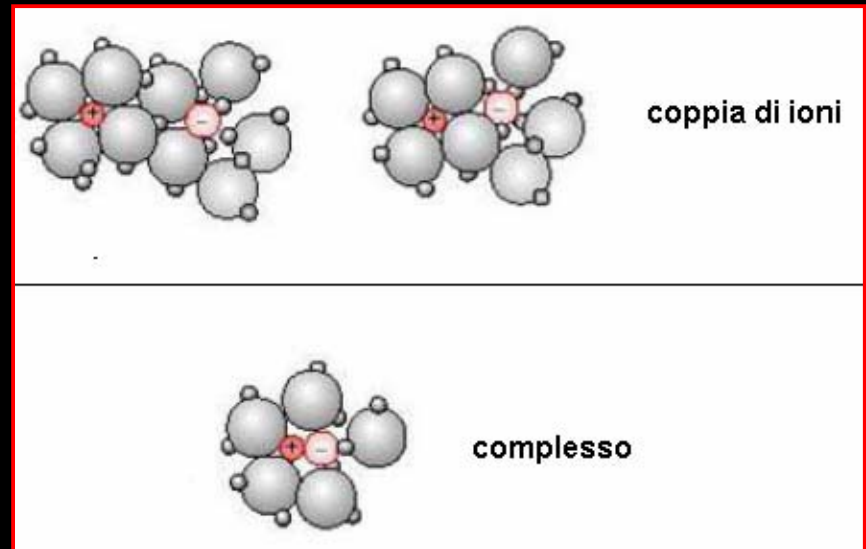
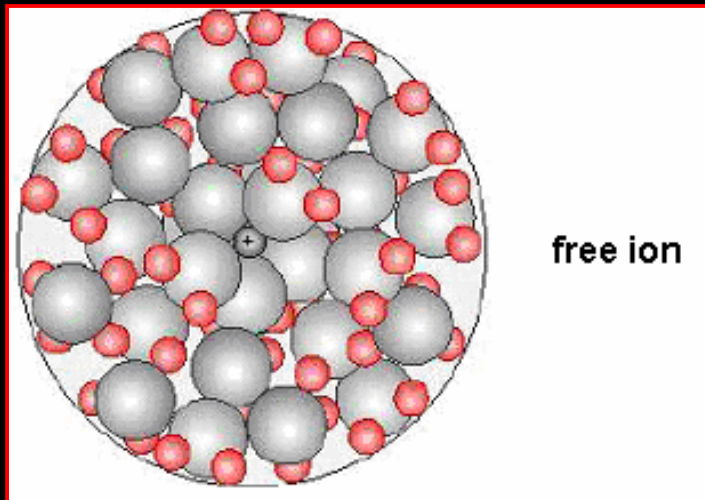
Soil solution e solvatazione

Nei sistemi acquosi e quindi anche nella *soil solution*, le specie chimiche (*free ions*, complessi ionici e complessi molecolari) sono circondate da molecole d'acqua, secondo un fenomeno che prende il nome di **solvatazione**.



Soil solution e solvatazione

Nella **solvatazione** le molecole d'acqua si dispongono attorno alla specie chimica in soluzione orientando il **polo positivo** ($+\delta$, di pertinenza dell'idrogeno) o il polo **negativo** ($-\delta$, di pertinenza dell'ossigeno) a seconda della carica della specie chimica medesima.



Soil solution

- Le concentrazioni degli elementi chimici nella *soil solution* sono molto variabili (in genere dai $\mu\text{g/L}$ ai ng/L), influenzate principalmente dalla precipitazione di fasi mineralogiche e dalle reazioni di *sorption*.
- L'abbondanza degli elementi chimici nella *soil solution* sono generalmente il risultato degli equilibri che si instaurano tra la fase liquida del suolo, da una parte, e minerali argillosi, ossidrossidi di Fe, Al, Mn e materia organica, dall'altra.
- Il tutto controllato dalle condizioni di **pH** e dall'**ambiente redox** del sistema.

Soil solution

- Le concentrazioni nella *soil solution* di gran parte degli elementi chimici aumentano con il diminuire del pH (condizioni acide).
- L'aumento dell'attività degli ioni H^+ determina usualmente un incremento della mobilità nel sistema suolo di gran parte degli elementi chimici.
- Quanto detto vale per quelli elementi chimici la cui speciazione nella *soil solution* è fondata essenzialmente su specie chimiche cationiche, sia nella forma di ioni semplici che di complessi.

Soil solution

- *potenziale ionico* -

Il comportamento generale degli elementi chimici nei sistemi acquosi naturali, ivi inclusa la *soil solution*, dipende, in buona parte, dal **potenziale ionico z/r** dei loro ioni

- Il **potenziale ionico z/r** misura il rapporto tra la carica di uno ione (z) ed il suo raggio (r).
- Il **potenziale ionico** è, quindi, una misura della densità di carica di uno ione.

Soil solution

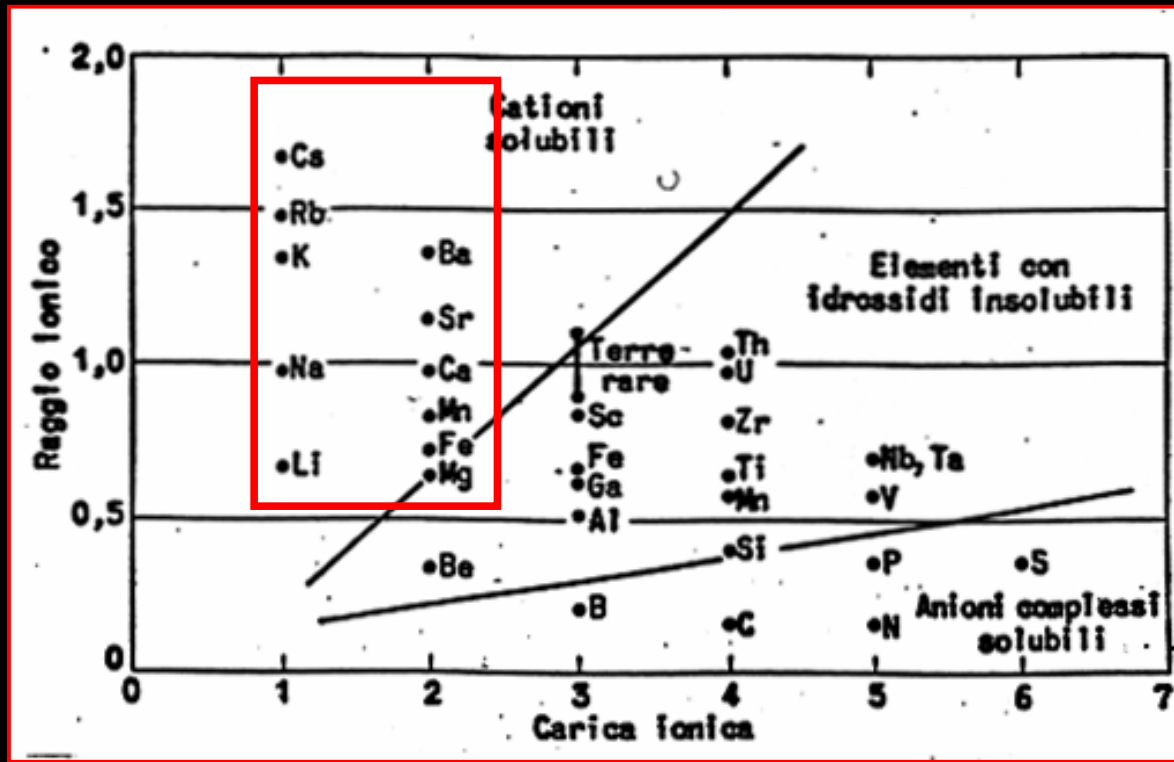
- *potenziale ionico* -

Il potenziale ionico indica la tendenza di un catione a:

- 1. permanere in soluzione**
- 2. formare complessi anionici con l'ossigeno**
- 3. precipitare come idrossido**

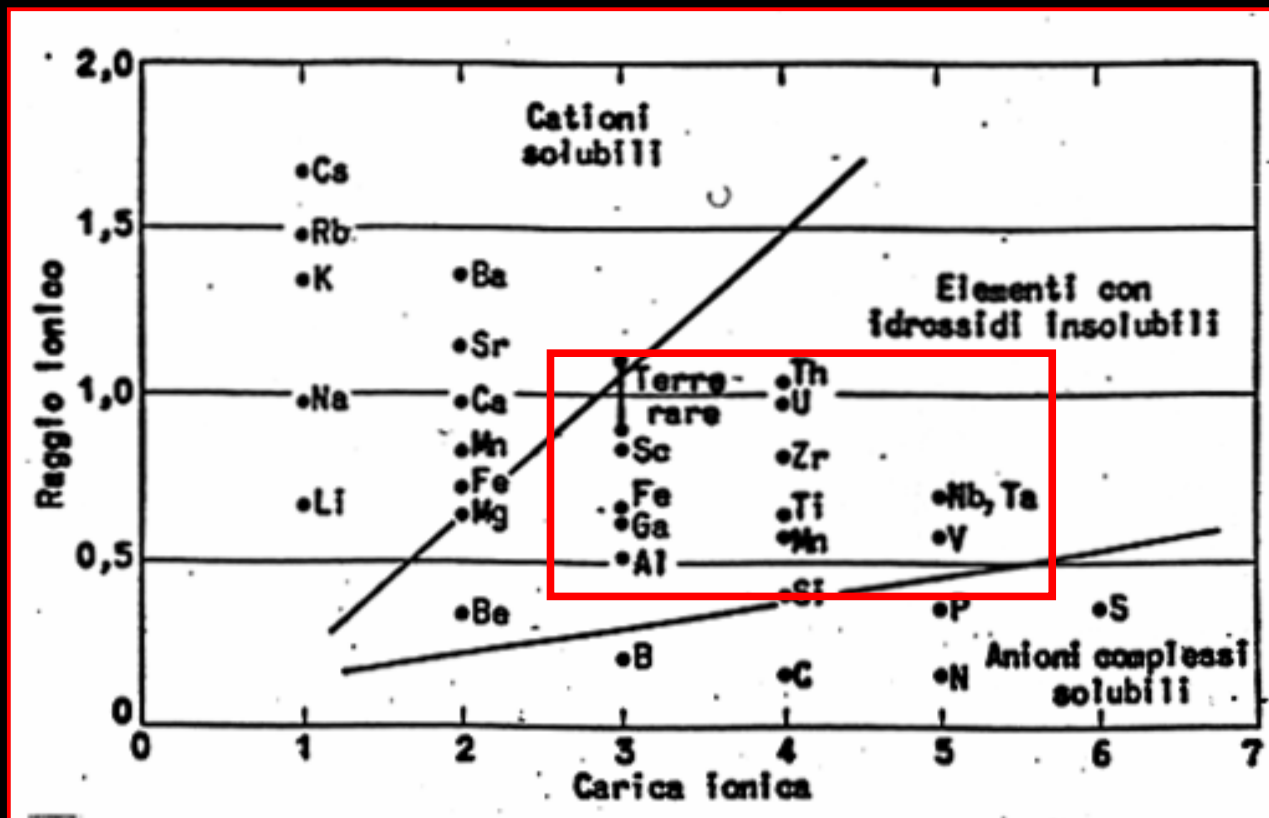
Comportamento degli elementi chimici nella soil solution

- I cationi con rapporto z/r minore di 2,5 (K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) sono usualmente presenti nelle soluzioni acquose nella forma di ioni semplici solvatati ("cationi solubili").
- Questi cationi, per lo più elementi alcalini ed alcalino-terrosi, rimangono facilmente in soluzione e possono, quindi, essere definiti di **elevata mobilità geochimica**.



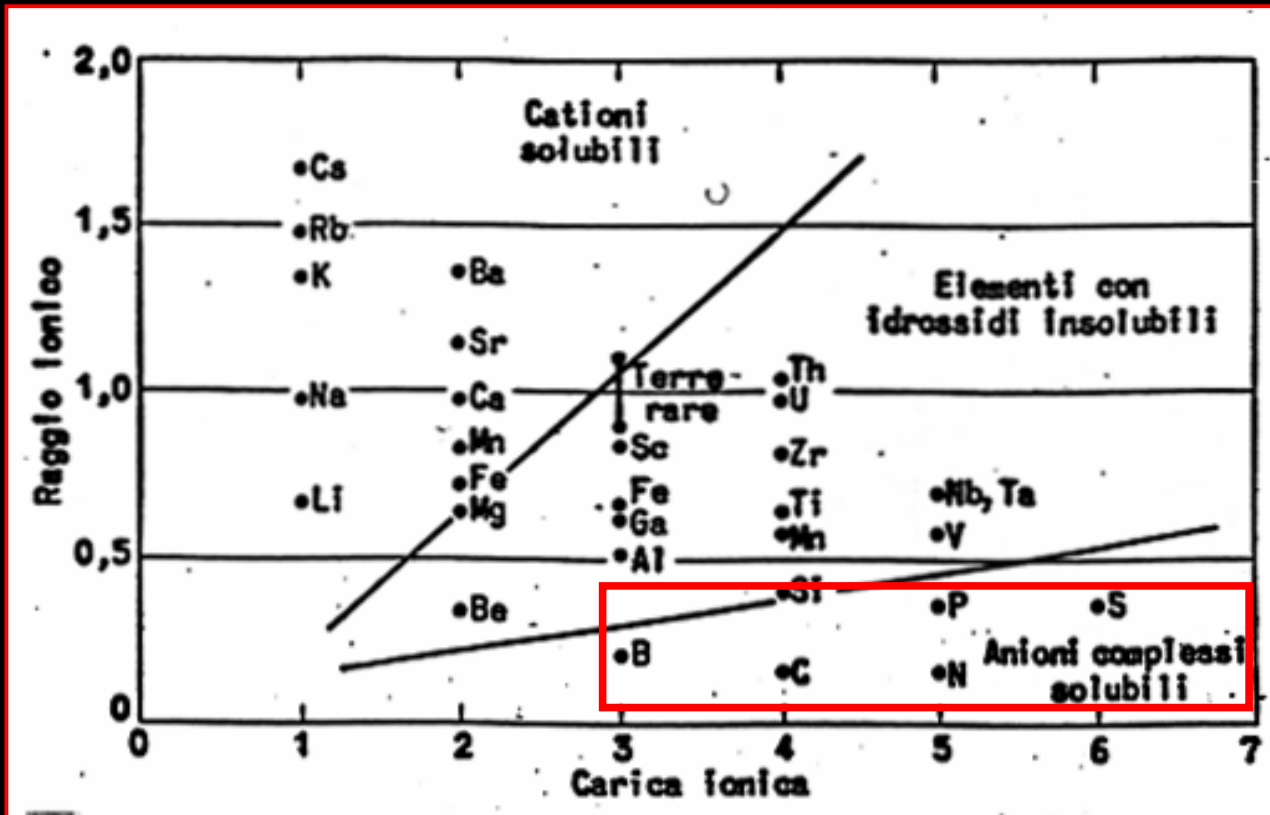
Comportamento degli elementi chimici nella soil solution

- Per potenziali ionici compresi tra 2,5 e 10, i cationi in questione formano idrossidi pressoché insolubili.
- E' il caso di Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , Ta , V^{5+} e le Terre Rare (REEs), di norma trivalenti.
- Questi cationi hanno un'elevata tendenza a precipitare e, pertanto, per loro si deve parlare di **bassa mobilità geochimica**.



Comportamento degli elementi chimici nella soil solution

- Elevati valori del potenziale ionico (>10) caratterizzano cationi (B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , P^{5+} , S^{6+}) che formano normalmente complessi anionici con l'ossigeno, i quali sono generalmente solubili.
- I cationi di questo gruppo evidenziano un'elevata mobilità geochimica.



Comportamento degli elementi chimici nella soil solution

- **Il potenziale ionico si risolve, quindi, in una misura della tendenza di un catione a permanere in soluzione, come ione semplice o complesso anionico con l'ossigeno, oppure a precipitare come idrossido.**

Comportamento degli elementi chimici nel suolo

Le reazioni di sorption

sorption

- **Complesso sistema di processi e reazioni che si instaurano tra la *soil solution* ed i costituenti solidi del suolo.**
- **Si sviluppano all'interfaccia *soil solution* superfici dei costituenti solidi del suolo.**
- **Regolano il comportamento degli elementi chimici nel suolo.**

sorption

- L'**assorbimento fisico** è una reazione di superficie che comporta un **legame relativamente debole** tra la specie chimica della *soil solution* ed il sito "reattivo" della superficie solida.
- L'**assorbimento chimico** (*chemisorption*) indica, invece, una più **forte interazione** che implica legami chimici di natura ionica e/o covalente.

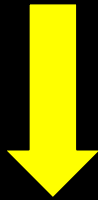
sorption

- L'*adsorption* (adsorbimento) individua l'insieme delle reazioni che avvengono in corrispondenza della superficie delle fasi solide del suolo.
- L'*absorption* (assorbimento) definisce i meccanismi attraverso i quali una specie chimica originariamente presente nella *soil solution* è assorbita all'interno della struttura della fase solida implicata.



I processi di sorption dipendono da

**proprietà chimico-fisiche e
composizionali del sistema
suolo**



**pH
condizioni redox**

**contenuto e tipo di minerali
argillosi, sostanza organica,
ossidrossidi di Fe, Mn ed Al**

**speciazione degli
elementi nella
*soil solution***



**ioni semplici (*free ions*)
complessi ionici
complessi molecolari**

sorption

- Le reazioni di *sorption* sono molto complesse, per l'estrema variabilità di superfici e siti assorbenti e per le tipologie di legame.

sorption

- Il fenomeno è riconducibile a **3 principali reazioni:**
 - 1. scambio ionico (o assorbimento non specifico)**
 - 2. assorbimento specifico (*chemisorption*)**
 - 3. complessazione organica (*chemisorption*)**

Scambio ionico

(assorbimento non specifico)

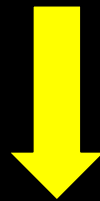
Scambio ionico

Assetto elettrico del suolo

- Le particelle solide, inorganiche (**minerali argillosi ed ossidrossidi di Fe, Mn, Al**) ed organiche (**sostanze umiche**), del suolo hanno superfici caricate elettricamente: sono presenti cariche (**negative e positive**) non bilanciate.
- Queste particelle solide sono permeate dalla fase liquida del suolo (*soil solution*) in cui sono presenti specie chimiche, nella forma di ioni semplici o complessi ionici.

Scambio ionico

La tendenza naturale del sistema-suolo è di raggiungere e mantenere una neutralità elettrica



Questa tendenza naturale del sistema-suolo è alla base del meccanismo di assorbimento di specie chimiche della *soil solution*, definito:

**scambio ionico o
assorbimento non specifico**

Scambio ionico

□ **Scambio ionico**: bilanciamento elettrico delle cariche presenti sulle superfici delle particelle solide del suolo, da parte di specie ioniche di segno opposto fornite dalla *soil solution*.

□ Lo **scambio ionico** va inteso come una migrazione delle specie ioniche presenti nella *soil solution* verso l'interfaccia con le particelle solide inorganiche (minerali argillosi ed ossidrossidi di Fe, Al, Mn) ed organiche (i.e., sostanze humiche), con assorbimento sulla superficie delle stesse secondo un vincolo di tipo elettrostatico.

Scambio ionico

□ La modalità e l'intensità dell'**assorbimento per scambio ionico** sono, per lo più, guidate dal segno (negativo o positivo) delle cariche superficiali delle particelle solide del suolo e dalla loro abbondanza.

Scambio ionico

Soil solution



Scambio ionico

Soil solution



Range pH del suolo 4-9

<u>Fase</u>	<u>PZC</u>
Smectite	2.5
Caolinite	4.6
Ossidrossidi di ferro	7-10
Ossidrossidi di alluminio	6-7.5
Sostanze humiche	< 4.5

Minerali argillosi

cariche negative

Sostanza organica

cariche negative

Ossidrossidi di Fe, Al, Mn

cariche negative (pH basico)

cariche positive (pH acido)

Scambio ionico

- L'assorbimento per **scambio ionico** (e da qui il termine) implica un processo per cui le specie ioniche assorbite sulle superfici delle fasi solide del suolo possono essere rimpiazzate da altre (tra cui anche lo ione H^+) secondo uno schema di competitività.
- Lo scambio ionico comporta, pertanto, reazioni di *adsorption* e *desorption*, le quali sono normalmente veloci.
- La competitività dipende da numerosi fattori legati a:
 - 1. proprietà delle specie ioniche**
 - 2. proprietà delle fasi solide**

Scambio ionico

- proprietà delle specie ioniche -

L'affinità per le reazioni di scambio ionico è strettamente correlata a:

- 1. carica della specie ionica**
- 2. dimensioni del raggio della specie ionica idrata (solvatata)**

Le forze in gioco sono esclusivamente di tipo elettrostatico

Scambio ionico

- proprietà delle specie ioniche -

- Le specie ioniche con carica elevata mostrano, in genere, una maggiore tendenza ad essere assorbite secondo reazioni di scambio ionico
- Specie ioniche con carica maggiore “scambiano” specie ioniche con carica minore.

Scambio ionico

- proprietà delle specie ioniche -

□ Per specie ioniche con la stessa carica, quelle con **"raggio idrato"** più piccolo sono preferenzialmente assorbite per scambio ionico, poiché la carica dello ione si trova più vicino a quella del punto assorbente.

Il potassio, il cui raggio in condizioni idrate è di 0,532 nm, sarà più facilmente e saldamente attratto per via elettrostatica del sodio, il cui "raggio idrato" è maggiore, pari a 0,790 nm.

□ In definitiva, specie ioniche più piccole e con carica più alta mostrano una più spiccata affinità per le reazioni di scambio ionico.

Scambio ionico

- *proprietà delle specie ioniche* -

□ L'ordine usuale di assorbimento per scambio ionico degli elementi chimici maggiori della *soil solution* è :

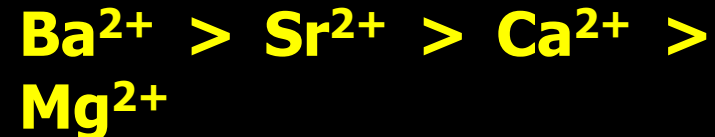


□ La successione di assorbimento degli elementi alcalini ed alcalino-terrosi è schematizzata nelle serie di Hofmeister:

elementi alcalini



elementi alcalino-terrosi



Scambio ionico

- *proprietà delle specie ioniche* -

Le quantità di una specie ionica assorbita per scambio ionico è influenzata anche dalla sua abbondanza relativa nella *soil solution*

Scambio ionico

- proprietà delle fasi solide -

I principali fattori delle fasi solide che influenzano la loro capacità di assorbimento sono le proprietà superficiali della particella assorbente, riconducibili fondamentalmente a:

- 1. area superficiale**
- 2. densità di carica**

Scambio ionico

selettività

- Lo scambio ionico è una **reazione selettiva**.
- Questa selettività è controllata essenzialmente da alcune proprietà delle specie ioniche:
 - **carica**
 - **dimensioni del raggio idrato**
- Questa selettività dà luogo a fenomeni di sostituzione reciproca dei cationi sulla superficie dell'assorbente, stabilendo così una sorta di ordine di assorbimento delle specie ioniche.

Scambio ionico

- **Le reazioni di scambio ionico degli elementi chimici sono, in genere, più spinte in condizioni di pH a cavallo della neutralità.**
- **In ambienti acidi, si instaura una marcata competizione tra gli ioni H^+ e le altre specie chimiche della *soil solution*.**

Scambio ionico

- In ambienti fortemente alcalini sono favoriti i processi di idrolisi.
- L'assorbimento per scambio ionico di elementi chimici in traccia ed in ultratraccia è influenzato anche dalla competizione per i siti assorbenti con le principali specie ioniche della *soil solution*:

Ca, Mg, K, Na

Fe, Al, Mn (in ambienti acidi)

Scambio ionico

E' possibile quantificare la capacità di scambio ionico di un suolo attraverso 2 parametri:

Capacità di scambio cationico

(Cation Exchange Capacity) = CEC

Capacità di scambio anionico

(Anion Exchange Capacity) = AEC

Capacità di scambio cationico (CEC)

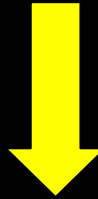
- **La capacità di scambio cationico (CEC) è:**
 - **la somma delle cariche positive dei cationi che il suolo è in grado di adsorbire per un determinato valore di pH.**
 - **è una misura del numero totale di cationi scambiabili che il suolo può trattenere.**
 - **fornisce una stima della quantità di cariche negative superficiali del suolo.**

Capacità di scambio anionico (AEC)

➤ **La capacità di scambio anionico (AEC) è:**

- **la somma delle cariche negative degli anioni che il suolo è in grado di adsorbire per un determinato valore di pH.**
- **il numero totale di anioni scambiabili che il suolo può trattenere.**
- **una stima della quantità di cariche positive superficiali del suolo.**

CEC >>> AEC



Data la prevalenza nel suolo di fasi solide (minerali argillosi e sostanza organica) con esubero di cariche negative.



Prassi ormai consolidata di esprimere la capacità di scambio di un suolo attraverso la sola CEC.