

STUDI SASSARESI

Sezione III

1976

Volume XXIV

ANNALI DELLA FACOLTÀ DI AGRARIA DELL'UNIVERSITÀ
DI SASSARI

DIRETTORE: O. SERVAZZI

*COMITATO DI REDAZIONE: M. DATTILO - F. FATICHENTI - L. IDDA - F. MARRAS
A. MILELLA - P. PICCAROLO - A. PIETRACAPRINA - R. PROTA - G. RIVOIRA
R. SATTA - C. TESTINI - G. TORRE - A. VODRET*



ORGANO UFFICIALE
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI

GALLIZZI - SASSARI - 1977

St. Sass. III Agr.

Istituto di Chimica agraria dell'Università degli Studi di Sassari
(Direttore: Prof. CIRO TESTINI)

**Contributo dell'argilla e della sostanza organica
alla capacità di scambio cationico delle terre brune
della Sardegna Nord-Orientale**

GESSA C., MELIS P.

L'argilla e la sostanza organica sono i costituenti del suolo responsabili dell'adsorbimento cationico.

I siti di scambio dell'argilla derivano da processi di sostituzione isomorfa e dalla deprotonazione di « gruppi acidi » coordinati ad atomi di alluminio e ferro.

I siti di scambio della sostanza organica si originano principalmente dalla dissociazione di carbossili e di ossidrili fenolici (1) cioè di gruppi funzionali aventi costanti di acidità distribuite in un vasto campo di pH.

La valutazione del contributo dell'argilla e della sostanza organica alla capacità di scambio cationico (CEC) del suolo presenta sempre notevoli difficoltà poichè la separazione delle due frazioni ne modifica il comportamento.

Tra i diversi metodi proposti, quello più largamente impiegato prevede la determinazione della CEC del suolo tal quale e del suolo trattato con H_2O_2 e calcola la CEC della sostanza organica per differenza. Questo procedimento, pur presentando diversi vantaggi rispetto a quello in cui la CEC della sostanza organica è determinata sul campione trattato con HCl-HF (2), può dar luogo a risultati non molto attendibili sia per una incompleta ossidazione della sostanza organica ma soprattutto per la distruzione dei complessi organo-minerali con conseguente attivazione dei siti di scambio bloccati dall'interazione.

L'impossibilità di separare la frazione organica da quella minerale senza alterare le caratteristiche del suolo ha portato diversi ricercatori a considerare il problema da un punto di vista statistico (6) (7) (11) (17)

Le CEC dell'argilla e della sostanza organica sono state valutate mediante i coefficienti di regressione multipla di equazioni in cui la CEC del suolo (variabile dipendente) è data in funzione del contenuto di argilla e di sostanza organica (variabili indipendenti).

L'applicazione del metodo statistico è particolarmente indicata nello studio di suoli di aree geo-climatiche ben definite — caratterizzati da una sufficiente omogeneità qualitativa delle frazioni argillosa ed organica — poiché le equazioni di regressione calcolate hanno una validità generale e possono essere quindi utilizzate per la caratterizzazione del complesso di scambio di tutti i suoli della zona oggetto di studio.

Lo scopo di questo lavoro è quello di determinare a diversi valori di pH il contributo dell'argilla e della sostanza organica alla CEC delle terre brune della Sardegna Nord-orientale mediante analisi statistica.

MATERIALI E METODI

L'analisi statistica è stata condotta su 24 campioni di terreno, impiegando un computer 370/135 IBM.

I contenuti di sostanza organica e di argilla sono stati rispettivamente determinati col metodo di Walkley (16) e col metodo della pipetta.

La capacità di scambio cationico è stata determinata a pH 3, pH 5 e pH 8 con la seguente metodica: 1 g di terreno, trasferito in cuvetta da centrifuga, veniva trattato con una soluzione di Ba^{2+} tamponata ai diversi pH e messo in agitatore per una notte; il giorno successivo il terreno veniva centrifugato e trattato ripetutamente con la soluzione saturante fino a completa saturazione del complesso di scambio. Quindi l'eccesso di sale veniva rimosso mediante lavaggi con H_2O distillata ed etanolo. Il bario adsorbito, scambiato con magnesio, veniva determinato secondo il metodo descritto da Mehlich (9). La soluzione tampone conteneva acetato di bario 0,1N, p-nitrofenolo 0,056N, cloruro di bario 0,4N, acido monocloroacetico 0,1N. Il pH della soluzione veniva portato al valore desiderato per aggiunta di HCl o di $Ba(OH)_2$. Non era previsto l'impiego di trietanolamina utilizzata nella metodica descritta da Mehlich e modificata da Pratt (13) a causa della elevata attività scambiante dello ione TEA^+ (3), (4), (5).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nella fig. 1 vengono rappresentati gli istogrammi relativi alla sostanza organica e all'argilla. La distribuzione di frequenza dei contenuti di sostanza organica mostra una notevole somiglianza con la gaussiana, mentre quella dei contenuti di argilla si presenta asimmetrica e deviata verso i valori bassi.

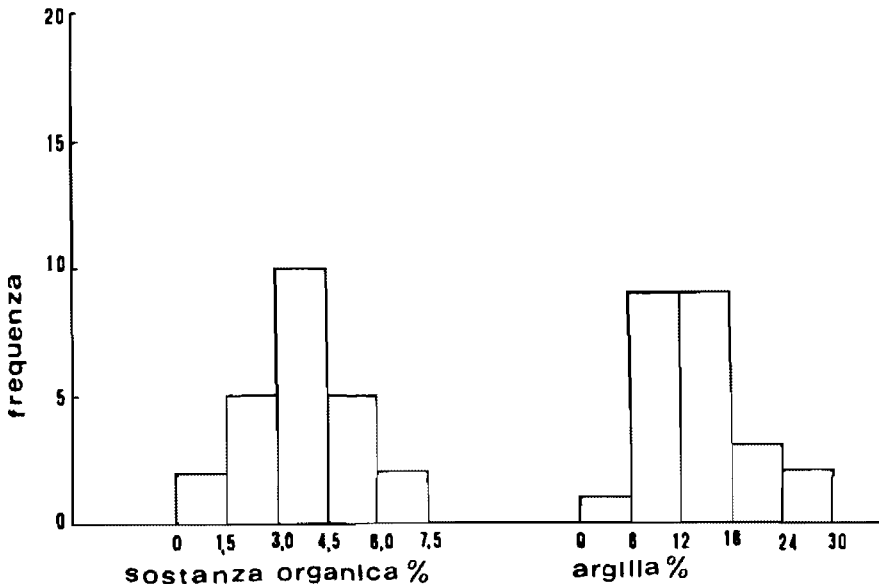


Fig. 1 - Istogrammi relativi alla sostanza organica e all'argilla.

Nella tab. 1 sono riportati i valori medi e i rispettivi campi di variazione della CEC determinata ai 3 diversi pH. Come è possibile osservare, a pH 8 la CEC media risulta circa tre volte più elevata di quella determinata a pH 3; tra pH 3 e pH 5 si ha un incremento del 50,9%, tale incremento risulta dell'86,3% tra pH 5 e pH 8.

Esperienze preliminari hanno dimostrato che la variazione di CEC tra pH 3 e pH 5 dei campioni trattati con H_2O_2 è molto bassa (intorno al 3%) e che a pH 3 sono adsorbiti alluminio e ferro. Ciò sembra indicare che la carica negativa dell'argilla è costante fino a pH 5 e ciò in accordo con il concetto di carica permanente introdotto da Schofield (15) e successivamente

Tab. 1 - *Media e campo di variazione delle CEC a tre valori di pH e dei contenuti in sostanza organica ed argilla.*

pH	CEC meq/100 g	
	media	campo di variazione
3	5,3	2,1 - 11,7
5	8,0	2,6 - 17,4
8	14,9	6,0 - 24,0
sostanza org. %	3,8	0,8 - 6,9
argilla %	14,4	6,0 - 28,4

confermato da Russel (14) e che la variazione di CEC riscontrata nei suoli in questo intervallo di pH sia esclusivamente il risultato della dissociazione dei gruppi organici a più elevata costante di acidità. Nella tab. 2 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi statistica. Le equazioni di regressione sono state calcolate assumendo la CEC del suolo uguale a zero quando il contenuto di argilla (x_1) e di sostanza organica (x_2) sono uguali a zero.

Tab. 2 - *Equazioni di regressione multipla calcolate a tre valori di pH che esprimono la capacità di scambio cationico dei suoli (y) in funzione dei contenuti di argilla (x_1) e di sostanza organica (x_2).*

pH	equazioni di regressione multipla $y = ax_1 + bx_2 + c$	coefficienti di correlazione		
		R^2	r_1	r_2
3	$y = 0,30 x_1 + 0,62 x_2 - 1,04$	0,97*	0,87*	0,67*
5	$y = 0,34 x_1 + 1,31 x_2 - 1,58$	0,95*	0,76*	0,79*
8	$y = 0,39 x_1 + 2,31 x_2 + 1,03$	0,98*	0,67*	0,88*

* Significativi allo 0,01

I coefficienti di correlazione r_1 e r_2 dimostrano che a tutti i valori di pH l'argilla e la sostanza organica sono significativamente correlati con la CEC del suolo.

I coefficienti di regressione multipla a , b esprimono rispettivamente la CEC delle due variabili indipendenti x_1 e x_2 in meq per grammo. Quindi la CEC dell'argilla è 30, 34, 39 meq per 100 g a pH rispettivamente di 3, 5, 8. La CEC della sostanza organica risulta di 62, 131, 231 meq per 100 grammi per gli stessi valori di pH, in buon accordo con i risultati riportati in letteratura (1), (2), (8), (10), (12). Il rapporto CEC_1/CEC_2 è uguale a 3,7 per la sostanza organica e a 1,3 per l'argilla; ciò conferma la natura variabile col pH della carica negativa della sostanza organica.

I coefficienti di correlazione multipla R^2 risultano altamente significativi ed indicano che la CEC di questi suoli può essere calcolata con una buona approssimazione mediante l'applicazione delle equazioni riportate nella tab. 2.

Nella tab. 3 vengono riportati i contributi dell'argilla e della sostanza

Tab. 3 - Contributo dell'argilla e della sostanza organica alla capacità di scambio cationico dei suoli.

pH	Contributo alla CEC		CEC argilla
	Argilla	Sostanza Organica	CEC sost. Org.
3	0,64 (0,65)	0,30 (0,35)	2,13 (1,86)
5	0,43 (0,49)	0,49 (0,51)	0,88 (0,96)
8	0,30 (0,39)	0,67 (0,61)	0,45 (0,64)

organica alla CEC del suolo. Tali contributi sono calcolati sia tenendo conto dei valori delle costanti delle equazioni e sia facendo riferimento ai soli coefficienti di regressione (dati tra parentesi). Come è possibile osservare a pH 3 il 64% della CEC è dovuto alla frazione minerale; tale contributo diminuisce con l'aumentare del pH e risulta uguale al 30% a pH 8.

La stessa tabella dimostra che a pH 3 il contributo dell'argilla è circa due volte quello della sostanza organica, mentre a pH 8 è meno della metà.

Nella fig. 2 sono riportati i coefficienti di regressione in funzione del pH. I valori a , b sono rappresentati entro il loro campo di variabilità definito dall'errore standard. La figura mostra una variazione lineare col pH della CEC dell'argilla e della sostanza organica. Le rette di regressione passano entro il campo di variabilità dei diversi punti e sono carat-

terizzate da equazioni aventi un coefficiente di correlazione altamente significativo. L'incremento di CEC per unità di pH è di 34 meq per 100 g per la sostanza organica e di 2 meq per 100 g per l'argilla.

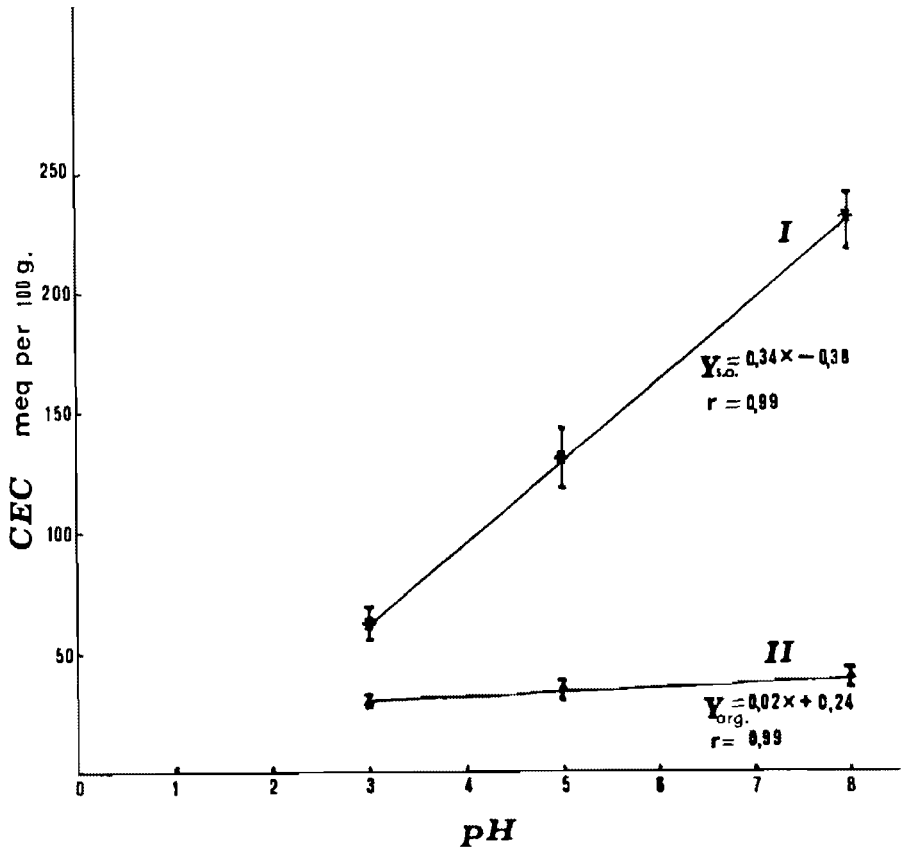


Fig. 2 - Effetto del pH sulle CEC dell'argilla (I) e della sostanza organica (II). (Le linee verticali definiscono il campo di variabilità dei singoli coefficienti di regressione).

I valori piuttosto bassi degli errori standard e i coefficienti di correlazione multipla altamente significativi confermano che le frazioni argillosa e organica di questi suoli sono piuttosto uniformi per quanto riguarda la capacità di scambio cationico.

I risultati ottenuti mettono in evidenza l'effetto del pH sulla capacità di scambio cationico dei suoli presi in esame. Questi suoli hanno generalmente un pH subacido e pertanto la loro elevata carica variabile col pH risulta bloccata. In queste condizioni la componente più attiva ai fini dei processi di scambio, e quindi della nutrizione minerale, è la frazione argillosa, mentre il contributo che la frazione organica dà è molto limitato.

Questi suoli dovrebbero giovare moltissimo delle somministrazioni di CaCO_3 nella misura di circa 130 q.li/ettaro. La presenza di CaCO_3 porta ad un incremento del pH della soluzione del terreno in seguito all'idrolisi del sale con conseguente dissociazione di ioni H^+ della carica variabile col pH e simultaneo adsorbimento di ioni Ca^{2+} sui siti di scambio resisi disponibili.

RIASSUNTO

È stato calcolato il contributo dell'argilla e della sostanza organica alla capacità di scambio cationico di 24 suoli bruni della Sardegna Nord-Orientale mediante analisi statistica.

Entro i limiti dell'errore standard, i coefficienti di regressione dell'argilla e della sostanza organica aumentano linearmente all'aumentare del pH. Il contributo medio dell'argilla alla CEC dei suoli diminuisce dal 64 al 30% da pH 3 e pH 8. La CEC dell'argilla risulta di 30, 34, 39 meq per 100 grammi a pH rispettivamente di 3, 5 e 8, mentre quella della sostanza organica è di 62, 131, 231 meq per 100 grammi.

Il notevole incremento della CEC tra pH 5 e pH 8 è stato interpretato in vista di una eventuale calcitazione dei terreni coltivabili.

ABSTRACT

The contributions of clay and organic matter — relative to 24 samples collected from non calcic brown soils of N-W Sardinia — were measured using statistical analyses. Within the limits of the standard errors, the regression coefficients of clay and organic matter increase linearly with pH. The average contribution to CEC of clay decreased from 64% at pH 3 to 30% at pH 8. The clay CEC was 30, 34, 39 meq per 100 g. at pH 3, 5 and 8, respectively, while that of the organic matter was 62, 131, 231 meq per 100 g..

The high increase of CEC between pH 5 and 8 was interpreted in view of eventual liming of cultivable soils.

BIBLIOGRAFIA

- 1) BREMNER J. M., 1956 — Some Soil organic Matter Problem. - *Soils and Fertilizers* XIX: 115/123.
- 2) BROADBENT F. E., BRADFORD G. R., 1952 — Cation exchange groupings in the Soil organic Fraction. - *Soil Sci.* 74: 447/457.
- 3) ESCHENA T., GESSA C., 1971 — L'influenza della trietanolammina sulla neutralizzazione delle argille insature con cationi alcalini ed alcalino-terrosi. - *Studi Sass.* XIX-III: 345.
- 4) GESSA C., 1972 — Sull'adsorbimento dello ione trietanolammonio da parte di bentoniti: prove conduttometriche. - *Agrochimica* XVI: 427.
- 5) GESSA C., 1973 — Sullo scambio reversibile fra ioni inorganici e lo ione trietanolammonio nell'argilla. - *Agrochimica* XVII: 504.
- 6) HALLSWORTH F. C., WILKINSON G. K., 1958 — The contribution of clay and organic matter to the Cation exchange Capacity of the Soil. - *J. Agr. Sci.* 51: 1/3.
- 7) HELLING C. S., CHESTERS C., COREY R. B., 1964 — Contribution of organic Matter and clay to Soil Cation-Exchange Capacity as affected by the pH of the saturating Solution. - *Soil Sci Soc. Am. Proc.* 28: 517/520.
- 8) KAMPRATH E. J., WELCH C. D., 1962 — Retention an Cation Exchange Properties of organic Matter in Coastal Plain Soils. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26: 263/265.
- 9) MEHLICH A., 1960 — Charge Characterization of Soils. - *Trans. 7th Int. Congr. of Soil Sci.* 2: 292/302.
- 10) MITCHELL J., 1932 — The Origin, Nature, and Importance of Soil organic Constituents having Base exchange Properties. - *J Am. Soc. Agr.* 24: 256/275.
- 11) MOHAMED M. K., GOHAR A. A., 1960 — I. Contributions of Clay, Silt and organic Matter to the potential Fertility of Egyptian Soils as measured by their Cation Exchange Capacities. - *U.A.R. Minist. Agr. Publ.* 42 (Abstract in *Soils and Fert.* 24: 7, 1961).
- 12) OLSON L. C., BRAY R. H., 1938 — The Determination of the organic Base - Exchange Capacity of Soils. - *Soil Sci.* 45: 483/496.
- 13) PRATT P. F., 1961 — Effect of pH on the Cation - Exchange Capacity of Surface Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25: 96/98.
- 14) RUSSELL E. W., 1950 — Soil Conditions and Plant Growth. - *Longmans, Green and Co.*; New York Ed. 8.
- 15) SCHOFIELD R. K., 1939 — The electrical Charges on Clay Particles. - *Soil and Fert.* 2: 1/5.
- 16) WALKLEY A., 1947 — A critical Examination of a rapid Method for determining organic Carbon in Soils effect of Variations in Digestion Conditions and of inorganic Soil Constituents. - *Soil Sci.* 63: 251/264.
- 17) WILLIAMS R., 1932 — The Contribution of Clay and organic Matter to the Base Exchange Capacity of Soils. - *J. Agr. Sci.* 22: 845/851.