



# ANNALI

DELLA FACOLTA' DI AGRARIA DELL' UNIVERSITA'

SASSARI

**studi sassaresi**

Sezione III

1980 - 81 Volume XXVIII

# ANNALI

DELLA FACOLTA' DI AGRARIA DELL' UNIVERSITA'

———— SASSARI ————

*DIRETTORE: G. RIVOIRA*

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

## studi sassaresi

ORGANO UFFICIALE  
DELLA SOCIETÀ SASSARESE DI SCIENZE MEDICHE E NATURALI



Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Sassari

(Direttore: Prof. C. Gessa)

**MELIS P., PREMOLI A., DE CHERCHI M.L., GESSA C.**

**EFFETTO DEI TRATTAMENTI TERMICI E CHIMICI  
SULLA CAPACITA' DI SCAMBIO DELLA FRAZIONE ARGILLOSA  
DI ALCUNI SUOLI BRUNI**

**INTRODUZIONE**

Numerosi metodi analitici di dissoluzione selettiva sono stati proposti per lo studio della frazione minerale inorganica del suolo.

Diversi reattivi sono stati impiegati per rimuovere composti di ferro liberi (1) (10) (11) (12), i silicati di alluminio amorfi (9) e gli idrossidi presenti nell'interlayer di montmorillonite e vermiculite.

Ottimi risultati sono stati ottenuti da Dixon e Jackson (4) con il riscaldamento dei campioni a 400° C e bollitura in NaOH 0,5 N per 25 minuti su argille cloritizzate 2:1-2:2. I trattamenti selettivi, eliminando frazioni così importanti ed attive, modificano notevolmente le proprietà chimico-fisiche degli scambiatori ed in particolare la capacità di scambio cationico.

In questo lavoro vengono esaminate le variazioni della carica permanente e della carica variabile col pH della frazione argillosa di alcuni suoli bruni della Sardegna in seguito a trattamento termico e chimico.

**MATERIALI E METODI**

**Preparazione dei campioni**

Sono state esaminate le frazioni argillose estratte dall'orizzonte A di quattro suoli bruni della Gallura (5).

I campioni sono stati suddivisi in due gruppi uno dei quali è stato sottoposto a trattamento termico a 400°C per 1 h. Successivamente un'aliquota di tutti i campioni, riscaldati e no, è stata trattata con ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (11), una seconda aliquota ha subito un trattamento a caldo con NaOH 0,5N per 2,5 minuti mentre su una terza aliquota non sono stati effettuati trattamenti preliminari.

#### Determinazione della CEC

Tutti i campioni così ottenuti sono stati lavati con NaCl 1N e saturati in calcio con una soluzione di CaCl<sub>2</sub> 1N. Il calcio adsorbito è stato scambiato con Ba<sup>2+</sup> e determinato spettrometricamente.

Gli stessi campioni sono stati quindi lavati con una soluzione di CaCl<sub>2</sub> 1N portata a pH 3,5 con HCl, quindi con una soluzione neutra di CaCl<sub>2</sub>. Il calcio adsorbito è stato quindi determinato.

Infine la CEC è stata effettuata titolando potenziometricamente con NaOH 0,05N e in presenza di elettrolita (NaCl 1N) gli H-campioni preparati mettendo in contatto per 4 minuti e sotto agitazione 0,2 g di argilla con 15 ml di HCl 0,5N. Il trattamento è stato ripetuto 4 volte e l'eccesso di acido è stato eliminato mediante ripetuti lavaggi con acqua distillata. Questa procedura è stata ripetuta sei volte. Negli estratti cloridrici sono stati determinati il ferro e l'alluminio.

Le analisi del calcio, ferro e alluminio sono state eseguite con uno spettrometro al plasma Spectrametric mod. Spectrospan IV.

L'analisi ai raggi X è stata effettuata prima e dopo i trattamenti con HCl; sono stati registrati i diffrattogrammi dei campioni, orientati su vetrini, saturati in potassio, in magnesio con o senza glicolazione usando un diffrattometro Philips con radiazione CuK<sub>α</sub>.

## RISULTATI

### Composizione mineralogica

La composizione mineralogica della frazione argillosa dei suoli esaminati è stata precedentemente riportata (6). In breve: mica più o meno illitizzata è contenuta in piccole quantità in tutti i campioni; la kaolinite costituisce il minerale più abbondante nei campioni 6, 18 e 19; un intergrado clorite-vermiculite è presente nei campioni 6 e 19, molto più abbondante e cloritizzato nel campione 19; piccole quantità di montmorillonite e un intergrado clorite-montmorillonite caratterizzano

il campione 18; vermiculite a bassa carica e methalloysite sono i principali componenti del campione 10.

CEC prima dei trattamenti acidi.

Nei campioni non riscaldati, il pretrattamento con NaOH determina un aumento della CEC. Un leggero incremento è anche osservato dopo pretrattamento con DCB (tab. 1). Il lavaggio a pH 3,5 dimostra che l'aumento di CEC indotto dal trattamento con NaOH non è permanente. I campioni riscaldati a 400°C mostrano una considerevole diminuzione della CEC che, però, risulta raddoppiata o triplicata dopo trattamento con DCB o NaOH. L'incremento ottenuto è in gran parte permanente.

Tab. 1 - CEC determinata con  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$  a pH 3,5 prima dei trattamenti acidi.

Pretrattamento	Campioni non riscaldati							
	6		10		18		19	
	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5
Nessuno	23,5	23,4	37,5	36,2	28,7	28,4	17,5	17,5
DCB	26,5	26,5	41,2	40,0	28,7	28,5	18,8	18,5
NaOH	32,7	25,0	46,2	36,2	36,3	30,5	26,5	18,8
Pretrattamento	Campioni riscaldati							
	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$ pH 3,5
	Nessuno	10,5	11,7	15,2	16,1	10,8	11,7	7,7
DCB	18,0	17,1	26,3	24,1	18,9	15,6	14,5	13,2
NaOH	27,1	23,5	36,0	29,4	27,7	23,5	30,5	26,4

### Titolazioni potenziometriche

Le curve di titolazione degli H-campioni sono caratterizzate da tre tratti tamponati: i primi due si evidenziano a pH inferiori a 5,5, sono attribuiti a ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  scambiabili (7) (8) e definiscono la carica permanente; il terzo appare al di sopra di pH 5,5 ed è responsabile della carica variabile col pH, valutabile dalla quantità di NaOH consumata tra pH 5,5 e pH 8,0.

Tab. 2 - pH iniziale e rapporto  $\frac{H^+ + Al^{3+}}{Al^{3+}}$  relativi alla prima (I) e all'ultima titolazione (VI).

Campione	Pretrattamento	Campioni non riscaldati				Campioni riscaldati a 400°C			
		pH iniziale		Al <sup>3+</sup>		pH iniziale		Al <sup>3+</sup>	
				H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup>				H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup>	
		I	VI	I	VI	I	VI	I	VI
6	Nessuno	3,5	3,2	0,70	0,44	4,1	3,8	1,00	0,73
	DCB	3,4	3,2	0,65	0,42	4,0	3,7	1,00	0,77
	NaOH	3,3	3,2	0,62	0,44	3,9	3,9	1,00	0,79
10	Nessuno	3,5	3,2	0,65	0,47	3,9	3,9	1,00	1,00
	DCB	3,5	3,2	0,60	0,44	4,0	3,8	1,00	1,00
	NaOH	3,5	3,2	0,65	0,48	3,9	4,0	1,00	1,00
18	Nessuno	3,2	3,1	0,55	0,40	4,0	3,9	1,00	0,83
	DCB	3,2	3,1	0,55	0,36	4,0	3,8	1,00	0,75
	NaOH	3,1	3,0	0,50	0,35	4,0	3,9	1,00	0,80
19	Nessuno	3,8	3,7	0,80	0,70	4,1	3,9	1,00	0,77
	DCB	3,8	3,6	0,82	0,68	4,0	3,9	1,00	0,83
	NaOH	3,8	3,6	0,82	0,68	4,1	3,8	1,00	0,82

Nella tabella 2 vengono riportati il valore iniziale del pH e del rapporto  $Al^{3+}/H^+ + Al^{3+}$  della prima e dell'ultima titolazione.

Nei campioni non riscaldati il pH iniziale è sempre inferiore a quello misurato dopo trattamento termico. Ciò è attribuibile alla presenza di  $H^+$  scambiabile come dimostrano i rapporti  $Al^{3+}/H^+ + Al^{3+}$ .

Nei campioni riscaldati il pH si mantiene elevato nell'intera serie di titolazioni ed il tratto tamponato relativo all' $H^+$  di scambio compare solo nell'ultima titolazione.

Effetto dei trattamenti acidi sulla CEC permanente.

Nei campioni non riscaldati la carica permanente si riduce dopo il primo trattamento acido, in particolare nel campione n. 10, prevalentemente vermiculitico. I dati CEC, determinati con  $CaCl_2$  dopo la prima titolazione, confermano che le variazioni osservate sono effettivamente attribuibili al trattamento con HCl (tab. 3).

Nei campioni riscaldati la carica permanente aumenta dopo il primo lavaggio acido, con la sola eccezione del campione n. 10. Se il lavaggio acido è preceduto dal trattamento con NaOH tutti i campioni mostrano un drastico abbassamento della CEC. Un'ulteriore diminuzione viene riscontrata dopo successivi lavaggi con HCl (tab. 3).

Tab. 3 - CEC permanente dell'H-argilla.

Campione	Pretrattamenti	Campioni non riscaldati						Campioni riscaldati a 400°C			
		Prima dei trattamenti acidi (CaCl <sub>2</sub> pH 3.5)		Titolazione	Dopo la titolazione I (CaCl <sub>2</sub> pH 3.5)		Titolazione	Prima dei trattamenti acidi (CaCl <sub>2</sub> pH 3.5)		Titolazione	
		I	II		I	II		I	II	I	II
6	Nessuno	23,4	15,8	16,2	15,6	14,4	11,7	12,5	11,9		
	DCB	26,5	15,6	16,0	15,6	14,4	17,1	13,1	11,9		
	NaOH	25,0	16,2	16,9	15,9	14,8	23,5	13,1	11,3		
10	Nessuno	36,2	17,5	18,7	16,3	14,4	16,1	15,6	14,4		
	DCB	40,0	18,7	18,7	16,3	14,4	24,1	12,5	10,0		
	NaOH	36,2	16,9	17,7	16,3	14,4	29,4	12,5	9,4		
18	Nessuno	28,4	19,4	20,0	19,4	17,6	11,7	14,4	13,1		
	DCB	28,5	19,4	19,8	19,4	17,9	15,6	15,6	12,5		
	NaOH	30,5	19,4	19,8	19,4	17,9	23,5	15,0	14,4		
19	Nessuno	17,5	13,7	13,0	11,2	13,7	8,8	14,4	12,5		
	DCB	18,5	11,9	12,5	11,2	10,6	13,2	14,4	13,1		
	NaOH	18,8	10,0	12,0	12,5	10,0	26,4	15,0	15,6		

### Effetto dei trattamenti acidi sulla CEC dipendente dal pH

La CEC dipendente dal pH può essere calcolata dalla differenza tra la CEC determinata con  $\text{CaCl}_2$  e con  $\text{CaCl}_2$  a pH 3,5 sui campioni pretrattati con NaOH (tab. 1). I valori così ottenuti e quelli calcolati dalle curve di titolazione sono stati messi a confronto (tab. 4).

I campioni non riscaldati mostrano un aumento della carica variabile col pH dopo il primo lavaggio acido. Tale incremento risulta inferiore nei campioni trattati con DCB e NaOH probabilmente per la rimozione di ossidi di ferro e alluminio o di materiale amorfo. Non si osservano marcate variazioni nei successivi lavaggi acidi; il campione n. 10 costituisce una eccezione.

Nei campioni riscaldati la carica variabile col pH aumenta fortemente dopo il primo trattamento acido in tutti i campioni ed in particolare in quelli trattati con NaOH. Tale carica tende ad un leggero aumento con successivi lavaggi acidi, ad eccezione del campione n. 10.

### Analisi ai raggi X

Alcuni diffrattogrammi registrati prima e dopo i trattamenti acidi sono riportati in fig. 1.

Nel campione n. 10 Mg-saturato scompare, in seguito al trattamento con HCl, la fortissima riflessione a  $14 \text{ \AA}$  relativa ad una vermiculite a bassa carica (16). Questo effetto è confermato sul preparato K-saturato. Inoltre la riduzione di intensità del picco a  $7,30 \text{ \AA}$  indica che anche la metahalloysite subisce in parte l'attacco acido.

La decomposizione della vermiculite in seguito ad attacco acido è evidenziato anche nel campione 19 Mg-saturato. Lo stesso trattamento sembra agire anche sull'intergrado clorite-vermiculite come dimostra la riduzione del picco a  $14 \text{ \AA}$  nel campione K-saturato.

Modificazioni dello stesso tipo sono riscontrabili anche nel diffrattogramma relativo al campione n. 6.

### Ferro e alluminio estratti con i trattamenti acidi

L'estrazione acida del ferro e dell'alluminio è molto più forte dopo riscaldamento e varia a seconda dei pretrattamenti effettuati (tab. 5).

Tab. 4 - CEC variabile con il pH dell'H-argilla.

Campione	Pretrattamento	Campioni non riscaldati						Campioni riscaldati a 400°C					
		CEC meq/100 g			Titolazione			CEC meq/100 g			Titolazione		
		Prima dei trattamenti acidi	I	II	VI	Prima dei trattamenti acidi	I	II	VI	Prima dei trattamenti acidi	I	II	VI
G	Nessuno	—	9,6	8,6	8,7	—	10,1	10,7	10,7	—	10,1	10,7	10,7
	DCB	—	8,2	6,9	8,7	—	10,7	11,9	10,0	—	10,7	11,9	10,0
	NaOH	7,7	9,4	8,5	8,7	3,6	14,3	13,7	12,5	—	14,3	13,7	12,5
10	Nessuno	—	15,0	11,9	10,0	—	15,9	16,4	13,1	—	15,9	16,4	13,1
	DCB	—	10,7	8,7	6,8	—	12,5	13,6	11,8	—	12,5	13,6	11,8
	NaOH	10,0	11,2	10,0	8,7	6,6	12,5	13,6	8,2	—	12,5	13,6	8,2
18	Nessuno	—	11,2	10,0	10,3	—	12,5	13,8	14,4	—	12,5	13,8	14,4
	DCB	—	10,6	8,0	8,1	—	11,9	11,9	10,6	—	11,9	11,9	10,6
	NaOH	5,8	10,0	8,7	8,7	4,2	13,1	15,0	11,2	—	13,1	15,0	11,2
19	Nessuno	—	11,3	8,8	10,7	—	15,4	15,6	15,0	—	15,4	15,6	15,0
	DCB	—	8,7	7,6	9,2	—	13,1	15,0	12,0	—	13,1	15,0	12,0
	NaOH	7,7	9,4	11,3	9,4	4,1	16,9	16,3	10,6	—	16,9	16,3	10,6

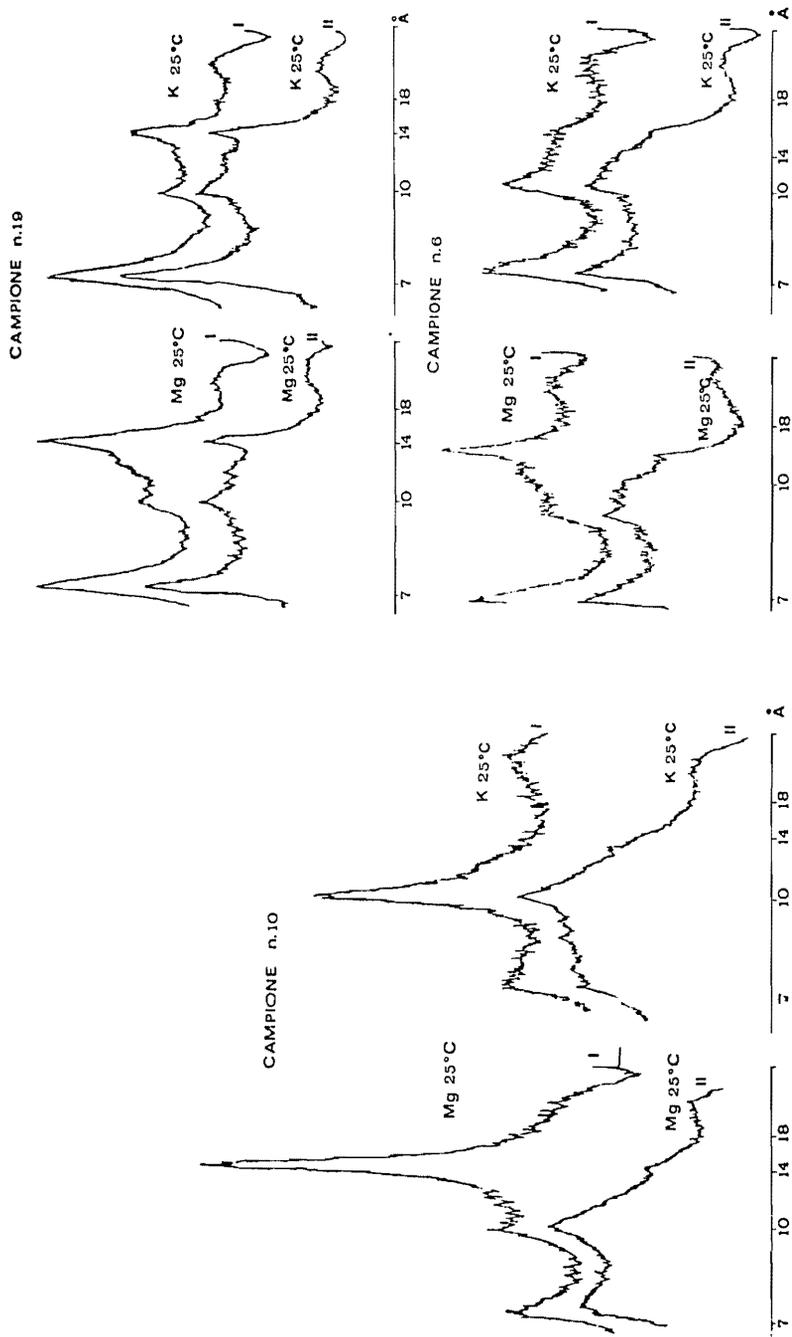


Fig. 1 - Diffattogrammi dei campioni 6, 10 e 19 registrati prima e dopo i trattamenti acidi.

Tab. 5 - Quantità totale di ferro e di alluminio estratte con HCl.

Campioni non riscaldati								
Pretrattamenti	6		10		18		19	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
Nessuno	1,31	1,31	3,55	1,73	1,42	1,16	1,66	1,92
DCB	0,98 (3,15) *	1,29	1,81 (4,60)	1,44	0,80 (2,80)	1,18	0,66 (3,20)	1,53
NaOH	1,66	1,29 (0,48)	3,11	1,57 (0,34)	1,59	1,03 (0,35)	1,94	1,33 (0,55)
Campioni riscaldati a 400°C								
Nessuno	2,48	5,96	4,36	5,97	2,52	5,22	3,07	7,69
DCB	1,61	5,32	3,59	5,55	1,62	4,72	1,62	6,18
NaOH	2,61	5,37 (1,80)	4,92	6,56 (1,15)	2,66	4,72 (1,26)	3,35	5,33 (2,63)

\* I valori nelle parentesi si riferiscono alle quantità di ferro e di alluminio estratte con DCB o NaOH.

Il campione n. 10 è quello che libera più ferro con DCB e meno alluminio con NaOH. Quest'ultima informazione è particolarmente significativa data l'elevata quantità di alluminio estratta dallo stesso campione con i lavaggi acidi, maggiore di quella estratta dai campioni 6 e 18. Poiché nel campione n. 10 non sono presenti forme più o meno cloritizzate, il ferro e l'alluminio rimossi con HCl sono riportabili principalmente alla decomposizione della vermiculite, in accordo con le analisi diffrattometriche.

## DISCUSSIONE

L'aumento di CEC riscontrato sui campioni non riscaldati in seguito al trattamento con NaOH può essere interpretato come conseguenza della deprotonazione degli idrossidi di alluminio carichi positivamente che neutralizzano in parte la carica negativa dell'argilla (3). Il lavaggio con CaCl<sub>2</sub> a pH 3,5 determina la riprotonazione degli ioni Al polinucleari ripristinando la carica negativa originaria. La leggera isteresi della CEC che si riscontra, è attribuibile alla rimozione di piccole quantità di idrossidi di Al (2). L'aumento permanente in CEC per trattamento con DCB mostra che anche questi idrossidi possono bloccare la carica

negativa dell'argilla. Gli effetti più rilevanti riscontrati sui campioni non riscaldati sono quelli dovuti al trattamento con HCl; come chiaramente dimostrato dall'analisi ai raggi X, questo trattamento provoca la distruzione della componente vermiculitica con conseguente diminuzione della CEC.

Anche il riscaldamento a 400°C determina una notevole riduzione della CEC, la quale tuttavia subisce un notevole incremento permanente dopo il trattamento con NaOH. La forte isteresi della CEC è attribuibile alla rimozione del materiale interlayer e alla trasformazione dell'intergrado 2:1-2:2 in vermiculite. Questo minerale viene però decomposto con il primo trattamento acido e la carica permanente diminuisce drasticamente una seconda volta. Nel campione n. 10 privo di materiale interlayer i pretrattamenti con DCB e NaOH, rimuovendo gli ossidi di ferro e i silicati di alluminio amorfi superficiali, producono un aumento della CEC favorendo pertanto l'attacco acido. La carica variabile col pH varia solo leggermente con i trattamenti acidi dimostrando che essa non è localizzata nella vermiculite.

L'aumento che si osserva, più marcato nei campioni riscaldati, è legato indubbiamente al disordine strutturale indotto dal trattamento acido e dal riscaldamento. Si può infatti ritenere che la distruzione della vermiculite avvenga con la liberazione di gruppi atomici che possono essere sede di carica variabile col pH; un meccanismo dello stesso tipo può interessare altre frazioni sensibili al riscaldamento ed in particolare l'alluminio interlayer. Un aumento del disordine strutturale, facilitando l'attacco acido, può portare ad una riorganizzazione della struttura con un più elevato numero di siti debolmente acidi.

#### RIASSUNTO

Sono state studiate le variazioni della carica permanente e della carica dipendente dal pH di argille sottoposte a trattamenti termici e chimici.

Per riscaldamento del campione a 400°C o per trattamento acido la carica permanente diminuisce considerevolmente.

Una forte isteresi della carica permanente si riscontra nei campioni riscaldati trattati con NaOH. La diminuzione della carica permanente dopo attacco con HCl è dovuta alla decomposizione della vermiculite.

Il diverso comportamento della carica dipendente dal pH è stata attribuita a variazioni strutturali che i diversi trattamenti possono causare sui materiali interlayer.

#### SUMMARY

Variations of permanent and pH-dependent charges of soil clays subjected to thermal and chemical treatments were studied. The permanent charge was considerably reduced either on heating

samples at 400°C or on acid treatment. A strong hysteresis of the permanent charge occurred in the heated samples treated with NaOH. The decrease in permanent charge after attack with HCl was due to vermiculite decomposition. The different behaviour of the pH-dependent charge was attributed to the structural changes which different treatments can give rise on the interlayer materials.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) DEB, B.C. 1950 — The estimation of free iron oxide in soils and clay and their removal. *J. Soil Sci.*, 1, 212-220.
- 2) DE VILLIERS J.M., and JACKSON M.L., 1967 — Cation exchange capacity variations with pH in soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 473-476.
- 3) DE VILLIERS J.M., and JACKSON M.L., 1967 — Aluminous chlorite origin of pH-dependent cation exchange capacity variations. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31, 614-619.
- 4) DIXON J.B. and JACKSON M.L., 1962 — Properties of intergradient chlorite-expandable layer silicates of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, 358-363.
- 5) GESSA C., MELIS P. and SOLINAS V., 1977 — Le terre brune della Gallura. *Studi Ssassaresi*, Sez. III 25, 96-112.
- 6) GESSA C., GRUBESSI O., MELIS P. and PREMOLI A., 1980 — Alterazione della frazione argillosa in suoli bruni derivati da granito. *Periodico di Mineralogia* 2-3, 271-294.
- 7) GESSA C., 1973 — Interrelationships of a third buffer range with pH-dependent and permanent charges in bentonite. *Geoderma* 10, 229-306.
- 8) HARWARD M.E., COLEMAN N.T., 1954 — Some properties of H- and Al-Clays and exchange resins. *Soil Sci.* 78, 181-188.
- 9) HASHIMOTO I., JACKSON M.L., 1958 — Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays and Clay Min.* 7, 102-113.
- 10) MACKENZIE R.G., 1954 — Free iron oxides removal from soils. *J. Soil. Sci.* 5, 167-172.
- 11) MEHRA P.O., JACKSON M.L., 1960 — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Min.* 5, 317-27.
- 12) TRUOG E., TAYLOR J.R., PERSON R.W., WEEKS M.E., and SIMONSON R.W., 1937 — Procedure per special type of mechanical and mineralogical soil analysis. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1, 101-112.