

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXXI - ANNO 1974

I N D I C E

MEMORIE

CONATO V., SEGRE A. G. - Ciottoli di rocce sedimentarie nel golfo di Pozzuoli	Pag. 1
CONATO V., SEGRE A. G. - Depositi marini quaternari e nuovi foraminiferi dell'An'artide (Terra Victoria, Valle Wright)	» 6
RAPETTI F., VITTORINI S. - Osservazioni sulle variazioni dell'ala destra del delta dell'Arno	» 25
FIERRO G., PIACENTINO G. B., TUCCI S. - Caratteri morfologici e litogenetici di una «beach-rock» della Liguria Occidentale	» 89
SICHINOLFI G. P., SHIGUEMI FUJIMORI - Petrology and chemistry of diopsidic rocks in granulite terrains from the brazilian basement	» 103
PLESI G. - L'unità di Canetolo nella struttura di Bobbio (Val Trebbia), Montegropo (Val Gotra) e lungo la trasversale Cinque Terre-Pracchiola	» 121
MAGALDI D. - Caratteri e modalità dell'orientamento delle argille nell'orizzonte B di alcuni suoli	» 152
ORLANDI P. - Note di mineralogia toscana. 2. - Minerali delle geodi dei marmi di Carrara	» 167
GIANNELLI G., PASSERINI P. - A K/Ar dating of the pillow lavas of Castiglioncello del Trinoro (Southern Tuscany)	» 185
LEONI L. - Le rocce silicee non detritiche dell'Appennino Centro-Settrionale	» 187
FANCELLI GALLETTI M. L. - Analisi pollinica di sedimenti sovrastanti la panchina tirreniana di Torre del Fanale in Livorno	» 222
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Gazella borbonica</i> (Bovidae, Artiodactyla, Mammalia), nouvel élément de la faune villafranchienne de Montopoli, Valdarno inférieur, Pisa, Italia	» 227
DE GIULI C., HEINTZ E. - <i>Croizetoceros ramosus</i> (Cervidae, Artiodactyla, Mammalia) de Montopoli, nouvel élément de la faune villafranchienne d'Italie	» 241
GIANNETTI B. - Nuove ricerche petrografiche e petrogenetiche sulle lave fonolitiche della caldera vulcanica di Roccamonfina	» 253
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G., LARDICCI L. - On the reaction of tri-isobutylaluminium with pivalonitrile	» 307
FICCARELLI G., TORRE D. - Nuovi reperti del gatto villafranchiano di Olivola .	» 312

RAGGI G., TREVISAN L. - Il bacino idrogeologico di Valdottavo in Val di Serchio	» 323
DE MUNNO A., BERTINI V., MENCONI A., DENTI G. - Su alcuni nitroderivati del 3-fenil-1,2,5-ossadiazolo	» 334
RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. - Caratteristiche delle sostanze umiche estratte da rendzina	» 343
FRANZINI M., LEONI L., ORLANDI P. - Mineralogical and geochemical study of K-feldspar megacrysts from the Elba (Italy) granodiorite . . .	» 356
LEONI L., RIVALENTI G. - An evaluation of the temperature and the volatile pressure during the crystallization of granitic rocks	» 379
DE MICHELE V., GIUSEPPETTI G., ORLANDI P. - Anapaite di Castelnuovo dei Sabbioni (Craviglia, Arezzo)	» 387
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. I - Gli epidoti	» 397
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1974</i>	» 405
<i>Norme per la stampa di note e memorie sugli Atti della Società Toscana di Scienze Naturali</i>	» 411

R. RIFFALDI, R. LEVI-MINZI *

CARATTERISTICHE DELLE SOSTANZE UMICHE ESTRATTE DA RENDZINA **

Riassunto — Sono state studiate le caratteristiche della sostanza organica separata da due rendzina italiani, diversi per origine litologica, impiegando come estraenti H_2SO_4 0,1 N, NaOH 0,1 N ed una miscela NaOH 0,1 N - $Na_4P_2O_7$ 0,1 M.

Sono stati analizzati la composizione, i principali gruppi funzionali nonché gli spettri IR degli acidi umici e degli acidi fulvici estratti con la miscela NaOH - $Na_4P_2O_7$.

E' stato osservato che oltre il 50% della frazione umica risulta legata al calcio, che gli acidi fulvici sono altamente condensati e che lo stretto rapporto acidi umici/acidi fulvici, inferiore all'unità, sarebbe dovuto all'accumulo di acidi fulvici preservati dal dilavamento perché legati con il calcio.

I dati mostrano che la sostanza organica dei due rendzina, a parte una leggera differenza nel grado di umificazione, presenta pressoché le stesse caratteristiche chimiche e che pertanto il diverso fattore litologico non ha influito sostanzialmente sul processo di umificazione della sostanza organica.

Resumé — Les AA. ont étudié la matière organique de deux rendzines d'Italie, différents pour l'origine litologique, extraite avec H_2SO_4 0,1 N, NaOH 0,1 N et une mélange de NaOH 0,1 N - $Na_4P_2O_7$ 0,1 M.

Les AA. ont étudié la composition, les principaux groupes fonctionnelles et les spectres I.R. des acides humiques et fulviques isolés avec NaOH - $Na_4P_2O_7$.

Le 50% de la fraction humique est liée avec le calcium, les acides humiques sont très polymérisés, l'étroit rapport acides humiques/acides fulviques (< 1) dépendrait de l'accumulation des acides fulviques liés au calcium et ainsi défendus du lessivage.

Les résultats indiquent que la matière organique des deux rendzines, excepté une petite différence du taux d'humification, montre à peu près, les mêmes caractéristiques chimiques et pourtant le différent facteur litologique n'a pas influencé l'humification de la matière organique.

* Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Pisa.

** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

INTRODUZIONE

Fin da quando è stata accertata l'importanza della sostanza organica nei riguardi delle proprietà fisiche, chimiche e biologiche del terreno e della nutrizione delle piante, numerosi studi sono stati rivolti a caratterizzare la natura e le proprietà delle sostanze umiche.

Esaurienti trattazioni sulla sostanza organica sono state svolte, tra gli altri, da M. M. KONONOVA [1966], F. SCHEFFER e B. ULRICH [1960] e, più recentemente, da M. SCHNITZER e S. U. KHAN [1972].

La natura dell'humus nel terreno dipende sia dalle condizioni ambientali, sia dai caratteri dei processi di umificazione, per cui conoscendo le caratteristiche dell'humus è possibile prevedere l'andamento della pedogenesi e, viceversa, nota la pedogenesi, avere informazioni sulle sostanze umiche.

Fra i vari tipi pedologici ricchi di sostanza organica possiamo annoverare i rendzina che in Italia si rinvengono in numerose località a substrato litologico costituito da marne calcaree e calcari argillosi, in ambiente montano oltre i 1000 m, dove cioè l'altitudine, l'alta piovosità e la bassa temperatura media annua creano il presupposto per l'instaurarsi di condizioni simili alla zona pedoclimatica dei podzol (P. PRINCIPI [1964], F. MANCINI [1966]).

Mentre su tali substrati ed in tali condizioni climatiche i rendzina tenderanno a trasformarsi in podzol, non appena le acque meteoriche di infiltrazione avranno allontanato le basi assorbite (A. COMEL [1972]), in condizioni analoghe ma a clima temperato o temperato caldo, la pedogenesi porterà alla formazione di terre brune o di terre rosse (P. PRINCIPI [1964]).

I rendzina, espressione di un tipo pedogenetico transitorio, classificati dalla scuola russa fra i suoli tipicamente intrazonali, presentano un solo orizzonte della potenza di 20-30 cm, reazione neutra o subalcalina, un contenuto di sostanza organica variabile, ma di norma superiore al 10%, un basso tenore in argilla ed un'alta attività biologica; la copertura tipica è costituita da una pelliccia di piante erbacee.

Per la ricchezza del terreno in calcare attivo le spoglie vegetali umificano rapidamente e le sostanze umiche formano complessi organo-minerali stabili, protetti efficacemente da parte dei carbonati dal successivo processo di lisciviazione e dalla decomposizione mi-

crobrica; il tasso annuo di mineralizzazione dell'humus risulta pertanto molto più debole di quello dei terreni acalcarei (R. STUDER et Al. [1964]). I rendzina presenterebbero, secondo S. MIKLASZEWSKI [1924] una stretta dipendenza dalla roccia madre, sì da assumere aspetti alquanto diversi a seconda del carattere del calcare su cui giacciono.

Nonostante questi terreni risultino ricchi di sostanza organica, scarsa attenzione è stata rivolta tuttavia alla natura della loro frazione umica e quasi sempre gli studi effettuati si sono limitati ad indagare la composizione quantitativa (C. LIPPI-BONCAMPI et Al. [1949], S. CECCONI et Al. [1954], Z. AMBROZH [1955], B. MAŘAN [1961], H. KLINGE et Al. [1962], É. REPPÉ et Al. [1963], A. COMEL [1964], R. TURSKI [1964], H. ZÖTTL [1965], PH. DUCHAUFOUR [1966], B. GRUNDA [1967], R. TURSKI et Al. [1971], J. MULLER [1972]).

Scopo della presente ricerca è quello di portare un contributo alla conoscenza della frazione organica di due rendzina italiani, con particolare riguardo per ciò che concerne il frazionamento della sostanza umica e la distribuzione dei gruppi funzionali degli acidi umici e fulvici, nonché di rilevare eventuali differenze dovute alla diversa natura litologica del substrato.

MATERIALI E METODI

I campioni di terreno sono stati prelevati rispettivamente sul monte Nona (m 1290, Alpi Apuane) ed a Marsico Vetere (m 1150, Alta Valle dell'Agri). Il campione raccolto sul monte Nona, pedologicamente già destritto da L. ROMAGNOLI [1963], poggia su dolomie del Triassico norico-retico ed è ricoperto da una vegetazione di Brachipodieta a placche; il campione prelevato a Marsico Vetere, giace su calcareniti del Cretacico ed è rivestito da graminacee, con prevalenza di avena.

I campioni di terreno, liberati dalle piccole radici e da altri residui vegetali mediante flottazione in acqua (J. H. A. BUTLER [1966]), dopo centrifugazione venivano essiccati all'aria e passati attraverso setacci da 1 mm.

La separazione ed il frazionamento della sostanza organica sono stati effettuati secondo il metodo di I. V. TYURIN [1951] modificato da M. M. KONONOVA e N. P. BEL'CHIKOVA [1964]; è stata adottata la metodologia base proposta da I. V. TYURIN [1951] per-

ché già sperimentata per lo stesso tipo di terreno da altri autori (M. M. KONONOVA [1966], Z. AMBROZH [1955], R. TURSKI [1964], B. GRUNDA [1967]); sono state poi adottate le modifiche proposte da M. M. KONONOVA e N. P. BEL'CHIKOVA [1961] dato che tale metodologia risulta più semplice, assicura una soddisfacente comparabilità dei risultati e mantiene lo stesso numero e tipo di frazioni del metodo originale di I. V. TYURIN [1951], pur omettendo la preliminare estrazione con alcool-benzene per l'eliminazione di cere, tannini ecc., nonché i preventivi trattamenti di decalcificazione (M. M. KONONOVA [1967]). Venivano pertanto effettuate tre diverse estrazioni.

Una prima frazione di terreno veniva trattata per 24 ore a temperatura ambiente nel rapporto terreno/estraente 1:20, ed in atmosfera di azoto, con una miscela di NaOH 0,1 N e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M. Dopo centrifugazione gli acidi umici (AU), isolati nel surnatante mediante acidificazione a pH 2 con H_2SO_4 , venivano lasciati a temperatura ambiente una notte onde favorirne la precipitazione. Il coagulato, separato per centrifugazione, era ridisciolto con NaOH 0,5 N, riprecipitato per acidificazione, centrifugato, dializzato fino a scomparsa dei solfati e liofilizzato.

Allo scopo di ridurre il contenuto in ceneri gli AU erano agitati per 12 ore, a temperatura ambiente, con una soluzione diluita HF + HCl (5 ml di HF 48% + 5 ml HCl conc. in 1000 ml di acqua), nel rapporto AU/soluzione 1:100, centrifugati, dializzati sino a scomparsa di cloruri e liofilizzati.

La soluzione di NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ acidificata, contenente gli acidi fulvici (AF), era dializzata sino a scomparsa di SO_4^{--} e liofilizzata. Gli AF erano poi trattati con la soluzione di HF + HCl nel rapporto AF/soluzione 1:50, per 3 ore, a temperatura ambiente, dializzati sino a scomparsa di cloruri e nuovamente liofilizzati.

Sugli AF e gli AU venivano determinate le ceneri per combustione a 700°C per 4 ore, il carbonio organico mediante ossidazione con miscela cromosolforica (G. LOTTI [1956]) e l'azoto con il metodo micro-Kjeldahl.

I gruppi funzionali delle due frazioni, AU e AF, sono stati valutati secondo i seguenti metodi: l'acidità totale ed i gruppi carbossilici potenziometricamente secondo M. SCHNITZER e U. C. GUPTA [1965]; i gruppi fenolici quale differenza fra acidità totale e gruppi carbossilici; i gruppi ossidrilici totali per esterificazione con anidride acetica in piridina, in accordo a N. A. BROOKS et Al. [1958]; gli ossidrilici alcoolici quali differenza tra gruppi ossidrilici totali

e fenolici; i gruppi carbonilici per ossidazione (J. S. FRITZ et Al. [1959]) ed i gruppi chinonici, infine, potenziometricamente, secondo il metodo Vasilyevskaya adattato da M. SCHNITZER e R. RIFFALDI [1972].

I rapporti E_4/E_6 sono stati determinati sciogliendo le sostanze umiche in NaHCO_3 0,05 N e misurando le densità ottiche a 465 ed a 665 $m\mu$ mediante spettrofotometro Beckman DB-GT. Gli spettri I.R. sono stati infine registrati mediante spettrofotometro IR Beckmann TM - Acculab 3 su «pellets» di K Br contenenti 1 mg di sostanza umica finemente macinata in 400 mg di K Br.

Una seconda porzione di terreno veniva estratta in atmosfera di azoto con NaOH 0,1 N, nel rapporto terreno/estraente 1:20. Sulla soluzione alcalina venivano separati gli AU e gli AF su cui era determinato il contenuto in carbonio ed azoto.

Infine una terza porzione del terreno veniva estratta con H_2SO_4 0,1 N nel rapporto terreno/estraente 1:20.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Dai dati relativi alle principali caratteristiche chimiche e fisiche dei due terreni indagati (tab. 1) si rileva come queste concordino con i valori tipici dei rendzina definiti dalla mappa dei terreni edita dalla FAO-UNESCO, rientrando nella classe di quelli ad alto contenuto in sostanza organica. La loro composizione sabbio-limoso giustifica l'alta permeabilità, la bassa plasticità e quindi il libero drenaggio che tali terreni manifestano. La presenza di calcare, seppur in modesta quantità, indica poi che trattasi, in entrambi i casi, di rendzina ancora in fase di equilibrio, mentre il rapporto carbonio/azoto piuttosto stretto riflette l'alto grado di umificazione cui è pervenuta la sostanza organica, specie nel rendzina di Marsico Vetere, dove tale rapporto risulta addirittura inferiore al tipico 10:1.

TABELLA 1 - *Principali caratteristiche chimiche e fisiche dei terreni (sul secco)*

N.	Località	Argilla %	Limo %	Sabbia %	pH	Calcare %	C %	N %	C/N
1	M. Nona	4,5	16,4	79,1	7,3	1,3	9,89	0,82	12,06
2	Marsico Vetere	3,8	22,7	73,5	7,2	3,8	9,48	1,15	8,24

L'esame della composizione dell'humus (tab. 2) ne rivela innanzitutto l'alta stabilità, come indicato in particolare dal basso contenuto di sostanza organica estraibile con acidi minerali — H_2SO_4 0,1 N — della frazione cioè che rappresenta gli AF allo stato libero o presenti sotto forma di complessi e di sali di sesquiossidi idrati mobili (M. M. KONONOVA [1967]). Questa frazione compare tipicamente in quantità rilevanti nei podzol e nelle terre rosse (M. M. KONONOVA [1967]), terreni verso cui può procedere la degradazione dei rendzina.

TABELLA 2 - *Composizione dell'humus (% del C organico del terreno)*

N.	C estraibile con H_2SO_4 0,1 N	C estraibile con NaOH 0,1 N				C estraibile con NaOH 0,1 N + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M				C residuo
	tot.	tot.	AU	AF	AU/AF	tot.	AU	AF	AU/AF	
2	2,4	15,6	7,6	8,2	0,93	31,5	13,6	17,9	0,76	68,5
1	2,3	14,5	7,1	7,0	1,01	35,3	15,2	20,2	0,75	64,7

La sostanza organica estraibile con NaOH 0,1 N costituisce convenzionalmente la frazione degli AU e degli AF liberi e legati alle forme non silicate di R_2O_3 ; la frazione estraibile con la miscela NaOH 0,1 N + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M rappresenta l'insieme degli AU e AF liberi, di quelli legati alle forme non silicate di R_2O_3 e della frazione umica legata con il calcio (M. M. KONONOVA [1967]). Pertanto la differenza fra la frazione organica estraibile con NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e quella con NaOH, sarebbe costituita dalla frazione umica legata prevalentemente con il calcio.

Confrontando i valori del C organico estratto con NaOH con quelli del C estratto con NaOH + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ riportati in tabella 2, si può rilevare che circa il 50% della frazione umica del terreno N. 1 ed il 59% di quella del terreno N. 2 è presente in forme legate con il calcio; la differenza fra i due terreni potrebbe essere giustificata dal maggiore contenuto in calcare del secondo terreno. Pertanto l'alto stato di saturazione della sostanza umica con il calcio, ceduto dalla roccia madre, ostacolando l'acidificazione, favorisce l'accumulo e la conservazione in equilibrio stabile della sostanza organica di questi terreni.

Il rapporto AU/AF nella frazione estraibile con la miscela $\text{NaOH} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ è pressoché identico nei due terreni (0,76 e 0,75) e corrisponde ai valori riscontrati anche da altri Autori per lo stesso tipo di terreno (Z. AMBROZH [1955], É. REPPON et Al. [1965], J. MULLER [1972]); rapporti maggiori sono invece riferiti da altri ricercatori (S. CECCONI et Al. [1954], B. GRUNDA [1967]).

Il basso valore del rapporto nei nostri terreni potrebbe indicare, come è stato anche messo in evidenza da R. TURSKI [1964] per alcuni rendzina montani cecoslovacchi, che trattasi di formazioni relativamente giovani, ricche cioè di quei composti (AF), che secondo numerosi Autori sarebbero da considerare precursori degli acidi umici (L. N. ALEXANDROVA [1967], W. A. FLAIG [1964]). Se poi si considera il rapporto AU/AF della frazione umica estraibile con NaOH 0,1 N, si può notare come questo valore, nei due terreni indagati, sia più alto (0,93 e 1,01) di quello riscontrato nella frazione estratta da $\text{NaOH} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e ciò può essere imputabile al fatto che, in questa frazione non combinata con il Ca, gli AU sono presenti in quantità proporzionalmente maggiore degli AF, che cioè il Ca nella frazione estraibile con miscela $\text{NaOH} - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ si lega prevalentemente con gli AF che non con gli AU, preservandoli così dal dilavamento.

Il contenuto in C residuo, che rappresenta in massima parte il cosiddetto C uminico, raggiunge valori superiori al 60% del C totale, in accordo con i dati riportati da altri Autori per i rendzina (B. MARAN [1961], É. REPPON [1963], J. MULLER [1972]). Purtroppo questa frazione organica evoluta, non solubilizzata, rappresenta la parte organica meno conosciuta e più difficilmente caratterizzabile a causa dei tenaci legami che essa contrae con la frazione minerale del terreno (M. M. KONONOVA [1967]).

In generale i due terreni non differiscono sensibilmente nella composizione umica, se non nel contenuto in AU e AF leggermente più alto nel campione N. 2.

L'analogia constatata nella composizione umica dei due terreni si riscontra anche nelle caratteristiche chimiche degli AU e AF isolati dal terreno ed opportunamente purificati (tab. 3). L'unica differenza sostanziale si rileva nel contenuto in C, N e nel rapporto C/N degli acidi umici. Mentre gli AU del terreno N. 1 hanno un più alto tenore in C (50,71% contro 47,54%), risultano invece più poveri in N (4,32% contro 5,58%) presentando così un rapporto C/N più alto (11,7 contro 8,5).

TABELLA 3 - Caratteristiche analitiche degli AU ed AF estratti con NaOH 0,1 N + Na₄P₂O₇ 0,1 M (s.s. esente da ceneri)

Frazioni	N.	C %	N %	C/N	Ceneri %	E ₄ /E ₆	acidità totale m.eq./g	Principali gruppi funzionali (m.eq./g)					
								carbosi- sili	ossidrili		carbonili chinoni		
								fenolici	alcoolicci	totali			
AU	1	50,71	4,32	11,7	1,00	4,63	6,09	3,43	2,66	3,76	6,42	1,71	1,40
	2	47,54	5,58	8,5	1,52	4,76	6,19	3,72	2,47	3,75	6,22	1,88	1,51
AF	1	37,61	3,49	10,8	4,68	4,50	5,92	3,58	2,34	4,09	6,43	2,26	0,25
	2	36,43	3,59	10,1	5,02	4,17	6,18	3,52	2,66	3,93	6,59	2,29	0,44

Questo aspetto potrebbe essere attribuito ad una minore umificazione del campione N. 1; le differenze, se pur modeste, dell'acidità totale e del numero di gruppi carbossilici, entrambi minori negli AU del terreno N. 1, confermerebbero, come già suggerito da E. H. HANSEN e M. SCHNITZER [1966], per altri tipi di terreni, tale ipotesi. Va comunque rilevato che anche il rapporto $C/N = 11,7$ degli AU estratti dal terreno N. 1 risulta relativamente basso, confrontato ad es. con il valore di 13,5 riscontrato in un rendzina russo da V. TISHCHENKO et Al. [1936], mostrando così anch'esso un notevole grado di umificazione.

Le caratteristiche analitiche degli AF risultano assai simili nei due campioni e pressappoco uguali a quelle degli AU.

Il minor contenuto in C, N e gruppi chinonici e la maggiore quantità di carbonili negli AF rappresentano le uniche differenze apprezzabili tra questi e gli AU, il che concorda con i valori riscontrati già da uno di noi per una vasta serie di AF e AU estratti da terreni diversi per origine geografica e pedologica (M. SCHNITZER et Al. [1972], R. RIFFALDI et Al. [1972]). L'analogia tra i due componenti dell'humus nelle altre caratteristiche chimiche analizzate (carbossili ed ossidrilici) potrebbe essere giustificata, nei rendzina, da una condensazione molecolare degli AF maggiore di quella che normalmente si manifesta in altri tipi di terreno, condensazione che renderebbe la loro costituzione chimica più simile a quella degli AU. Tale ipotesi è confermata anche dal rapporto $E_{4/6}$ inferiore a 5 sia negli AU che negli AF, il che dimostrerebbe una estesa condensazione aromatica e quindi una minore presenza di catene laterali in entrambi i tipi di composti umici.

Anche gli spettri IR degli AU e degli AF non mostrano alcuna differenza tra i due terreni, cosicché abbiamo riportato come esempio soltanto quelli dell'AU e dell'AF del terreno N. 1 (fig. 1).

Gli spettri mostrano bande ampie dovute all'intenso sovrapporsi degli assorbimenti dei singoli gruppi. Le principali bande di assorbimento dell'AU risultano nella regione dei 3400 cm^{-1} (gruppi OH legati con legame idrogeno), 2920 cm^{-1} (CH alifatici), 1725 cm^{-1} (C = O dei COOH e stiramento dei gruppi carbonilici (C = O)), 1630 cm^{-1} (C = C aromatici e/o COO⁻), 1400 cm^{-1} (COO⁻), 1225 cm^{-1} (COOH non ionizzati), 1050 cm^{-1} (SiO dei silicati).

Lo spettro IR dell'AF risulta molto simile a quello dell'AU, con bande a 3400 , 2920 , 1725 , 1630 , 1400 , 1225 e 1050 cm^{-1} . Le principali differenze degli spettri IR dell'AU e dell'AF si manife-

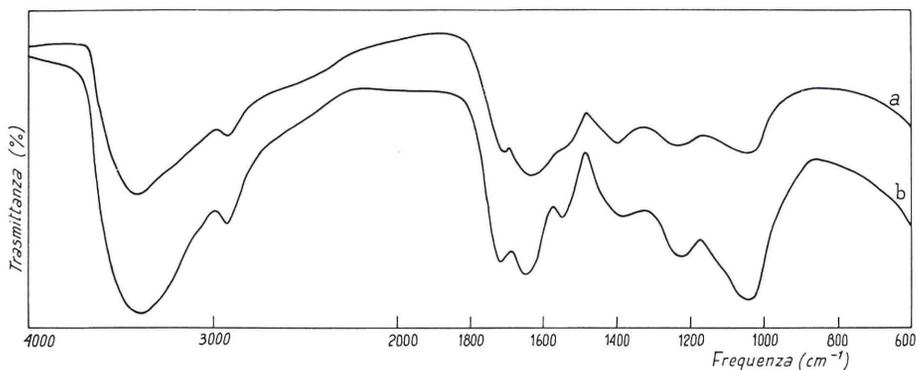


Fig. 1 - Spettri I.R. dell'AU (a) e dell'AF (b) del terreno N. 1.

stano soprattutto nella maggiore intensità delle bande dell'AF a 1725, 1540 (semplice spalla nell'AU) e 1050 cm^{-1} .

La maggiore intensità dell'assorbimento dell'AF a 1725 cm^{-1} è attribuibile al suo maggior contenuto in gruppi carbonilici, dato che i gruppi carbossilici determinati mediante analisi chimica risultano in quantità analoghe a quelle dell'AU (tab. 3).

L'assorbimento intorno a 1540 cm^{-1} sarebbe attribuibile, secondo F. J. STEVENSON e K. M. GOH [1971] al legame peptidico delle proteine.

La più alta banda di assorbimento a 1050 cm^{-1} , attribuibile secondo M. SCHNITZER [1965] al gruppo SiO dei silicati, concorda con il maggior contenuto in ceneri dell'AF (tab. 3). Secondo F. J. STEVENSON et Al. [1971] tale banda sarebbe invece dovuta allo stiramento del C-O dei polisaccaridi o di sostanze simili. L'assorbimento pronunciato a 2920 cm^{-1} e la presenza di bande a 1540 e 1050 cm^{-1} consente di attribuire gli spettri IR delle sostanze umiche, provenienti dai rendzina da noi indagati, al tipo III descritto da F. J. STEVENSON e K. M. GOH [1971].

CONCLUSIONI

Sulla base dei risultati conseguiti possiamo riassumere così le nostre osservazioni:

- 1 - I rendzina studiati risultano ancora in fase di equilibrio e presentano un humus altamente stabile.

- 2 - Oltre il 50% della frazione umica estratta dai due campioni risulta presente in forma legata con calcio.
- 3 - Lo stretto rapporto AU/AF indica che gli AF sono presenti prevalentemente in forma legata e pertanto risultano preservati dal dilavamento.
- 4 - Le caratteristiche analitiche degli AU e degli AF, assai simili tra di loro, indicherebbero una condensazione molecolare degli AF maggiore di quella che normalmente si manifesta in altri tipi di terreno.
- 5 - La composizione dell'humus e le caratteristiche analitiche degli AU e AF, pressoché simili nei due rendzina, litologicamente diversi, dimostrano la scarsa influenza manifestata dal substrato litologico sulla genesi dell'humus.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDROVA L. N. (1967) - Possible ways of fulvic acid formation in soil. Su: G. V. Jacks (ed.). Soil chemistry and fertility. *Int. Soil Sci. Soc., Trans. Comm. II and IV*, Aberdeen, 73-77.
- AMBROZHI Z. (1955) - The composition and changes of humus in some forest soils. *Fol. Biol.*, **1**, 48-53 (*Soils and Fert.*, **18**, 1944 (1955)).
- BROOKS N. A., DURIE R. A. and STERNHELL S. (1958) - Chemistry of brown coals. III - Pyrolytic reactions. *Austral. J. Appl. Sci.*, **9**, 303-320.
- BUTLER J. H. A. (1966) - Functional groups of soil humic acids. Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois.
- CECCONI S. e TELLINI M. (1954) - Ripartizione di acidi umici e fulvici in tipi diversi di terreno. *Ann. Chim.*, Roma, **44**, 943-948.
- COMEL A. (1964) - I terreni uniferi nerastri dei substrati rocciosi calcarei o calcareo-dolomitici. *Staz. Chim. Agr. Sper. Udine*, **68**, 1-23.
- COMEL A. (1972) - Il terreno. *Edagricole* - Bologna.
- DUCHAUFOUR PH. et JAQUIN F. (1966) - New investigation on the extraction of fractionation of humus substances. *Bull. E.N.S.A.N.*, **8**, 1-24.
- FLAIG W. A. (1964) - Gedanken zur Nomenklatur der in Boden vorhandenen Organische Stoffe. *Int. Congr. Soil Sci., Trans. 8th (Bucharest)* **3**, 389-395.
- FRITZ J. S., YAMAMURA S. S. and BRADFORD E. C. (1959) - Determinations of carbonyl compounds. *Anal. Chem.*, **31**, 260-263.
- GRUNDA B. (1967) - An inquiry into the problem of humus composition in the mountain Rendzina soils. *Trans. Int. Symp. «Humus et planta IV»*. Praga 221-225.
- HANSEN E. H. and SCHNITZER M. (1966) - Oxidative degradation of Danish illuvial organic matter. *Trans. Comm. II and IV, Int. Soc. Soil. Sci.*, Aberdeen, 87-92.

- KLINGE H., PUFFE D., SCHEFFER F. et Al. (1962) - Rendzinas of the mountain and hilly regions of central Germany (Leine - Weser - Bergland). 3. The humus and nitrogen content of rendzinas under different environmental conditions. *Z. PflErnähr. Düng*, **96**, 46-62.
- KONONOVA M. M. (1966) - Soil organic matter. *Pergamon Press*. New York.
- KONONOVA M. M. (1967) - Methods of determining humus composition and their rationalization. *Soviet. Soil. Sci.*, **7**, 894-903.
- KONONOVA M. M. and BEL'CHIKOVA N. P. (1961) - Quick methods of determining the humus composition of mineral soils. *Soviet. Soil Sci.*, **10**, 1112-1121.
- LIPPI-BONCAMPANI C. e MARIMPIETRI L. (1949) - Terreni di colore nero da definirsi «Rendzina». *Ric. Sci.*, **19**, 476-488.
- LOTTI G. (1956) - La determinazione della sostanza organica nel terreno agrario. *Ann. Fac. Agr. Univ. Pisa*, **17**, 113-128.
- MANCINI F. (1966) - Carta dei suoli d'Italia. Tipografia R. Coppini & C. Firenze.
- MARAN B. (1961) - Contribution to the study of rendzinas of the Prodebrad marshland. *Sborn. čsl. Akad. zeměd. Věd.*, **7**, 1063-1082. (*Soils and Fert.*, **25**, 271 (1962)).
- MIKLASZEWSKI S. (1924) - Contribution a la connaissance des sols nommés Rendzinas. *C.R. III Conf. Agro-geolog. intern. Praha*.
- MULLER J. (1972) - Identification des formes de la matière organique dans les sols de la champagne crayeuse. *Ann. Agron.*, **25**, 587-610.
- PRINCIPI P. (1964) - Geopedologia. Reda, Roma.
- REPPÓ É., SHABALINA G. (1963) - Some data on the nature of the organic matter of humus-carbonate soils of Estonia. *Sborn. nauch. Trud. éston. nauch. Issled. Inst. Zemled. Melior.*, **3**, 12-18. (*Soils and Fert.*, **28**, 1694 (1965)).
- RIFFALDI R. and SCHNITZER M. (1972) - Electron spin resonance of humic substances. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 301-305.
- ROMAGNOLI L. (1963) - Ricerche pedologiche sulle Alpi Apuane. *Ann. Acc. Ital. Sc. For.*, **12**, 347-410.
- SCHEFFER F. und ULRICH B. (1960) - Humus und Humusdüngung. Stuttgart.
- SCHNITZER M. (1965) - The application of infrared spectroscopy to investigations on soil humic compounds. *Can. spectrosc.*, **10**, 121-127.
- SCHNITZER M. and GUPTA U. C. (1965) - Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 274-277.
- SCHNITZER M. and KHAN S. U. (1972) - Humic substances in the environment. M. Dekker Inc., New York.
- SCHNITZER M. and RIFFALDI R. (1972) - The determination of quinone groups in humic substances. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 772-777.
- STEVENSON F. J. and GOH K. M. (1971) - Infrared spectra of humic acids and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 471-483.
- STUDER R. et BLANCHET R. (1964) - Quelques caractères de la dynamique de l'azote et de l'utilisation de la fumure azotée par les cultures dans les sols de rendzines. *Sc. du Sol*, **2**, 119-129.
- TISHCHENKO V. and RYDALEVSKAYA M. (1936) - An attempt at the chemical study of

- humic acids of different soil types. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **4**, 141-144. (M. M. KONONOVA (1966)).
- TURSKI R. (1964) - A study of the organic matter in typical soils of the Lublin upland. Part. II. Rendzinas and Pseudorendzinas. *Annal. Univ. Marie Curie Sklodowka*, **19E**, 43-76.
- TURSKI R. and PHI N. V. (1971) - The characteristics of humus compounds of soils formed from soil calcareous rocks in various climatic zones. *Polish. J. of Soil Sci.*, **4**, 93-102.
- TYURIN I. V. (1951) - Analytical procedure for a comparative study of soil humus. *Trudy pochv. hist. Dokuchaeva*, **38**, 5-21 (M. M. KONONOVA (1966)).
- ZÖTTL H. (1965) - Development of Rendzinas in subalpine regions. I Profile morphology. II Chemical biological dynamics. *Z. PflErnähr. Düng. Bodenk.*, **110**, 109-120.

(ms. pres. il 9 dicembre 1974; ult. bozze il 21 febbraio 1975).