

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

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXII - ANNO 1975

ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1975

I N D I C E

FICCARELLI G., TORRE D. - Differenze craniometriche nelle linci attuali .	Pag. 1
GIANNELLI L., SALVATORINI G. - I foraminiferi planctonici dei sedimenti terziari dell'arcipelago maltese. II. Biostratigrafia di: « Blue Clay », « Greensand » e « Upper Coralline Limestone » »	20
CERRINA FERONI A., PATACCA E. - Considerazioni preliminari sulla paleo- geografia del dominio toscano interno tra il Trias superiore ed il Miocene medio »	43
RUGGIERI G. - Il problema dei microfossili inseriti in una microfauna in seguito a trasporto »	55
RAGGI G. - Le frane del territorio di Roccastrada »	62
SOLDATINI G. F., WAGGAN M. R. - Indagini sull'assorbimento del rame nel terreno agrario »	83
MENESINI E. - Considerazioni su <i>Schizaster parkinsoni</i> (Defrance) del Miocene dell'arcipelago maltese »	94
MENCACCI P., ZECCHINI M. - La buca di Castelvenere (Galliciano, Lucca) . .	» 117
CORADOSSI N., CAMPAGNI F. - La distribuzione del boro in alcune rocce di tipo basaltico »	144
PASINI M. - Stadi giovanili di <i>Ostreidae</i> probabilmente riferibili ad <i>Ostrea</i> (<i>Ostrea</i>) <i>Lamellosa</i> Brocchi 1814 »	170
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. II - <i>Le</i> <i>tormaline</i> »	177
LEONI L., PETRACCO C. - Le torbide del fiume Arno alla stazione idrografica di S. Giovanni alla Vena »	185
CRISCI G. M., LEONI L., SBRANA A. - La formazione dei marmi delle Alpi Apuane (Toscana). Studio petrografico, mineralogico e chimico . . .	» 199
GENIOLA A., MALLEGNI F. - Il calvario neolitico di Lanciano (Chieti): note paletnologiche e studio antropologico »	237
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1975</i> »	255

G. F. SOLDATINI e M. R. WAGGAN (*)

INDAGINI SULL'ASSORBIMENTO DEL RAME NEL TERRENO AGRARIO

Riassunto — E' stato studiato l'assorbimento del Cu a 5°C e 25°C su 10 terreni toscani e su idrossidi di Al, Mn e Fe. L'assorbimento sia nei terreni che negli idrossidi era in accordo con l'isoterma di assorbimento di Langmuir. Il massimo di assorbimento (Q) era correlato con il contenuto in sostanza organica, argilla e Mn « facilmente riducibile » dei terreni. Le costanti K, esprimenti l'affinità del terreno per il Cu, erano correlate invece solo al contenuto in sostanza organica ed argilla. In base all'effetto della temperatura sulle Q e le K di Langmuir viene discusso il meccanismo dell'assorbimento del Cu.

Summary — Cu adsorption on 10 tuscan soils and on Al, Mn and Fe hydrous oxides at 5°C and 25°C was studied. The Langmuir adsorption equation was found to describe Cu adsorption both on soils and hydrous metal oxides. The calculated Langmuir adsorption maxima (Q) were well correlated with organic matter, clay and « easily reducible » Mn content. The Langmuir adsorption affinities (K) however, were correlated with organic matter and clay content only. On the basis of the temperature effect on Q and K, the mechanism of Cu adsorption is discussed.

PREMESSA

L'introduzione nella pratica agronomica di concimi contenenti microelementi e di antiparassitari metallo-organici ha risvegliato l'interesse per l'assorbimento di ioni di metalli pesanti nel terreno, sia in relazione a possibili carenze sia in previsione di indesiderate contaminazioni. L'estendersi dell'applicazione di isoterme, sviluppate inizialmente per l'assorbimento di gas, all'assorbimento di sostanze da soluzioni diluite ha consentito di caratterizzare meglio i fenomeni implicati. Le isoterme più usate sono quelle di

(*) Rispettivamente:

Assistente presso l'Istituto di Chimica Agraria dell'Università degli Studi, Pisa, e
Lecturer, Department of Agricultural Chemistry, Sind Agricultural College, Tandojam, Pakistan.

Freundlich e di Langmuir. Quest'ultima, quando è utilizzabile, risulta più vantaggiosa in quanto consente di calcolare dei parametri di assorbimento utilmente correlabili con le caratteristiche chimico-fisiche dell'assorbente.

Il rame è, fra i metalli pesanti, forse il più fortemente assorbito dai componenti organici ed inorganici del terreno. J. F. HODGSON [1963] e, più recentemente, B. G. ELLIS e B. D. KNEZEK [1972] hanno presentato un ampio panorama delle conoscenze relative all'assorbimento di molti microelementi, fra cui il rame, con particolare riguardo all'assorbimento sulla sostanza organica e sulla argilla. Si conosce invece ancora poco sull'efficacia relativa dei diversi costituenti organici ed inorganici presenti nel terreno. Argille prelevate da depositi geologici di varia origine hanno dimostrato una reattività talvolta molto differente per i microelementi; queste differenze tuttavia possono risultare molto meno pronunciate quando la stesse argille siano prelevate dal terreno (TILLER et Al. [1963]). E' possibile che la reattività di colloidi mescolati e variamente complessati nel terreno risulti ancora modificata, per cui appare difficile estrapolare al terreno i risultati ottenuti su materiali isolati. Lo studio dell'assorbimento sul terreno come tale resta quindi ancora uno strumento valido per avere una visione del fenomeno più rispondente alla realtà.

La presente ricerca si prefigge pertanto gli scopi seguenti: studiare l'assorbimento del rame da parte di terreni con caratteristiche chimico-fisiche diverse e correlare i parametri dell'assorbimento a tali caratteristiche; analizzare l'assorbimento su idrossidi di alluminio, manganese e ferro, preparati di fresco, e su torba; valutare l'influenza della temperatura sul fenomeno, per trarne indicazioni sulla natura delle reazioni.

MATERIALI E METODI

Sono stati utilizzati per le prove di assorbimento 10 terreni notevolmente diversi fra loro per caratteristiche fisico-meccaniche e chimiche. I campioni sono stati prelevati dallo strato superficiale del terreno (0-20 cm), seccati all'aria e passati al setaccio di 2 mm..

La determinazione delle comuni caratteristiche chimiche e fisiche dei terreni è stata effettuata secondo metodi standard (JACKSON [1958]).

Per valutare il contenuto in idrossidi di manganese si è seguito

il metodo di SHERMAN et Al. [1942] e DION et Al. [1947], estraendoli con acetato di ammonio 1N contenente lo 0,2% di idrochinone come riducente. Il manganese estraibile con questo metodo è noto come « facilmente riducibile ».

Gli idrossidi di alluminio sono stati estratti con acetato di ammonio 1N a pH 4,8, secondo il metodo di PRATT e BAIR [1961]. Secondo questi autori la frazione così estratta comprenderebbe l'alluminio scambiabile insieme a idrossidi di alluminio più o meno polimerizzati ed adsorbiti sulle superfici argillose.

Gli ossidi di ferro « liberi » sono stati determinati estraendoli dal terreno a pH 3,5 previo trattamento con ditionito sodico. I metodi sopracitati sono riportati da BLACK [1965]. Il contenuto in rame totale dei terreni è stato determinato dopo disgregazione fluoridrica dei campioni. Il contenuto in rame delle soluzioni è stato sempre determinato mediante spettrofotometria in assorbimento atomico.

Le prove di assorbimento sono state realizzate a 5°C e 25°C ponendo 0,5 g di terreno a contatto con 10 ml di soluzione contenente da 0,012 a 0,04 meq di Cu come $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Le sospensioni, sottoposte ad agitazione per 1 h in cella termostatica, sono state poi centrifugate termostaticamente fino ad ottenere un surnatante limpido, sul quale si determinava la concentrazione in Cu. La quantità di Cu assorbita è stata calcolata per differenza fra la concentrazione di partenza e quella all'equilibrio. Prove preliminari avevano dimostrato che a 25°C l'equilibrio di assorbimento viene raggiunto più rapidamente che a 5°C e che 1 h di contatto fra terreno e soluzione era sufficiente in entrambi i casi.

Si sono effettuate prove di assorbimento anche su idrossidi di Mn, Al e Fe, preparati di fresco per precipitazione con idrato ammonico dalle loro soluzioni cloridriche e seccando il precipitato, lavato fino a scomparsa dei cloruri, a 55°C. La preparazione non aveva lo scopo di ottenere degli idrossidi specifici ma soltanto del materiale di confronto. Prove sono state effettuate anche con torba quale possibile modello per valutare l'affinità della sostanza organica per il rame.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le caratteristiche analitiche dei 10 terreni utilizzati per le prove di assorbimento sono rappresentate nella tab. 1. Il contenuto in rame rientra nei valori medi riscontrati in un precedente

lavoro, nel quale il contenuto medio di 70 terreni toscani risultava pari a $46,2 \pm 4,65$ ppm (G. F. SOLDATINI e O. T. ROTINI [1972]).

TABELLA 1 - Caratteristiche analitiche dei terreni.

N°	Località	pH	CaCO ₃ %	S.O. %	Argilla %	Mn mg/100g	Al mg/100g	Fe %	C.S.C. meq/100g	Cu totale ppm
1	Subbiano	8,6	1,2	2,0	10,7	22,0	12,2	13,2	16,5	67
2	Calci	5,7	ass.	1,0	5,4	5,7	5,7	6,2	8,7	20
3	Cenaia	8,1	15,0	3,1	12,0	36,0	15,3	10,9	16,2	59
4	Lavaiano	5,8	ass.	1,2	3,8	7,3	20,1	15,9	14,0	31
5	Volterra	7,6	10,6	1,8	7,0	5,4	13,3	4,7	23,7	24
6	Fosdinovo	8,1	41,6	1,4	1,7	4,6	7,2	3,7	8,7	19
7	Bientina I	4,6	ass.	4,2	15,2	13,7	22,8	16,9	19,3	62
8	Bientina II	5,1	ass.	12,5	19,6	17,0	36,0	14,9	36,5	75
9	Bientina III	4,5	ass.	13,1	17,1	14,8	15,2	6,7	25,6	92
10	Massarosa	8,5	3,6	8,2	9,2	44,0	20,7	28,2	40,0	87

Il rame totale presente nei terreni utilizzati per queste prove è risultato correlato con il contenuto in sostanza organica, argilla e manganese « facilmente riducibile » (tab. 4).

I dati dell'assorbimento di Cu in dosi crescenti sia sul terreno che sugli idrossidi di Mn, Al e Fe erano in accordo con l'equazione isotermica di Langmuir:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{KQ} + \frac{C}{Q}$$

dove C = concentrazione di Cu in soluzione all'equilibrio meq/l); x/m = Cu assorbito (meq/100 g di assorbente); Q = assorbimento massimo (meq/100 g di assorbente); K = costante correlata alla energia di legame fra il Cu e l'assorbente (l/meq).

La rispondenza dei dati alla equazione di Langmuir era sempre ottima come si può rilevare dalle isoterme riportate nelle figg. 1 e 2 e dai valori dei coefficienti di correlazione (r) relativi a ciascuna isoterma riportati nelle tabelle 2 e 3.

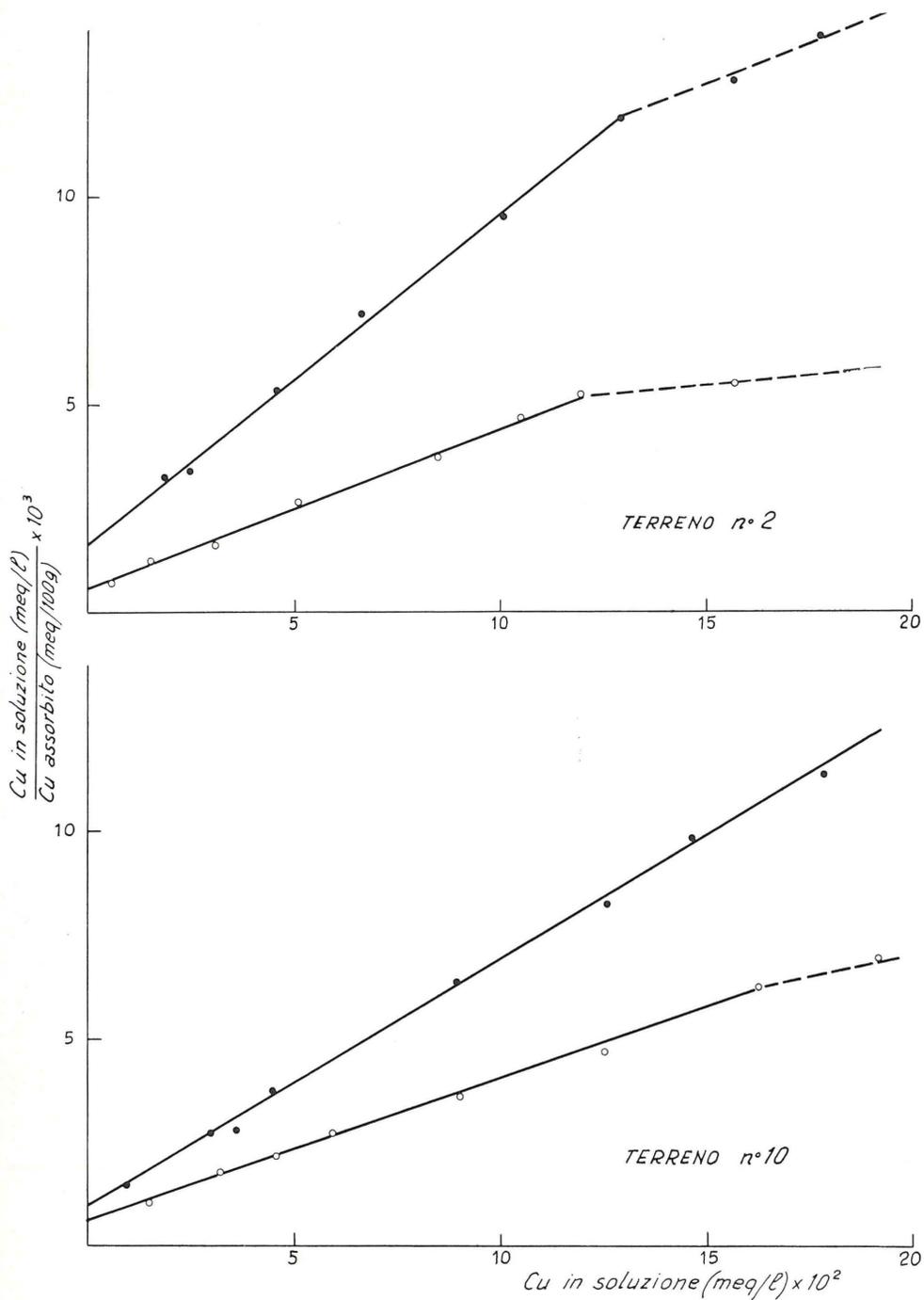


Fig. 1 - Isotherme di assorbimento secondo Langmuir per i terreni n. 2 e n. 10 (● a 5°C; ○ a 25°C).

Nella fig. 1 sono rappresentate le isoterme secondo Langmuir a 5°C e 25°C per i terreni n. 2 e n. 10, che presentano rispettivamente il minimo ed il massimo assorbimento di Cu fra i terreni esaminati. Nella fig. 2 compaiono le isoterme relative all'assorbi-

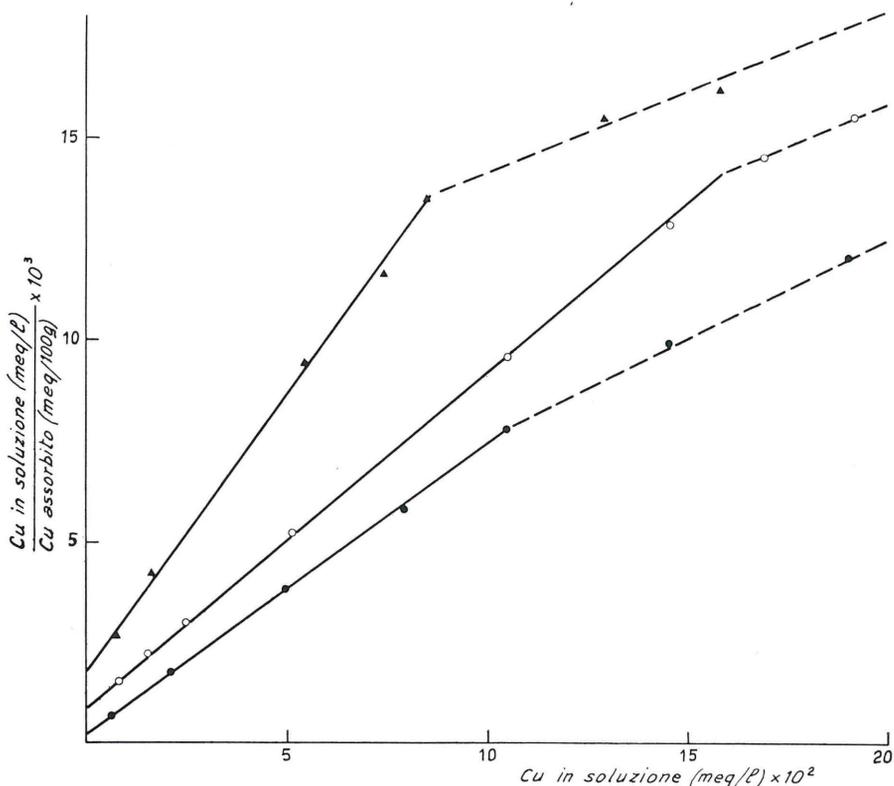


Fig. 2 - Isoterme di assorbimento su idrossidi a 25°C (▲ idrossido di Fe; ○ idrossido di Mn; ● idrossido di Al).

mento su idrossidi di Mn, Al e Fe a 25°C. L'assorbimento del Cu sulla torba, nell'intervallo di concentrazione esaminato, era pressoché totale; rimanevano in soluzione all'equilibrio solo delle tracce di Cu appena rilevabili.

Il confronto fra i valori del prodotto delle concentrazioni ioniche $[Cu^{++}] \cdot [OH^-]^2$ all'equilibrio (tabb. 2 e 3) con il prodotto di solubilità del $Cu(OH)_2$ (log. $K_{ps} = -19$ a 25°C, J. F. HODGSON [1963]) lascia presumere che solo in alcuni casi, e soltanto per le

concentrazioni più alte vi può essere stata precipitazione di $\text{Cu}(\text{OH})_2$. E' probabile che a fenomeni di precipitazione siano imputabili le deviazioni delle isoterme che si riscontrano alle concentrazioni più elevate.

Le costanti di Langmuir Q e K sono state calcolate dai parametri delle rette interpolate con il metodo dei minimi quadrati. La quantità di rame già presente nei terreni è stata trascurata in quanto le costanti corrette come suggerito da S. R. OLSEN e F. S. WATANABE [1957] non differivano sensibilmente da quelle ottenute senza correzione.

TABELLA 2 - Assorbimento sui terreni: costanti di Langmuir (Q e K) a 5°C e 25°C; coefficienti di correlazione relativi a ciascuna isoterma; prodotti delle concentrazioni ioniche di Cu^{++} e OH^- all'equilibrio (massimi riscontrati).

N°	$K_{5^\circ\text{C}}$ 1/meq	$K_{25^\circ\text{C}}$ 1/meq	$Q_{5^\circ\text{C}}$ meq/100g	$Q_{25^\circ\text{C}}$ meq/100g	r 5°C	r 25°C	$-\log [\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2$ 25°C
1	12,1	6,2	8,6	9,7	0,9992	0,9973	19
2	5,9	2,4	4,1	5,8	0,9990	0,9999	21
3	25,2	12,0	12,2	14,7	0,9968	0,9997	20
4	8,7	5,4	6,6	7,7	0,9964	0,9977	21
5	9,3	9,0	8,4	11,6	0,9874	0,9993	20
6	8,5	7,7	7,5	10,7	0,9975	0,9941	19
7	20,9	12,0	9,7	15,3	0,9993	0,9977	22
8	28,3	16,8	13,1	18,8	0,9964	0,9972	21
9	32,1	27,0	10,4	14,7	0,9999	0,9934	23
10	25,8	14,6	16,7	21,3	0,9990	0,9984	19
medie	17,6	11,3	9,7	13,0	0,9970	0,9975	-

I terreni esaminati differiscono fra loro sia per la quantità di rame che sono in grado di assorbire, sia per la tenacità con la quale lo legano. In particolare si può rilevare che i valori massimi di Q e di K si sono ottenuti nei terreni organici (n. 7, n. 8 e n. 9)

e nel terreno n. 10 ricco sia di sostanza organica che di idrossidi di Mn, Al e Fe; i valori minimi nei terreni alluvionali sabbiosi (n. 2 e n. 4). I valori di Q riscontrati nell'assorbimento su idrossidi di Al, Mn e Fe sono paragonabili a quelli dei terreni; i valori di K invece risultano più elevati (Tabb. 2 e 3).

TABELLA 3 - Assorbimento sugli idrossidi: costanti di Langmuir, coefficienti di correlazione relativi alle rette isoterme e prodotti delle concentrazioni ioniche di Cu^{++} e OH^- all'equilibrio (massimi riscontrati).

Assorbente	K l/meq	Q meq/100	r	$-\log [\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2$
Idrossidi di Al	105,2	15,1	0,9987	19
Idrossidi di Mn	72,0	12,0	0,9990	21
Idrossidi di Fe	80,6	7,0	0,9984	20
medie	85,9	11,4	0,9987	20

Il comportamento degli idrossidi di Al, Fe e Mn nei confronti dell'assorbimento del rame, analogo a quello dei terreni, lascia presupporre meccanismi di assorbimento simili nei due casi e riconducibili in larga misura a fenomeni di scambio, come dimostrerebbe la stretta correlazione fra assorbimento e capacità di scambio cationico (tab. 4). Ciò è in accordo con i risultati di D. G. KINNIBURG [1974] dai quali emerge che l'assorbimento di cationi su idrossidi di alluminio e ferro avviene attraverso lo scambio degli H^+ dei gruppi OH da parte dei cationi presenti nella soluzione, anche quando il colloide risulti carico positivamente.

Il valore medio delle Q per i diversi terreni a 25°C (13 meq/100 g) è significativamente più alto (t-test, $P = 0,01$) della Q media a 5°C (9,7 meq/100 g). Il valore medio delle K a 25°C (11,3 l/meq) è invece significativamente più basso ($P = 0,01$) della media a 5°C (17,6 l/meq). Questo risultato conferma ulteriormente l'ipotesi che l'assorbimento del Cu nel terreno sia, almeno in parte, un fenomeno di natura chimica. Un assorbimento esclusivamente fisico, in quanto fenomeno sempre esotermico, dovrebbe

risultare infatti depresso da un aumento di temperatura. Una reazione chimica su di una superficie invece può risultare sia esotermica che endotermica per cui un aumento della temperatura può deprimerla o favorirla.

Il risultato da noi conseguito è in accordo con la ricognizione di siti di assorbimento specifici per il rame (R. G. McLAREN e D. V. CRAWFORD [1973]), in quanto l'assorbimento specifico implica una reazione chimica ben definita.

Le isoterme ottenute a due temperature diverse per lo stesso terreno corrispondono entrambe a delle rette e differiscono soltanto per coefficiente angolare e punto di intersezione. Questo significa che la temperatura non modifica la natura delle reazioni interessate nell'assorbimento, ma sembra agire piuttosto sulla disponibilità dei siti di assorbimento. A temperatura più bassa il numero dei siti risulta minore ($Q\ 5^{\circ}\text{C} < Q\ 25^{\circ}\text{C}$) mentre l'affinità per il rame maggiore ($K\ 5^{\circ}\text{C} > K\ 25^{\circ}\text{C}$). In altri termini alla temperatura più bassa resterebbero disponibili soltanto siti che presentano una maggiore affinità per il Cu.

TABELLA 4 - Coefficienti di correlazione semplice.

	Sostanza organica	Argilla	pH	C.S.C.	Manganese "facilmente riduc."	Ossidi di Ferro "liberi"	Alluminio "estraiabile"	Calcare
Q(5°C)	0,649 *	0,543 n.s.	0,206 n.s.	0,860 **	0,850 **	0,682 *	0,605 n.s.	-0,111 n.s.
Q(25°C)	0,732 *	0,635 *	0,012 n.s.	0,874 **	0,705 *	0,611 n.s.	0,673 *	-0,104 n.s.
K(5°C)	0,879 **	0,843 **	-0,281 n.s.	0,709 *	0,620 n.s.	0,396 n.s.	0,605 n.s.	-0,284 n.s.
K(25°C)	0,908 **	0,743 *	-0,382 n.s.	0,629 n.s.	0,328 n.s.	0,121 n.s.	0,437 n.s.	-0,187 n.s.
Cu Totale	0,812 **	0,800 **	-0,153 n.s.	0,728 *	0,695 *	0,569 n.s.	0,544 n.s.	-0,463 n.s.

n.s. = non significativo
 * = significativo per $P = 0,05$
 ** = significativo per $P = 0,01$

Nella tab. 4 sono riportati i valori dei coefficienti di correlazione semplice tra i parametri dell'assorbimento, Q e K, e varie caratteristiche dei terreni. Un esame più approfondito di queste associazioni, mediante l'analisi della regressione multipla, ha consentito di stabilire che nel terreno l'assorbimento dipende prevalentemente dal contenuto in sostanza organica, argilla e Mn « facilmente riducibile », mentre il contributo degli idrossidi di ferro « liberi » e degli idrossidi di alluminio « estraibili » risulta praticamente nullo.

L'equazione che regola la regressione del Q 25°C (Y) su sostanza organica (X₁), argilla (X₂), e manganese « facilmente riducibile » (X₃) è la seguente:

$$Y = 7 + 0,55 X_1 + 0,027 X_2 + 0,18 X_3$$

$$(R = 0,881, \text{ significativo per } P = 0,05)$$

dalla quale appare evidente il contributo relativo delle tre variabili. Una regressione simile a questa si è ottenuta per il Q a 5°C.

Confrontando questi risultati con quelli relativi all'assorbimento su idrossidi (tab. 3) appare evidente che la capacità assorbente degli idrossidi risulta modificata nel terreno; queste differenze tuttavia possono anche imputarsi alla diversa efficacia dei metodi di determinazione degli idrossidi nel terreno.

L'energia con la quale il rame viene assorbito, esprimibile attraverso la costante K di Langmuir, risulta associata quasi esclusivamente alla sostanza organica e all'argilla, con preponderanza della prima:

$$K_{25^\circ\text{C}} = 4,4 + 1,3 X_1 + 0,06 X_2$$

$$(R = 0,909, \text{ significativo per } P = 0,01)$$

dove X₁ rappresenta la sostanza organica e X₂ l'argilla.

CONCLUSIONI

Il rame presente nei terreni esaminati è risultato associato al contenuto in sostanza organica, argilla e idrossidi di Mn.

L'assorbimento del rame sia nei terreni che negli idrossidi di Al, Mn e Fe è apparso regolato, per l'intervallo di concentrazione esaminato, dalla equazione isotermica di Langmuir.

Nel terreno l'assorbimento dipende, oltre che dal contenuto in sostanza organica e argilla, anche dalla presenza di idrossidi di Mn. Esso risulta depresso passando da 25°C a 5°C, probabilmente in dipendenza del fatto che un certo numero di siti divengono indisponibili.

Le K di Langmuir, esperimenti l'affinità del terreno per il Cu, sono risultate strettamente correlate con la sostanza organica e, in minor misura, con l'argilla.

* * *

Gli autori ringraziano Renato Perini per la valida collaborazione tecnica.

BIBLIOGRAFIA

- BLACK C. A. (1965) - Methods of soil analysis. Part 2. *Am. Soc. of Agr. Inc., Publisher U.S.A.*, pp. 1572.
- DION H. G., MANN P. J. G., HEINTZE S. G. (1947) - The «easily reducible» manganese of soils. *J. Agr. Sci.*, **37**, 17-22.
- ELLIS B. G., KNEZEK B. D. (1972) - Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: *Micronutrients in agriculture. Soil Sci. Soc. Am., Inc. U.S.A.*, pp. 666.
- HODGSON J. F. (1963) - Chemistry of the micronutrient elements in soils. *Adv. in Agronomy*, **15**, 119-159.
- KINNIBURG D. G., JACKSON M. L. (1974) - Cation adsorption by hydrous metal oxides. *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin - Madison, pp. 254.
- MCLAREN R. G., CRAWFORD D. V. (1973) - Studies on soil copper. II The specific adsorption of copper by soils. *Journal of Soil Science*. **24**, 443-452.
- OLSEN S. R., WATANABE F. S. (1957) - A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **21**, 144-148.
- PRATT P. F., BAIR F. L. (1961) - A comparison of three reagents for the extraction of aluminum from soils. *Soil Sci.*, **91**, 357-359.
- SHERMAN G. D., MCHARGUE J. S., HADGKINS W. S. (1942) - Determination of active manganese in soils. *Soil Sci.*, **54**, 253-257.
- TILLER K. G., HODGSON J. F., PEECH M. (1963) - Specific sorption of cobalt by soil clays. *Soil Sci.*, **95**, 392-399.

(ms. pres. il 9 settembre 1975; ult. bozze il 13 novembre 1975)