

CLAUDIO BINI \*

RELAZIONI FRA pH ED Eh NELLE ACQUE CIRCOLANTI  
IN DUE SUOLI IDROMORFI (LISCIVIATI A PSEUDOGLEY)  
DELLA VAL CHIANA (AREZZO) \*\*

RIASSUNTO. — Sono stati determinati sul posto, con un potenziometro da campagna, il pH e l'Eh di acque circolanti a determinati livelli in falde temporanee in due suoli definibili *lisciviati a pseudogley* del terrazzo principale della Val di Chiana, di cui uno incolto da oltre tre anni ed uno tuttora coltivato, onde verificare le relazioni tra i due parametri, misurati nell'arco di sei mesi con osservazioni settimanali, e registrare le variazioni fra i due diversi ambienti. Per confronto, si sono analizzati anche campioni di acqua meteorica.

Nell'ambito di ciascuna stazione, si osservano differenze nei vari livelli di raccolta, imputabili sia a prelievi effettuati in concomitanza con eventi meteorici (Eh minori) o lontano da questi (Eh maggiori), sia alle diverse condizioni di esistenza delle falde, in funzione della permeabilità, della granulometria e dello stato di saturazione del terreno.

Anche fra le due stazioni di raccolta si verificano differenze, sia nel pH che nell'Eh: la stazione I ha valori di pH e di Eh rispettivamente più alti e più bassi della stazione II. Ciò è da porre probabilmente in relazione con la diversa condizione dei due terreni: la stazione I, non coltivata da tempo, ha subito un graduale assestamento delle particelle con relativa diminuzione della porosità e limitazione delle possibilità di circolazione dei fluidi e di aereazione dell'ambiente; la stazione II, soggetta alle usuali lavorazioni agricole, sviluppa un ambiente favorevole agli scambi liquido-gas.

I fenomeni ossido-riduttivi osservati nelle figure pedologiche dei profili dei suoli studiati (screziature, laccature, concrezioni), in un ambiente i cui limiti di pH ed Eh favoriscono l'attività dei microrganismi, sembrano attuali, e sono da attribuire in gran parte alle differenze di potenziale registrate in presenza o in assenza di una falda idrica temporanea, anche se i valori di Eh risultano sempre e soltanto positivi.

ABSTRACT. — Eh and pH measurements of soil waters in the Chiana river Valley (Arezzo, Tuscany) have been carried out in the field. The aim was to investigate the relationships between the tested parameters and the morphological characteristics of two pseudogley soils in the main terrace of Chiana river.

The soils — described as *Typic Hapludalfs* — have a yellowishbrown colour, a fine-clay texture, without skeleton, a neutral pH and a slow drainage below 40 cm. Parent materials are silty-clay fluvial deposits with small sand layers, overlaying thick boulder levels. The horizons are as follows:

- A<sub>p</sub> = 0-35 cm;
- B<sub>21</sub> = 35-80 cm;
- B<sub>22</sub> = 80-120 cm;
- C<sub>1</sub> = more than 120 cm.

\* Istituto di Geologia Applicata - Fac. Agraria - Università di Firenze.

Centro di Studio per la Genesi, Classificazione e Cartografia del suolo del C.N.R..

\*\* Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. - Pubblicazione n. 32.

The measurements have been carried out during six months in 1975, collecting water samples at different depths in the soils. Rain waters also have been tested.

One of the soils investigated was bare and the other was cultivated, so it has been possible to relate Eh and pH values to the different morphological and physical characteristics, and to the degree of saturation of the horizons considered.

The Eh-pH environmental limits recorded at the two stations are those of the *wet soils*, where microbiological activity is present.

The pedological features in the profile of the soils investigated (Fe-Mn mottles and nodules) seem caused by alternating reduction and oxidation conditions due to a surface water-table appearing or disappearing in the soils.

Where the oxygen diffusion rate is slow, mottles are formed, and where it is fast, nodules are formed.

The best horizons in the Chiana Valley are, for the mottles at 45-50 cm depth, and for the nodules at 90-100 cm depth.

The observed features allow to believe that gley phenomena are still going on, in studied paleosoils, because of the redox potential variations and of the microorganisms' activity.

### Introduzione

I ricercatori dell'Istituto di Geologia Applicata dell'Università di Firenze (Fac. Agraria) e del Centro di Studio per la Genesi, Classificazione e Cartografia del Suolo del C.N.R. svolgono da tempo ricerche sui bacini lacustri intrappenninici (FERRARI, 1962; SANESI, 1965; MANCINI e ROMAGNOLI, 1965; ROMAGNOLI, 1968; GALLIGANI, 1971).

Recentemente è stato intrapreso lo studio del bacino della Val di Chiana, particolarmente interessante sia dal punto di vista geomorfologico che pedologico, per una migliore comprensione di eventi geologici (inversione del corso del fiume Chiana, una volta tributario del Tevere e attualmente dell'Arno; fenomeni neotettonici che hanno investito il terrazzo principale della Chiana) ed antropici (bonifiche e sistemazioni idrauliche nel bacino del Chiana, gestione del territorio dal punto di vista agrario-forestale ecc.). In questo quadro si inseriscono le ricerche recentemente intraprese dallo scrivente, e volte a dare un contributo alla conoscenza delle condizioni chimico-fisiche caratteristiche di determinati ambienti di pedogenesi.

In certi suoli, come quelli della Val di Chiana, la presenza di una falda idrica temporanea e la difficoltà di drenaggio meritano ad essi l'appellativo di *pseudogley*, per distinguerli da suoli in cui c'è una falda idrica persistente, e definiti *gley soils*. Questi suoli sono caratterizzati da un drenaggio lento o molto lento al di sotto dei primi 30-40 cm (orizzonte di lavorazione agricola), per cui sviluppano fino praticamente dalla superficie una tipica idromorfia, a causa del permanere dell'acqua nel suolo più o meno a lungo.

Nella Val di Chiana, i fenomeni di carattere idromorfo sono assai diffusi, e danno luogo a figure pedologiche tipiche di questo ambiente di pedogenesi, quali screziature, rivestimenti e concrezioni di Fe-Mn.

Le figure pedologiche osservate nel profilo dei suoli in esame sollevano interessanti problemi genetici. Perché si possano formare le screziature e le concrezioni,

è necessario che l'ambiente subisca essenzialmente variazioni del potenziale redox e del pH. Queste variazioni possono verificarsi quando il suolo passa da una condizione di secchezza, conseguente ad un periodo senza precipitazioni, ad una condizione di saturazione, in seguito al verificarsi di eventi meteorici.

Con lo scopo di chiarire il meccanismo di formazione di questi caratteristici prodotti dell'ossidazione-riduzione, sono stati scelti due suoli appartenenti alla stessa unità morfologica della Val di Chiana, con caratteristiche pedologiche simili, di cui uno incolto da oltre tre anni ed uno tuttora a coltivo.

### Inquadramento geopedologico

L'unità morfologica in cui si inseriscono i due suoli è il terrazzo principale della Val di Chiana nella sua parte più settentrionale. Questa superficie di deposito fluviale, poggiante su sedimenti lacustri, è conservata in lembi molto incisi e declina da sud a nord da 300 metri (stazione di Ciggiano) a 260 metri (Pieve al Toppo), inclinata da ovest (dove si raccorda a monte con i materiali pre-lacustri) verso est.

Litologicamente, il terrazzo è costituito da sabbie argillose, argille, ciottolami di età riferibile al Pleistocene superiore (MERLA e ABBATE, 1967).

L'unità pedologica corrispondente a tale unità morfologica (*famiglia di Mucchio*, classificabile come *Typic Hapludalf*), è caratterizzata da suoli profondi, argilloso-fini, con scheletro assente, neutri, a drenaggio lento al di sotto dei 40 cm di profondità. In particolare, i suoli oggetto di questo studio sono derivati da depositi fluviali prevalentemente limoso-argillosi, intercalati da livelletti di sabbia e sovrastanti livelli più potenti di ciottoli.

La descrizione del profilo è riportata integralmente qui di seguito.

### Profilo di Mucchio II (Badia al Pino, AR)

Quota: 277 m. s.l.m.

Pendenza: 2-3 %

Esposizione: Nord-Ovest

Pietrosità: assente

Rocciosità: assente

Drenaggio: imperfetto

Erosione: idrica moderata

Roccia madre: depositi fluviali limoso-argillosi, intercalati da lenti di sabbia, sovrastanti ciottolami

Vegetazione: coltivo a grano, in riposo da tre anni

Classificazione: Typic Hapludalf

Descrizione: 30-4-1973 G. A. Ferrari, U. Galligani

Analisi chimiche e fisiche: A. Raspi, E. Busoni.

- Oriz. Ap 0-35 cm bruno giallastro (10 YR 5/6) quando umido; limoso franco; scheletro assente; struttura poliedrica angolare, debole, molto fine e fine; consistenza da asciutto: dura; pori molto piccoli, comuni; radici erbacee comuni subverticali; pH (campagna) 5,5; limite ondulato abrupto.
- B<sub>21</sub> 35-80 cm bruno giallastro (10 YR 5/5) quando umido; argilloso-limoso; scheletro assente; struttura prismatica evidente, media e grossolana; consistenza: estremamente resistente da umido e plastica da bagnato; pori scarsi e molto piccoli; fessure comuni sui 40-50 cm; scarse sui 70-80 cm; radici erbacee scarse subverticali; screziature abbondanti, piccole medie molto evidenti (6 YR 5/6 e 2,5 Y 6/2) tra 35 e 45 cm; piccole e medie, comuni, evidenti (10 YR 5/7 e 2,5 Y 6/2) tra 65 e 80 cm; rivestimenti di Fe-Mn ed argilla comuni; concrezioni di Fe-Mn dure, scarse e piccole da 70 cm in basso; facce di pressione abbondanti; pH (campagna) 5,0; limite ondulato graduale. D.A. 1,73 a 50 cm e 1,81 a 70 cm.
- B<sub>22</sub> 80-120 cm bruno giallastro scuro (10 YR 4,5/5) quando bagnato; argilloso limoso; scheletro assente; struttura prismatica media e grossolana, evidente; a saturazione consistenza plastica; pori scarsi e molto piccoli; fessure scarse; radici assenti; effervescenza all'HCl 10 % molto debole; rivestimenti di Fe-Mn scarsi; concrezioni di Fe-Mn dure, abbondanti, piccole e medie; facce di pressione abbondanti; pH (campagna) 7,0; limite inferiore ondulato diffuso. D.A. 1,77 a 90 cm.
- C<sub>1</sub> 120 cm ed oltre; bruno giallastro (10 YR 5,5/6) quando umido; argilloso limoso; scheletro assente; struttura prismatica evidente, molto grossolana; consistenza estremamente resistente da umido; pori scarsi e molto piccoli; fessure comuni; radici assenti; effervescenza all'HCl 10 % molto debole; concrezioni Fe-Mn dure piccole e medie comuni; concrezioni di CaCO<sub>3</sub>, a 160 cm, dure, nette, scarse, medie e grandi; facce di pressione abbondanti; facce di scivolamento comuni, a 45°; pH (campagna) 8,0.

### Metodologia

Sulla base delle osservazioni di campagna e di precedenti indagini (BUSONI, 1975), sono stati identificati tre livelli di profondità diversa, cui corrispondono caratteristiche morfologiche particolari:

livello *a* - alla profondità di 30-35 cm: colore della matrice indisturbata bruno-giallastro (10 YR 5/5); screziature scarse, piccole e medie, molto evidenti, di colore rosso-brunastro (6 YR 5/6) e grigio-brunastre chiare (2,5 Y 6/2);

livello *b* - alla profondità di 45-50 cm: colore della matrice indisturbata bruno-giallastro (10 YR 5/5); screziature abbondanti, piccole e medie, di colore giallo-bruno scuro (10 YR 5/7) e grigio-brunastro chiaro (2,5 Y 6/2); rivestimenti di ferro-manganese comuni (20 %);

livello *c* - alla profondità di 90-100 cm: colore della matrice indisturbata bruno-giallastro scuro (10 YR 4,5/5); screziature scarse, piccole, di colore bruno intenso (7,5 YR 5/8) e grigio chiaro (2,5 Y 7/2); concrezioni di ferro-manganese dure, abbondanti (> 20 %), piccole e medie ( $\varnothing < 4$  mm).

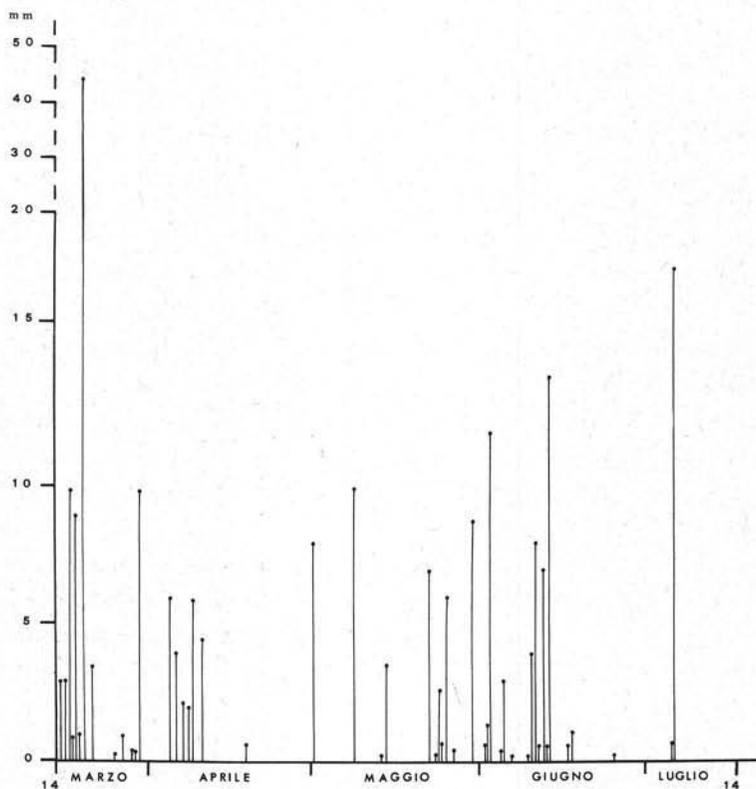


Fig. 1. — Millimetri di pioggia caduti nella Val di Chiana, nel periodo 14-3/14-7-1975, e registrati dal pluviografo annesso alla stazione II.

A tali livelli corrispondono falde idriche temporanee aventi comportamenti distinti. Non si sono potuti avere dati sufficienti per una precisa valutazione percentuale della presenza delle falde nel primo semestre del 1975, ma si possono ritenere indicativi i dati rilevati per lo stesso periodo del 1974 (BUSONI, *op. cit.*), in cui la falda corrispondente al livello *a* è risultata presente per circa il 25 % del tempo,

la falda poggiate sul livello *b* per circa il 35 % del tempo mentre una falda probabilmente più profonda è risalita sporadicamente fino al livello *c*, in conseguenza di eventi meteorici importanti ed in condizioni di saturazione del suolo.

Inoltre alla profondità di 120 cm è stata osservata la presenza di concrezioni carbonatiche, e per questo motivo si è ritenuto opportuno fissare un quarto livello di osservazione a tale profondità.

Ai livelli sopra detti sono stati inseriti in ciascuno dei due suoli, dopo la descrizione delle carote estratte con una trivella a mano, tubi piezometrici in PVC per la raccolta dell'acqua; per ogni livello di profondità sono stati inseriti tre tubi, onde avere il maggior numero possibile di dati e registrare eventuali variazioni di carattere sia fisico (presenza o assenza della falda in quel punto) che chimico (differenze di  $T^{\circ}C$ , Eh, pH).

Una capannina meteorologica S 1690, attrezzata con termoigrografo e pluviografo e annessa alla stazione II, ha registrato i dati di temperatura ed umidità dell'aria e l'entità delle precipitazioni. In fig. 1 sono riportati i millimetri di pioggia caduti nel periodo dal 14 marzo al 14 luglio 1975.

Sui campioni di acqua del suolo, prelevati settimanalmente con una pompetta aspirante, ed inoltre per confronto su campioni di acqua meteorica raccolta in appositi recipienti posti in prossimità delle due stazioni, venivano determinati sul posto i parametri chimico-fisici, con le seguenti apparecchiature:

$T^{\circ}C$ : con termometro a mercurio graduato da  $-10^{\circ}$  a  $+50^{\circ}$ , con sensibilità di  $0,1^{\circ}$ ;

pH: con potenziometro da campagna Metrohm mod. E 488, scala graduata in 14 unità di pH, sensibilità  $0,05$  unità pH;

Eh: con potenziometro da campagna Metrohm mod. E 488, scala graduata da  $-500$  mV a  $+500$  mV, sensibilità  $10$  mV.

Inoltre venivano determinati sul posto la conduttività elettrica e la concentrazione degli ioni  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $HCO_3^{-}$ , ed in laboratorio le concentrazioni di  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $SO_4^{--}$  e  $Cl^{-}$  disciolti nelle acque. I risultati di queste determinazioni e l'elaborazione dei dati saranno oggetto di un successivo lavoro.

## Risultati

I valori di  $T^{\circ}C$ , pH ed Eh misurati alla stazione I (terreno incolto) nel periodo dal 6-12-1974 al 3-7-1975 sono riportati nella tabella 1.

I valori di  $T^{\circ}C$ , pH ed Eh misurati alla stazione II (terreno a coltivo) nel periodo dal 14-2-1975 al 3-7-1975 sono riportati nella tabella 2.

Confrontando le tabelle sopracitate e la fig. 1, si osserva che a parità di intensità delle precipitazioni, il suolo della stazione II offre una maggiore persistenza alle falde idriche temporanee rispetto al suolo della stazione I. È da ritenere che lo stato attuale dei due terreni sia la causa principale di questo diverso comportamento.

TABELLA I

Prelievo del	3/1/74	3/1/74	7/2/74	14/2/74	28/2/74	7/3/74	14/3/74	20/3/74	26/3/74	4/4/74	11/4/74	18/4/74	5/5/74	16/5/74	23/5/74	30/5/74	6/6/74	13/6/74	20/6/74	3/7/74	
PIEZOMETRO N.3 - Profondità cm. 45																					
T°C	11	-	9	14	12	10,5	-	-	8,5	9	18	16	-	-	-	-	-	-	-	-	
pH	7,20	-	7,45	6,15	7,20	6,90	-	-	7,30	7,10	7,20	7,20	-	-	-	-	-	-	-	-	
Eh (eV)	+275	-	+225	+250	+200	+200	-	-	+230	+275	+240	+215	-	-	-	-	-	-	-	-	
PIEZOMETRO N.4 - Profondità cm. 45																					
T°C	-	-	9,5	14	11	11	10	5	12	8	10	18	-	-	-	-	-	-	-	21	
pH	-	-	7,50	6,80	7,70	7,30	6,20	6,50	7,40	5,90	6,85	7,55	-	-	-	-	-	-	-	7,45	
Eh (eV)	-	-	+270	+220	+210	+190	+240	+240	+230	+240	+290	+190	-	-	-	-	-	-	-	+210	
PIEZOMETRO N.5 - Profondità cm. 30																					
T°C	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	21	
pH	-	-	6,80	-	-	-	-	-	-	-	7,35	-	-	-	-	-	-	-	-	7,20	
Eh (eV)	-	-	+220	-	-	-	-	-	-	-	+260	-	-	-	-	-	-	-	-	+225	
PIEZOMETRO N.6 - Profondità cm. 100																					
T°C	11	9	-	-	-	-	-	-	9	14	-	-	-	-	-	-	-	-	19	20	
pH	7,45	7,60	-	-	-	-	-	-	7,75	7,45	-	-	-	-	-	-	-	-	6,50	7,25	
Eh (eV)	+280	+125	-	-	-	-	-	-	+250	+235	-	-	-	-	-	-	-	-	+240	+210	
PIEZOMETRO N.7 - Profondità cm. 30																					
T°C	-	-	14	-	-	-	-	5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
pH	-	-	7,40	-	-	-	-	6,70	-	-	7,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Eh (eV)	-	-	+170	-	-	-	-	+210	-	-	+265	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PIEZOMETRO N.8 - Profondità cm. 45																					
T°C	11	-	9	-	12	-	-	5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	19	19	
pH	6,55	-	7,50	-	7,40	-	-	6,50	-	-	6,95	-	-	-	-	-	-	-	7,90	7,50	
Eh (eV)	+260	-	+210	-	+210	-	-	+230	-	-	+285	-	-	-	-	-	-	-	+220	+230	
PIEZOMETRO N.9																					
T°C	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
pH	-	-	-	-	-	-	-	6,70	-	-	7,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Eh (eV)	-	-	-	-	-	-	-	+240	-	-	+250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ACQUA METEORICA I																					
T°C	11	7	8	10,5	13	3	13	15	8	9	6	22	19	21	29	24	21	26	-	-	
pH	7,85	6,80	4,60	4,70	4,20	4,90	6,70	5,20	4,60	5,10	6,50	7,40	7,35	6,50	7,50	6,60	8,90	8,40	-	-	
Eh (eV)	+215	+140	+220	+300	+225	+310	+200	+230	+240	+260	+255	+295	+200	+215	+210	+200	+240	+170	+190	-	

Nei piezometri n.1 (cm.120), 2 (cm.120), 10 (cm.100), 11 (cm.100), 12 (cm.120) non è mai stata trovata acqua nel periodo indicato. I trattini indicano prelievi non effettuati per l'assenza della falda nel giorno indicato.

TABELLA 2

Prelevato del	14/2/75	28/2/75	7/3/75	14/3/75	20/3/75	26/3/75	4/4/75	11/4/75	18/4/75	24/4/75	9/5/75	16/5/75	23/5/75	30/5/75	6/6/75	13/6/75	20/6/75
PIEZOMETRO N.2 - Profondità cm. 45																	
T°C	-	-	-	11	5	11	11	8	16	-	16	18	20	-	19	19	21
pH	-	-	-	6,90	6,70	7,40	6,50	7,35	6,70	-	7,10	6,70	6,55	-	7,10	6,65	6,90
En	-	-	-	+250	+270	+270	+275	+290	+270	-	+230	+225	+220	-	+235	+250	+210
PIEZOMETRO N.3 - Profondità cm. 50																	
T°C	11	8	10	10	5	10	11	9	14	16,5	15	18	20	21	18,5	19	22
pH	6,85	7,50	7,60	7,10	7,20	7,20	7,20	6,70	6,85	6,85	6,70	6,35	6,40	7,40	6,95	6,30	7,20
En	+215	+260	+200	+230	+280	+230	+240	+290	+290	+250	+230	+235	+215	+225	+225	+250	+205
PIEZOMETRO N.4 - Profondità cm. 50																	
T°C	11	9	10	11	5	11	12	10	14	-	16	18	20,5	21	18	18,5	21
pH	7,80	7,60	6,90	6,90	7,20	7,10	6,85	6,60	6,65	-	6,60	7,35	6,90	6,60	7,05	6,70	6,80
En	+200	+240	+210	+230	+260	+290	+230	+285	+285	-	+220	+230	+220	+240	+230	+250	+210
PIEZOMETRO N.8 - Profondità cm. 35																	
T°C	12	9	10	12	5	11	12	10	15	-	16	19	20,5	-	18	19	22
pH	6,35	6,00	6,60	7,20	7,10	7,20	6,90	6,80	7,35	-	7,45	7,25	6,40	-	7,10	6,50	7,40
En	+190	+240	+200	+210	+260	+270	+230	+380	+220	-	+235	+215	+215	-	+230	+250	+210
PIEZOMETRO N.10 - Profondità cm. 90																	
T°C	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	7,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
En	+190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PIEZOMETRO N.11 - Profondità cm. 35																	
T°C	12	9	-	11	-	-	-	-	15	-	16	18	-	-	-	20	-
pH	6,45	6,30	-	6,10	-	-	-	-	6,90	-	6,70	6,55	-	-	-	6,70	-
En	+220	+230	-	+250	-	-	-	-	+240	-	+225	+220	-	-	-	+245	-
PIEZOMETRO N.12 - Profondità cm. 35																	
T°C	11,5	9	11	11	5	12	11,5	10	-	-	16	17	20,5	-	18	18,5	22
pH	6,80	6,30	6,30	6,60	7,10	7,20	6,70	6,39	-	-	6,60	6,30	6,40	-	6,85	6,75	7,00
En	+210	+220	+220	+260	+260	+280	+225	+290	-	-	+220	+230	+215	-	+220	+250	+200
ACQUA METEORICA II																	
T°C	-	-	-	12	8	11	11	11	22	-	19	21	25,5	26	21	26	26
pH	-	-	-	6,90	5,20	5,90	5,90	5,50	7,00	-	7,00	6,10	4,75	5,95	6,50	6,90	6,85
En	-	-	-	+250	+270	+280	+240	+290	+290	-	+250	+195	+240	+260	+235	+245	+200

Nei piezometri n.1 (cm.100), 5 (cm.120), 6 (cm.120), 7 (cm.100), 9 (cm.90), non è mai stata trovata acqua nel periodo suddetto.

I traccianti indiano prelevati non effettuati per l'assenza della falda nel giorno indicato.

In particolare, la fitta copertura erbacea della stazione I e la compattazione subita dalle particelle del suolo in fase di riposo ed assestamento, sviluppano una notevole evapotraspirazione e limitano la possibilità di infiltrazione e circolazione di acqua meteorica e quindi la formazione di falde superficiali durevoli.

Alla stazione II invece la lavorazione fino oltre 30 cm impedisce lo svilupparsi di coperture erbacee e provoca una costante aereazione, aumentando la porosità e favorendo quindi l'infiltrazione e la circolazione dell'acqua.

Una caratteristica comune alle due stazioni è invece la presenza più assidua della falda a 45-50 cm rispetto a quella a 35 cm; in effetti, le falde compaiono in tempi successivi (BUSONI, *op. cit.*): la prima è quella a 45 cm, cui segue quella a 35 cm mentre quella a 100 cm compare saltuariamente.

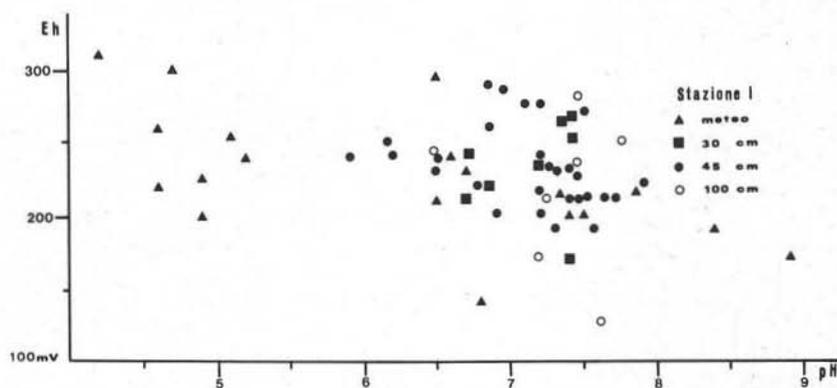


Fig. 2. — Distribuzione delle misure di Eh e pH dei campioni prelevati alla stazione I nel primo semestre del 1975.

È da ritenere che almeno in certi periodi dell'anno <sup>(1)</sup>, una volta formatasi la prima falda, la seconda si congiunga a questa, determinando condizioni di saturazione. Invece la falda a 100 cm compare sporadicamente ed in tempi anche relativamente lontani dagli eventi meteorici, in conseguenza del più lungo percorso delle acque nel suolo. Alcune volte infatti si è raccolta l'acqua a 100 cm, mentre erano scomparse le due falde più superficiali.

A 120 cm invece non è mai stata rilevata la presenza di una falda.

In fig. 2 sono riportati in diagramma Eh/pH i punti rappresentativi di tutti i campioni prelevati alla stazione I nel primo semestre del 1975. I campioni di acqua meteorica sono addensati in due nuvole di punti: alcuni presentano valori di pH

<sup>(1)</sup> I periodi di maggiore piovosità, quando l'evapotraspirazione è scarsa ed il drenaggio interno non è sufficiente a smaltire l'acqua che penetra nel terreno.

minori di 5,5 e valori di Eh compresi fra +200 e +300 mV, altri hanno pH maggiore di 6,5 ed Eh costantemente al di sotto di +250 mV. Questa distribuzione non deve sorprendere se si tiene conto della grande variabilità del tipo di eventi meteorici, dal punto di vista sia fisico che chimico. In seguito si tenterà di precisare meglio questo concetto.

I campioni prelevati ai diversi livelli nel suolo sono invece raccolti in un'area più ristretta, ma mostrano anch'essi variazioni sia orizzontali che verticali, nell'ambito di ciascun livello ed anche nello stesso livello, nelle diverse giornate di prelievo. Ciononostante, si possono identificare una tendenza preferenziale in senso orizzontale (da  $\text{pH} = \sim 6$  a  $\text{pH} \leq 8$ ) dei campioni prelevati alla profondità di 45 cm, ed una in senso verticale (da  $\text{Eh} > +100$  ad  $\text{Eh} \leq +300$  mV) dei campioni prelevati alla profondità di 100 cm, mentre i campioni prelevati alla profondità di 30 cm si presentano maggiormente dispersi all'interno dei limiti descritti.

Tali distribuzioni corrispondono alle diverse condizioni ambientali in cui si trovano questi fluidi.

A 100 cm, con una grande densità apparente ( $\text{D.A.} = \sim 1,80 \text{ g/cm}^3$ ), ed una porosità ridotta (33 %), il pH rimane pressochè stabile ed i notevoli salti di potenziale consentono la formazione di screziature e soprattutto di concrezioni di Fe-Mn (che infatti nel profilo cominciano ad essere abbondanti a questa profondità). A 45 cm, con densità apparente media ( $\text{D.A.} = \sim 1,70$ ) e porosità discreta (38 %), gli scambi liquido-gas sono abbastanza facilmente realizzabili, la diffusione dell'ossigeno induce variazioni di pH e di Eh e provoca alternativamente blandi stati di ossidazione e riduzione del suolo, sufficienti alla formazione di screziature e alla deposizione, tramite colloidali argillosi in sospensione, di pellicole di ossidi di Fe-Mn all'interfaccia solido-liquido. Le concrezioni invece non si formano perchè la velocità di diffusione dell'ossigeno è troppo debole per provocare una rapida ossidazione del ferro e del manganese presenti allo stato ridotto all'interno degli aggregati (BLUME, 1968). A 30 cm, con densità apparente bassa ( $\text{D.A.} = 1,46$ ) e porosità elevata (46 %: siamo nell'orizzonte  $A_p$  che ha 35 % di sabbia e 25 % di argilla), c'è la possibilità di un costante interscambio liquido-gas che determina una continua variabilità dei due parametri in esame, in un ambiente normalmente ossidante. Quando però il suolo è saturo, si realizzano condizioni riducenti che, alternate a condizioni ossidanti, provocano ancora i fenomeni di tipo pseudogley, già accennati prima, ma di entità più modesta (screziature scarse e poco evidenti, concrezioni scarse e piccole).

In fig. 3 sono riportati in diagramma Eh/pH i punti rappresentativi di tutti i campioni prelevati alla stazione II nel primo semestre del 1975. L'acqua meteorica presenta ovviamente la stessa distribuzione rilevata presso la stazione I, pur con differenze anche sensibili, imputabili in buona parte a fattori contingenti (inquinamento da parte di organismi viventi o sostanze organiche e inorganiche, cadute accidentalmente nel recipiente di raccolta).

I punti rappresentativi dei campioni prelevati nel suolo a questa stazione sono

addensati intorno a valori medi di  $\text{pH} = 7$  e di  $\text{Eh} = +220$  mV e non è facile riconoscerli delle disposizioni preferenziali. I campioni corrispondenti al livello di 35 cm mostrano tuttavia una tendenza a conservare pressochè costante il potenziale (con una punta di  $\text{Eh} = +380$  mV), mentre il  $\text{pH}$  varia da 6 a 7,50. Si può ipotizzare che a tale livello, a parità di aereazione delle acque e del suolo, in virtù sia della granulometria (si tratta di un orizzonte limoso franco, con il 35 % di sabbia) che della lavorazione subita, le variazioni di  $\text{pH}$  siano dovute in gran parte all'uso di fertilizzanti e concimi.

I campioni prelevati a 45-50 cm mostrano invece una dispersione in senso sia verticale che orizzontale.

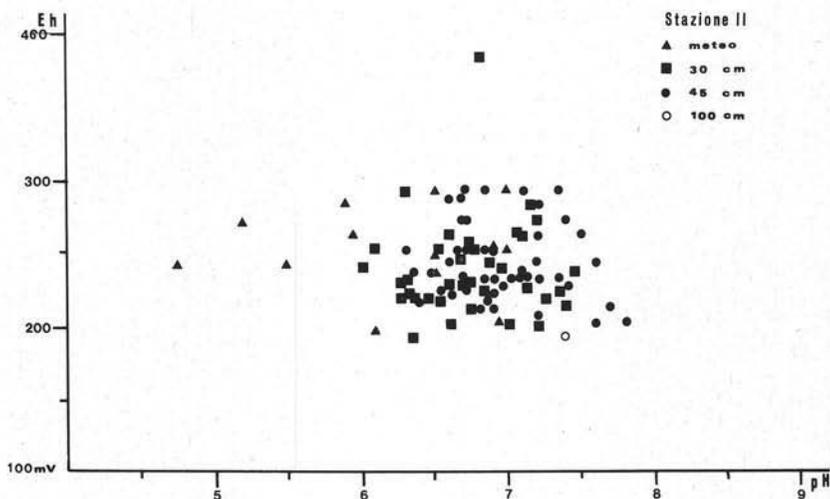


Fig. 3. — Distribuzione delle misure di Eh e pH dei campioni prelevati alla stazione II nel primo semestre del 1975.

E' probabile che valgano, per questo gruppo, motivazioni simili alle precedenti, però con salti di potenziale quando il suolo passa da una condizione di insaturazione (Eh alti) ad una condizione di saturazione (Eh bassi): in tal modo si possono formare le vistose screziature osservate nel profilo.

Niente invece si può dire relativamente al livello a 90-100 cm, poichè è stato possibile effettuare misure una sola volta, in condizioni di saturazione e perciò in ambiente piuttosto ridotto e chimicamente neutro. La distribuzione irregolare delle precipitazioni nell'arco di tempo considerato, i fenomeni di evapotraspirazione intensa per l'esposizione nord-ovest della stazione, ed in ultima analisi le condizioni morfologiche della stazione stessa, hanno impedito la risalienza della falda per ripetuti periodi.

La fig. 4 raccoglie i diagrammi Eh/pH relativi ai campioni prelevati alle diverse profondità, in 12 giornate, alle due stazioni (sono state trascurate le giornate

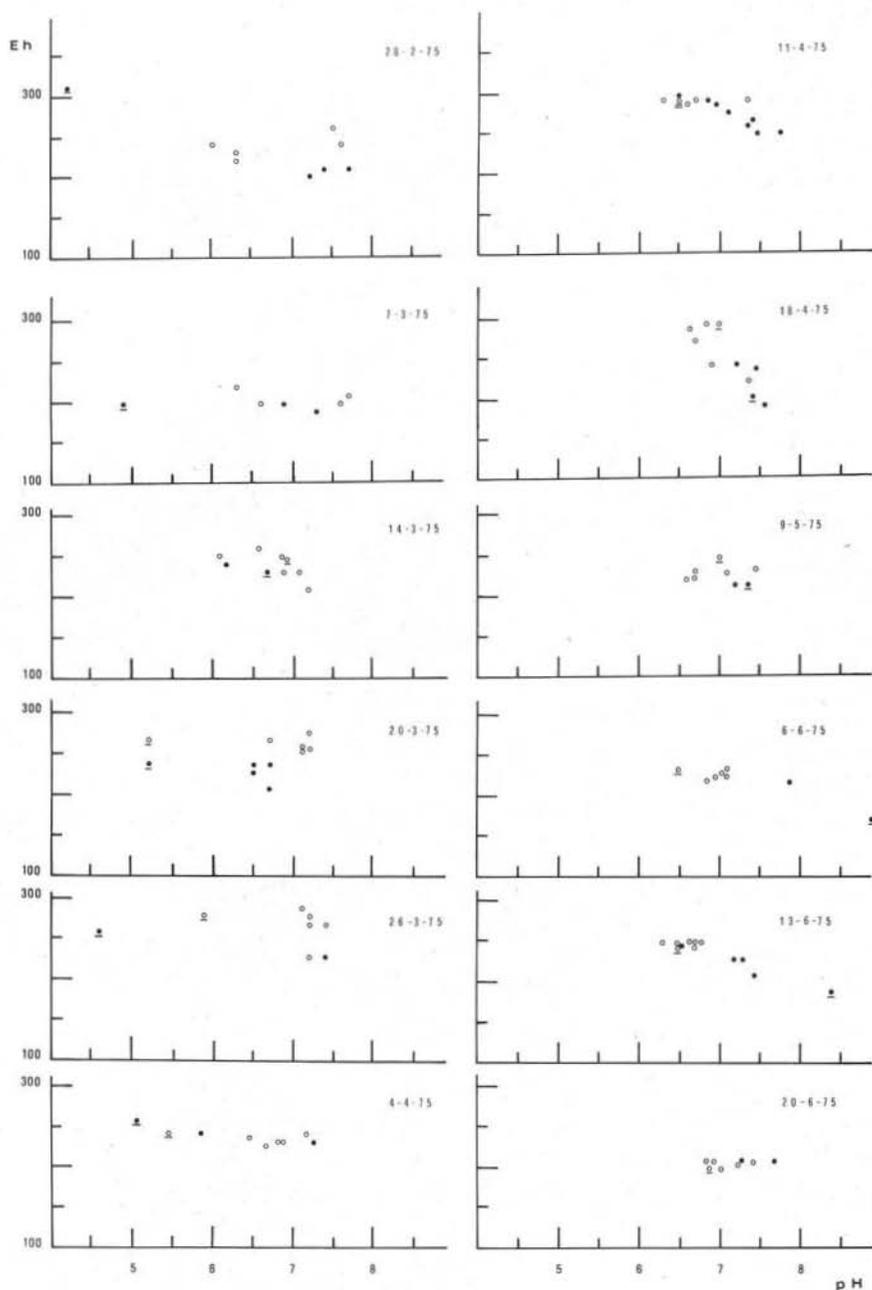


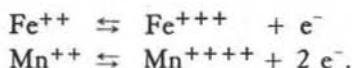
Fig. 4. — Distribuzione delle misure di pH (in ascisse) ed Eh (in ordinate) registrate alle due stazioni in 12 giornate. I punti pieni rappresentano i campioni della stazione I, quelli vuoti i campioni della stazione II. I punti sottolineati sono rappresentativi dei campioni di acqua meteorica.

meno indicative per lo scarso numero di campioni prelevati). I campioni raccolti alla stazione II mostrano in generale valori di Eh più alti rispetto a quelli della stazione I, mentre i valori di pH risultano minori.

Considerando le diverse condizioni in cui si trovano i due terreni, uno incolto e l'altro coltivato, si può ritenere che tale differenza di comportamento sia da attribuire al diverso stato di aggregazione delle particelle del suolo; in altri termini, la stazione II, soggetta alle usuali lavorazioni agricole, ha permeabilità e porosità più elevate e favorisce quindi gli scambi liquido-gas: per questo motivo, il potenziale di ossido-riduzione cresce mentre il pH tende ad abbassarsi, a causa della liberazione di CO<sub>2</sub> nella fase di decomposizione della sostanza organica.

La stazione I, allestita in terreno incolto, ha permeabilità e porosità minori, essendo maggiore lo stato di aggregazione delle particelle: in tale ambiente, dove gli scambi liquido-gas e liquido-solido sono forzatamente limitati, si può ritenere che il potenziale di ossido-riduzione rimanga abbastanza basso, e comunque minore di quello della stazione II.

Il pH potrebbe invece salire per l'azione di alcuni microorganismi che trovano, negli intervalli di pH ed Eh registrati, un ambiente favorevole al loro sviluppo (BAAS BECKING et AL., 1960); ad esempio i batteri del ferro e del manganese, che fissano gli elettroni lasciati liberi nelle reazioni di ossidazione:



Quando l'ambiente è saturato, si ha un arresto o quanto meno un rallentamento dei normali processi di ossigenazione, che determinano — pur conservando positivi i valori di Eh — condizioni riducenti, con formazione delle caratteristiche figure pedologiche.

Un discorso a parte merita l'acqua meteorica: la sua distribuzione nei diagrammi di fig. 4 è varia, il più delle volte essa assume una posizione isolata, altre volte non è facilmente distinguibile dal gruppo dei campioni prelevati nel suolo.

Questo comportamento anomalo, così come la distribuzione osservata nei diagrammi delle figg. 2 e 3, può essere imputabile a due motivi fondamentali:

1) la diversa natura delle precipitazioni in giornate differenti. Le acque meteoriche sono infatti generalmente povere di sali <sup>(2)</sup>; inoltre vi sono gas, in particolare CO<sub>2</sub>, ed altre sostanze trascinate dalla pioggia nella precipitazione a terra. Ad esempio, quando durante un temporale avviene una scarica elettrica, si ha la formazione di HNO<sub>3</sub>, ed il pH si abbassa sensibilmente;

2) la possibilità di inquinazione dei campioni, raccolti in recipienti di polietilene necessariamente non sigillati, e perciò, seppure muniti di filtri, inquinabili in parti-

(2) Gli ioni più importanti presenti nell'acqua meteorica sono SO<sub>4</sub><sup>--</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

colare da parte di organismi viventi e sostanze organiche (insetti, alghe ecc.).

Il primo motivo è da ritenere valido nel caso di comportamenti analoghi dell'acqua meteorica raccolta presso entrambe le stazioni, che distano circa 300 metri tra loro. La breve distanza non giustificherebbe infatti differenze di chimismo nella pioggia raccolta, anche se talora, specie in occasione di temporali estivi, sono state effettivamente registrate diversità da luogo a luogo (GORHAM, 1955).

Il secondo motivo può ritenersi valido per giustificare i casi in cui l'acqua meteorica raccolta alle due stazioni nella medesima giornata abbia caratteristiche disuguali, cioè i due campioni non siano confrontabili. Valori eccezionalmente alti di pH confermano questo asserito.

### Conclusioni

Le condizioni ossido-riduttive e di pH verificate consentono di inquadrare le acque circolanti nel terreno delle due stazioni sperimentali entro limiti di Eh-pH

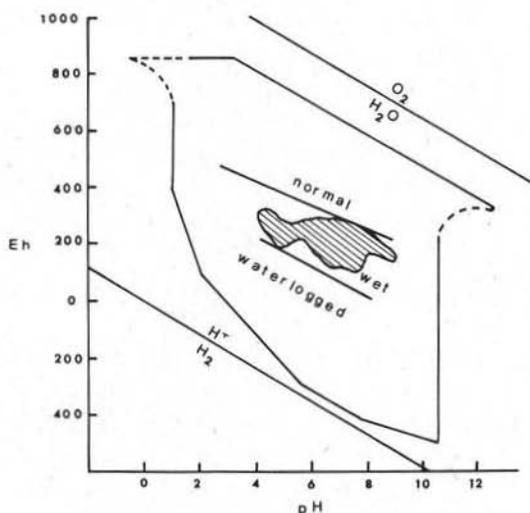


Fig. 5. — (Da BAAS BECKING et AL., 1960, ridis.). Limiti di Eh e pH di ambienti naturali, con particolare riferimento ai suoli. L'area tratteggiata delimita i campioni di acqua del suolo della Val di Chiana.

caratteristici di suoli molto umidi (*wet soils*, fig. 5) <sup>(3)</sup>, solo occasionalmente saturi, e perciò definibili a *pseudogley*.

In suoli di tale tipo, il drenaggio non perfetto è sufficiente a rimuovere il

<sup>(3)</sup> Un solo campione, non riportato in figura, è risultato appartenente alla classe di *normal soils*, con Eh = +380 mV e pH = 6,80.

carbonato di calcio, ma non il ferro e il manganese. Ciò determina dunque la possibilità di formazione delle figure pedologiche osservate nel profilo.

In particolare, pur risultando sempre positivi i valori del potenziale di ossidazione, a seconda delle condizioni di saturazione o meno dei due suoli, in relazione all'entità degli eventi meteorici (presenza costante delle falde o meno), si verificano salti di potenziale.

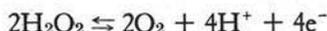
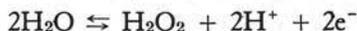
A queste variazioni di Eh è in gran parte da attribuire la formazione delle figure pedologiche. Screziature e rivestimenti di pellicole di Fe-Mn (ferrans, mangans, sesquans) paiono legati a brevi, ripetuti e blandi periodi ossidativi-riduttivi in cui la lenta diffusione dell'ossigeno permette ad una parte del ferro e del manganese di migrare alla superficie degli aggregati, mentre l'altra parte, ossidata, dà luogo alle screziature. L'ambiente migliore per il verificarsi anche attuale di tali eventi, nella Val di Chiana, sembra essere quello dove sono maggiori le oscillazioni della falda, alla profondità di 45-50 cm.

Le concrezioni invece sembrano dovute a rapide e forti condizioni ossidanti, quali possono instaurarsi quando il suolo passa da una lunga fase di sommersione ad una lunga fase di aereazione. In Val di Chiana, il livello a cui può instaurarsi tale fenomeno, più spinto del precedente, è quello più profondo considerato (cm. 90-100), dove appunto le concrezioni, che a profondità minori compaiono sporadicamente, diventano abbondanti (> 20 %).

Inoltre, cambiamenti nell'equilibrio



e nel sistema



per azione delle condizioni atmosferiche e degli organismi viventi (BAAS BECKING et Al., 1960) inducono a loro volta nell'ambiente modificazioni tali da far ritenere ancora almeno in parte attuali i fenomeni di gleyficazione osservati nei paleosuoli studiati.

#### BIBLIOGRAFIA

- BAAS BECKING L. G., KAPLAN I. R. e MOORE D. (1960) - *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential*. Jour. Geol., 68, III, 243-284.
- BLUME H. P. (1968) - *The Mechanism of mottling and nodule formation in poorly drained soils*. Zeitsch. für Pflanzen. Boden, 119, II, 124-134.
- BUSONI E. (1975) - *Sui regimi idrici di un suolo a pseudogley della Val di Chiana. Relazioni tra caratteristiche morfologiche e regimi idrici*. In stampa su Boll. Soc. It. Sci. Suolo.

- COLLINS J. F. e BUOL S. W. (1970) - *Effect of fluctuations in the Eh-pH environment on iron and/or manganese equilibria*. Soil Science, 110, II, 111-118.
- FERRARI G. A. (1962) - *Il lago pliocenico di Castelnuovo di Garfagnana e struttura della valle del Serchio nei dintorni*. Tesi Laurea Sci. Geol. Firenze.
- GALLIGANI U. (1971) - *Paleosuoli e terrazzi fluviali in Casentino*. Mem. Soc. Geol. Ital., 10, 247-256.
- GARRELS R. M. (1954) - *Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation*. Geoch. et Cosmoch. Acta, 5, 153-168.
- GORHAM E. (1955) - *On the acidity and salinity of rain*. Geoch. et Cosmoch. Acta, 7, 231-239.
- KRUMBEIN W. C. e GARRELS R. M. (1952) - *Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. Jour. geol., 60, I, 1-33.
- LOSACCO U. (1944) - *Il bacino post-pliocenico della Val di Chiana*. L'Universo, 25.
- MANCINI F. e ROMAGNOLI L. (1965) - *Primo contributo alla geomorfologia ed alla paleopedologia del Valdarno superiore*. Boll. Soc. Geol. Ital., 84, VII.
- MERLA G. e ABBATE E. (1967) - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia. Foglio 114 - Arezzo*.
- MUNSELL ED. (1973) - *Soil color charts*. Munsell edit., Baltimore (USA).
- PEARSALL W. L. e MORTIMER C. H. (1939) - *Oxidation reduction potentials in waterlogged soils, natural waters and muds*. Jour. Ecol., 27, 483-501.
- ROMAGNOLI L. (1968) - *La carta pedologica del Valdarno Superiore (Arezzo)*. Amm. Prov. Arezzo.
- SANESI G. (1965) - *Geologia e morfologia dell'antico bacino lacustre del Mugello (Firenze)*. Boll. Soc. Geol. Ital., 84, III.
- SCHLICHTING E. e SCHWERTMANN U. (1973) - *Pseudogley & Gley - Trans I.S.S.S. Comm. V and VI*. Verlag chemie Weinheim, Deutsch.