

AGNESE ALBERTI\*, LUISA DE CAPITANI\*, TIZIANO RICCI\*

## DINAMICA DI Ni, Cr, Zn e Cu NELLA PEDOGENESI DEI SUOLI DERIVATI DA ALCUNE ROCCE DELLE ZONE SESIA-LANZO E IVREA-VERBANO

RIASSUNTO. — In questo lavoro si è cercato di differenziare la tendenza di alcuni metalli ad essere rilasciati dai reticoli cristallini dei minerali delle rocce sotto l'azione dei fluidi superficiali e a distribuirsi nei vari orizzonti dei suoli. Lo studio della mobilità e del frazionamento di Ni, Cr, Zn e Cu nel processo di formazione del suolo, è stato condotto, a partire dai principali litotipi eruttivi e metamorfici delle Zone Ivrea-Verbanese e Sesia-Lanzo, per via spettrofotometrica con verifica a sorteggio in A.A.. Successivamente, dalla elaborazione dei dati mediante correlazioni grafiche binarie mediante profili dei suoli, si sono tratte le seguenti conclusioni:

- Zn, ha sempre tendenza all'accumulo nel suolo qualunque sia il chimismo del substrato;
- Cu, segue un comportamento analogo anche se con qualche eccezione;
- Cr, ha rivelato invece una sostanziale inerzia nella dinamica della pedogenesi, trovandosi spesso in concentrazione uguale sia nella roccia che nel suolo;
- Ni, è risultato abbastanza fluttuante, presentando alternativamente sia la tendenza all'accumulo che all'eluviazione.

ABSTRACT. — The different tendency of some metals to be released by weathering from the lattices of the rock forming and accessory minerals and their distribution in various horizons of soils are described in the present paper.

The study of Ni, Cr, Zn, Cu mobility and fractionation within the soil horizons has been carried out starting from the main eruptive and metamorphic rocks of Ivrea-Verbanese and Sesia-Lanzo zones by spectrophotometry and atomic absorption. Afterwards, the concentrations have been drawn up by means of graphic binary correlations and by means of the profiles of the soils. The following conclusions can be drawn:

- Zn always tends to be accumulated in the soil whatever the chemistry of the lithologic substratum may be;
- Cu follows a similar behaviour with some exceptions;
- Cr, on the contrary, shows a substantial epigenetic inertness within the pedogenesis; infact, it often shows the same concentration as in the rock as in the soil;
- Ni appears to be fairly floating, showing the aptitude whether to be accumulate or to be eluviated.

### Introduzione

Lo scopo di questa indagine è stato quello di individuare e differenziare le tendenze di alcuni metalli, quali Cu, Cr, Ni e Zn a lasciare le rocce sotto l'azione di agenti esogeni e a distribuirsi nei vari orizzonti dei suoli.

\* Istituto di Mineralogia, Petrografia, Geochimica dell'Università di Milano.

Per azione di agenti esogeni, i metalli vengono rilasciati dai reticoli cristallini dei minerali delle rocce e si predispongono a seguire percorsi diversi.

Ogni metallo si ripartisce infatti in una porzione che rimane intrappolata nei minerali e nelle sostanze organiche del suolo, mentre l'altra porzione, solubilizzata, si avvia verso l'oceano attraverso la rete idrografica continentale (ERMOLENKO, 1966).

La tendenza ad essere rilasciati dai reticoli cristallini primari ed il ritmo con cui si accumulano nel suolo, dipendono in ultima analisi dai seguenti fattori:

- 1) dalla resistenza del minerale primario alla aggressività chimica e fisica degli agenti esogeni;
- 2) dal tipo di legame chimico e dal ruolo cristallochimico che tali metalli svolgono nei minerali delle rocce;
- 3) dal regime climatico della regione che determina il tipo e l'intensità di sviluppo della vegetazione;
- 4) dalle sostanze umiche che, in base al rapporto tra acidi umici ed acidi fulvici, agiscono sulla fissazione dei metalli;
- 5) dalle argille, che in virtù del loro ruolo di scambiatori ed adsorbitori, ne possono trattenere quantità più o meno elevate a seconda delle caratteristiche dei metalli in gioco.

Secondo Brooks (1972) infatti, nei suoli esiste una relazione positiva tra il tenore degli elementi in traccia e quello di minerali fini (argille) e più ancora tra i primi e l'humus. Perciò la ripartizione degli elementi entro il profilo del suolo sembrerebbe in generale dover seguire quella dell'humus e della argilla. Tuttavia alcuni profili geochimici preliminari su rocce di tipo diverso ci hanno indotto a sospettare che questa non costituisca una regola. Perciò il lavoro presente vuole confrontare distribuzioni pedogeniche di elementi a partire da rocce diverse.

### Campionatura

Sono stati prelevati campioni di roccia appartenenti alle facies petrografiche seguenti: granito, monzonite, kinzigite, gabbro, micascisto, serpentina, sienite, diorite, porfido, gneiss, che sono note per dare ciascuna una propria impronta alle caratteristiche chimiche dei prodotti di weathering e, quindi, in ultima analisi, agli ambienti epigenetico e biogeochimico che vi si sviluppano. Le aree di campionamento sono state scelte nelle Alpi Centrali (zona Ivrea-Verbanò e Sesia-Lanzo), in base a rilievi geologici originali, in zone poco influenzate dagli insediamenti umani. Su ciascun litotipo suddetto, sono stati prelevati campioni di suolo, distribuiti secondo profili pedologici, ogniqualvolta si sono presentati chiaramente i diversi orizzonti. Dove non è stato possibile individuarli, si è raccolto un campione di suolo compreso tra roccia e vegetazione.

La Tab. 1 riporta le località in cui sono stati campionati i litotipi con i suoli relativi.

TABELLA 1

*Tipi di roccia, provenienza e numero di campioni*

Litotipi	Località	Rocchia	Suolo
GRANITO	Rosazza (F.30), Piaro (F.30)	2	5
MONZONITE	str. Balma-Rialbella (F.43) Macchetto (F.30)	2	2
KINZIGITE	Vaglio, Burzano (F.43)	2	5
GABBRO	Tavigliano, Balma, Stello Favaro (F.43)	4	4
MICASCISTO	Oneglie, M. Muanda (F.43)	9	12
SERPENTINA	Truc d'Alvate, S. Eurosia (F.43)	2	2
SIENITE	Balma (F.43)	1	3
GNEISS	Piedicavallo (F.43)	1	2
DIORITE	Coggiola (F.30)	16	16
PORFIDO	Crevacuore (F.30)	2	2

Per le rocce sulle quali si è potuto distinguere l'intero profilo del suolo, sono riportate alcune caratteristiche pedologiche:

*Kinzigite*

orizzonte A <sub>1</sub> :	spessore cm	15,	colore	10 YR 6/3
» A <sub>2</sub> :	» cm	25,	»	10 YR 6/4
» B :	» cm	30,	»	7,5 YR 6/8
» C :	» cm	100,	»	10 YR 5/3

*Micascisto*

orizzonte A <sub>1</sub> :	spessore cm	10,	colore	10 YR 6/3
» A <sub>2</sub> :	» cm	30,	»	10 YR 5/2
» B :	» cm	25,	»	10 YR 6/8
» C :	» cm	80,	»	10 YR 6/6

*Gabbro*

orizzonte A <sub>1</sub> :	spessore cm	15,	colore	2,5 Y 6/3
» A <sub>2</sub> :	» cm	30,	»	2,5 Y 6/4
» C :	» cm	70,	»	2,5 Y 5/3

**Metodi analitici***Preparazione dei campioni*

Le rocce sono state macinate fino a 240 mesh e seccate a 110° C. Sono state, quindi, disgregate in parte mediante fusione alcalina ed in parte mediante attacco acido secondo SHAPIRO e BRANNOCK (1962).

I suoli, macinati fino a 240 mesh sono stati essiccati a 110° C, calcinati a 450° C ed infine solubilizzati secondo le metodologie usate per le rocce.

*Analisi chimiche*

Le determinazioni analitiche sono state effettuate per via spettrofotometrica nel visibile. Dalle rocce e suoli analizzati con questo metodo è stato sorteggiato un gruppo di campioni successivamente sottoposto a verifica in assorbimento atomico. La rappresentatività delle concentrazioni verificate in assorbimento atomico è stata valutata in base ad una ipotesi di distribuzione poissoniana degli errori.

La determinazione delle sostanze organiche presenti nel suolo è stata effettuata mediante il metodo di WALKLEY (1947).

I valori del pH sono stati ottenuti mediante elettrodo su soluzione acquosa di suolo essiccato (acidità attuale).

**Risultati**

I dati analitici relativi alla concentrazione di metallo nel disgregato totale delle rocce e del suolo, sono raccolti nella Tab. 2. La tabella mostra anche le medie delle concentrazioni degli elementi considerati nelle rocce e suoli presi in esame.

TABELLA 2

*Valori medi del contenuto totale degli elementi considerati in rocce e suoli (in ppm)*

litotipi	orizz.	Zn	Cu	Ni	Cr	pH	perd. % a 450°C	% sost. org.
GRANITO	A <sub>1</sub>	111	60	64	39	4,3	12,32	86,70
	D	77	32	51	28			
MONZONITE	A <sub>1</sub>	150	55	96	57	4,7	12,18	36,60
	D	123	21	72	40			
KINZIGITE	A <sub>1</sub>	114	43	93	128	4,7	3,19	
	A <sub>2</sub>	80	23	78	86	4,7	4,10	
	B	80	27	59	148	4,8	5,50	
	C	155	41	41	124	5,0	3,14	
	D	61	13	59	138			
		A <sub>1</sub>	142	12	129	120	4,7	5,90
GABBRO	A <sub>2</sub>	191	14	53	81	5,6	2,80	
	C	166	12	45	81	5,3	1,20	
	D	141	24	71	88			
		A <sub>1</sub>	132	57	60	97	4,7	6,00
MICASCISTO	A <sub>2</sub>	127	74	55	93	4,8	6,00	20,65
	B	151	86	52	111	5,1	3,00	7,20
	C	130	57	62	106	5,0	1,50	6,70
	D	122	43	60	80			
SERPENTINA	A <sub>1</sub>	117	154	1069	1833	5,1	7,84	
	D	49	64	1158	2268			
SIENITE	A <sub>1</sub>	90	58	52	38			65,00
	D	56	42	32	28			
GNEISS	A <sub>1</sub>	95	20	30	28			30,95
	D	90	16	110	28			
DIORITE	A <sub>1</sub>			95	832		20,50	81,50
	D			104	628			
PORFIDO	A <sub>1</sub>			53	20		10,00	
	D			119	20			

Nella Tab. 3, invece, sono riportate le concentrazioni dei metalli nell'estratto acido a caldo dei vari orizzonti del profilo pedologico di alcuni dei litotipi considerati.

L'estrazione con HCl a caldo è generalmente ritenuta significativa in chimica agraria, perchè estrae la frazione dei metalli presenti nel suolo a disposizione delle piante. Paragonata con i contenuti di metallo che si ottengono dalla disaggregazione totale (= contenuto geochimico) dovrebbe consentire di valutare approssimativamente l'ulteriore frazionamento biogeochimico dei metalli operato dalla vegetazione.

Tenendo presenti i valori di pH lungo i profili, si nota un costante aumento di alcalinità verso il basso nei suoli derivati da gabbro, micascisti, kinzigite, passando cioè dall'orizzonte superficiale A<sub>1</sub> a quello C, che rappresenta la roccia alterata.

TABELLA 3

*Contenuto medio dei metalli considerati estraibile in HCl (ppm)*

Litotipi	Orizz.	Zn	Cu	Ni	Cr
GNEISS	A <sub>1</sub>	38,7	11,2	22,0	28,7
	A <sub>2</sub>	40,0	11,2	22,5	28,7
MONZONITE	A <sub>1</sub>	83,5	67,5	46,5	87,5
	A <sub>1</sub>	62,5	67,5	42,5	62,5
SIENITE	A <sub>2</sub>	42,5	77,5	42,5	62,5
	B	36,5	90,0	35,0	80,0
	A <sub>1</sub>	50,0	42,5	20,0	47,5
GRANITO	A <sub>2</sub>	40,0	45,0	17,5	55,0
	B	38,7	45,0	30,0	55,0
	C	38,7	55,0	35,0	57,5
	A <sub>1</sub>	46,2	37,5	30,0	60,0
MICASCISTO	A <sub>2</sub>	42,5	48,7	42,0	60,0
	B	35,0	48,7	46,0	50,0
	C	38,7	55,0	50,0	70,0

Non è possibile fare analoghe considerazioni per quanto riguarda i suoli degli altri tipi litologici per mancanza di un profilo differenziato.

Considerando i dati riportati in Tab. 3 possiamo dire che per quanto riguarda il suolo derivato dallo gneiss non si ha praticamente differenziazione nei due orizzonti considerati.

Nel suolo derivato dalla sienite abbiamo dati contrastanti in quanto Cu e Cr aumentano con la profondità, mentre Zn e Ni diminuiscono. Lo stesso comportamento contrastante si osserva nel suolo del granito; infatti, le concentrazioni di Zn diminuiscono all'aumentare della profondità, mentre Cu, Ni e Cr aumentano.

Analogo è il comportamento dei metalli considerati nel suolo del micascisto. L'aumento costante di Cu, Ni e Cr, passando dall'orizzonte A<sub>1</sub> a quello sopra la roccia alterata è generalmente in accordo con quanto riferito da PEREL'MAN (1967).

Sono stati poi rappresentati graficamente i profili verticali dei suoli di ciascun elemento considerato, in disaggregazione totale; i grafici sono riportati in Fig. 1 a, 1 b, 1 c, 1 d.

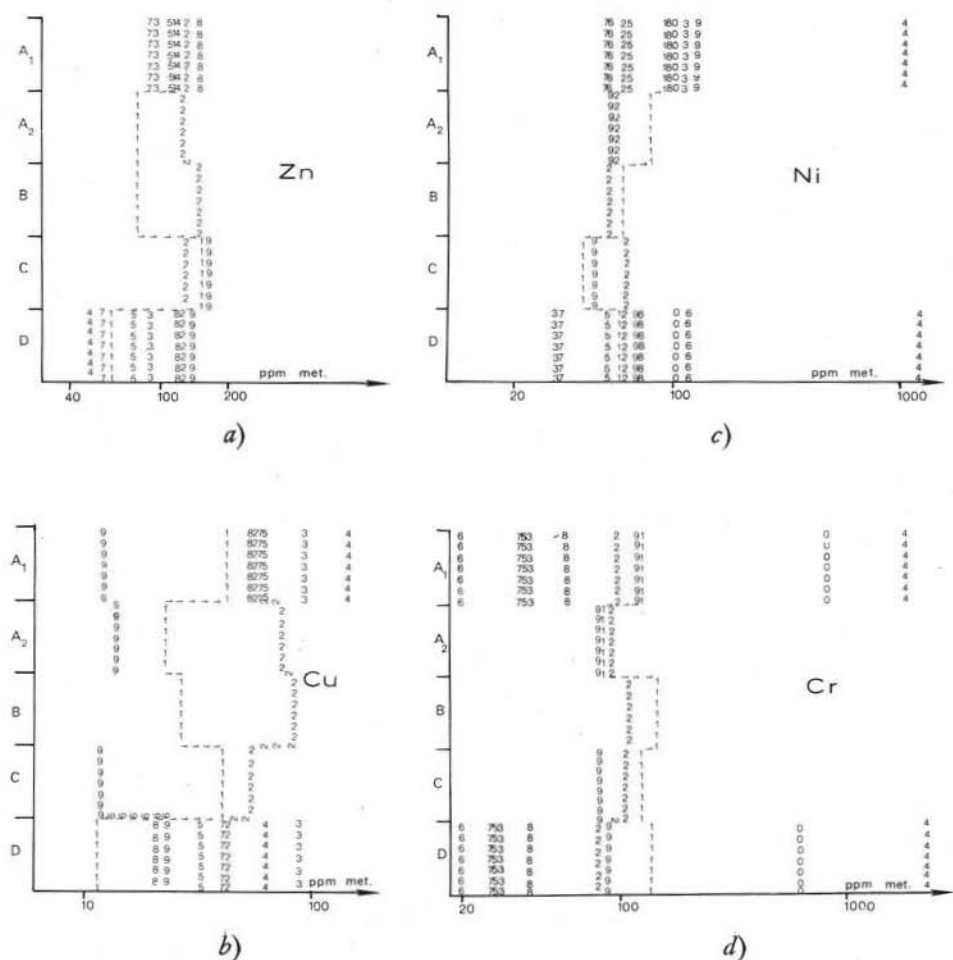


Fig. 1 a), b), c), d). — Rappresentazione grafica dei profili verticali dei suoli e delle rocce corrispondenti per ciascun elemento considerato in disgregazione totale. 1 kinzigite, 2 micascisto, 3 gneiss, 4 serpentina, 5 granito, 6 porfido, 7 sienite, 8 monzonite, 9 gabbro, 0 diorite.

Si nota che la distribuzione dello Zn (Fig. 1 a) lungo il profilo verticale è abbastanza uniforme ad eccezione del profilo su kinzigite, in cui si nota una certa illuviazione nell'orizzonte C.

Considerando la discreta uniforme preponderanza dello Zn in tutti gli orizzonti del profilo pedologico rispetto alla roccia, si può pensare che in questo caso l'azione biologica abbia sostenuto un ruolo predominante rispetto agli altri fattori chimico-fisici, quali pH e potenziale di ossido-riduzione, nell'accumulo pedogenico di Zn. È stato notato da ERMOLENKO (1972) che suoli più ricchi in sostanze umiche hanno una capacità superiore di trattenere Zn.

Nel profilo di Fig. 1 b viene messa in evidenza la dinamica del Cu nelle successioni pedologiche verticali dei vari litotipi. La distribuzione del Cu sembra in parte

influenzata dal pH delle sostanze idrosolubili presenti nel suolo. Si può notare che l'accumulo di Cu negli orizzonti B e C derivati dai micascisti e nell'orizzonte C derivato dalla kinzigite può essere messo in relazione con il pH superiore o uguale a 5; infatti, l'orizzonte B sopra la kinzigite, il cui pH è inferiore a 5, risulta impoverito in Cu. Secondo EERMOLENKO (1972) la presenza del Cu nei suoli appare dipendente dalla temperatura e dal pH del suolo; infatti a  $\text{pH} < 4,5$  il Cu viene lisciviato dal suolo, mentre a pH superiore è meno solubile.

La dinamica del Ni nella successione pedologica mostra un comportamento eterogeneo (Fig. 1 c). Nel profilo pedogenico su gabbro il Ni tende ad accumularsi nell'orizzonte A<sub>1</sub>; mentre nel profilo su kinzigite il Ni mostra tendenza contraria, ossia ad essere intrappolato negli orizzonti A<sub>2</sub> e B. Anche il suolo su serpentina risulta impoverito in Ni.

Dal profilo geochemico del Cr (Fig. 1 d) si può notare in prima analisi come il tenore in Cr presente nel suolo sia legato al grado di acidità della roccia. Prendendo in considerazione la distribuzione di Cr nella sequenza pedologica, osserviamo una certa tendenza del metallo ad essere illuviato nell'orizzonte B derivato da micascisti e dalla kinzigite e la tendenza ad essere eluviato dagli orizzonti A derivati da tali tipi litologici.

### Discussione

I contenuti di Cu, Ni, Cr nei suoli derivati dai principali tipi di rocce eruttive e metamorfiche possono essere confrontati con le medie di alcuni suoli scozzesi, riferite da MITCHELL (Tab. 4).

Dal confronto si può notare una discreta corrispondenza di contenuto di Ni e Cr nel suolo di micascisti, minore corrispondenza nel contenuto di Cu. La corrispondenza di contenuto di Ni e Cu nel suolo derivato da gneiss è molto buona, decisamente meno buona quella del contenuto in Cr. Le concentrazioni di metallo nel suolo derivato da granito, riportate dagli scriventi, sono decisamente superiori a

TABELLA 4

*Confronto tra l'associazione geochemica in suoli di terreni delle zone in esame (1) e le medie date da Mitchell per alcuni suoli scozzesi (2) in ppm*

Litotipi	Cu		Ni		Cr	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
GABERO	12	40	89	50	100	300
ANDESITE		10		10		60
MICASCISTO	64	100	58	80	100	150
GNEISS	20	20	30	40	28	200
GRANITO	60	10	64	10	42	5
SERPENTINA	154	20	1444	800	1834	3000

quelle di Mitchell; analogamente le concentrazioni di Cu e Ni nel suolo derivato da serpentina. Per quanto riguarda il suolo derivato dal gabbro, i contenuti di Cu e Cr si collocano tra quelli trovati da Mitchell nei suoli derivati dal gabbro olivinicco e da andesite. Quei valori che appaiono anormali rispetto alle medie riportate in Tab. 4, non devono essere necessariamente attribuiti a locali anomalie, in quanto è ben noto che, in generale, queste differenze possono essere il risultato di movimenti di pendio del metallo di carattere idromorfo.

La correlazione binaria tra il quoziente di accumulo suolo/roccia e la perdita % a 450° C non ha alcun significato; ugualmente la correlazione binaria tra il quoziente di accumulo suolo/roccia e la percentuale di sostanza organica contenuta nel suolo stesso non mette in evidenza particolari relazioni tra i due parametri. D'altra parte è nota la tendenza all'assimilazione di Zn, Cu, Ni e Cr nella pianta viva (Brooks, 1972); si può perciò interpretare la suddetta mancanza di relazione tra metallo e sostanza organica come imputabile ad una lisciviazione acida che abbia agito subito dopo la deposizione di resti organici vegetali nel suolo. Va infatti tenuto presente che il pH di questi suoli è notevolmente acido.

I grafici che correlano il contenuto di metallo nella roccia con quello del suolo, suggeriscono le seguenti considerazioni:

- 1) la correlazione binaria tra contenuto di Zn nel suolo e nella roccia mostra, con la distribuzione dei punti relativi alla quantità di Zn nei vari litotipi considerati, che i valori del fattore di accumulo cadono tutti nella zona di illuviazione e accumulo biologico. Possiamo quindi acquisire che lo Zn tende ad accumularsi nei suoli di quasi tutti i litotipi presi in considerazione (Fig. 2a);
- 2) la correlazione tra Cu suolo/Cu roccia (Fig. 2b) indica che il Cu sembra subire, in media, buona illuviazione e accumulo biologico nei suoli, anche se in misura minore rispetto allo Zn. Fanno eccezione i suoli di un gabbro;
- 3) il quoziente di accumulo Cr suolo/Cr roccia appare generalmente vicino all'unità, indicando una tendenza del Cr a non variare la propria concentrazione nei suoli rispetto alla roccia. Questo indica che il Cr si comporta prevalentemente come ione poco mobile nella pedogenesi da rocce del tipo considerato (Fig. 2c);
- 4) la correlazione di Fig. 2d mostra una dispersione dei valori del Ni, intorno alla parabola di rapporto unitario, maggiore che per gli altri elementi considerati; tale correlazione mostra inoltre un minore indice di accumulo biologico e minore illuviazione nei suoli.

Tenendo presenti le considerazioni 1), 2), 3), 4) si può dedurre che il Cr sia il meno mobile dei metalli studiati, la mobilità cresce poi passando dal Ni al Cu ed allo Zn. Tale graduatoria è confermata anche dall'esame dei prodotti di solubilità degli idrossidi di questi metalli a pH 7 (PEREL'MAN, 1967).

In realtà il pH di questi suoli varia nel range compreso tra 3 e 5, in questo intervallo mancano in letteratura i dati di solubilità degli idrossidi in studio.

Rispetto al comportamento che generalmente si attribuisce allo Zn a concentrarsi nei suoli rispetto alla roccia, possiamo allora confermare solo in parte la tendenza



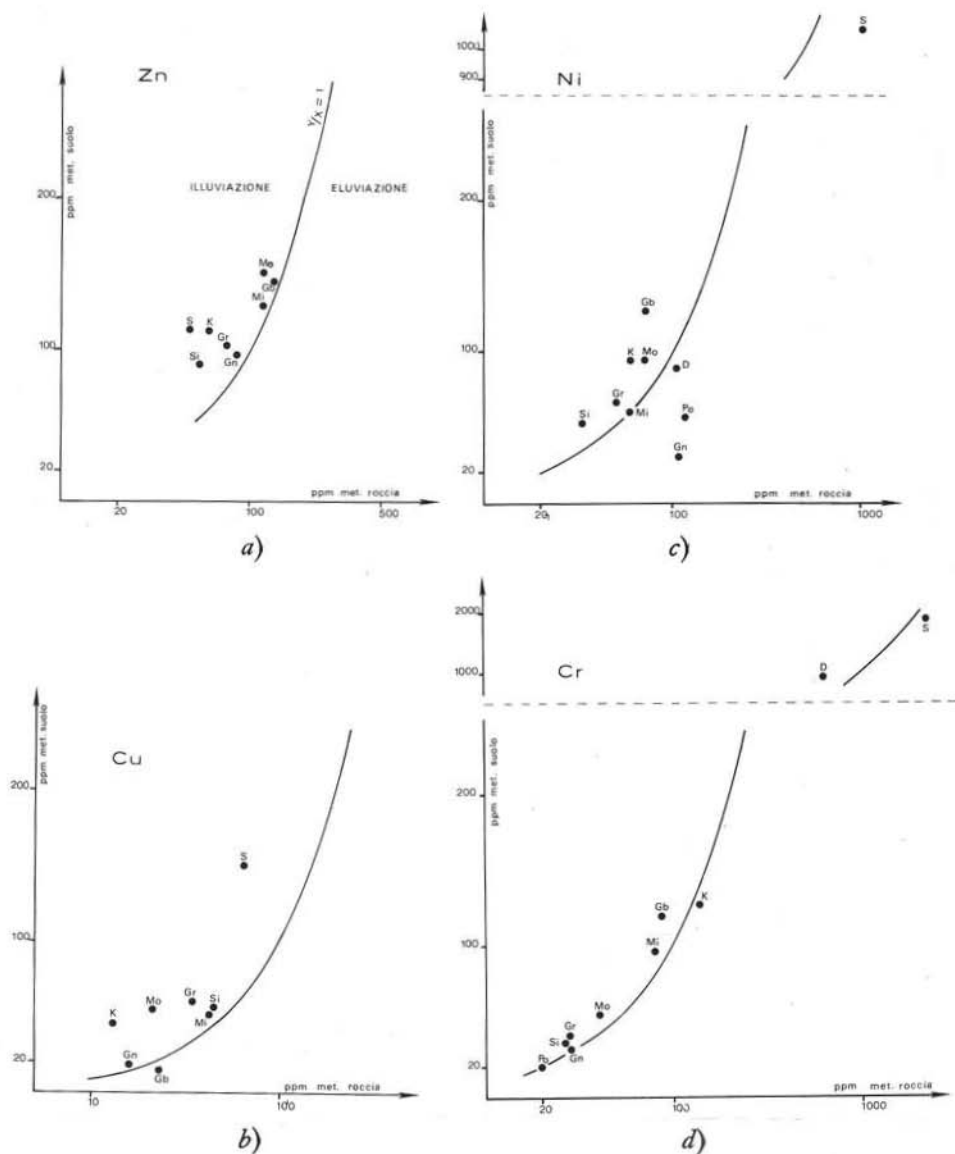


Fig. 2 a), b), c), d). — Correlazioni grafiche tra il contenuto di metallo nella roccia e quello del suolo. D = diorite, Gb = gabbro, Gn = gneiss, Gr = granito, K = kinzigite, Mo = monzonite, Mi = mica-cisto, Po = porfido, S = serpentina, Si = sienite.

di Zn ad accumularsi nei suoli. Infatti esso si accumula sostanzialmente nell'orizzonte superficiale, ma non in tutta l'estensione del profilo pedogenico; inoltre questa sua mobilità è la più elevata tra tutti i metalli considerati e in tutti i principali ambienti supergenici eruttivi e metamorfici trattati in questo lavoro.

In definitiva esso appare probabilmente il più soggetto all'azione di accumulo biologico in accordo con le classi di solubilità di PEREL'MAN (1967).

I metalli maggiormente utilizzati dalla biosfera (Cu e Zn) sono quelli più accumulati sulla superficie del suolo. Tale concentrazione, secondo gli scriventi, è dovuta in parte al metallo presente nei resti vegetali in decomposizione e di conseguenza nel primo orizzonte ( $A_1$ ) del suolo, in buona parte anche alla capacità delle piante di solubilizzare i metalli presenti nella roccia in ragione della loro utilizzazione selettiva.

### Conclusioni

Lo studio della mobilità e della distribuzione di Ni, Cr, Zn e Cu nel processo di formazione del suolo dalle principali rocce eruttive e metamorfiche ha consentito le seguenti considerazioni conclusive.

Nella pedogenesi delle rocce acide, mesosiliciche e serpentinosi lo Zn ha sempre tendenza ad essere accumulato nell'orizzonte superficiale della sezione del suolo e non nell'intera sezione. Questo comportamento è seguito, sebbene con qualche eccezione, dal Cu. Il Cr, al contrario, ha rivelato una sostanziale immobilità nella dinamica geochimica di tutta la sezione pedogenetica, trovandosi spesso in concentrazione uguale sia nella roccia che nei vari orizzonti del suolo; questo è in accordo con le classi di mobilità di PEREL'MAN (1967).

Il comportamento del Ni è risultato abbastanza fluttuante, presentando alternativamente sia la tendenza all'accumulo che alla eluviazione.

L'effetto drenante delle acque provoca una ulteriore perturbazione nella distribuzione del metallo nell'intero profilo verticale del suolo.

Fra le osservazioni generali che si possono fare sui due tipi di estrazione (acida a caldo e disgregazione totale), si può notare che essi danno risultati variamente differenti nella quantità di metallo: questo può mettere sull'avviso che l'interpretazione di spettri di dispersione naturale, ottenuti con i due differenti procedimenti possa condurre a conclusioni differenti.

*Ringraziamenti.* — Alla prof. MARIA POTENZA FIORENTINI per i consigli durante la stesura e la lettura critica del testo ed alla prof. L. GOLDBERG FEDERICO (Ist. Chimica Agraria) per i dati gentilmente forniti.

### BIBLIOGRAFIA

- BROOKS R. R. (1972) - *Geobotany and Biogeochemistry in mineral exploration*. Harper & Row Publ.
- ERMOLENKO N. F. (1966) - *Trace elements and colloids in soils* - II ed. Israel Program for Scientific Translations.
- FERRARI G., SANESI G. (1965) - *Guida per servire allo studio del suolo in campagna*. Ed. Ist. Geol. Appl. Univ. St. di Firenze.
- MITCHELL R. L. (1965) - *Trace elements in soils*. Chemistry of the soil.
- PEREL'MAN A. I. (1967) - *Geochemistry of Epigenesis*. Plenum Press, N. Y..
- SHAPIRO L., BRANNOCK W. W. (1962) - *Rapid analysis of silicate, carbonate and phosphate rocks*. U. S. Geol. Surv., Bull. 1144-A, 1-56.
- WALKLEY A. (1947) - *A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil*. Soil Science, 63, 4.