Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Luisa Conforto, Maria Cristina Delitala, Maria Giuseppina Dow-Giallo, Mario Fornaseri

Studio geochimico di paleosuoli rinvenuti in una serie piroclastica del Monte Artemisio (Colli Albani)

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **78** (1985), n.6, p. 302–313.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1985_8_78_6_302_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Geochimica. — *Studio geochimico di paleosuoli rinvenuti in una serie piroclastica del Monte Artemisio (Colli Albani).* Nota di LUISA CONFORTO, MARIA CRISTINA DELITALA, MARIA GIUSEPPINA DOWGIALLO e MARIO FORNASERI, presentata (*) dal Socio M. FORNASERI.

SUMMARY. — The results of detailed chemical and physical investigations on buried andosols interbedded in Mt. Artemisio tephra (Alban Hills) are presented.

Very high values of optical density of the humic acids extracts were observed, indicating a high degree of condensation of the aromatic rings, a feature characterizing many intervolcanic palaeosols from central and southern Italy so far investigated.

In occasione del rilevamento compiuto anni or sono nella regione dei Colli Albani (Fornaseri, Scherillo, Ventriglia, 1963) si ebbe modo di osservare la presenza di livelli nerastri intercalati nella serie piroclastica del Monte Artemisio che ad un successivo esame si rivelarono come orizzonti ricchi di sostanze umiche. In collegamento con i predetti orizzonti, e ad essi sottoposto, fu osservato anche un livello di arricchimento di ossidi di ferro. L'insieme delle osservazioni eseguite sul terreno appariva indicare un processo di pedogenesi accompagnato da fenomeni di circolazione e di segregazione di ossidi di ferro, per cui è parso opportuno sottoporre l'intera serie ad un esame dettagliato.

La serie in questione affiora nelle immediate vicinanze di Fonte Donzella, una sorgente che sgorga sulle pendici SE del Maschio D'Ariano a quota 660 slm circa, e fa parte dei prodotti del periodo « Tuscolano Artemisio », cioè del periodo costruttivo che secondo Fornaseri *et al.* (1963), ha fatto seguito all'apertura della grande caldera, evento con il quale è collegata l'emissione del noto « Tufo di Villa Senni » (Radicati *et al.*, 1981, Bernardi *et al.*, 1982) (fig. 1).

Nonostante le notevoli difficoltà che si incontrano nel tracciare una stratigrafia dei prodotti di questo periodo, è possibile tuttavia secondo Ventriglia (in Fornaseri *et al.*, 1963) individuare i prodotti di tre fasi distinte.

Una prima fase è caratterizzata da un deposito di tufo poco coerente (Tufo marrone dell'Artemisio) contenente spesso grossi blocchi di lava fino ad assumere l'aspetto di un agglomerato vulcanico ricco di frammenti di tufo e di lava, proietti micacei e cristalli di pirosseno, melanite e leucite. Nella formazione tufacea sono incluse talvolta piccole colate di lava. Il tufo Marrone dell'Artemisio riposa direttamente sul « Tufo di Villa Senni ».

La seconda fase è caratterizzata da depositi di grosse scorie più o meno saldate con intercalate colate di lava.

(*) Nella seduta del 28 giugno 1985.

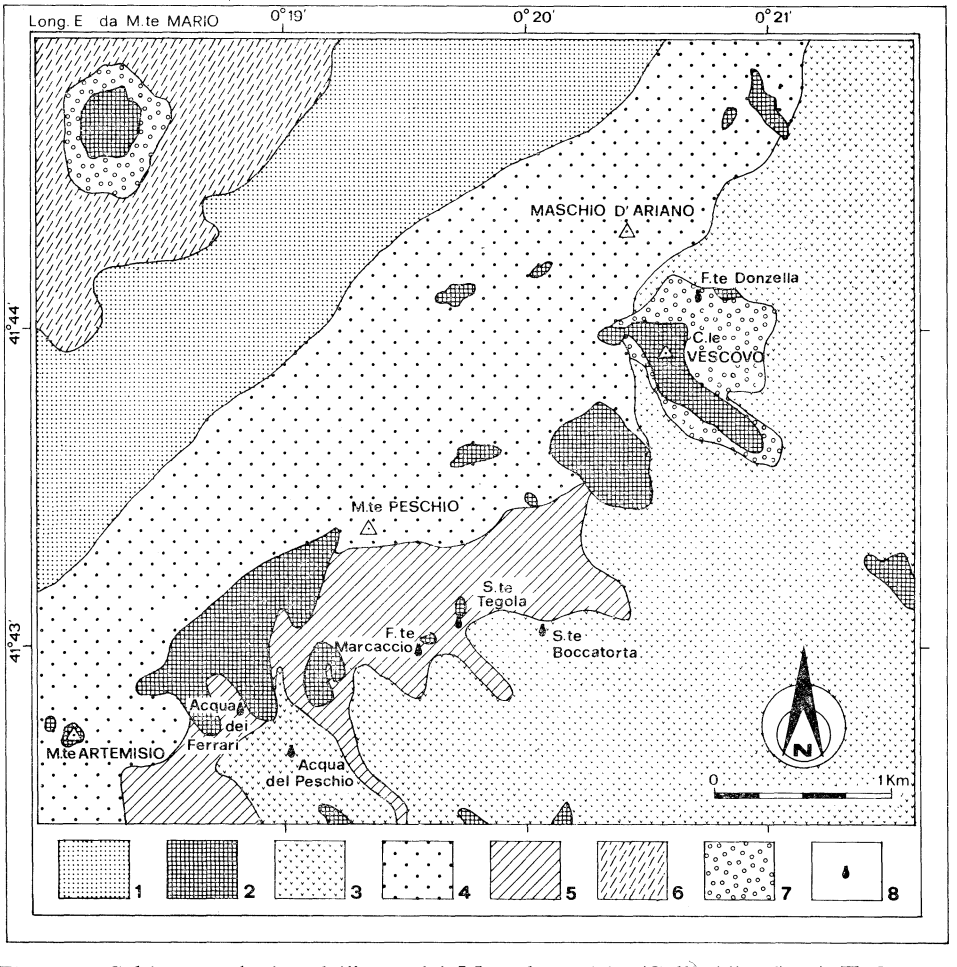

Fig. 1. – Schizzo geologico dell'area del M.te Artemisio (Colli Albani). 1) Tufi rimaneggiati e detriti di falda. PRODOTTI DEL RECINTO TUSCOLANO–ARTEMISIO: 2) Lave leucitiche intercalate alle varie formazioni; 3) Lapilli varicolori; 4) Scorie saldate; 5) Tufo marrone dell'Artemisio. – PRODOTTI DELLA CINTA INTERNA: 6) Tufi incoerenti grigio giallastri. PRODOTTI DI CONI AVVENTIZI: 7) Scorie con frammenti di lava e proietti; 8) Sorgenti.

Prodotto tipico della terza fase è una formazione di lapilli scoriacei varicolori con intercalate scorie e colate di lava.

I livelli umificati osservati nei pressi di Fonte Donzella appaiono sovrapposti ad una potente coltre tufacea e sottoposti ad un modesto livello di « Tufo Marrone Listato », il quale a sua volta si trova sottoposto ad un banco di scorie saldate al di sopra dei quali compaiono i Lapilli Varicolori. Risulta pertanto che il processo pedogenetico in questione ha interessato livelli superiori del « Tufo Marrone dell'Artemisio » (fig. 2).

Allo scopo di caratterizzare il processo pedogenetico in questione i materiali in esame ed in particolare i livelli GSA 8, GA 7, NA 6, NCA 5 nonché, per gli opportuni confronti, un campione di suolo attuale SA di castagno e di

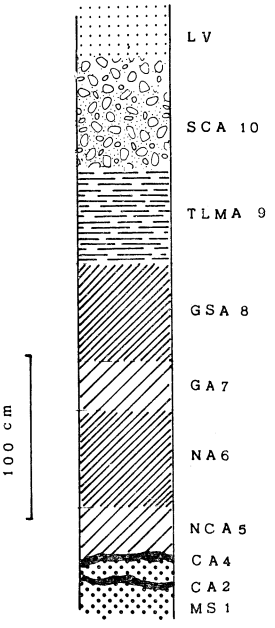

Fig. 2. - La serie piroclastica affiorante nei pressi di Fonte Donzella: LV Lapilli varicolori; SCA 10 Scorie saldate; TLMA 9 Tufo marrone listato; GSA 8 2^0 paleosuolo, orizzonte A; GA 7 2^0 paleosuolo, orizzonte B; NA 6 1^0 paleosuolo, orizzonte A; NCA 5 1^0 paleosuolo, orizzonte B; CA 4 e CA 2 orizzonti di arricchimento in ossidi di ferro; MS 1 materiale tufaceo sottostante.

TABELLA I

Analisi chimico fisiche

	GSA 8	GA 7	NA 6		NCA 5	Suolo attuale	CA 4	CA 2	TLMA
			A_{11} sup	A_{12} inf					
pH (H_2O)	6.7	6.4	7.0	6.9	6.8	5.9	—	—	—
pH (KCl)	5.8	5.8	5.7	5.8	5.8	5.0	—	—	—
pH (NaF)	9.9	9.7	10.2	10.1	9.9	10.7	—	—	—
Sabbia %	70	64	72	75	66	80	—	—	—
Limo %	28	32	26	22	30	14	—	—	—
Argilla %	2	4	2	3	4	6			
C org %	1.78	1.6	3.19	2.64	—	5.15	—	—	0.025
S.O. %	9.1	2.75	5.5	4.5	—	8.9	—	—	—
N tot %	0.13	0.14	0.23	—	—	0.44	—	—	—
C/N	13.7	11.4	13.9	—	—	11.7	—	—	—
C.S.C. a pH 8.2	38	34.4	30	28.7	25.7	55.3	—	—	—
H_e^+	13.7	13.1	11	12	12.5	31.5	—	—	—
Saturaz. %	64	62	63.3	58.3	51.4	43	—	—	—
Fe_2O_3 %	10.67	9.15	8.48		6.49	—	52.60	52.70	10.55
FeO %	0.57	0.78	0.74		0.45	—	0.78	0.49	0.28
MnO %	0.19	0.13	0.06		0.04	—	0.18	2.28	0.30
MnO_2 %	—	—	—		—	—	—	1.90	0.06
P_2O_5 %	0.69	0.59	0.99		1.02	—	1.18	0.84	0.66
TiO_2 %	0.59	0.54	0.57		0.71	—	0.20	0.24	0.54
V_2O_5 %	0.016	0.018	0.014		0.021	—	0.016	0.016	0.036

pioppo prelevato sulle pendici settentrionali del Monte Artemisio (Pratoni del Vivaro) sono stati sottoposti alle tradizionali analisi pedologiche e ad alcune analisi chimiche particolari per quanto riguarda la determinazione di elementi quali il manganese il fosforo e il vanadio (Tabella I).

Negli estratti umici è stato determinato il contenuto in acidi umici e fulvici, ed il rapporto AH/AF (Tabella II). Degli estratti umici e fulvici è stato inoltre effettuato uno studio spettrofotometrico con uno spettrofotometro Perkin Elmer 550 munito di registratore potenziometrico, utilizzando vaschette di quarzo da 1 cm. Le misure sono state eseguite su soluzioni aventi un pH di 8,5 ed un contenuto standard di 136 mg/l di carbonio (Kononova, 1966) o comunque i risultati sono stati normalizzati a tale valore.

TABELLA II

*Composizione dell'*humus

	C Tot. %	C estratto (*)	C A.H. (*)	C A.F. (*)	C A.H. / C A.F.	A.H. (**)	A.F. (**)	A.H. / A.F.	C residuo (*)
GSA 8 . . .	1,78	0,12 / 6,7	0,07 / 3,9	0,05 / 2,8	1,4	0,12	0,10	1,2	1,66 / 93,3
GA 7	1,6	0,14 / 8,7	0,06 / 3,7	0,08 / 5	0,75	0,11	0,17	0,65	1,46 / 91,3
NA 6	3,2	1,17 / 36,6	0,76 / 23,8	0,41 / 12,8	1,8	1,35	0,86	1,57	2,03 / 63,4
NCA 5 . . .	—	0,07	0,04	0,03	1,3	0,07	0,06	1,2	—
S. Attuale . .	5,15	4,48 / 87	2,03 / 39,4	2,45 / 47,6	0,74	3,6	5,75	0,62	0,67 / 13

(*) Al numeratore: C espresso come % del peso del suolo; al denominatore: C espresso come % del C organico totale del suolo.

(**) A.H. = C A.H. × 1,78; A.F. = C A.F. × 2,10.

Sulle frazioni purificate e liofilizzate degli acidi umici dei paleosuoli sono stati infine eseguiti degli spettri di assorbimento nell'infrarosso. Gli acidi umici liofilizzati sono stati miscelati con KBr (0,50 mg di acidi umici per 70 mg di KBr) e foggiati in pasticche adatte per l'esecuzione di spettri I.R. che sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin Elmer 247.

Discussione dei risultati

Dalle osservazioni di campagna e dalle analisi chimico fisiche è stato possibile identificare, nell'ambito della serie piroclastica studiata, la presenza di due paleosuoli sovrapposti, originatisi dall'alterazione di due successive emissioni di materiali fini piroclastici. I due paleosuoli, differenziabili in base al diverso tipo di scheletro in essi presente, vengono così descritti:

1) Il primo paleosuolo, quello più antico, che giace subito al di sopra dell'orizzonte di arricchimento in ossidi di ferro CA 4 ma in discontinuità litologica con quest'ultimo e col materiale tufaceo sottostante, è costituito da:

a) strato NA 6 — corrispondente ad un orizzonte A: molto compatto, franco sabbioso, contenente piccole scorie, sbiancate o variamente pigmentate da ossidi di ferro, molto alterate e friabili. Si notano anche locali spalmature di ossidi di ferro. In questo strato sono stati differenziati due suborizzonti: uno superiore, equivalente ad un A_{11} di 20–25 cm di spessore, di colore nero brunastro (10 YR 2/2 umido) [1]; uno inferiore equivalente ad A_{12}, di 60–80 cm di spessore, bruno scuro (10 YR 3/3).

b) strato NCA 5 —molto compatto, bruno giallastro (10 YR 4/3 umido) contenente piccole scorie molto alterate come nel caso precedente, ma in maggiore quantità, spessore 30 cm. Questo strato potrebbe corrispondere ad un orizzonte B.

2) Il secondo paleosuolo, più recente, è costituito da:

a) strato GSA 8 — corrispondente ad un orizzonte A, di colore nero (10 YR 2/1 umido), franco sabbioso, contenente molte piccole scorie grigio scure, spesso alterate come descritto in precedenza e qualche piccolo frammento lavico. Alcuni clay skins lungo i canalicoli sono interpretabili come siti un tempo occupati dalle radici. Spessore circa 60 cm.

b) strato GA 7 — questo strato può verosimilmente rappresentare un orizzonte B. Di colore più chiaro (10 YR 5/4 umido), con patine nere sulle facce di alcuni aggregati prismatici. Presenta lo stesso tipo di scheletro del soprastante GSA 8, ma più abbondante, spessore 30 cm.

Tanto per la sequenza di orizzonti quanto per le caratteristiche chimico fisiche i due paleosuoli sono molto simili (Tabelle I, II); il pH in acqua è vicino alla neutralità, con uno scarto di circa una unità rispetto al pH in KCl, il pH in NaF è superiore a 9,4, l'acidità di scambio, dovuta agli ioni H^+ e Al^{3+} è alta, la saturazione del complesso di scambio è di poco superiore al 50%, il contenuto di argilla è scarso ($< 10\%$). Si osserva tuttavia che il primo paleosuolo ha un contenuto di sostanza organica e di azoto maggiore ed un grado di alterazione dello scheletro più avanzato rispetto al paleosuolo più recente.

In entrambi alcune caratteristiche del suolo originale non possono essere valutate, come la struttura, porosità, densità apparente, a causa della compat-

(1) Le sigle si riferiscono ai colori determinati secondo le Munsell color charts.

tizzazione che i due suoli hanno subìto quando sono stati sepolti dalle successive eruzioni piroclastiche.

L'analisi della composizione dell'humus ha messo in evidenza, in entrambi i suoli, una prevalenza degli acidi fulvici (rapporto AH/AF > 1). Gli acidi umici inoltre appaiono caratterizzati da valori molto alti della densità ottica, come risulta evidente dalla fig. 3 in cui sono rappresentati i valori della densità ottica in funzione di λ per gli acidi umici del livello NA 6, messi a confronto con i valori minimi e massimi osservati da Kononova (1966) per alcuni suoli tipici. È da rilevare che la densità ottica degli acidi umici NA 6 è talmente elevata che le misure nelle soluzioni aventi la concentrazione standard di 136 mg/l di carbonio risultano precarie alle basse lunghezze d'onda, per cui si è reso necessario effettuare le misure in soluzioni più diluite, con un contenuto di C di 27,2 mg/l (fig. 3 *e*). La curva *a* è stata ottenuta (alquanto arbitrariamente) normalizzando i valori di D a 136 mg/l di C.

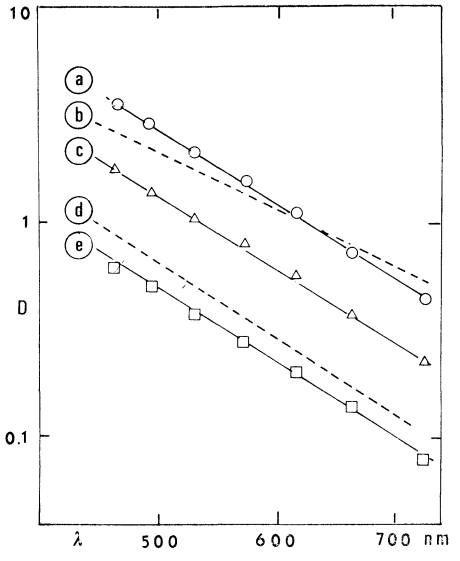

Fig. 3. – Densità ottica degli estratti degli acidi umici: *a*) Campione NA 6, normalizzato a 136 mg/l di C; *b*) Chernozem, (da Kononova, 1966); *c*) Suolo attuale, Pratoni del Vivaro; *d*) Podsol (da Kononova, 1966); *e*) Campione NA 6, diluito a 27,2 mg/l di C.

Risulta chiaramente che gli acidi umici di NA 6 presentano densità ottiche almeno pari, se non superiori, a quelle riscontrate da Kononova (1966) nei Chernozem, suoli in cui si sono riscontrati i valori massimi della densità ottica.

Alti valori della densità ottica sono interpretati (Kononova, 1966; Schnitzer, 1972) come indice di un elevato grado di condensazione degli anelli aromatici e di un elevato peso molecolare. Il rapporto E_4: E_6 (rapporto fra la densità ottica a 465 e a 665 nm) misurato per gli acidi umici di NA 6 è risultato di 4,6. In base agli elevati valori della densità ottica osservati ci si potrebbero aspettare per tale rapporto dei valori alquanto più bassi (intorno a 3–3,5) poiché si ritiene (Kononova, 1966) che bassi valori di questo rapporto siano a loro volta

indice di aumento di condensazione e relazionabili alle dimensioni particellari o molecolari (Schnitzer, 1978). Tale situazione non sembra verificarsi per il livello NA 6. È da rilevare che valori anche più elevati del rapporto E_4: E_6 (variabili fra 4,8 e 5,5) sono stati misurati da Calderoni e Schnitzer (1984) negli acidi umici di sei paleosuoli dell'isola di Procida. Questa peraltro non sembra una caratteristica costante per tutti i paleosuoli, poiché altri sei paleosuoli della regione vulcanica dei Campi Flegrei (Conforto *et al.*, in preparazione), caratterizzati anch'essi da valori eccezionalmente alti della densità ottica, presentano viceversa, come ci si aspettava, valori bassi del rapporto E_4: E_6, variabili fra 3,1 e 3,8, con una media di 3,4.

Tutti i paleosuoli da noi sinora esaminati sono perciò caratterizzati da valori elevati della densità ottica e questa sembra veramente una caratteristica comune dei paleosuoli, mentre il rapporto E_4: E_6 è da questo punto di vista meno indicativo.

Per quanto riguarda gli acidi fulvici si può soltanto osservare che la densità ottica degli AF di NA 6 (fig. 4) risulta piuttosto bassa se confrontata con i valori osservati nel suolo attuale, che viceversa si accostano notevolmente ai valori indicati da Kononova per gli acidi fulvici (i pochi dati disponibili riguardano AF di Podzol).

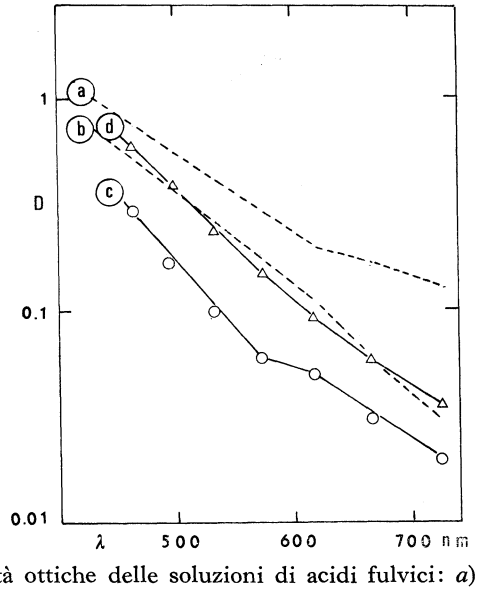

Fig. 4. - Densità ottiche delle soluzioni di acidi fulvici: *a*) e *b*) Podsol (da Kononova, 1966); *c*) Campione NA 6; *d*) Suolo attuale, Pratoni del Vivaro.

Lo spettro di assorbimento nell'I.R. degli acidi umici di NA 6 (fig. 5 *a*) rivela molto pronunciata la banda a 3410 cm^{-1} (attribuita a vibrazione di stiramento del gruppo OH); appena visibile un flesso a 2900 cm^{-1}(stiramento OH), indice, secondo Stevenson e Goh (1971) di assenza di grandi proporzioni di gruppi CH_2 e CH_3. È visibile anche la spalla nella regione fra 2700 e 2400 cm^{-1}, attribuibile (Schnitzer, 1978) a COOH con legame idrogeno; pronunciato l'as-

sorbimento a 1710–1720 cm^{-1} (C = O di COOH) e, più ancora, la banda a 1620 cm^{-1} (C = C aromatico, C = O con forte legame idrogeno). È presente anche un massimo di assorbimento diffuso a 1400 cm^{-1} dovuto probabilmente a deformazione di OH di gruppi OH fenolici o a deformazione C—H di gruppi CH_2 e CH_3 (Stevenson 1971). La forte banda, ben visibile nello spettro vicino a 1200 cm^{-1} è attribuita a stiramento del legame C—O ed a deformazione OH dei gruppi COOH (Schnitzer, 1965; Stevenson e Goh, 1971). Non è casuale il fatto che gli spettri IR degli AH dei sei paleosuoli di Procida studiati da Calderoni e Schnitzer (1984) presentino caratteristiche analoghe.

In fig. 5 *b* è riportato anche lo spettro di assorbimento I.R. degli acidi umici estratti dal suolo attuale della stessa zona a cui appartiene il paleosuolo NA 6. Si può osservare che le bande di assorbimento nel paleosuolo appaiono notevolmente piú accentuate rispetto al suolo attuale.

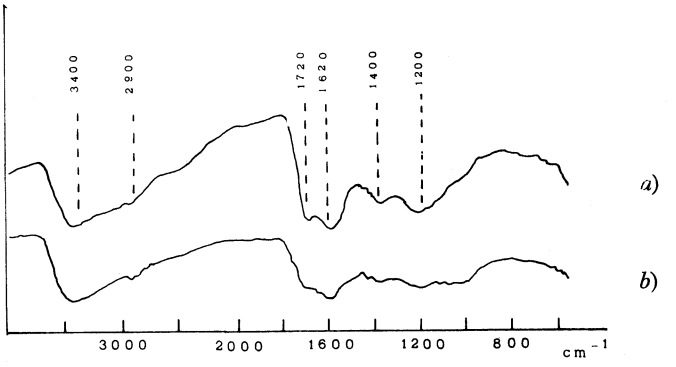

Fig. 5.

Dalla Tabella II si può infine osservare come il carbonio residuo rimasto insolubile dopo il trattamento con alcali sia molto più abbondante rispetto alla frazione « leggera », costituita dagli acidi umici e fulvici. Tale carbonio residuo, insolubile in alcali, viene infatti a costituire dal 60 a più del 90% della sostanza organica totale degli orizzonti, il che è indice di accumulo di prodotti altamente polimerizzati, molto stabili, che sono sfuggiti alla mineralizzazione.

Non vi sono evidenze certe che gli orizzonti di accumulo di ossidi di ferro (CA 2 e CA 4) osservabili alla base di NCA 5 siano da considerare legati al processo pedogenetico che ha interessato GSA 8 e NA 6 o a precedenti episodi. Esso appare piuttosto come il risultato di un processo di mobilizzazione e di rideposizione del ferro e del manganese per opera di acque circolanti nella formazione piroclastica. Non a caso la zona è ricca di sorgenti, fra le quali per l'appunto figura la « Fonte Donzella » che ha dato il nome alla località in cui affiora la serie in oggetto di studio in questo lavoro. Come conseguenza si è verificato un accumulo in ossidi di ferro, che raggiunge i valori massimi del 52,6 e 52,7% di Fe_2O_3 nei due sublivelli CA 4 e CA 2. Il manganese non dà luogo nella serie considerata a considerevoli zone di accumulo, come viceversa si osserva in connessione a molte altre formazioni piroclastiche laziali. Si osservano tuttavia due

valori anomali: uno relativo al « tufo marrone listato » (TLMA 9), e l'altro in corrispondenza del livello inferiore CA 2 (Tabella I). Il manganese è presente anche sotto forma di MnO_2 nei suddetti livelli e come tale raggiunge in CA 2 1,90%. Ciò può essere considerato come una riprova dell'origine supergenica della mobilizzazione dei due elementi.

Può essere in proposito interessante notare che l'aspetto « listato » del menzionato tufo marrone suggerisce una deposizione ritmica dell'ossido di ferro.

Fosforo e vanadio sono stati determinati in tutti i membri della serie (da CA 2 e SCA 10). Il contenuto in P_2O_5 mostra valori variabili fra 0,59 e 1,12%, che si debbono considerare anomali, se confrontati con il contenuto medio in P_2O_5 delle piroclastiti albane (0,19% da una media di 50 valori determinati da Scherillo in Fornaseri *et al.*, 1963) con valori estremi da 0,02 a 0,70%. È da rilevare come il termine superiore della serie SCA 10 presenti un contenuto in P_2O_5 che rientra nei limiti della normalità (0,28%). Tutti i membri della serie che hanno un contenuto di carbonio organico sono caratterizzati da valori anomali. Il contenuto, anch'esso anomalo riscontrato in CA 4 e CA 2 potrebbe semplicemente essere dovuto all'effetto di « trappola geochimica » esercitato, nei confronti del fosforo dagli ossidi di ferro.

Il vanadio è stato riscontrato presente in tutti i termini della serie: sembra presentare un massimo in corrispondenza di TMLA 9 ma non presenta segni di accumulo in corrispondenza dei livelli umificati né negli orizzonti d'accumulo dei sesquiossidi. Non vi sono quindi indicazioni di un particolare arricchimento di questo elemento da parte dell'humus.

L'analisi chimica dell'acqua della stessa Fonte Donzella può dare qualche indicazione al riguardo. Si tratta di un'acqua oligominerale, le cui caratteristiche chimico-fisiche sono riportate in Tabella III unitamente a quelle delle acque di altre vicine sorgenti dell'Artemisio (vedi fig. 1). È da rilevare la presenza del ferro che in quest'acqua raggiunge un valore (0,23 mg/l) fra i più alti delle acque della zona, mentre il manganese, anche se in concentrazioni molto basse, è risultato misurabile (0,095 mg/l) a differenza delle altre acque analizzate in cui questo elemento è risultato sempre al di sotto dei limiti di rivelabilità.

Conclusioni

Le analisi della parte organica e di quella inorganica dei due suoli hanno messo in evidenza le caratteristiche andiche dei due paleosuoli. La presenza di allofane nei due profili sarebbe confermata da diverse caratteristiche: pH in NaF $>$ 9,4, alta capacità di scambio - con dominanza dell'acidità di scambio - associata ad un tenore trascurabile di frazione argillosa.

Inoltre, anche se alcune caratteristiche come la struttura e la bassa densità apparente, non sono più osservabili a causa della compattazione, altre come tissotropia e friabilità sono ancora apprezzabili negli orizzonti A dei due profili.

Anche lo studio della composizione dell'humus e della densità ottica delle soluzioni umiche porta a concludere trattarsi di due suoli originariamente svi-

TABELLA III

Analisi delle acque di F.te Donzella e di sorgenti viciniori

Parametri esaminati	F.te Donzella	Risorg. presso Fonte Donzella	Fonte Marcaccio	Fonte del Peschio	Sorgente Acqua Ferrari
Portata l/m'	3,6	–	1,2	3	3,4
Temperatura °C alla sorgente	10,5	10	12	11	11,5
pH a 20 °C	7,8	7,15	7,7	7,8	7,4
Conducibilità specifica a 20 °C S	146	140	156	191,5	103,5
Residuo fisso a 180 °C	121,2	117	128	151	92,6
Durezza totale mg/l .	42	50	45	90	20
Alcalinità totale come $CaCO_3$ mg/l . . .	60	65	45	75	38
Ione sodio mg/l . . .	8,8	8,8	12	12	10
Ione potassio mg/l .	17,35	17,35	13	14	12
Ione calcio mg/l . .	12,05	12	12	20	5,6
Ione magnesio mg/l .	2,9	4,85	3,6	9,7	1,46
Ione ferro mg/l . .	0,23	0,08	0,53	0,007	0,08
Ione manganese mg/l	0,035	non riv.	non riv.	non riv.	non riv.
Ione cloruro mg/l . .	15	12,5	27,5	25	20
Ione floruro mg/l . .	0,5	0,68	0,34	0,55	0,5
Ione idrocarb. mg/l .	80,4	87,10	60,3	100,5	50,9

luppatisi fino a raggiungere le caratteristiche tipiche degli « andosuoli ». Infatti i rapporti AH/AF superiori all'unità ed il rapporto $E_4 : E_6 = 4{,}6$–$4{,}7$ trovato per lo strato NA 6, sono compatibili con valori trovati in andosuoli attuali del Vulcano Laziale (Solinas, 1969).

Si possono dunque identificare, nell'ambito della serie studiata, due antichi processi di pedogenizzazione, che hanno interessato due successive emissioni piroclastiche. La prima emissione avrebbe dato origine ad un suolo con una sequenza di orizzonti AB identificabili rispettivamente con gli strati NA 6 e NCA 5. Questo suolo, una volta raggiunto un certo grado di maturazione e di equilibrio con la vegetazione, sarebbe stato successivamente sepolto sotto un'altra emissione piroclastica, più ricca di scorie grigio scure e di frammenti lavici. Una successiva pedogenesi a carico di quest'ultimo materiale piroclastico avrebbe dato origine al secondo suolo anch'esso con orizzonti A e B (rispettivamente identificabili con GSA 8 e GA 7), che avrebbe subìto un'evoluzione di tipo andico, come il precedente, prima di venire sepolto, a sua volta, sotto il « tufo listato ».

Ciò denota in entrambi i casi, un ben preciso ambiente pedogenetico, definito da un clima mediterraneo sub–umido e da una copertura vegetazionale

continua, in grado di mantenere una costante umidità nel suolo e di rifornirlo di una certa quantità di basi. Condizioni, dunque, molto simili a quelle che anche attualmente vigono nella zona dei Colli Albani e che hanno consentito la conservazione dei caratteri andici in molti dei suoli attuali, sotto boschi di latifoglie, su matrici molto ricche di sostanza vetrosa.

Circa l'età che si può assegnare ai paleosuoli in questione si può dire che essi fanno parte della successione piroclastica dell'Artemisio. Se si ammette che la formazione del tufo dell'Artemisio sia posteriore al « Tufo di Villa Senni » la cui età è ormai concordemente stabilita in 360.000 anni e se si considera che alle lave di Monte Cavo è assegnabile un'età di 280.000 anni, i paleosuoli in questione dovrebbero essersi formati in questo intervallo di tempo.

La persistenza di questi livelli di accumulo di sostanza organica intercalati a banchi tufacei, dopo un periodo di 200–300.000 anni, sarebbe dovuta non solo al fatto di essere stati sepolti e quindi protetti contro la decomposizione microbiologica, ma soprattutto alla elevata stabilità del complesso humus–allofane, che è proprio una delle caratteristiche degli andosuoli.

L'humus pertanto, anziché scomparire, si è in parte conservato pur cambiando la sua composizione nel tempo; la sua evoluzione nei due orizzonti GSA 8 e NA 6 infatti è arrivata al punto tale che i composti più labili sono stati asportati o mineralizzati, mentre si ritrovano ancora alcuni prodotti altamente polimerizzati e degradati, che sono sfuggiti alla mineralizzazione e che costituiscono quella frazione residuale rimasta insolubile dopo l'estrazione con alcali.

È interessante a questo punto, sottolineare i valori eccezionalmente alti della densità ottica degli acidi umici, messa in evidenza con lo studio spettrofotometrico relativo allo strato NA 6. Tale comportamento delle sostanze umiche è stato altresì rilevato in una serie di paleosuoli della regione campana (Somma–Vesuvio e Campi Flegrei) e trova riscontro anche nelle caratteristiche degli spettri di assorbimento I.R.: sembra pertanto costituire un carattere distintivo e costante dei paleosuoli, anche se la generalizzazione di questo principio sarà possibile solo dopo una conveniente estensione di questi studi. Tali valori elevati della densità ottica sono attribuibili probabilmente ad una evoluzione della composizione e della struttura delle sostanze umiche durante il processo di « fossilizzazione »; processo che porterebbe, con il tempo ad una perdita maggiore di H e O dalle molecole umiche e viceversa, ad una sempre maggiore condensazione degli anelli aromatici.

Ringraziamenti.

Gli Autori ringraziano il prof. G.B. Marini Bettolo ed il dott. M. Castagnola dell'Istituto di Chimica dell'Università Cattolica del Sacro Cuore–Centro di Studio per la Chimica dei Recettori e delle Molecole Biologicamente attive del C.N.R. per l'esecuzione degli spettri di assorbimento nell'infrarosso ed il dott. Stefano Ghergo che ha partecipato a questa ricerca quale laureando in Scienze Geologiche.

BIBLIOGRAFIA

BERNARDI A., DE RITA A., FUNICIELLO R., INNOCENTI F. e VILLA I.M. (1982) – *Chronology and structural evolution of Alban Hills volcanic complex.* « Fifth International Conference on Geochronology, Cosmochronology », Isotope Geology, Nikko, Japan (Abstracts) 23–24.

CALDERONI G. e SCHNITZER M. (1984) – *Age effect on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids.* « Geochim. Cosmochim. Acta », *48*, 2045-2051.

FLAIG W., BEUTELSPACHER H. e RIETZ E. (1975) – *Chemical composition and physical properties of humic substances.* In « Soil components », Vol. 1 (Ed. J.H. Gieseking) Springer, Berlin.

FORNASERI M., SCHERILLO A. e VENTRIGLIA U. (1963) – *La regione vulcanica dei Colli Albani.* Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.

KONONOVA M.M. (1966) – *Soil organic matter.* Pergamon Press, Oxford.

MARINI BETTOLO C.B., NIGRO C., GARCIA R., CASTAGNOLA M. e DE GREGORI A. (1977) – *Research on the humic acids of Italian soils.* « Agrochimica », *21*, 429-442.

RADICATI DI BROZOLO F. (1981) – ^{40}Ar–^{39}Ar *and Rb–Sr age determinations on Quaternary volcanic rocks.* « Earth and Planetary Science Letters », *53*, 445-456.

SCHNITZER M. e KHAN S.U. (1972) – *Humic substances in the environment.* Marcel Dekker Inc., New York.

SCHNITZER M. (1978) – *Humic substances : chemistry and reactions.* In « Soil Organic Matter » (eds. M. Schnitzer and S.U. Khan, Elsevier).

SOLINAS V. (1969) – *Gli andosuoli del Vulcano Laziale.* « Studi Sassaresi », *17*, (1).

STEVENSON F.J. e GOH K.M. (1971) – *Infrared spectra of humic acids and related substances.* « Geochim. Cosmochim. Acta », *35*, 471-483.

YALOON D.H. (1971) – *Paleopedology. Origin, nature and dating of paleosols.* International Society of Soil Science and Israel University Jerusalem.