

УДК 631.4

А. Б. ГАХАМАНИ

ЭКСТРАГИРУЕМЫЙ И ОБМЕННЫЙ АЛЮМИНИЙ В ИСКУССТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ, МИНЕРАЛАХ, СУБТРОПИЧЕСКИХ И ТРОПИЧЕСКИХ ПОЧВАХ *

Рассматриваются результаты изучения экстрагируемого и обменного Al в ряде почв тропиков и субтропиков, а также искусственных препаратах и минералах. Показано влияние режима обработки на извлечение Al. Почвы охарактеризованы по содержанию в них экстрагируемых и обменных форм Al; выявлена зависимость Al от реакции среды почв.

Выяснение роли алюминия в почвообразовании в течение последних двух десятилетий привлекает все большее внимание. Это вызвано признанием ведущего значения Al во многих свойствах и жизни почв. По Джексону [18], Al так определяет свойства почвы, как водород свойства воды, водных органических систем, включая и живой организм. Алюминий является таким же связывающим элементом в минеральной части, как углерод в органическом веществе почвы.

Работы Педро [8], Дюшофура (Duchaufour [18]), Зонна [6], Мак Киги с соавт. [23] и других показали, что с Al связаны особенности проявления аллитизации, сиаллитизации, подзолообразования и др. Алюминий обуславливает кислотность почв, богатых полуторными окислами; определяет емкость обмена катионов, адсорбцию фосфатных и борных анионов. Кроме того, Al в микродозах улучшает рост и развитие растений, а в больших — угнетает их.

Современное представление о роли Al устанавливается многочисленными работами по физико-химическим свойствам Al и его формам в почвах [1, 10, 15, 18, 19, 24, 25, 26, 32 и др.]. В настоящее время обосновано выделение следующих форм Al:

а) гидрат $Al^{3+} [Al(OH)_2]_3^{3+}$ существует при $pH < 4$ и высокой концентрации Al и при $pH 4,5$ и низкой концентрации Al;

б) гидрат-ионы $Al(OH)^{2+}$ или $[Al(OH)(OH)_2]_3^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ или $[Al(OH)_2(OH)_2]_4^+$, образующиеся при $pH < 5,0$ в результате постепенного гидролиза Al^{3+} при $OH : Al < 0,2$;

в) полимеры оксигидроксиалюминия, образующиеся путем связывания отдельных ионов $[Al(OH)(OH)_2]_3^{2+}$ и $[Al(OH)_2(OH)_2]_4^+$ в более крупные молекулы. Разные авторы предлагают для них такие формулы: $Al(OH)_{18}^{5+}$, $Al(OH)_{24}^{8+}$, $Al_4(OH)_{12}^{6+}$, $Al_4(OH)_8^{4+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al[(OH)_8Al_3]_n^{4+}$. Полимеризация начинается при $pH > 5,0$ и при $OH : Al$ от 0,2 до 2,7;

г) гидроокись $Al—Al(OH)_3$ или $[Al(OH)_3(OH)_2]_3^0$ при $pH < 4,0$ и высокой концентрации Al и при $pH 4,5$ и низкой концентрации Al. Отношение концентрации ионов $OH : Al > 2,7—3,0$;

д) алюминат — $Al(OH)_4^-$ при $pH > 10$ и высокой концентрации Al и при $pH < 8$ и низкой концентрации Al;

е) алюмоорганические соединения (хелаты и клатраты) при разных pH и концентрациях;

ж) алюминий первичных и вторичных минералов.

* Работа выполнена под руководством проф. С. В. Зонна.

Стремление найти методы определения каждой формы Al пока не увенчалось успехом. Для научных и практических целей разработаны методы для выделения следующих групп и форм алюминия: 1) «валового», находящегося в почве; 2) «свободного», не входящего в кристаллическую решетку силикатов; 3) «аморфного», или неокристаллизованного; 4) «связанного» с органическим веществом; 5) «экстрагируемого», извлекаемого несильными буферными растворами; 6) «обменного», переходящего в раствор нейтральных солей.

В своем сообщении мы остановимся на более подробном рассмотрении двух последних форм алюминия — экстрагируемой и обменной. Им посвящено много работ, так как они более активны в почвах и во влиянии на растения. Если ранее вызывало сомнение и даже отрицание нахождения Al в обменной форме, то последние исследования [9, 10, 22, 28, 29, 35, 36 и др.] доказали существование Al в обменной форме. Было обнаружено, что кислотность почв в основном обусловлена обменным Al [2, 10]. В литературе обменный алюминий чаще известен под названием подвижного. Такая аналогия может создать неверное представление о формах, в которых Al мигрирует в почвах. Как известно, Al может мигрировать только в виде мономерных ионов коллоидов, и в комплексных соединениях с органическим веществом. Кроме того, обобщенное понятие «подвижный Al» исключает различия между обменным и аморфным Al (по Тамму). Нередко эти формы относят к подвижным. Однако мы, как и ряд исследователей, связываем подвижность Al с возможностью его передвижения в почве, а не с его вытеснением различными реагентами, как это следует из определения Возбуцкой [3].

Много зарубежных исследований посвящено изучению состава и содержания экстрагируемого Al [2, 17—19, 24]. Иногда его относят к активному [11] или легко извлекаемому Al [14, 30]. В эту группу включены как обменные Al, Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, так и полимеры оксиалюминия, а также алюмоорганические комплексы.

Роль этих соединений в почве рассмотрена Джексонсом с соавт. [18, 19], Пионке с соавт. [26], Шницером с соавт. [32], Шена с соавт. [31], Пракаша с соавт. [27]. По Джексону с соавт. [22, 23], необменный экстрагируемый Al — единственная кислота, накапливающаяся в большом количестве в кислых почвах с pH 5,2—6,5 или 7,0. К этой группе относится очень большое количество почв мира. Кроме того, эти формы Al в большей степени влияют на емкость поглощения как почв, так и минералов, обуславливают судьбу фосфатных удобрений, а также определяют такие физические свойства почвы, как структурность, пластичность, водонепроницаемость, набухание и др.

Многие исследователи неоднократно подчеркивали, что в тропических условиях крайне необходимо располагать данными о содержании экстрагируемого Al, поскольку эта форма — более надежный критерий для расчета доз известкования, чем критерий, основанный на кислотности и содержании обменного Al [12, 13, 17, 18, 24].

Многогранность значения обменного и экстрагируемого Al побудила нас исследовать эти формы в искусственных препаратах, некоторых минералах, тропических и субтропических почвах.

В качестве основных объектов исследования были взяты:

а) искусственно приготовленные препараты гидроокислов Al. Основой для них послужил раствор сульфата алюминия. Раствор нагревался до кипения, затем в него добавляли 25%-ный раствор аммиака в избыточном количестве до образования хлопьев гидроокислов Al. Осадок промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на сульфат-ион. Свободный Al с различной степенью окристаллизованности получали путем постепенного обезвоживания при температуре 60° в течение 15 дней, при температурах 135, 500 и 1000°;

б) алюмосодержащие минералы: боксит из Бо (Франция), боксит, диаспор и корунд, любезно предоставленные кафедрой минералогии и петрографии УДН им. П. Лумумбы;

в) почвенные образцы*: краснозем на зебровидной глине (Анасеули, Грузия, разр. 1); краснозем на эффузивных породах (г. Батуми, Грузия, разр. 2); желтозем (Грузия, г. Кутаиси, разр. 3); желто-псевдоподзолистая (г. Сухуми, Грузия, разр. 4); гумусово-глеевая (Поти, Грузия, разр. 5); ферралитная (Берег Слоновой Кости, разр. 6); гидроморфная слабообразованная делювиальная (Берег Слоновой Кости, разр. 7); ферралитная ненасыщенная (Матансас, Куба, разр. 8).

Для извлечения обменного Al обычно используют нормальные растворы нейтральных солей: BaCl_2 [36], KCl [22, 28], NH_4Cl [33]. Было установлено, что ион K эффективнее других вытесняет обменный Al. В настоящее время широко используется раствор 1 н. KCl. В последнее время Крупский с соавт. [7] предлагают отказаться от водных растворов солей и применять раствор метилового спирта. Такую замену авторы обосновывают исключением поглощения почвенными частицами гидроокислов Al, образовавшихся в результате гидролиза. Однако против метилового спирта имеется существенное возражение, так как реакция раствора CaCl_2 в метиловом спирте такова, что Al становится нестабильным и в очень ограниченном количестве или вообще не переходит в раствор. Кроме того, Рагланд [29] показал, что потери Al на сорбцию почвой и глинистыми минералами незначительно влияют на количество обменного Al.

Наконец, на количество обменного Al влияют такие факторы, как концентрация раствора, время взаимодействия, отношение почвы к раствору, температура и др. Так, Арай [11] выявил оптимальные условия извлечения Al разными реагентами. Лучшие результаты он получил при широком отношении почвы к раствору (1 : 50) и при более длительном взаимодействии (до 2 час.). Многие исследователи считают, что однократная обработка извлекает обменный Al не полностью, и предлагают многократную обработку [17, 27, 33, 35].

Мы провели вытеснение обменного Al 1 н. раствором KCl в трех модификациях: 1) часовое взбалтывание при отношении почвы к раствору 1 : 2,5; 2) 8-кратное последовательное взбалтывание при том же отношении почвы к раствору; 3) 2-часовое взбалтывание при отношении почвы к раствору 1 : 50. При изучении содержания экстрагируемого Al мы стремились выявить значение концентрации и pH реагента. В качестве экстрагента использован ацетат аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) со следующими показателями: 0,2 н, pH 4,8; 1 н., pH 4,8; 1 н., pH 6,8. Применение таких растворов позволило провести сравнение полученных нами данных с имеющимися в литературе.

Во всех случаях 1 г почвы в 50 мл раствора взбалтывали в течение 2 час., затем раствор фильтровали и в фильтрате определяли содержание Al фотоколориметрическим методом. Крупский с соавт. [7] справедливо отмечали недостатки дозирования Al по методу Соколова. Косвенное определение позволяет перенести допущенные ошибки при определении обменной кислотности и обменного H на обменный Al. Кроме того, метод Соколова игнорирует присутствие в почвах с $\text{pH} < 5,0-5,2$ таких ионов, как $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, так как при расчетах учитывают только Al^{3+} , что также служит источником ошибок.

При фотоколориметрировании в качестве индикатора использовали 0,2%-ный раствор алюминона. Для исключения влияния других катионов, в основном Fe^{3+} , использовали аскорбиновую кислоту. Стабильные результаты получали при соблюдении оптимальности реакции Al с алюминоном, определяемым pH среды и временем отстаивания (до 30 мин.).

* Образцы почв получены нами от проф. Л. Л. Шишова, ассистента А. Н. Ерошкиной, ст. преп. Н. П. Демишева и студента А. Амана.

Извлечение обменного Al. Варьирование числа последовательных извлечений показало (рис. 1), что из почв Западной Грузии основная масса обменного Al вытесняется тремя первыми обработками. После пяти обработок количество извлеченного Al остается почти неизменным. Кривые (по Нернсту) приобретают горизонтальное направление, когда весь обменный Al вытеснен. По кривой, как предложили Пракш с соавт. [27], можно определить количество извлеченного обменного Al.

Сравнение результатов многократной обработки с однократной при отношении почвы к раствору 1:2,5 и часовом взбалтывании выявило

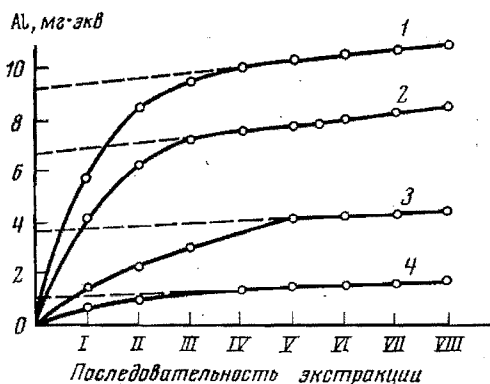


Рис. 1. Зависимость количества извлеченного алюминия от последовательности обработки образцов: краснозема на эффузивных породах (1), желтозема (2), краснозема на збровидной глине (3) и псевдоподзолистой почвы (4)

большие различия (табл. 1). Статистическая обработка данных разностным методом подтверждает, что отмеченные различия существенны, так как критерий существенности $t_{\text{фак}}=3,42$, а $t_{0,5}=3,20$. Кроме того, при однократной обработке требуется большое количество почвы, а при колориметрировании вытяжки с узким отношением почвы к раствору необходимо сильное разбавление суспензии, что может привести к потерям и ошибкам. Многократная обработка также имеет недостатки: значитель-

Таблица 1

Извлечение обменного Al при различных способах обработки образцов 1 н. раствором KCl, мг-экв/100 г

Глубина, см	Обработка			Глубина, см	Обработка		
	однократная; 1 час; 1:2,5	8-кратная последовательная; 1 час; 1:2,5	однократная; 2 час; 1:50		однократная; 1 час; 1:2,5	8-кратная последовательная; 1 час; 1:2,5	однократная; 2 час; 1:50
Краснозем на збровидной глине				Желтозем			
0—10	1,46	3,70	3,78	3—13	4,20	6,80	7,19
Краснозем на эффузивных породах				Псевдоподзолистая почва			
0—10	5,75	9,02	8,63	0—10	0,67	1,03	1,11

ный расход реактивов и большую затрату времени, что является существенным препятствием для массовых анализов. Расширение отношения почвы к раствору до 1:50 и времени взаимодействия почвы с раствором до 2 час. позволило устранить эти недостатки. Результаты однократной обработки при таком режиме были близки данным, полученным при многократной обработке: различия находились в пределах точности опыта ($t=2,56$, табл. 1). Поэтому в дальнейшем мы приводим данные по обменному Al, полученные при отношении почвы к раствору, равному 1:50, и взбалтывании в течение 2 час.

Содержание экстрагируемого Al. Концентрация и pH ацетатных растворов заметно влияют на извлечение Al. Сравнение результатов исследования (табл. 2) выявило преимущественную роль pH. Это подтверждается тем, что ацетатный буфер при pH 6,8 вытесняет минимальное количество Al из ферраллитных кислых почв субтропиков, а из тропических почти не извлекает. Поэтому становится яснее, почему

Таблица 2

Экстрагирование Al в зависимости от концентрации и pH буферных растворов ацетата NH_4 , мг-экв Al/100 г

Глубина, см	0,2 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8	1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 6,8	Глубина, см	0,2 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8	1 н. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 4,8	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pH 6,8
Краснозем на зebровидной глинe				Ферраллитная почва (Берег Слоновой Кости)			
0—10	0,59	11,26	0,34	0—8	0,06	0,73	Сл.
10—20	1,28	11,26	0,58	10—20	0,11	2,14	»
20—30	1,59	10,63	0,61	35—50	0,66	3,29	»
70—80	1,22	9,90	0,23	Ферраллитная почва (Куба)			
Краснозем на эффузивных породах				0—25	0,56	1,85	Сл.
0—10	1,69	24,24	1,04	25—35	0,43	2,00	»
10—20	2,26	22,04	1,30	80—90	0,31	1,46	»
20—30	2,44	14,25	0,68				
70—80	2,44	12,93	Сл.				

слабощелочные и нейтральные растворы, например 1 н. раствор CH_3COONa с pH 8,2, применяемый для определения гидролической кислотности и CaCl_2 в метиловом спирте (по Крупскому с соавт.) для определения обменного Al, извлекают очень малые его количества.

Наибольшее количество Al извлекается 1 н. раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8. Некоторые авторы опасаются того, что этот реактив может извлекать Al из минералов [28, 30]. Опыт с минералами гидроокислов Al не подтвердил этого опасения. После 2-часовой обработки минералов 1 н. раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8 Al в вытяжке не оказалось. Наши данные, как и результаты, полученные другими исследователями [26], показали, что этот вытеснитель не настолько агрессивен, чтобы растворять Al, входящий в решетку минералов. Поэтому этот раствор и был применен в исследованиях искусственных препаратов и почв.

1 н. раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8 извлекает достаточно большое количество Al из свежеприготовленных гидроокислов Al, а по мере их дегидратации и кристаллизации растворимость Al сильно снижается, а в образцах, прокаленных при 1000° , он теряет растворимость. Такая зависимость объясняет увеличение содержания экстрагируемого Al в недавно известкованных почвах (до 2 недель) и его отсутствие в давно известкованных (17 месяцев) [24, 28]. Так как большинство изучаемых почв целинные, то величина содержания экстрагируемого Al представляет продукты почвообразования, не испытавшие влияния человека.

Наибольшее количество экстрагируемого Al извлекается (табл. 3) из желтозема и краснозема на эффузивных породах, наименьшее из глеевых почв. Промежуточные места занимают в убывающем порядке краснозем на зebровидной глинe, псевдоподзолистая почва, ферраллитные почвы тропиков.

Отмеченные различия обусловлены реакцией среды, климатическими условиями, степенью дренированности, содержанием гумуса. Ранее от-

меченная в литературе [12] закономерность повышения количества экстрагируемого Al при понижении величины pH в почве подтверждается и нашими данными (рис. 2). Это связано с тем, что растворимость Al в слабокислой и кислой средах повышается по мере снижения величины pH. Высокое содержание гумуса «законсервировало» мобилизованный Al в виде алюмоорганических комплексов, извлекаемых буферным 1 н. раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8.

Таблица 3

Содержание в почвах обменного и экстрагируемого Al

Почва	Глубина, см	Al в 1 н. растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 4,8				Al в 1 н. KCl				Отношение содержа- ния Al в вытяжках
		1	2	3	4	1	2	3	4	
Краснозем на зесбровидной глине	0—10	11,26	0,19	1,38	16,81	3,78	0,06	0,43	5,31	0,34
	10—20	11,26	0,19	Не опр.	15,97	3,38	0,06	Не опр.	5,04	0,30
	20—30	10,63	0,18	1,12	20,00	4,55	0,08	0,50	8,89	0,43
	70—80	9,90	0,17	0,94	31,48	6,90	0,12	0,66	22,22	0,70
Краснозем на эффузивных породах	0—10	24,24	0,41	2,17	20,48	8,63	0,15	0,80	7,57	0,36
	10—20	22,04	0,37	Не опр.	17,37	7,55	0,13	Не опр.	6,10	0,34
	20—30	14,25	0,24	1,26	21,05	5,21	0,09	0,40	7,89	0,37
	70—80	12,93	0,22	0,83	18,96	5,91	0,10	0,38	8,62	0,46
Желтозем	3—13	14,11	0,24	1,31	31,58	7,19	0,12	0,66	15,78	0,51
	13—22	25,57	0,43	Не опр.	46,24	6,57	0,11	Не опр.	11,83	0,26
	22—39	30,39	0,52	»	55,32	6,47	0,11	»	11,70	0,21
	70—80	18,37	0,31	1,78	33,33	11,17	0,19	1,09	20,43	0,61
Псевдоподзоли- стая почва	0—10	9,70	0,16	1,44	43,24	1,11	0,02	0,10	5,40	0,11
	10—18	4,23	0,07	0,52	18,42	0,70	0,01	0,07	2,63	0,16
	18—30	2,17	0,04	0,31	14,81	0,62	0,01	0,08	3,70	0,29
	67—72	1,22	0,02	0,15	9,09	0,62	0,01	0,08	4,54	0,51
Гумусово-глее- вая	0—10	1,10	0,02	0,10	5,40	Сл.				0
	20—30	0,22	0,04	Не опр.	1,25	»				0
	60—70	0,22	0,04	0,02	1,67	»				0
Ферраллитная (Берег Слоно- вой Кости)	0—8	0,73	0,01	Не опр.	1,69	»				0
	10—20	2,14	0,04	»	12,12	»				0
	35—50	3,29	0,06	0,22	17,65	»				0
Гидроморфная	0—8	Сл.		Не опр.	»	»				
	10—20	»		»	»	»				
	40—60	»		»	»	»				
Ферралитная (Куба)	0—25	1,85	0,03	0,10	6,52	»				0
	25—35	2,00	0,03	—	6,52	»				0
	80—90	1,46	0,02	0,06	6,45	»				0

Примечание. 1 — мг экв Al/100 г; 2 — % Al_2O_3 от почвы; 3 — % от валового; 4 — % от Al_2O_3 по Тамму.

Известно, что климатические условия влияют почти на все процессы, происходящие в почве. В частности, они определяют скорость и направление изменений первичных и вторичных алюмосодержащих минералов, а также образование, распределение и превращение аморфного Al. Можно предположить, что наряду с влиянием кислотности, отмеченные различия между тропическими и субтропическими ферраллитными почвами связаны с постоянными высокими температурами первых при более низком содержании органического вещества (табл. 4). В таких условиях Al, освободившийся в результате выветривания, может перестроиться в кристаллическую глину при избытке кремнезема; в противном случае он переходит в гиббсит. В обоих случаях Al очень устойчив и химически инертен [4].

Влияние дренажа на поведение Al, как показали исследования Педро [8], сказывается в том, что при слабом его действии уменьшается количество освобожденного Al из пород, отмечается слабый вынос его из зоны

выветривания, накопление в виде гидроокислов и быстрый переход в гитцбит. Уолласт [34] и Кейзер [21] обратили внимание на то, что при плохом дренаже освободившиеся металлические ионы переходят в раствор, но не выносятся, что влечет за собой повышение значений pH. При этом увеличивается концентрация кремнезема в растворе. В таких условиях Al быстро вступает с ним в реакцию и образует каолинит.

Джексон [20] указывает на то, что плохой дренаж, например, при оглеении, способствует образованию монтмориллонита, так как Al может осаждаться в межплоскостных пространствах и постепенно окристаллизовываться.

В свете вышесказанного становится понятным низкое содержание экстрагируемого Al в почвах разрезов 4, 5, 7, где сочетаются два взаимосвязанных явления — оглеение и сравнительно высокие значения pH. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с увеличением степени оглеения уменьшается количество экстрагируемого Al. Отсутствие экстрагируемого Al в гидроморфных почвах тропиков (разр. 7), по-видимому, связано с более быстрой кристаллизацией алюминиевых продуктов выветривания.

Во многих почвах отмечается большое количество экстрагируемого Al в верхнем горизонте и уменьшение его с глубиной. Такая тенденция, возможно, связана с более высокой кислотностью в этом горизонте, а также с накоплением в ней алюмоорганических соединений. Единственное отклонение от этой закономерности показал желтозем (разр. 3), здесь наблюдалось сначала увеличение, а затем уменьшение содержания экстрагируемого Al с глубиной. Возможно, что это связано с интенси́вным выветриванием *in situ* и лессивированием, как указывают исследования других авторов [6]. Относительно низкое содержание экстрагируемого Al в верхнем горизонте ферраллитной почвы Берега Слоновой Кости связано с более низкой кислотностью по сравнению с нижележащими горизонтами, а также с более быстрым переходом Al в трудноизвлекаемые соединения в связи с высокой температурой поверхности почвы, слабозащищенной от нагревания.

Содержание экстрагируемого Al редко превышает 2% от валового. В глеевых и в ферраллитных почвах тропиков его содержание не превышает 0,22% от валового. Экстрагируемого Al во всех почвах меньше, чем переходящего в оксалатную вытяжку (по Тамму). Его содержание может достигать 55%, но в большинстве случаев не превышает 30% от Al_{ex} . Во всех почвах наблюдается увеличение процентного содержания экстрагируемого Al от аморфного (по Тамму) в гумусовом и иллювиальном горизонтах. Такое распределение может служить показателем накопления в этих горизонтах алюмоорганических комплексов, а также их передвижения. Но четкой зависимости между содержанием органического вещества и количеством экстрагируемого алюминия как например между количеством экстрагируемого Al и величиной pH почвы (рис. 2) не наблюдается.

Предварительные результаты показывают, что содержание экстрагируемого Al и его отношение к содержанию к Al_{ex} могут служить критерием процесса лессиважа. Широкая вариация доли экстрагируемого Al от

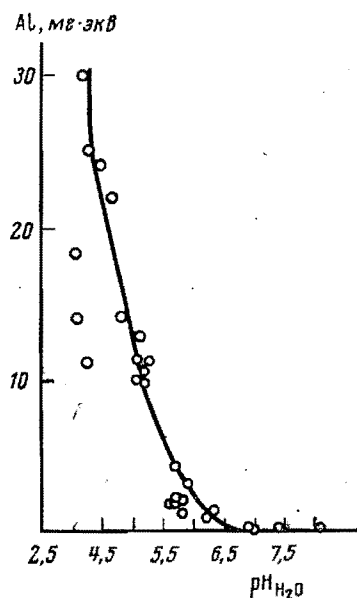


Рис. 2. Зависимость содержания экстрагируемого Al от величины pH в почве

Al_{ox} указывает на то, что методом Тамма извлекается Al с разными степенями растворимости в ацетатном буфере. Данные, полученные при анализе минералов и окристаллизованных искусственных препаратов, дают возможность предполагать, что реактив Тамма извлекает крипто-

Таблица 4

Гумус, pH_{H_2O} , валовой Al_2O_3 и Al_2O_3 по Тамму

Глубина. см	pH _{H₂O}	Гумус	Al ₂ O ₃ валовой	Al ₂ O ₃ аморф- ный (по Тамму)
		%		
Краснозем на зёбровидной глине				
0—10	5,1	8,23	13,77	1,13
10—20	5,3	2,48	Не опр.	1,19
20—30	5,2	Не опр.	16,12	0,90
70—80	5,1	»	18,01	0,54
Краснозем на эффузивных породах				
0—10	4,5	11,37	18,85	1,98
10—20	4,7	4,78	Не опр.	2,13
20—30	4,8	1,29	18,98	1,14
70—80	5,1	0,96	26,37	1,16
Желтозем				
3—13	4,1	8,40	18,29	0,76
13—22	4,3	3,23	Не опр.	0,93
22—39	4,2	1,39	»	0,94
70—80	4,1	0,50	17,44	0,93
Псевдоподзолистая				
0—10	5,2	2,49	11,07	0,37
10—18	5,7	2,36	13,40	0,38
18—30	5,7	0,31	13,06	0,27
67—72	5,8	0,43	12,02	0,22
Гумусово-глеевая				
0—10	6,2	7,21	19,95	0,37
20—30	7,0	1,34	Не опр.	0,32
60—80	7,0	1,44	18,99	0,24
Ферраллитная (БСК)				
0—8	6,4	2,70	Не опр.	0,59
10—20	5,8	1,80	»	0,33
35—50	5,9	0,80	26,70	0,34
Гидроморфная				
0—8	6,40	1,10	Не опр.	0,04
10—20	7,40	0,70	»	0,04
40—60	7,3	0,40	11,50	0,07
Ферраллитная (Куба)				
0,25	5,6	2,98	29,25	0,46
25—30	5,7	2,11	Не опр.	0,46
80—90	6,3	0,48	31—75	0,31

кристаллические формы Al, неизвлекаемые ацетатным буфером. В изученных почвах такая форма Al составляет от 45 до 100%. При этом ярко выражена тенденция к увеличению этих форм в тропических и глеевых почвах. В искусственных препаратах их количество резко увеличивается по мере кристаллизации аморфных гидроокислов.

Содержание обменного Al. Сравнительно большое содержание обменного Al отмечается в ферраллитных почвах влажных суб-

тропиков западной Грузии, а его отсутствие — в глеевых и тропических ферраллитных почвах Кубы и Берега Слоновой Кости (табл. 3). Кроме того, устанавливается отрицательная корреляция между обменным Al и pH почвы, что согласуется с ранее опубликованными результатами [12, 15, 26]. Переход Al в необменную форму происходит быстрее и интенсивнее в условиях тропиков, чем субтропиков. Если из субтропических почв с pH 5,70 можно извлекать небольшое количество обменного Al (разр. 4), то в тропических почвах с такой величиной pH обменный Al отсутствует (разрезы 6 и 8).

Содержание обменного Al почти во всех почвах меньше 1% от валового и очень редко достигает 20% от Al_{ox} . Сравнение обменных и оксалатных форм показывает, что первые составляют меньше $\frac{1}{5}$ доли вторых. Это еще раз подчеркивает, что обычное понятие подвижного Al включает две его формы, различные по составу, количеству и свойствам.

Содержание и распределение обменного Al в основном связано с кислотностью почв. При одном и том же pH в верхнем и нижнем горизонтах наблюдается тенденция к увеличению обменного Al с глубиной, что, вероятно, связано с его распределением по профилю (разрезы 1 и 3).

Наши данные не подтверждают вывода Пратта и Бэра [28], что в почвах с $pH < 4,8$ Al, извлеченного ацетатным буфером с pH 4,8, меньше, чем извлеченного 1 н. раствором KCl. Во всех почвах независимо от величины pH (больше или меньше 4,8) экстрагируемого Al больше, чем обменного. В почвах, содержащих обменный Al, наблюдается тенденция к увеличению с глубиной отношения содержания обменного Al к количеству экстрагируемого. По-видимому, это связано с накоплением в верхнем горизонте алюмоорганических соединений, неизвлекаемых 1 н. раствором KCl. С глубиной заметно уменьшаются содержание органического вещества и доля алюмоорганических соединений и экстрагируемого Al.

Отсутствие обменного Al в почвах разрезов 5, 6, 8 указывает на то, что экстрагируемый Al в них представлен исключительно необменными формами, а именно гидроокислами Al, полимерными гидратами и алюмоорганическими комплексами. Изученные почвы (по Джексону [22]) относятся к группам II и III с соответственными значениями pH 4,2—5,2 и 5,2—7,0. В таких почвах преобладает экстрагируемый необменный Al. Многие исследователи [11, 12, 17, 24] показали, что эти формы Al нейтрализуются известью. Был зарегистрирован положительный эффект известкования по урожайности сельскохозяйственных культур. Полученные данные показывают, что целесообразно учитывать не только обменный (как более агрессивный), но и экстрагируемый Al (потенциально опасный) в борьбе с кислотностью и алюминиевой токсичностью почв.

Выводы

1. Выявлено существенное различие между извлечением Al взбалтыванием почвы с 1 н. раствором KCl (1:2,5) в течение часа и многократной последовательной обработкой. В массовых анализах наиболее целесообразно использовать однократное извлечение, но с более широким отношением почвы к раствору (1:50) при взбалтывании в течение 2 час.

2. Необходимо дозирование обменного Al проводить не косвенным методом Соколова, а прямым. Колориметрический метод с помощью алюминона оказался вполне надежным.

3. Широко внедрившийся термин «подвижный Al» для обозначения обменного (в 1 н. KCl) и оксалатного Al (по Тамму) не соответствует их природе и вызывает путаницу в обозначении этих различных форм Al.

4. Реактивы 1 н. KCl и 1 н. CH_3COONH_4 с pH 4,8 не оказывают разрушающего действия на минералы и на сильноокристаллизованные гидроокислы Al.

5. Изученные почвы различаются по содержанию экстрагируемого и обменного Al. Ферраллитные почвы влажных субтропиков содержат большое количество экстрагируемого и обменного Al. В ферраллитных почвах тропиков содержание экстрагируемого Al низкое, а обменный Al отсутствует. В глеевых почвах обменного Al не обнаружено, а количество экстрагируемого Al довольно высокое в верхнем горизонте субтропических гумусово-глеевых почв и сильно уменьшается с приближением к глеевому горизонту. В тропической глеевой почве экстрагируемого Al не обнаружено.

6. Во всех почвах, кроме тропической глеевой, экстрагируемого Al больше, чем обменного. Содержание экстрагируемого Al, как и обменного, находится в большой зависимости от pH почвы. Максимальное содержание обеих форм отмечается с pH ниже 4,5. Обменный и экстрагируемый Al отсутствуют соответственно при pH выше 5,6 и 6,7. Кроме pH определенное влияние на содержание обменного и экстрагируемого Al оказывает степень дренированности, содержание органического вещества и климатические факторы.

7. Изученные формы Al могут стать надежным критерием для решения вопросов генезиса и повышения плодородия почв, богатых полутора-окислами.

Литература

1. Александрова Л. Н. О природе и свойствах продуктов взаимодействия гуминовых кислот и гуматов с полутораокисями. Почвоведение, 1954, № 1.
2. Алейкин С. Н., Сингх Р. Н. О кислотности красноземных и подзолистых почв. Докл. ТСХА, 1975, вып. 213.
3. Возбуждая А. Е. Химия почвы. М., 1968.
4. Дюшофур Ф. Основы почвоведения. Эволюция почв. М., 1970.
5. Закавказье. Путеводитель почвенной экскурсии X Междунар. конгр. почвовед. Туры 4, 4а. Грузия. М., Изд. АН СССР, 1974.
6. Зонн С. В. Почвообразование и почвы субтропиков и тропиков. М., 1974.
7. Крупский Н. К., Александрова А. М., Дараган Ю. А. О природе обменной и гидрוליтической форм почвенной кислотности. Почвоведение, 1975, № 4.
8. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., 1971.
9. Соколов А. В. О наличии в почвах обменного алюминия. Почвоведение, 1960, № 1.
10. Чернов В. А. О происхождении обменного Al в почвах. Почвоведение, 1959, № 10.
11. Arai S. Extraction of active aluminum from acid soils in Japan with different reagents. Geoderma, 1975, v. 14, № 1.
12. Ayres A. S., Hagihara H. H., Stanford G. Significance of extractable aluminum in Hawaiian sugarcane soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v. 29.
13. Backe B. W., Sharp G. S. Characterization of mobile aluminium in acid soils. Geoderma, vol. 12, № 2, 1976.
14. Blanchet R., Perigand S., Chaumont C., Nadeau J. S. Acidité d'échange et aluminium libre ou échangeable des sols. Ann. Agron., 1960, v. 6.
15. Dalal R. C. Hydrolysis products of solution and exchangeable aluminum in acidic soils. Soil Sci., 1975, v. 119, № 2.
16. Duchaufour P. Note sur la dynamique de l'aluminium dans les sols podzoliques. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 259, 3307—3309, 1964.
17. Igue K., Fuentes R. Characterization of aluminum in volcanic ash soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1972, v. 36.
18. Jackson M. L. Aluminum bonding in soils: a unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1963, v. 27, № 1.
19. Jackson M. L., Schwertmann U. Influence of hydroxy-aluminum ions on pH titration curves of hydronium aluminum clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1964, v. 28, № 2.
20. Jackson M. L. Weathering of primary and secondary minerals in soils. Trans. 9th Intern. Congr. Soil Sci., IV, Adelaide, 1968.
21. Keyser W. L. Contribution à l'étude du système silice-alumine. Bull. Soc. franc. ceram., 1964, v. 62, 19—34.
22. Little I. The determination of exchangeable aluminum in soils. Aust. J. Soil Res., 1964, № 2.
23. McKeague J. A. Dithionite and oxalate extractable Fe et Al as aids in differentiating various classes of soils. Canad. J. Soil Sci., 1966, v. 46, № 1.
24. McLean E. O., Reicosky D. C., Lakshmann C. Aluminum in soils. VII. Interrelationships of organic matter, liming and extractable aluminum with permanent charge (KCl) and pH-dependent cation-exchange capacity of surface soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1965, v. 29, № 4.

25. *Magistad O. C.* The aluminum content of the soil solution and its relation to soil reaction and plant growth. *Soil Sci.*, 1925, v. 20, 181—226.
26. *Pionke H. B., Corey R. B.* Relations between acidic aluminum and soil pH, clay and organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1967, v. 31, № 6.
27. *Prakash B. S. J., Bhasker T. D.* Exchange aluminum and phosphorus sorption of some acid soils of Mysore state. *Soil Sci.*, 1974, v. 118, № 4.
28. *Pratt P. F., Bair F. L.* A comparison of three reagents for the extractions of aluminum from soils. *Soil Sci.*, 1961, v. 91, № 6.
29. *Ragland J. L., Coleman N. T.* The Hydrolysis of aluminum salts in clay and soil systems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1960, v. 24.
30. *Ségalen P., Leal Silva J. N.* Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols tropicaux à sesquioxydes. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, 1969, VII, № 3.
31. *Shen M. J., Rich C. I.* Aluminum fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1962, v. 26, № 1.
32. *Schnitzer M., Skinner S. I. M.* Organo-metallic interaction in soils. I. Reaction between a number of metal ions and the organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci.*, 1963, v. 96, № 2.
33. *Skeen J. B., Sumner M. E.* Exchangeable aluminium, II. The effect of concentration and pH value of extractant on the extractable of aluminium from acid soils. *S. Afr. J. Agric. Sci.*, 1967, № 10.
34. *Wollast R.* Confrontation des données thermodynamiques et expérimentales. *Bull. Séances Acad. Royale Bel. Sc. O. M.* 2: 392—412, 1963.
35. *Yuan T. L.* Determination of exchangeable hydrogenum in soils by a titration method. *Soil Sci.*, 1958, v. 88, 164—167.
36. *Yuan T. L., Fiskell J. G. A.* Aluminium studies. II. The Extraction of Al from some Florida soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1959, v. 23, 203—205.

Университет дружбы народов
им. П. Лумумбы

Дата поступления
25.VII.1977 г.