

Výskyt alofánu a možnosti jeho určenia v niektorých pôdach stredného Slovenska

RUDOLF ŠÁLY — ANTON MIHÁLIK

Sur la présence de l'allophane dans quelques sols de la Slovaquie Centrale

Dans la fraction argileuse des sols européens l'allophane n'était pas très connue. Au moyen des analyses chimiques différentes et de microscope électronique on a prouvé la présence de l'allophane dans les échantillons de sols développés sur les roches des tufs andésitiques de la Slovaquie Centrale. En quelques cas, la teneur de l'allophane atteint 40 pour cent de la fraction argileuse. Quelques propriétés caractéristiques de ces sols sont dues à l'allophane, comme par. ex. haut accumulation par humus, etc.

Úvod

Určenie amorfneho minerálneho podielu v pôdnom íle a v íloch vôbec poskytuje doplnkový obraz o ich chemickom a mineralogickom zložení. V niektorých prípadoch môže však amorfný podiel tvoriť hlavnú zložku ílu a určovať jeho charakter. Medzi amorfnými pôdnymi minerálmi sa vyskytujú hlavne: opál ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kliachit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), wad ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), alofán ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), hisingerit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), evansit ($\text{Al}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), azovskit ($\text{Fe}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a ich vzájomné medzičlánky.

Alofán bol doteraz známy ako hojný a často i dominujúci nerast v pôdach vyvinutých na mladých sopečných horninách v Japonsku, Chile, Novom Zélande. Jeho väčšie zastúpenie podmieňuje niektoré špecifické vlastnosti pôd (humóznosť, kyprosť, vysokú sorpčnú schopnosť) a viedlo k vymedzeniu samostatnej klasifikačnej pôdnej jednotky, tzv. ando-pôd. O výskyte alofánu v európskych pôdach nájdeme v doterajšej literatúre sotva všeobecné zmienky. Výrazná kyprosť a bohatá prehumóznosť niektorých pôd v oblastiach mladotretihorných sopečných slovenských pohorí je dávnejšie známa. Pri štúdiu ílového podielu takýchto pôd röntgenové difraktogramy získané po bežnej príprave vzoriek sú prakticky bez reflexov. Toto a výsledky ďalších analýz nás viedlo k domnienke (Šály — Mihálik 1970), že v týchto pôdach môže sa vyskytovať alofán. Táto práca je výsledkom hlbšieho preverenia spomenutej domnienky.

Podľa Browna (1955) zloženie alofánu sa udáva vzorcom $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avšak všeobecne sa označuje týmto názvom amorfný nerast s menlivým podielom hliníka, kyseliny kremičitej a vody, malým podielom základných zložiek a rôznym stupňom usporiadanosti molekúl i rôznou stabilitou voči špecifickým reagensiam. Fieldes (1955) rozoznáva dve formy alofánu. Forma A pozostáva z malých častíc a kyselina kremičitá sa v nich vyskytuje oddelene. Forma B má väčšie častice, v ktorých sú kyselina kremičitá a hliník nepravidelne pospájané. Jackson (1956) rozlišuje podľa rozpustnosti tiež dve formy, stabilnú a nestabilnú. Joshinaga a Aomine (1962) vedľa kryštalických nerastov izolovali i dva koloidné nerasty z ando-pôd. Prvý z nich — alofán — je podľa röntgenovej analýzy amorfný, zostáva v kyslých i zásaditých roztokoch dispergovaný. Druhý — imogolit — (názov podľa výskytu v tzv. imogo-pôdach) má už nízky stupeň kryštalinity, na elektrónovo-mikroskopických snímkach má výraznú vlákňitú štruktúru, jeho rtg. — záznamy dávajú reflexy pri 14,3, 7,6 Å a slabý reflex pri 5,6 Å. Jaritz (1967) zistil asi 10 % zastúpenie imogolitu v (B) horizonte hnejšej lesnej pôdy na allerödskom sopečnom tufe v pohorí Taunus, v Nemecku.

Alofán sa vyskytuje prevažne v pôdach vekovo mladších ako jeden z článkov pravdepodobného radu premien: sopečný tuf-alofán-halloyzit-metahalloyzit. Bol však zistený i v pôdach starých, tzv. latosoloch, braunlehmoch, kde sa pokladá za produkt zvetrávania kaolinitu ba i v ílových ložiskách s hydrotermálnou premenou.

Okruh znalostí o alofáne, jeho vlastnostiach a vplyve je dnes už dosť obsiahly, vďaka prácam novozélandských a japonských autorov. Pre jeho indentifikáciu a štúdium vlastností používa sa rad metód, pričom spoľahlivejšie údaje možno získať len pomocou komplexu metód. Röntgenová analýza, ako sa už uviedlo, dáva buď nepriame negatívne údaje, alebo slúži k odhaleniu prechodných produktov od alofánu k nerastom s kryštalickou štruktúrou. Pri diferenciálnej termickej analýze sú pre alofán charakteristické: výrazná endoterma medzi 150—200 °C, a exoterma medzi 800—1000 °C. Na elektrónovo-mikroskopických snímkach tvorí alofán guľovité zhluky výrazne odlišiteľné od okolia, veľkosti niekoľko desiatín mikrometra. Infračervené spektrá alofánov z pôd a nerastných ložísk sú podobné ako spektrá syntetických hlinito-kremičitých gélov, menia sa podľa pomeru Si/Al a podľa stupňa polymerizácie Si—O tetraédrov. Absorpčné maximá sú pri vlnových dĺžkach 2,8—3,0 a 9—10 μm . Pri stanovovaní špecifického povrchu boli zistené hodnoty 300—450 m^2/g , pri sorpčnej kapacite 40—100 $\text{mval}/100\text{g}$. Často sa pri štúdiu používajú rozmanité chemické metódy, najmä tzv. diferenčné rozpúšťanie a izolácia alofánového podielu.

Materiál, metodika a výsledky

Analytický materiál sme získali z dvojice pôd Badín a Ilija. Pôdne — typologicky ide o humóznou nenasýtenú hnedú lesnú pôdu (profil Badín) a rankrovú pôdu (Ilija). Materskú horninu tvorí andezitový aglomerátový tuf, resp. andezit. Prvý profil sa nachádza v Kremnických horách asi 10 km západne od obce Badín v nadmorskej výške 1000 m, druhý v Štiavnických horách asi 2 km od Pučúvalského jazera, v nadmorskej výške 700 m.

Pri odobratých vzorkách sme urobili dve skupiny rozborov:

1. rozboru jemnozeme (pod 2 mm) pre charakterizovanie základných vlastností týchto pôd. Zrnitostné zloženie sa stanovilo pipetačnou metódou (10) po predchádzajúcej dispergácii ultrazvukom (17), pH elektrometricky, humus, podľa Turína, voľné Fe_2O_3 podľa Mehru — Jacksona, S — hodnota podľa Kappena, T — hodnota podľa Bobko — Askinaziho. Metódy sú popísané v práci Blacka, Hrašku etc. (2, 10).
2. rozboru ílovej frakcie ($< 2\mu\text{m}$) izolovanej v prietokovej odstredivke po predchádzajúcej dispergácii ultrazvukom. Vo frakcii sme spálili organické látky s H_2O_2 , vykonal chemický rozbor, stanovili špecifický povrch podľa Dyal — Hendricksa, snímky elektrónovým mikroskopom boli zhotovené metódou disperzných sústav, celkové zväčšenie 18 000. DTA sa urobilo za prístupu vzduchu i v dusíkovej atmosfére na aparátúre s Pt, Pt + Rh termočlánkami a gradientom teploty 15 °C/min. Zvyšky po extrakcii s 0,5 N NaOH sme röntgenograficky analyzovali. Použili sme vzorky v trojvariantnej príprave: základná, solvovaná glycerínom, vyžíhaná pri 550 °C a prístroj „Mikrometa 2“ s goniometrom a integrátorom (podmienky: 35 kV, 16 mA, uhlová rýchlosť 2°/min.). Spomenuté metódy sú popísané v príručke Blacka etc. (1965).

Alofány podľa Hashimoto — Jacksona (1958) sme určili v extrakte získanom 2,5 minútovým varom v 0,5 N NaOH (po predchádzajúcom odstránení voľného železa podľa Mehru — Jacksona). SiO_2 v extrakte sa stanovili kolorimetricky.

Druhý spôsob určenia alofánov — metóda zmeny v sorpčnej kapacite kationov („Delta CEC value“ — Black 1965) sa zakladá na paralelnom určení sorpčnej kapacity octanom draselným pri pH = 7. Pri prvom postupe sa pred určením kapacity na vzorku pôsobí acetátovým pu-

from (pH = 3,5), pri druhom zase 2% roztokom Na_2CO_3 (pH = 10,7). Rozdiel v hodnotách sorpcie je prvou aproximáciou obsahu alofánov.

Vedľa týchto dvoch kvantitatívnych metód sme použili i kvalitatívnu metódu podľa Fieldesa — Perrotta (1967). Na vysušený filtračný papier nasýtený fenolfaleinom sme nasypali 1 g vzorky a pôsobili na ňu molárnym roztokom NaF. Pri pozitívnej reakcii na alofán, papier sčervenie. Miera sfarbenia odpovedá približne obsahu alofánu, podmienkou je kyslá reakcia vzorky.

Výsledky: Tabuľka č. 1. obsahuje niekoľko základných analytických údajov, charakterizujúcich vlastnosti pôdy. Vysoký obsah oragnických látok (C_{ox} , humus) podmieňuje aj relatívne vysoké hodnoty sorpčnej kapacity, (T — hodnota) výmenných báz (S — hodnota), straty žiňaním a hygroskopickej vody. Pomerne vyrovnané hodnoty má obsah voľného Fe_2O_3 v oboch sondách. Pri hodnotách pH môžeme pozorovať vysoký rozdiel medzi reakciou aktuálnou (pH v H_2O a reakciou výmennou (pH v KCl). Pokiaľ ide o zrnitosť, obsah frakcie pod $2\mu\text{m}$ (fyzikálny íl) je v oboch sondách pomerne nízky ale vyrovnaný. Vysoký obsah prachovej frakcie sa nachádza v horných troch vzorkách sondy Badín 2 a vo vrchnej vzorke Ilija 2 a môže byť podmienený sprasovovou prímiesou. Okrem vysokého obsahu humusu je pre tieto pôdy typický výborný fyzikálny stav. V príbuzných pôdach sme zistili vo vrchných vrstvách objemovú váhu okolo 0,6 a ešte v pol metrovej hĺbke je objemová váha len okolo $1\text{g}/\text{cm}^3$.

Chemické rozborý ílovej frakcie prináša tabuľka č. 2. Nízky obsah SiO_2 a vysoký Al_2O_3 a Fe_2O_3 nachádza svoj odraz aj v molárnom pomere $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$, ktorý pri sonde Badín 2 klesá pod hodnotu 2. Tieto hodnoty molárnych pomerov sa pri kryštalických formách ílových minerálov prakticky nevyskytujú.

Za povšimnutie stoja vysoké obsahy fosforu v oboch profiloch, najmä však v profile Ilija. Zrejme súvisia s vysokým podielom organických zlúčenín koncentrovaných v íle, avšak i s väzbou aniónov na alofán.

Röntgenové difraktogramy vzoriek zbavených humusu a železa nemali prakticky reflexy. Až po extrakcii alofánu bolo možné rtg. analýzou zistiť prítomnosť ďalších nerastov v íle, reflexy však boli pomerne slabé. Ako príklad uvádzame obr. 1, celkové vyhodnotenie rtg. analýz obsahuje tab. 3. V nej sa tiež nachodia ďalšie fyzikálno-chemické charakteristiky ílových frakcií.

Pri vlastnom zisťovaní alofánov (tab. 4) sme pomocou metódy Hashimoto — Jacksonovej dostali vo väčšine prípadov o niečo vyššie hodnoty. Pribeh obsahu, tendencie v rámci profilov sú však pri oboch kvantitatívnych metódach rovnaké. Aj kvalitatívne skúšky podľa Fieldesa — Perrotta poskytli zhodné výsledky, podporujúce stanovenie oboch predchádzajúcich metód. Môžeme teda tieto, viac-menej krížovou kontrolou, zabezpečené výsledky pokladať za primerane spoľahlivé.

Na snímkach zhotovených elektrónovo-mikroskopicky, pri viacerých vzorkách možno vidieť guľovité alofánové zhluky a to len pri vzorkách, v ktorých chemickými metódami sa zistilo najviac alofánov, t. j. pri profile Badín vo vzorke z hĺbky 110—120 cm a pri profile Ilija vo vzorke z hĺbky 60—70 cm (obr. 3, 4).

Na obr. 2 prinášame diferenciálne termické krivky vzoriek z Badína. Vidíme, že aj napriek predchádzajúcej oxidácii peroxidom vodíka zostáva vo vrchných vzorkách hodne organických zlúčenín, ktoré svojimi termickými efektami úplne znehodnocujú záznam. Až v inertej dusíkovej atmosfére sme dostali endotermy a exotermy, naznačujúce prítomnosť alofánov a pravdepodobne aj illitu a halloyzitu.

Základné charakteristiky pôd

Tabuľka 1

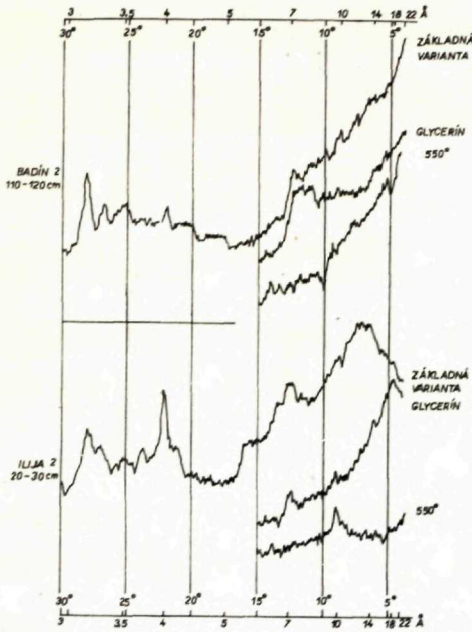
Profil	Hĺbka	% obsah frakcií v jemnozemi (veľkosť zŕn v mm)					Skelet %	Hygr. voda %	Strata žih. %	mval/100 g		Cox %	Voľné Fe ₂ O ₃ %	pH	
		2-0,1	0,1- 0,05	0,05- 0,01	0,01- 0,002	0,002				S	T			H ₂ O	KCl
Badín 2	5-15	8,7	19,3	38,1	22,1	11,8	15	17,32	38,52	21,0	54,2	9,34	1,70	5,05	4,30
	20-30	9,2	20,9	37,3	20,6	12,0	20	16,80	34,20	16,2	46,2	7,07	1,90	5,25	4,30
	45-55	12,1	21,7	37,1	17,9	11,2	30	15,74	29,20	16,8	42,9	4,03	1,90	5,50	4,50
	110-120	18,7	26,3	22,6	16,6	15,8	40	12,62	19,05	19,2	38,5	0,80	1,66	5,70	4,35
	150-160	16,8	32,0	27,9	11,7	11,6	45	6,91	11,10	26,1	33,9	0,17	1,70	5,90	4,90
	185-195	21,8	29,1	25,9	11,8	11,4	45	5,93	9,7	26,3	29,6	0,16	1,24	6,10	5,10
Ilija 2	3-10	9,4	14,3	38,9	23,4	14,0	50	12,46	37,7	33,6	62,0	12,72	1,45	5,20	4,50
	20-30	16,9	19,1	25,1	25,1	13,8	60	10,60	25,4	25,0	48,2	5,72	1,45	5,50	4,55
	40-50	14,7	19,4	25,1	26,3	14,5	60	9,62	20,0	22,5	43,3	3,39	1,55	5,65	4,60
	60-70	19,5	23,2	25,5	19,0	12,8	70	7,23	11,7	25,0	34,0	0,55	1,22	5,80	4,40

Chemické zloženie ílovej frakcie

Tabuľka 2

V z o r k a hĺbka cm	Obsah v % vyžihanej hmoty											Molárny pomer
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Σ	SiO ₂ /R ₂ O ₃
Badín 2 5–15	45,98	35,30	9,23	1,13	0,71	0,70	1,09	0,13	0,68	3,04	97,99	1,88
20–30	44,88	36,93	8,48	0,85	0,71	0,64	0,90	0,16	0,60	3,20	97,35	1,83
45–55	45,80	38,34	8,65	1,13	0,40	0,64	0,57	0,21	0,52	2,40	98,66	1,77
110–120	47,22	39,18	7,88	0,85	0,40	0,54	0,24	0,16	0,40	1,60	98,47	1,84
150–160	48,55	36,58	7,21	1,69	0,20	0,61	0,33	0,27	0,28	2,48	98,20	1,98
185–195	49,49	34,23	8,07	1,97	0,40	0,70	0,45	0,28	0,28	2,60	98,47	2,10
Ilija 2 3–10	49,64	27,15	9,03	1,27	2,23	0,42	2,47	0,19	1,40	4,72	98,52	2,55
20–30	48,89	31,38	8,36	1,13	2,13	0,38	2,68	0,19	1,24	2,12	98,50	2,25
40–50	49,12	32,32	8,07	1,13	2,03	0,32	1,52	0,28	1,24	2,00	98,03	2,22
60–70	51,48	32,24	7,11	1,27	2,33	0,22	0,71	0,18	0,68	2,48	98,70	2,39

Diskusia výsledkov



Obr.1 Príklady xrt. difraktogramov niektorých vzoriek

alofán je východiskový, resp. prechodný minerál vo vývojovom rade ílových nerastov.

Rozdiely v obsahu alofánov, spolu s rozdielmi v zastúpení iných zložiek ílu, možno hodnotiť i ako doklad petrografickej heterogenosti pôdných profilov (sprašová prímies, soliflukčné vrstvy).

Dôkaz prítomnosti a rozhodujúceho významu alofánu v íle týchto pôd možno, okrem výsledkov vlastných stanovení (DTA, elektrónová mikroskopia, metóda Hashimoto — Jackson, „Delta CEC value“), vidieť i vo výsledkoch nepriamych metód. Pre toto hovorí totálna chemická analýza i stanovenia špecifických povrchov.

Veľkú prehumóznosť týchto pôd sme doteraz spájali s relatívne vyšším obsahom báz (Ca, Mg), prípadne s vplyvom bujnej bylinnej prikrývky, ktorá sa obyčajne na týchto pôdach vyskytuje. Zistenie alofánu dáva konkrétny a vecnejší doklad pre vysvetlenie prehumóznosti. Je známe, že alofán napomáha akumulácii humusu, pretože spôsobuje oxidatívne zmeny pri polyfenolocho, základných to stavebných zložiek humusu, vytvára organominerálne komplexy a viaže, inaktívuje mikrobiálne enzýmy, ktoré by prípadne napomáhali rozklad humínových látok. Pôdy príbuzné s pôdou z Badína sú v pomeroch Slovenska najhumóznejšie pôdy, majú napr. zásoby okolo 500 ton humusu (m/ha), čo je viac než majú ktorékoľvek iné naše pôdy lesné i černoziemné, či lužné pôdy poľnohospodárske.

Inouse a Wada (1969) zistili pri adsorpcii humínových látok na rôznych druhoch ílov rôzne adsorpčné maximum, vyjadrené v gramoch C na

ílový podiel skúmaných dvoch pôd je, ako to obyčajne býva, polyminerálny. Keď odhliadneme od prímiesi živcov, ako prvotných nerastov, asociácia vlastných ílových nerastov je trojaž päťčlenná. Alofánu pripadá v asociáciách významné a asi v polovici prípadov dominantné postavenie. Viac ho je v íle hnejšej lesnej pôdy z Badína (20—40 %), menej v rankrovej pôde zo Štiavnického pohoria (10—25 %). Jeho obsah zrejme súvisí:

- a) s materskou horninou; pri prvom profile dominuje tufový popolový materiál, v druhom prípade vlastný andezitový, teda pôvodne lávový materiál,
- b) s pôdotvorným procesom a ním vyvolanými premenami ílových nerastov. Obsah alofánov smerom nahor, v smere pokročilosti zvetrávania v oboch prípadoch klesá. Súhlasí to s domienkou, že

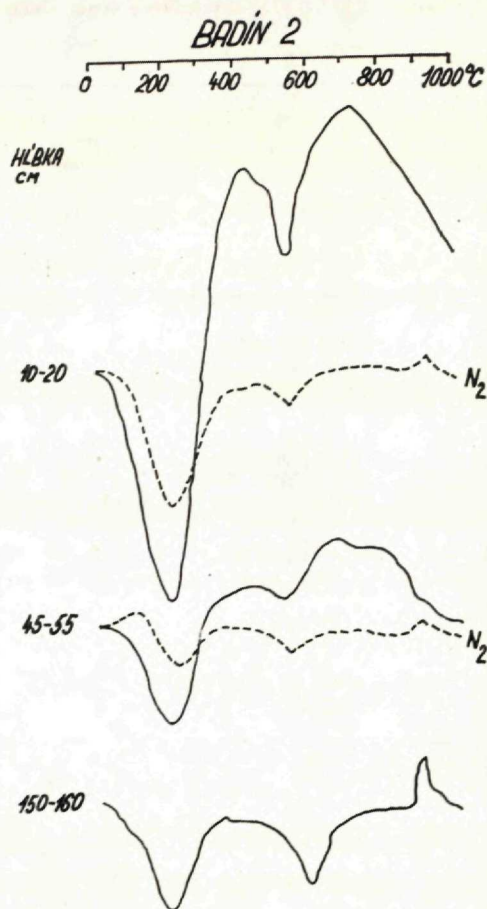
100 g ílu. Pri alofáne s pomerom Si/Al menšom ako 1:1,5 bola hodnota 15–17, pre alofán s molárnym pomerom Si/Al 1:1 bola hodnota 6. Pre montmorillonit sa pohybovala v rozmedzí 1,4–2,1 a pre halloyzit len 0,7 g C/100 g ílu. Citovaní autori zistili tiež, že na alofán sa prednostne sorbovali tmavé komponenty humifikovaných látok s vysokou molekulovou váhou. V zhode s výsledkami tejto štúdie by boli i naše výsledky, lebo v prípade vzoriek Ilija (typ alofánu s pomerom Si/Al 1:2) je, pri polovicovom zastúpení alofánu, akumulácia humusu v jemnozemi prakticky taká ako pri vzorkách Badín. Tu je síce raz toľko alofánu v pôvodnom íle avšak tento alofán má molekulárny pomer 1:1 a asi je menej aktívny v sorpcii humusu. Nemožno však vylúčiť ani vplyv ďalších ílových nerastov pri profile Ilija (montmorillonit).

Na základe chemizmu možno konštatovať aj štruktúrne rozdielnosti medzi alofánmi z jednotlivých sond. Je práve výhodou použitej metódy H a s h i m o t o — J a c k s o n, že vedľa kvantifikácie obsahu alofánov umožňuje i pohľad na ich štruktúru tým, že dáva prehľad o molárnych pomeroch. Naše výsledky zapadajú do schémy Wadu (18), ktorý vyčlenil pre alofán dve medzné štruktúry s molárnym pomerom Si/Al 1:1 a 1:2. Medzi týmito krajnými hodnotami je početný vývojový rad.

Ak si všimneme hodnotu pH (rozdiel medzi výmennou a aktuálnou reakciou) vidíme, že táto je najväčšia tam, kde je najvyšší podiel alofánu v íle. To naznačuje, podobne ako pri íloch, v ktorých dominujú napučiacie ílové nerasty, že sorpčné miesta sú ľahko prístupné výmene a aj množstvo hliníkových iónov a polymerov na povrchu nerastov je väčšie.

Z metodických problémov stojí za zmienku, že elektrónková mikroskopia dala pozitívne výsledky len pri vzorkách najbohatších na alofán. Vysvetlenie možno vidieť buď v „necitlivosti“ metódy, alebo v deštruktívnych vplyvoch súvisiacich s prípravou vzoriek a preparátov.*

Metóda „Delta CEC value“ je z analytického hľadiska dosť náročná a zdí-



* Po dokončení tejto práce sme sa oboznámili s prácou M. Hermana (Geologický zborník, SAV, Bratislava 1969, XX, 1, pp. 153–162), v ktorej popisuje citlivú metódu identifikácie alofánu pomocou elektrónovej mikroskopie.

Výsledky určenia alofánov rôznymi metódami

Tabuľka 4

Profil	Hĺbka cm	Obsah alofánov (%) stanovený podľa metódy			Obsah zložiek pri metóde Hashimoto — Jackson (%)				Molárny pomer SiO ₂ / Al ₂ O ₃
		Hashi- moto- -Jackson	„Delta CEC value“	Fieldes Perrott*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	
Badín 2	5—15	24	19	++	6,96	11,72	1,46	4,23	1,0
	20—30	24	18	++	6,42	11,72	2,00	4,23	0,9
	45—55	26	25	+++	5,99	13,23	1,60	5,63	0,8
	110—120	34	39	++++	9,84	16,25	2,34	5,97	1,0
	150—160	27	19	++	7,38	13,23	2,00	4,74	0,9
	185—195	24	23	++	6,38	11,72	2,00	4,22	0,9
Ilija 2	3—10	13	13	+	3,00	7,18	0,56	2,25	0,7
	20—30	14	13	+	3,03	8,69	1,00	2,46	0,6
	40—50	17	25	++	3,25	10,21	0,56	2,62	0,5
	60—70	20	16	++	4,75	11,72	0,40	3,54	0,7

+ stopy alofánu
 ++ nízky obsah alofánu
 +++ stredný obsah alofánu
 ++++ vysoký obsah alofánu

hává, ale pri nej sa vylučuje vplyv voľného SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ na získané výsledky množstva alofánu. Podľa Blacka (1965) táto metóda poskytuje výsledky s presnosťou $\pm 10\%$. Spomenutý vplyv nemožno však celkom vylúčiť pre metódu Hashimoto — Jackson, kde môže niekedy hrať rolu i hliník blokovaný medzi vrstvami ílových nerastov. Preto treba dodržať doporučenie autorov metódy a neprekročiť dobu varu s NaOH.

Záver

V práci podávame stručný prehľad metód na určenie a štúdium alofánu v pôdach. Hovoríme o jeho vzniku v pôde a o význame pre pôdne vlastnosti. K vlastnému štúdiu sme vybrali 10 vzoriek z dvoch pôdnych profilov (hnedá lesná pôda a rankrová pôda) vyvinutých na trefohorných sopečných horninách na strednom Slovensku. Pomocou priamych metód (elektrónová mikroskopia, DTA, chemické metódy podľa Hashimoto — Jacksona, Fieldesa a Perrottu, i Delta CEC — value) sme zistili alofán vo všetkých pôdnych vzorkách. Nepriame metódy (röntgenová difraktometria, určenie špecifického povrchu, chemická analýza) tiež podporujú výsledky predchádzajúcich postupov.

Obsah alofánu činil 13—39 % pôdneho ílu. Jeho zmeny v pôdnych profiloch sú odrazom petrografickej odlišnosti pôdneho materiálu a dôsledkom zmien v zložení ílu pri pôdotvorení. Obsah alofánu v oboch profiloch smerom nahor, smerom pokročilosti zvetrávania klesá. Prítomnosť alofánu pokladáme za hlavného činiteľa vysokej akumulácie humusu v týchto pôdach, ktorá dosahuje až 500 ton zásob humusu v metrovej vrstve na hektár. V akumulácii humusu sa uplatňujú špecifické odlišnosti alofánov súvisiace s ich štruktúrou (väčšia väzba humusu pri alofánoch s molárnym pomerom Si/Al 1:2).

Doručené 10. 6. 1970

K tlači doporučil: Dr. Kraus, CSc.

Katedra pedológie a geológie VŠLD, Zvolen

LITERATÚRA:

- AOMINE S. — YOSHYNAGA N., 1955: Soil Science, vol. 79, str. 349—358.
BLACK C. A. — EVANS D. D. — WHITE J. L. — ENSMINGER L. E. — CLARK F. E., 1965: Methods of soils analysis. Part 1, 2. Madison, USA.
BROWN G., 1955: Clay Minerals Bull. 13, str. 294—302.
BIRRELL K. S. — FIELDDES M., 1952: J. Soil Sci., 3, str. 156—166.
FIELDDES M., 1955: New Zealand J. Sci. Technol. B 37, str. 336—350.
FIELDDES M. — WILLIMSON K. J., 1955: New Zealand J. Sci. Technol. B 37 str. 314—335.
FIELDDES M. — SCHOFIELD R. K., 1960: New Zealand J. Sci. 3, str. 563—579.
FIELDDES M. — PERROTT K. W., 1967: Soils and fertilizers, vol. 30, No 2 (860).
HASHIMOTO I. — JACKSON M. L., 1958: Rapid dissolution of Allophane and Kaolinite — Halloysite after dehydration. Clays and clay minerals. Seventh National Confer. Washington.
HRAŠKO J. a kol., 1962: Rozbory pôd. SVPL Bratislava.
INOUE T. WADA K., 1969: Soils and fertilizers, vol. 32, No 2, (886).
JACKSON M. L., 1956: Soil Chemical Analysis. Madison, Wisconsin.
JARITZ G., 1967: Zeitschrift Pflanzenernähr. Düngung Bodenkunde 117, str. 65—77.
KANNO I., 1959: Advan. Clay Sci. (Tokyo) 1, str. 213—233.
RICH C. J. — KUNZE G. W., 1964: Soil Clay Mineralogy, A. Symposium, The University of North Carolina Press, Chapel Hill.
ŠÁLY R. — MIHÁLIK A., 1970: Ílové nerasty v lesných pôdach na Slovensku, SAV Bratislava.
ŠÁLY R. — MIHÁLIK A., 1968: Časopis pro mineralogii a geologii 13, č. 2 str. 175—184.
WADA K., 1967: Americ. Mineralogist 52, 5—6, str. 690—708.
YOSHYNAGA N. — AOMINE S., 1962: Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo) 8 (2) str. 6—13, 8 (3) str. 22—29.

Allophane Occurrence in Some Central Slovakian Soils and Possibilities of its Determination

RUDOLF ŠÁLY — ANTON MIHÁLIK

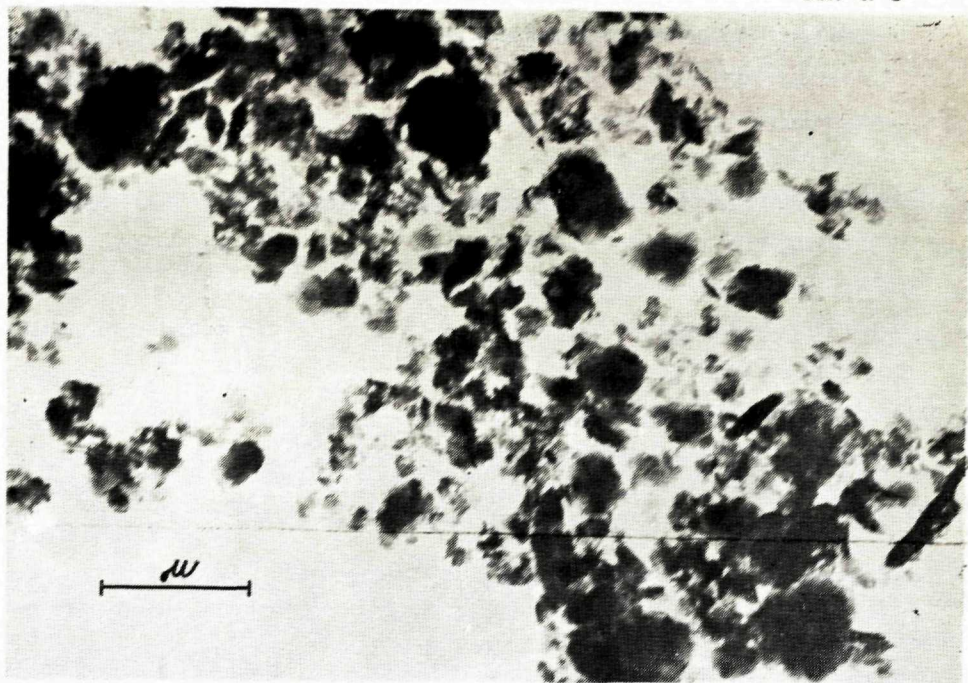
In the present paper, a brief summary of methods concerning the allophane determination in soils is given. At the same time, the authors describe the allophane formation in soils and its importance, as to soil properties. Ten samples from two soil profiles (brown forest soil and Ranker soil) occurring on the Tertiary volcanic rocks of Central Slovakia were subject to detailed investigation. By using direct methods (electron microscopy, differential thermal analysis, chemical methods according to Hasmihoto — Jackson, Fieldes and Perrot as well as Delta CEC — value) in all the soil samples presence of allophane was proved. The results obtained in this way were also supported by indirect methods (X — ray diffraction study, specific surface determination, chemical analysis).

Basic analytical characteristics of soils are shown in Tab. 1. Data concerning the chemical and mineralogical composition of soil clay are given in Tab. 2 and 3. Allophane amounts determined by various chemical methods are shown in Tab. 4. Figure 1. gives examples of X — ray diffractograms of clay samples, while in Fig. 2 and 3 photomicrographs of samples abounding in allophane can be seen.

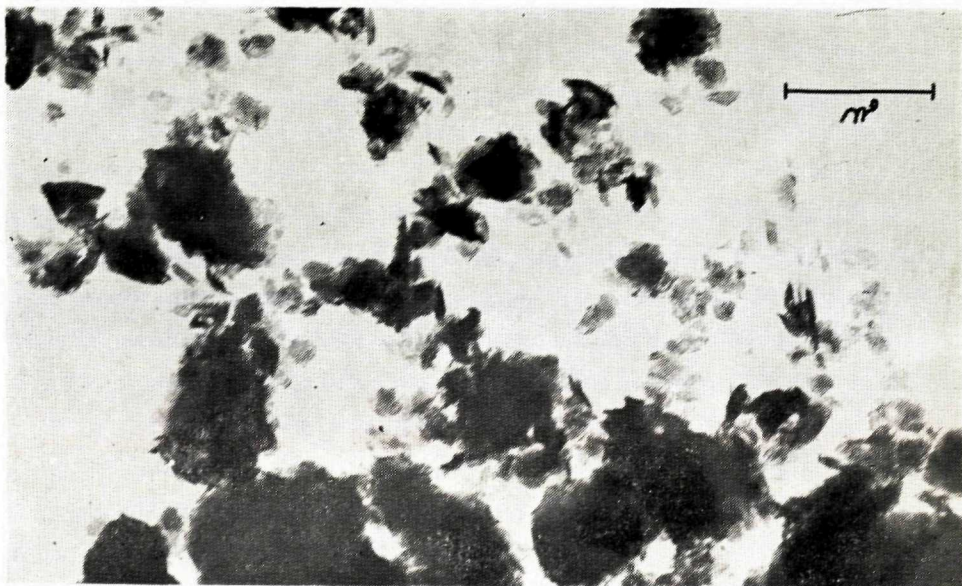
The allophane content amounts 13 to 39 per cent of soil clay. Its changes in the soil profiles are due to petrographic variability of soil material and at the same time they are considered to be the results of changes in clay composition during soil-forming processes. Towards the surface, the allophane content decreases due to intense weathering in both of two profiles. The allophane presence is believed to have been the principal agent of the high graded humus accumulation in these soils reaching about 500 tons of humus reserves in a layer being one meter thick/hectare. In the humus accumulation specific variabilities of allophanes related to their structure take place (greater humus bond of allophanes with molar ratio Si/Al 1:2).

K článku Rudolf Šály — Anton Mihálik: Výskyt alofánu a možnosti jeho určenia v niektorých
pódach stredného Slovenska.

Obr. č. 3



Obr. č. 4



Vysvetlivky v texte

Fyzikálno-chemické charakteristiky pôdneho ílu < 2 µm/ a jeho zloženie po extrakcii 0,5N NaOH

Tabuľka 3

Profil	Hĺbka cm	Obsah voľného Fe ₂ O ₃ %	Špecif. povrch m ² /g	Nerasty zistené v extrahovanom íle pomocou rtg. analýzy /poradie podľa odhadnutej kvantity v Å/					
Badín 2	5-15	5,20	346	zmiešané 11,0-12,6 štruktúry 10,8-12,6 /g/ 9,9 /ž/	illit 10,0 4,94 3,33	chlorit 13,5 /ž/ 7,0 /ž/	živce 3,17 4,03+	kremeň 4,24 3,33	
	20-30	5,10	390	zmiešané 11,0-13,2 štruktúry 11,6 /g/ 9,9 /ž/	chlorit 14,0 /ž/ 7,1 /ž/	živce 3,17 4,03+	illit 10,0 4,93 3,33	kremeň 4,24 3,33	
	45-55	5,20	363	zmiešané 11,9-13,3 štruktúry 11,0-13,2 /g/ 9,9 /ž/	živce 3,17 4,03+	chlorit 14,5 /ž/ 7,1 /ž/	illit 10,0 4,96 3,33	kremeň 4,24 3,33	
	110-120	5,30	381	zmiešané 11,6-13,0 štruktúry 12,2-14,6 /g/ 9,7 /ž/	živce 3,16 4,03+	meta- 7,2 halloyzit 3,52 7,3 /g/	po vyžíhaní mizne	illit 9,9 4,97 3,32	chlorit 14,0 7,1 /ž/
	150-160	3,70	314	živce 3,16 4,03+	meta- 7,35 halloyzit 7,35 /g/ 4,43	po vyžíhaní sa stráca	zmiešané 11,1 štruktúry 11,2 /g/ 11,1 /ž/		
	185-195	3,70	303	živce 3,16 4,03+	zmiešané 10,2-12,9 štruktúry 11,0-12,6 /g/ 9,8 /ž/				
Ilija 2	3-10	3,65	248	zmiešané štruk- 12,6 túry napuč. 16,9 /g/ 10,0 /ž/	živce 3,20 4,03+	illit 10,0 4,97 3,33	kaolinit 7,10 3,56	po vyžíhaní sa stráca	kremeň 4,23 3,33
	20-30	3,45	304	zmiešané štruk- 12,6 túry napuč. 16,6 /g/ 9,9 /ž/	živce 3,19 4,03+	illit 10,0 4,97 3,32	kaolinit 7,10 3,56	po vyžíhaní sa stráca	kremeň 4,23 3,32
	40-50	3,20	302	živce 3,19 4,03+	montmorillonit 14,0 18,3 /g/ 9,8 /ž/	"fire clay" 7,10 3,55	difúzne reflexy	kremeň 4,25 3,32	
	60-70	2,60	392	montmorillonit 13,8 18,3 /g/ 9,8 /ž/	živce 3,19 4,02	kremeň 4,24 3,32	"fire clay" 7,16 3,60	difúzne reflexy	

Vysvetlivky : /ž/ - žíhaná varianta
/g/ - glycerínová varianta

* reflex 4,03 Å môže prislúchať živcom i kristobalitu