

SPIS TREŚCI

1.	WSTĘP.....	5
2.	CZĘŚĆ TEORETYCZNA	6
2.1.	Systematyka gleb hydrogenicznych	6
2.2.	Proces murszenia.....	6
2.3.	Właściwości wodne gleb murszowych.....	8
2.4.	Glebowa materia organiczna	10
2.5.	Badanie właściwości materii organicznej.....	13
2.5.1	Właściwości optyczne	13
2.5.2	Powierzchnia właściwa.....	15
2.5.3	Średnia energia adsorpcji.....	16
2.5.4	Wymiar fraktalny.....	19
2.5.5	Powierzchniowy ładunek elektryczny materii organicznej.....	21
3.	CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO (DANE LITERATUROWE).....	24
4.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	28
4.1.	Metodyka badań własnych	28
4.1.1	Współczynnik chłonności wodnej	28
4.1.2	Stopień humifikacji.....	29
4.1.3	Wyznaczanie izoterm adsorpcji pary wodnej metodą statyczną	29
4.1.4	Wyznaczanie izoterm adsorpcji azotu.....	30
4.1.5	Wyznaczanie krzywych miareczkowania potencjometrycznego	30
4.2.	Właściwości fizykochemiczne murszy.....	31
4.2.1	Podział badanych murszy na podstawie współczynnika chłonności wodnej	31
4.2.2	Charakterystyka badanych murszy na podstawie stopnia humifikacji.....	32
4.2.3	Charakterystyka właściwości powierzchniowych na podstawie przebiegu procesu sorpcji pary wodnej.....	32
4.2.4	Charakterystyka murszy na podstawie adsorpcji azotu.....	41
4.2.5	Charakterystyka murszy na podstawie krzywych miareczkowania potencjometrycznego.....	43
4.2.6	Charakterystyka murszy na podstawie wymiaru fraktalnego.....	45
5.	ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW.....	49
5.1.	Wpływ stopnia zmurszenia na powierzchnię właściwą	49
5.2.	Wpływ stopnia zmurszenia na właściwości elektrochemiczne	49

5.3.	Wpływ stopnia zmurszenia na wymiar fraktalny	52
5.4.	Przydatność liczby humifikacji, H_z , jako miary stopnia zmurszenia	53
5.5.	Zależność pomiędzy niektórymi właściwościami powierzchniowymi a ogólną liczbą drobnoustrojów glebowych	56
6.	WNIOSKI	59
7.	PIŚMIENNICTWO	60
8.	STRESZCZENIE	67
9.	SUMMARY	68

1. WSTĘP

Gleba jest układem niejednorodnym i można ją traktować jako układ trójfazowy składający się z fazy stałej, roztworu glebowego oraz powietrza glebowego. Trzy wymienione wyżej fazy glebowe pozostają do siebie w określonych stosunkach wagowych i objętościowych.

Jednym z podstawowych zadań rolnictwa jest dbałość o żyzność gleby i prawidłowy rozwój szaty roślinnej. Wysiłki badaczy idące w kierunku opracowania sposobów osiągania na glebach murszowych wysokich plonów o dobrych cechach jakościowych nie zawsze kończą się sukcesem. Zjawisko wiosennego zahamowania wzrostu i rozwoju roślin, a w konsekwencji obumierania wschodów na glebach murszowych jest bardzo dobrze znane w praktyce rolniczej. W oparciu o liczne obserwacje zachwiania się rozwoju roślin na glebach murszowych wytworzonych z torfów narodziły się dwie podstawowe hipotezy próbujące wyjaśnić to niekorzystne zjawisko. Pierwsza [42] szuka wyjaśnienia w toksycznym wpływie mikroorganizmów i ich metabolitów na biologiczne procesy w glebie i roślinie. Rozwijanie się szkodliwych mikroorganizmów traktuje przy tym jako specyfikę procesu murszenia. Natomiast druga [42,118] z hipotez, przyczyn niewłaściwego rozwoju roślin upatruje we właściwościach fizycznych gleby poddanej procesom murszenia. Najgorsze warunki rozwoju roślin występują na glebach o strukturze luźnej, sypkiej, suchej.

Właściwości fizykochemiczne w tym powierzchniowe i elektrochemiczne należą do ważniejszych parametrów odpowiadających za żyzność gleby. Decydują między innymi o akumulacji składników pokarmowych w glebie i ich pobieraniu przez roślinę. Odpowiadają za strukturę i mikrostrukturę gleby oraz za jej właściwości sorpcyjne i buforowe. Określoną rolę spełniają w procesach zatrzymywania i transportu zanieczyszczeń. Czynnikiem wysoce istotnym a niestety prawie nigdy nie rozważanym, jest zmiana właściwości fizykochemicznych a szczególnie powierzchniowych zachodzących w procesach przeobrażenia w mursz. Stan przeobrażenia gleby winien mieć swoje odbicie we właściwościach fizykochemicznych masy glebowej. Ponadto w dalszym ciągu istnieje potrzeba znalezienia instrumentalnego sposobu charakteryzowania stopnia wtórnego przeobrażenia torfów.

Celem niniejszego opracowania jest zatem szczegółowa analiza wpływu stopnia zmurszenia na kształtowanie właściwości fizykochemicznych gleb murszowych pochodzących z torfowisk niskich.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Systematyka gleb hydrogeniczych

Dział gleby hydrogeniczne obejmuje gleby bagienne i pobagienne [129,130]. Do gleb bagiennych zaliczamy gleby torfowe, które dzielą się następnie na trzy podtypy: torfowiska niskie, wysokie i przejściowe. W światowych zasobach glebowych pasa umiarkowanie-chłodnego gleby bagienne zajmują ogólnie ok. 101 mln ha, a aktualny stopień ich rolniczego wykorzystania wynosi ok. 0,1% [6]. Ilość tych gleb jest na północy Polski wyraźnie większa niż na południu, co związane jest ze wzrastającą ku północy wilgotnością klimatu oraz młodogłębocznym charakterem rzeźby terenu (jeziora). Ogółem gleby hydrogeniczne zajmują 7,8% terenu Polski, a połowa z tego przypada na gleby torfowe i murszowe. W tym ok. 90% stanowią torfowiska niskie, 6% wysokie i ok. 4% przejściowe [6].

Gleby murszowe zaliczane są do gleb pobagiennych i dzielą się następnie na cztery podtypy: torfowo – murszowe, mułowo – murszowe, gytiowo – murszowe, namurszowe [14].

2.2. Proces murszenia

Torfy zawierają ligninę, celulozę oraz bituminy, tak więc są mieszaniną związków organicznych wyraźnie niejednorodną. Z punktu widzenia chemii organicznej torfy można traktować jako mieszaninę kwasów organicznych oraz ich soli.

Obniżenie poziomu wód gruntowych poza profil glebowy drastycznie zmienia warunki powietrzno – wodne panujące w danym utworze inicjując procesy wietrzenia torfu określane jako proces murszenia i przechodzenie gleb torfowych w mursze [30,75].

Mursz w porównaniu z torfem zawiera mniej bitumin, celulozy i ligniny, więcej części popielnych oraz odznacza się większą gęstością objętościową i mniejszą pojemnością wodną. Mursz charakteryzuje się też mniejszą kurczliwością i ściśliwością oraz zdolnością do pęcznienia. Kurczliwość torfów maleje wraz ze wzrostem stopniem zmurszenia [100]. Przyczyną tego jest podatność próchnicy gleb torfowych na nieodwracalne przesuszenie. Wynika to z tego, że organiczne koloidy nie są, tak jak w glebach mineralnych, zespolone z częściami mineralnymi w związki kompleksowe. Koloidalne związki organiczne w murszach (kwasy humusowe) łatwo ulegają koagulacji, co powoduje zmniejszenie zdolności hydrofilnych murszy i powstawanie trwałych wiązań.

Degradacyjny wpływ odwodnienia ma miejsce jedynie w przypadku, gdy trwała bądź okresowa anaerobioza zastąpiona zostaje warunkami dobrego natlenienia. Degradacja gleb torfowych objawia się przede wszystkim nagłym i intensywnym roz-

kładem materii organicznej, ograniczeniem dostępnej wody, a także niekorzystną zmianą właściwości fizycznych podczas przejścia torfu w mursz.

Najlepszy mursz z punktu widzenia rolniczego powstaje przy umiarkowanym osuszaniu i w obecności drobnoziarnistych namulów mineralnych. W takich warunkach gleba zachowuje swoisty stan równowagi pomiędzy rozkładem uprzednio wytworzonych związków próchnicznych a procesem tworzenia nowych. Murszejąca substancja organiczna podlega również intensywnym procesom wtórnej humifikacji.

Procesy mineralizacji i humifikacji związane są z aktywnością mikroflory i przebiegają przy udziale enzymów. Znaczna część świeżej masy organicznej przekształca się wówczas we właściwą próchnicę. Zatem murszenie nie musi oznaczać degradacji, a wręcz powoduje aktywizację przemian biochemicznych zwłaszcza w glebach charakteryzujących się podobnymi względnymi ilościami węgla i azotu [48,59].

Stopień rozkładu torfu, w ujęciu ogólnym, określa stosunek zawartości części organicznych przekształconych w specyficzne substancje humusowe do całkowitej masy torfu. Określa się go makroskopowo, mechanicznie, chemicznie lub mikroskopowo. Najbardziej rozpowszechnionymi sposobami określenia stanu zróżnicowania murszowej masy glebowej pozostają metody polowe.

Gleby torfowe dzieli się w oparciu o przesłanki morfologiczne z wykorzystaniem skali dziesięciostopniowej (van Post) lub pięciostopniowej (IMUZ). Przykładowo przedstawiono oznaczenie stopnia rozkładu torfu wg. skali van Posta. Symbol H_1 oznacza stopień rozkładu od 0 do 10%, H_2 oznacza stopień rozkładu od 10 do 20%, H_3 od 20-30% itd. Ponieważ stosowanie skali van Posta dla torfów niskich daje dość małą dokładność oceny stopnia rozkładu [47], zaleca się do torfów niskich stosować 7 stopniową skalę opartą na skali van Posta, ale poszerzoną o dodatkowe cechy torfu takie jak pozostałości roślin, plastyczność – strukturalne właściwości torfu, barwę, jakość wyciskanej wody oraz rozmaz.

Na podstawie pomiarów miąższości murszu Okruszko [60] podzielił utwory murszowe na trzy grupy: słabo zmurszałe, Mt I, których miąższość dochodzi do 20 cm, średnio zmurszałe, Mt II, o miąższości 20-35 cm i silnie zmurszałe, Mt III, w których mursz ma grubość powyżej 35 cm. Po ocenie rodzaju murszu na podstawie cech organoleptycznych wyróżnił mursz torfiasty Z_1 , mursz próchniczny Z_2 oraz mursz ziarnisty, czyli właściwy Z_3 . Zakładając, że przeobrażenia gleby pod wpływem zmurszenia mają odbicie w składzie chemicznym masy glebowej do oceny włączono wartości stosunku kwasów huminowych do fulwowych. Średnie wartości tego stosunku w grupie Mt I wynoszą 1,27; Mt II – 1,6; Mt III – 2,20 [59].

Metody chemiczne oznaczania stopnia zmurszenia generalnie polegają na określeniu ilości i składu frakcyjnego substancji organicznej.

2.3. Właściwości wodne gleb murszowych

Skutkiem procesów murszenia jest obniżenie ogólnej pojemności wodnej gleby, która po ponownym nawilgoceniu nie wraca do poprzedniej objętości. Następnie przyjmując, że zmiany zdolności chłonnych murszu pozostają w ścisłym związku z jego stopniem zmurszenia zaczęto charakteryzować stan wtórnego przeobrażenia gleb torfowych na podstawie ich zdolności do ponownego namakania po ich uprzednim wysuszeniu [28] i przyjęto 10 stopniową skalę oceny przeobrażeń wtórnych. Następnym krokiem było opracowanie metody wyznaczania tzw. jednostkowej pojemności wodnej [89]. Jednostkowa pojemność wodna jest ilorazem masy wody (utrzymywanej przez glebę przy wywieraniu na nią ciśnienia równego 100 hPa) i suchej masy gleby. Wartość tą oblicza się na podstawie oznaczeń edometrycznych i stanowi uzupełnienie połowej (makroskopowej) charakterystyki gleb torfowych.

Gawlik [18] do oceny stanu wtórnych przeobrażeń utworów torfowych zastosował wskaźnik chłonności wodnej, W_1 . Chłonność wodną oznacza się metodą wirówkową. Wskaźnik ten wyraża stosunek chłonności wodnej danego utworu wysuszonego do stanu absolutnie suchego, do jego chłonności w stanie świeżym. Stanowi on ilościową charakterystyką zatrzymywanej przez glebę wody i jest wyrazem zmian we właściwościach fizycznych murszu podlegającego całkowitemu wysuszeniu. Na podstawie wielkości wskaźnika W_1 , Gawlik [20] dokonał podziału murszy utworzonych z torfów właściwych słabo zamulonych (tab. 1) i zamulonych (tab. 2) odpowiednio na pięć klas intensywności wtórnych przeobrażeń.

Tabela 1. Podział murszy wytworzonych z torfów właściwych i słabo zamulonych [20]

Table 1. The classification of mucks formations formed from proper peats and weakly silted peats [20]

W_1	Klasa Classes	Stopień wtórnych przeobrażeń Stage of transformation
0,36-0,45	I	Inicjalne stadium wtórnych przeobrażeń Initial secondary transformation
0,46-0,60	II	Słabo wtórnio przeobrażone Weakly secondary transformed
0,61-0,75	III	Średnio wtórnio przeobrażone Medium secondary transformed
0,76-0,90	IV	Mocno wtórnio przeobrażone Strongly secondary transformed
>0,90	V	Zdegradowane Completely degraded

Zmiany właściwości wodnych są wynikiem wpływu, jaki wywiera murszenie torfu na jego pojemność retencyjną [18,19,20,43,89]. Wpływ stopnia zmurszenia gleb na warunki rozwoju roślin [42] wiąże się istotnie z właściwościami wodno-

retencyjnymi utworów murszowych oraz ze zmniejszoną zdolnością zatrzymywania wody, co może nastąpić na skutek silnego, wiosennego nasłonecznienia gleby i odparowania wody z jej powierzchni. Nadmierne przesuszenie powierzchni gleby jest również efektem intensywnego ruchu wody w głąb profilu glebowego wywołanego dużym gradientem temperatury. Zatem warunki wilgotnościowe murszy i siedlisk hydrogenicznych zależą przede wszystkim od właściwości fizycznych i zdolności retencyjnych gleb.

Tabela 2. Klasyfikacja utworów murszowych wytworzonych z torfów zamulonych [20]
Table 2. The classification of mucks formations formed from strongly silted peats [20]

W ₁	Klasa Classes	Stopień wtórnych przeobrażeń Stage of transformation
0,41-0,50	I	Inicjalne stadium wtórnych przeobrażeń Initial secondary transformation
0,51-0,65	II	Słabo wtórnie przeobrażone Weakly secondary transformed
0,66-0,80	III	Średnio wtórnie przeobrażone Medium secondary transformed
0,81-0,95	IV	Mocno wtórnie przeobrażone Strongly secondary transformed
>0,95	V	Bardzo mocno wtórnie przeobrażone Very strongly transformed

Znajomość aktualnych charakterystyk hydrofizycznych murszy w zestawieniu z danymi historycznymi pomaga przewidywać kierunek ich przeobrażeń, zaplanować racjonalne ich wykorzystanie i pomaga w podjęciu działań ochronnych. Silnie przeobrażone w procesie murszenia gleby organiczne mogą cechować się niską produktywnością [21,42].

Cechą charakterystyczną właściwości gleby jako środowiska rozwoju roślin jest połowa pojemność wodna. Istotne jest także ustalenie różnic w dostępności wody dla roślin. W celu zbadania charakterystyk wodnych gleb w tym również murszowych sporządza się krzywe retencji wodnej, tj. zależność potencjału wody glebowej od wilgotności.

Badania [131] przeprowadzone na glebach o różnym stopniu zmurszenia: Mt I, Mt II i Mt III wykazały, że ze wzrostem intensywności murszenia zmienia się ilość wody dostępnej dla roślin (pF od 2,5 do 4,2), a wzrasta ilość wody niedostępnej dla roślin. Ilość wody wiązanej różnymi siłami w jednostkowej objętości gleby określa możliwość poboru wody przez rośliny z obszaru gleby zajmowanego przez system korzeniowy oraz umożliwia bilansowanie zasobów wodnych w różnych warstwach gleby. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań przez Walczaka i współpracowników [122,123] na pięciu wzorcowych profilach gleb murszowych wybranych z Banku Próbek Glebowych Polski stwierdzono, że

gleby murszowe retencjonują największe ilości wody w warstwie powierzchniowej i są one do kilkunastu procent wyższe niż w warstwie podpowierzchniowej i podglebiu. Badane przez Walczaka i współpracowników [122,123] mursze we wszystkich warstwach profilu zawierały bardzo znaczne ilości dużych porów, co świadczy o ich nadmiernym napowietrzeniu. Z analizy przebiegu ilości porów różnej kategorii w poszczególnych warstwach profili stwierdzono, że jedynie w warstwie powierzchniowej mursze wykazują względnie dobre stosunki wodno-powietrzne, gdyż ilość wody użytecznej dla roślin osiąga w niej wartość 17%. Generalnie, w badanych murszach ilość wody dostępnej była mała, co zostało spowodowane niekorzystnym układem wielkości porów glebowych. Badane gleby hydrogeniczne pomimo wiązania dużej ilości wody, charakteryzowały się niską produkcyjną zdolnością retencyjną, w szczególności zawartością wody łatwo dostępnej, gdyż znaczna jej część została związana siłami przewyższającymi zdolności ssące systemów korzeniowych roślin.

Do bardzo ciekawych wniosków doszedł Jaros [34] badając w okresie suszy zróżnicowanie właściwości hydrofizycznych gleb murszowych okresowo zabagnionych, średnio głębokich. Stwierdził między innymi, że wilgotność badanych gleb mieściła się w przedziale wody łatwo dostępnej dla roślin z wyjątkiem warstwy powierzchniowej profilu glebowego do głębokości 10 cm. W tej warstwie przekroczona została wilgotność początku hamowania wzrostu roślin. W głębszych warstwach profilu były korzystne warunki wilgotnościowe dla systemu korzeniowego.

Na tle powyższych stwierdzeń rysuje się wniosek, że przy racjonalnym gospodarowaniu zasobami wodnymi, np. nawadniając przy niesprzyjających warunkach atmosferycznych, można w przypadku gleb murszowych ograniczyć skutki odwodnieniowej degradacji. Spośród badanych przez Owczarzaka i współpracowników [65] gleb hydrogenicznych to właśnie mursze wykazywały się największą retencją użyteczną (pF od 2 do 4,2), która była wprost proporcjonalna do zawartości materii organicznej. Jej ilość i stopień rozkładu w dużej mierze wpływają na właściwości fizyczne i wodne gleb, nadając im specyficzne cechy, takie jak niska gęstość fazy stałej i gęstość gleby, duża porowatość i związana z nią duża maksymalna pojemność wodna oraz wysoka wilgotność.

2.4. Glebowa materia organiczna

Próchnica jest częścią glebowej materii organicznej. Rola próchnicy w kształtowaniu żyzności gleby jest bardzo ważna. Mimo dobrego poznania właściwości oraz funkcji pełnionych w glebie przez próchnicę nie ma jednej uniwersalnej definicji, która by ją w pełni charakteryzowała. Często, za próchnicę (humus) uważa się materię organiczną z wyłączeniem nieprzetworzonych resztek roślinnych [121]. Do materii organicznej zalicza się mikroorganizmy, części pod-

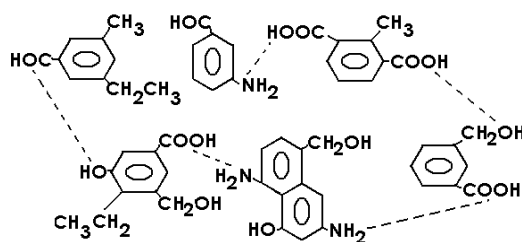
ziemne roślin, obumarłe szczątki będące w różnym stadium rozkładu oraz tzw. substancję organiczną. Substancja organiczna rozumiana jest jako ogół związków organicznych zawierających węgiel łącznie z próchnicą glebową, będącą efektem procesu humifikacji. Glebowa substancja organiczna obejmuje nieswoiste związki organiczne np. węglowodany, białka, tłuszcze oraz próchnicę, która się dzieli na prehumus i humus [17]. Istnieje również podział substancji organicznej, na związki niespecyficzne i specyficzne. Te ostatnie, czyli substancje humusowe zwane są próchnicą glebową [14,120].

Głównym źródłem substancji organicznej gleby są resztki roślin. Obumarłe szczątki, po inicjalnej fazie rozkładu ulegają mechanicznemu rozdrobieniu i są włączane do masy glebowej przez organizmy żywe. Dopiero na tym etapie następuje enzymatyczny rozkład związków organicznych. Grzyby i promieniowce rozkładają ligninę i celulozę [119]. W dynamicznych przemianach jakościowych i ilościowych, związki organiczne ulegają mineralizacji i humifikacji [30,75,92]. Humifikacja, w wyniku której tworzy się próchnica, może być ostatnim etapem po rozkładzie materii organicznej na proste związki mineralne lub przebiegać równoległe w sposób spontaniczny. Według jednej z hipotez produkty częściowego utleniania oraz enzymatycznego rozkładu resztek roślinnych łączą się tworząc tzw. amfifile, czyli cząsteczki posiadające jednocześnie części polarne (hydrofilowe) i niepolarne (hydrofobowe) [124]. Tak powstałe agregaty są główną składową humusu. Sam proces tworzenia się humusu pozostaje nadal problemem dyskusyjnym. Nie budzi wątpliwości tylko fakt, że w końcowym efekcie przemian powstają heteropolikondensaty o różnym stopniu złożoności, zawsze zawierające azot, niezależnie od wyjściowego substratu.

Generalnie, substancje humusowe dzieli się na trzy grupy: kwasy fulwowe, kwasy huminowe i huminy [14,40,91]. Podstawowym kryterium powyższego podziału jest zachowanie się substancji humusowych w różnych rozpuszczalnikach [14,40,93]. Kwasy fulwowe, zarówno w formie wolnej jak i soli, stanowią związki łatwo rozpuszczalne w wodzie, dzięki temu są w glebie bardzo ruchliwe. Charakteryzują się one również dobrą rozpuszczalnością w alkoholu, zasadach i kwasach mineralnych. Kwasy huminowe są rozpuszczalne w stężonych roztworach zasadowych. Są one ekstrahowane z gleby roztworem zasady sodowej i otrzymywane po wytrąceniu kwasem mineralnym. Huminy są najmniej poznaną frakcją humusu, która po dekalcytacji nie daje się wydzielić z gleby za pomocą roztworów alkalicznych nawet po kilkakrotnej ekstrakcji. Podział humusu na różne frakcje jest więc w oczywisty sposób związany z procedurą ich ekstrakcji i w zasadzie nie musi mieć bezpośredniego odzwierciedlenia w budowie chemicznej związków.

Wprowadzenie nowoczesnych metod badań do gleboznawstwa takich jak analiza absorpcyjna w podczerwieni, magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), chromatografia gazowa, dyfrakcja promieni rentgenowskich, chemilumine-

scencja [23], spektrometria masowa i wiele innych pozwoliło ostatnio na bardziej szczegółowe określenie elementów struktury glebowych związków organicznych [5,8,66,117,125]. W świetle powyższych badań można stwierdzić, że do głównych komponentów cząsteczek kwasów huminowych i fulwowych zalicza się: aminokwasy, łańcuchy alifatyczne, układy aromatyczne i proste grupy funkcyjne. W skład kwasów fulwowych i huminowych wchodzi: struktury aromatyczne stanowiące szkielet cząsteczki, związane z tym szkieletem łańcuchy alifatyczne, liczne grupy funkcyjne a nawet, zwłaszcza we frakcji KH, peptydy i aminokwasy, podczas gdy we frakcji KF odnajduje się węglowodany [1]. Niemniej jednak, powszechnie przyjęty schemat struktury substancji humusowych wg. Dragunowa z 1948 roku (za Kononową [40]) niewiele stracił na aktualności i to pomimo jego mankamentów. Od tamtej pory swoje modele zaproponowało wielu autorów [24,91,116]. Próchnica glebowa jest kompleksem koloidalny. Jej ujemnie naładowane cząsteczki otoczone są rojem kationów. Stevenson [116] twierdzi, że humus jest mieszaniną związków wysoko spolimeryzowanych o różnej gęstości ładunku, co w konsekwencji znajduje wyraz w różnej rozpuszczalności poszczególnych frakcji.



Rys. 1. Hipotetyczna struktura kwasu huminowego
Fig. 1. Hypothetical structure of humic acids

Najważniejsze grupy funkcyjne substancji humusowych to grupy: karboksylowe, karbonylowe, aminowe, imidazolowe, fenolowe i alkoholowe. Spośród nich wyraźny charakter kwasowy wykazują grupy karboksylowe i fenolowe. Całkowita zawartość kwasowych grup funkcyjnych jest zwykle liczona jako suma grup karboksylowych i fenolowych. Kwasy fulwowe posiadają większą całkowitą zawartość kwasowych grup funkcyjnych. Grupy te, w wyniku oddysocjowania protonu generują ujemny ładunek powierzchni. W substancjach humusowych przeważa ładunek ujemny. Jednakże grupy zasadowe, głównie aminowe pochodzące od aminokwasów mogą być w pewnych warunkach naładowane dodatnio. Jest to istotne, gdyż istnienie miejsc o charakterze kwasowym i zasadowym prowadzi do powstawania asocjatów.

2.5. Badanie właściwości materii organicznej

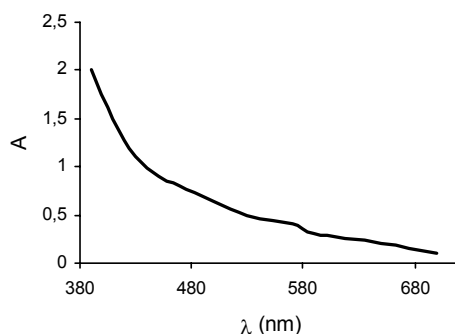
2.5.1 Właściwości optyczne

Pomiary właściwości optycznych (absorbancji, A) alkalicznego wyciągu otrzymanego przy użyciu NaOH o różnym stężeniu, do charakterystyki substancji humusowych gleb torfowych jest wykorzystywany przez wielu badaczy [4,40,87]. Zastosowanie spektroskopii w badaniu związków próchnicznych, zwłaszcza w połączeniu z metodami chemicznymi, prowadzi do uzyskania cennych informacji o elementach budowy chemicznej tych związków. Zalety stosowania metod spektroskopowych związane są z faktem, iż: są one proste w wykonaniu, nie wykazują działania destrukcyjnego ponadto do badań potrzebne są niewielkie naważki próbek.

Najczęściej stosowaną wielkością do charakterystyki związków próchnicznych jest używany przez Kononową [40] współczynnik $q_{4/6}$, który jest ilorazem absorbancji mierzonych przy długościach fali odpowiednio 465 i 665 nm (E_4/E_6). Stosowane są też pewne jego modyfikacje np. Sapek [86,87] mierzy absorbancje przy długościach fali 472 i 664 nm. Stosunek ten nie zależy od stężenia wyekstrahowanej substancji humusowej, ale od jej charakteru [9,40,91,]. Wyniki badań wskazują, że substancje humusowe w roztworach wodnych spełniają prawo Lamberta-Beera w zakresie stężeń 0,005-0,2% [16], w związku z czym wielkości otrzymane przez podzielenie wartości absorbancji przy różnych długościach fali nie zależą od stężenia. Stosunek gęstości optycznych przy długościach fal 465 i 665 nm dla kwasów huminowych wynosi zwykle $< 6,0$, a dla kwasów fulwowych kształtuje się w zakresie od 6 do 18,5 [40]. Wykazano, że wartość E_4/E_6 maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związków próchnicznych. Stosując go Chen i Pospisil [9,77] szacowali średnią masę cząsteczkową związków humusowych w poszczególnych frakcjach. Inną wielkością tego typu jest współczynnik $q_{2/6}$. Jest to stosunek wielkości absorbancji mierzonych odpowiednio przy długościach fali 280 i 664 nm. Wielkość absorbancji przeprowadzony w zakresie światła ultrafioletowego, jak twierdzą Greenland i Hayes [25], zależy od zawartości w wyciągu związków typu ligniny. Na podstawie wzrostu wartości współczynnika $q_{2/6}$ Sapek [86] wykazała wzbogacenie wyciągów zasadowych w związki trudno ulegające humifikacji typu ligniny.

W widmach UV/VIS substancji humusowych nie występują żadne wyraźne maksima. Typowe widmo ma kształt linii monotonicznie malejącej (rys. 2).

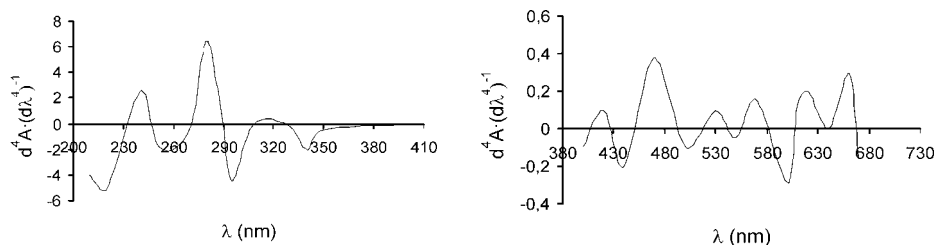
Miklewska i Gołębiowska [55] w swoich badaniach absorpcji elektronowej substancji humusowych zastosowały pochodne widma absorpcji. Zaletą stosowania pochodnych widm jest zwiększenie czułości i rozdzielczości w stosunku do wyjściowego, słabo zróżnicowanego widma.



Rys. 2. Widmo absorpcji roztworu substancji humusowych

Fig. 2. Absorption spectrum of humic substances solution

Wzorując się na metodach stosowanych w badaniach białek w niniejszej pracy postanowiono wykorzystać czwartą pochodną widm absorpcji. Widma zdjęto rejestrując absorbancję co 1 nm. Kolejne pochodne tych widm wyznaczono metodą analityczną, po dopasowaniu w każdym punkcie krzywej wielomianu odpowiedniego stopnia. W zakresie UV do aproksymacji przyjęto 6 punktów krzywej z każdej strony, natomiast w zakresie VIS po 11 punktów. Rysunek 3 przedstawia wartości czwartych pochodnych w zakresie UV i VIS.



Rys. 3. Czwartha pochodna widm absorpcji roztworów substancji humusowych wyekstrahowanych z próbki nr 5

Fig. 3. Derivative curve of absorption spectrum of humic substances (muck No 5)

Czwarte pochodne widm absorpcji w zakresie UV/VIS mają bogatszą strukturę niż widma nieprzetworzone [55]. W czwartej pochodnej widma wyróżniono charakterystyczne piki na krzywej absorbancji: przy λ ok., 280 nm., 470 nm, 665 nm. Położenia głównych maksimów w czwartej pochodnej widma przy długościach fali 280, 470 i 665 nm odpowiadają pomiarowym długościom fali spotykanym w literaturze, co potwierdza zasadność uwzględniania tego zakresu przy wyznaczaniu np. współczynników $q_{4/6}$ i $q_{2/6}$.

2.5.2 Powierzchnia właściwa

Podstawowym zjawiskiem zachodzącym na granicy faz ciało stałe-gaz jest adsorpcja [72]. Do charakterystyki powierzchni ciała stałego, szczególnie do określania powierzchni właściwej adsorbentów mineralnych szeroko wykorzystywany jest proces adsorpcji gazów, par oraz jonów [26,31,84]. Standardowym adsorbentem, dla porowatych ciał stałych jest azot [11,12,101,115]. Ze względu na charakter roztworu glebowego adsorbentem często wykorzystywanym w gleboznawstwie jest para wodna [45,87,103,107,110].

Powierzchnię właściwą próbek glebowych oblicza się na podstawie doświadczalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji np. pary wodnej. Obliczenia przeprowadza się w oparciu o założenia teorii Brunauera, Emmeta, Tellera (BET) [7,62,70]. Zgodnie z tą teorią izotermę drugiego typu w klasyfikacji BET, charakterystyczną dla adsorpcji fizycznej można opisać równaniem adsorpcji BET. Równanie to ma postać:

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot \frac{P}{p_o}}{1 + C \cdot \frac{P}{p_o}} \quad (1)$$

gdzie: a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) jest ilością zaadsorbowanej pary przy p/p_o , a_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) jest pojemnością monowarstwy, C jest tzw. stałą BET i wyraża się następującym wzorem $C = \exp[(E_a - E_c) \cdot (RT)^{-1}]$, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) jest energią adsorpcji, E_c ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) jest energią kondensacji adsorbentu, R – stałą gazową, a T – temperaturą.

Równanie 1 wyprowadzone jest w oparciu o model adsorpcji zlokalizowanej na powierzchni homogenicznej. Zakłada się tworzenie wielocząsteczkowych warstw adsorpcyjnych. Obejmuje ono zakres względnych ciśnień adsorbentu pomiędzy 0,05 a 0,35 i dobrze stosuje się do opisu adsorpcji pary wodnej na adsorbentach glebowych.

Z danych doświadczalnych uzyskanych w przedziale względnych ciśnień pomiędzy $0,05 < p \cdot p_o^{-1} < 0,35$ oblicza się z równania BET wielkość powierzchni właściwej. Dane doświadczalne należy aproksymować do postaci liniowej równania BET (tzw. BET slope):

$$\frac{\frac{P}{p_o}}{a \left(1 - \frac{P}{p_o}\right)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{p_o} \quad (2)$$

gdzie a_m jest statystyczną pojemnością monowarstwy. Powierzchnię właściwą, S_{BET} , oblicza się na podstawie otrzymanych wartości a_m ze wzoru:

$$S_{BET} = \frac{L \cdot \omega \cdot a_m}{M} \quad (3)$$

gdzie $\omega = 10,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę wody (powierzchnia siadania), L liczbą Avogadro, a M masą cząsteczkową wody.

O formalnej poprawności [110,115] stosowania równań adsorpcji BET dla materiałów organicznych świadczą liczne testy przydatności pomiarów izoterm adsorpcji do badań gleb organicznych [12,105], kwasów humusowych [85,98], a nawet materiału korzeniowego [39].

Jednym z wymogów metody jest, aby w momencie rozpoczęcia pomiaru, wszystkie pory były puste tzn. nie były zapełnione wodą i inną cieczą. Dla wielu substancji warunek ten jest spełniony poprzez suszenie próbki w suszarce. Gleby organiczne w tym murze mogą w takich warunkach ulegać przesuszeniu, co bardzo często, prowadzi do nieodwracalnych zmian w strukturze i charakterze powierzchni. Źródłem ewentualnych błędów jest nasiąkanie materiałów organicznych, co powoduje równoczesne zachodzenie dwu procesów: adsorpcji i absorpcji. W przypadku gleb organicznych zachodzi równolegle proces objętościowego pochłaniania pary wodnej, zatem właściwsze jest używanie terminu „sorpcja”. Ponadto możliwe jest „rozpuszczanie się” polarnego adsorbentu w substancji organicznej. Dlatego też Chiou [11] zaproponował, w przypadku substancji organicznych, termin *apparent surface area* dla powierzchni, wyznaczonych adsorbatami polarnymi, a termin *free surface area* dla powierzchni oznaczanej metodą cieplnej adsorpcji azotu. Chiou i współpracownicy [10] oraz Pennell i współpracownicy [72] zaproponowali sposób obliczania powierzchni i udziałów pochłaniania przez substancję organiczną adsorbatów polarnych, według innych niż adsorpcja mechanizmów, w oparciu o tzw. ekwiwalentną pojemność monowarstwy.

2.5.3 Średnia energia adsorpcji

Gleba jest układem niejednorodnym, polidispersyjnym, wielofazowym i wieloskładnikowym. Gleba może się więc znajdować w stanie termodynamicznej nierównowagi. Dlatego każda próba opisu procesów zachodzących w glebie powinna uwzględniać złożony charakter materiału glebowego. W zdecydowanej większości procesów glebowych bierze udział rozwinięta powierzchnia fazy stałej gleby. Powierzchnia ta jest, jak i sama gleba, wyraźnie niejednorodna. Niejednorodność energetyczna [67,76] wyrażana poprzez funkcję rozkładu centrów adsorpcyjnych lub średnią energię adsorpcji [41] ma istotny wpływ nie tylko na przebieg wymienionych wcześniej procesów za-

chodzących w glebie, lecz może też być jedną z wielkości charakteryzujących materiał glebowy [38,69,82,106,112].

Potencjał adsorpcyjny jest jednym z parametrów charakteryzujących proces adsorpcji i najczęściej służy do określania niejednorodności względnej adsorbentu. Potencjał ten definiowany jest jako funkcja, która określa położenie zaadsorbowanej molekuly względem cząsteczek ciała stałego. Potencjał adsorpcyjny jest powszechnie stosowany do szacowania energetycznej niejednorodności ciał stałych. W miejsce pełnego, zależnego od współrzędnych cząsteczki adsorbentu potencjału adsorpcyjnego teorii adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych posługują się pojęciem “energii adsorpcji”. Dla adsorpcji zlokalizowanej energia ta definiowana jest jako różnica pomiędzy energią potencjalną cząsteczek adsorbentu w fazie gazowej, a energią cząsteczek zaadsorbowanych na danym położeniu adsorpcyjnym. W przypadku adsorbentu niejednorodnego, poszczególne centra adsorpcyjne różniące się wartościami ich energii adsorpcji. Rozłożenie centrów adsorpcyjnych na powierzchni zgodnie z ich energią adsorpcji, w odniesieniu do adsorbowanych cząsteczek, charakteryzuje niejednorodność energetyczną adsorbentów. Tak więc na powierzchni homogenicznej energia adsorpcji wszystkich centrów adsorpcyjnych jest identyczna. Natomiast na powierzchni heterogenicznej energia adsorpcji zaadsorbowanej molekuly zależy od jej położenia względem powierzchni.

Charakterystykę niejednorodności energetycznej adsorbentu można wyliczyć z różnych danych adsorpcyjnych np. izoterm adsorpcji [37,106,111-113].

Całkowita izoterma adsorpcji na powierzchni niejednorodnej jest równa sumie izoterm adsorpcji na poszczególnych centrach adsorpcyjnych. W najbardziej ogólnym przypadku ma ona postać:

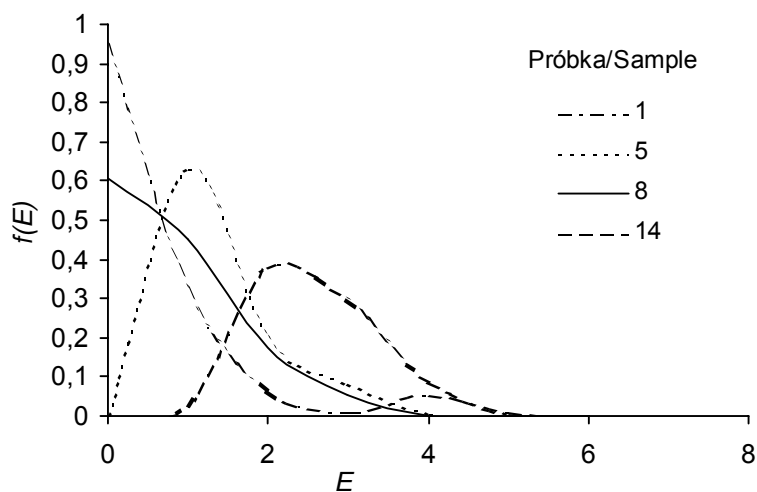
$$\theta_t(p) = \int_{\Delta} \theta_l(p, \varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \Delta = [\varepsilon_{\min}, \varepsilon_{\max}] \quad (4)$$

gdzie: θ_t jest całkowitą izotermą adsorpcji, θ_l – równaniem izoterm lokalnej, opisującej równowagę adsorpcyjną na położeniach adsorpcyjnych o energii adsorpcji ε , p – ciśnieniem równowagowym, Δ – przedziałem całkowania, ε_{\min} i ε_{\max} są energiami adsorpcji na najsłabszych i najsilniejszych energetycznie położeniach adsorpcyjnych, zaś $\chi(\varepsilon)$ jest funkcją opisującą rozłożenie centrów adsorpcyjnych wraz z energiami adsorpcji. Funkcja ta, tzw. funkcja rozkładu energii adsorpcji spełnia warunek normalizacji:

$$\int_{\Delta} \chi(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (5)$$

Kształt wyznaczonej krzywej rozkładu energii zależy od rodzaju założonej lokalnej izoterm adsorpcji. Jako lokalne izoterm adsorpcji najczęściej stosowane są

trzy opisane następującymi równaniami [32]: 1) równaniem Langmuir'a dotyczącym zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej, bez oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami; 2) równaniem Fowler-Guggenheim'a dotyczącym zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej, z oddziaływaniami pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami oraz 3) równaniem Brunauer'a-Emmett'a-Teller'a (BET) opisującym adsorpcję wielowarstwową, bez oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Na poprawność wyznaczenia funkcji rozkładu energii adsorpcji $f(E)$ ma wpływ szereg czynników. Najważniejsze z nich to poprawny dobór modelu adsorpcji lokalnej oraz dokładność pomiarów doświadczalnej izotermy.



Rys. 4. Przykładowe funkcje rozkładu energii adsorpcji azotu dla wybranych murszy
Fig. 4. The distribution functions of nitrogen adsorption energy for selected mucks

Dane charakteryzujące układ adsorbent-adsorbat, czyli doświadczalne dane wielkości adsorpcji, dają informacje jedynie o względnej niejednorodności, tzn. dostarczają informacji o miejscach adsorpcyjnych “wykrywanych” przez cząsteczki adsorbentu podczas procesu adsorpcji. Dla pary wodnej centrami adsorpcyjnymi na powierzchni gleby są głównie polarne grupy funkcyjne, pochodzące między innymi od związków organicznych (substancji organicznej gleby). Należy pamiętać, że para wodna jest adsorbentem polarnym, a cząsteczki wody mają duży moment dipolowy i tworzą silne wiązania wodorowe, a oddziaływania są typu dipol-dipol oraz dipol-dipol indukowany. Energia wiązania mostków wodorowych zawiera się w przedziale $10-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, co powoduje, że wiązania te są silniejsze od typowych oddziaływań van der Waalsa o energii ok. $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Należy jeszcze raz podkreślić, że obliczona średnia energia adsorpcji jest średnią statystyczną dla danej powierzchni, a doświadczalne wielkości adsorpcji, dają informację jedynie o względnej niejednorodności.

2.5.4 Wymiar fraktalny

Powierzchnie większości adsorbentów są tak nieregularne i niejednorodne, że w wielu wypadkach nawet pojęcie powierzchni właściwej traci sens.

Klasyczna geometria euklidesowa traktuje nieregularności jako odchylenie od stanu idealnego. Natomiast geometria fraktalna (geometria chaosu) traktuje nieregularności jako wewnętrzną właściwość obiektów. Wielkością, która w sposób ilościowy charakteryzuje układ fraktalny jest wymiar fraktalny, oznaczany najczęściej symbolem D .

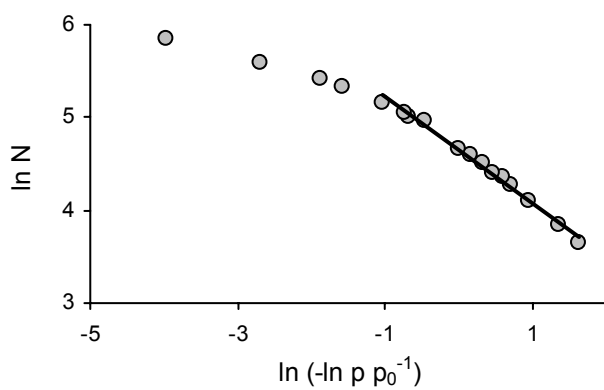
Teorie fraktalne są ostatnio zalecane jako analityczne narzędzie do kompleksowego opisu struktur obiektów porowatych. W przypadku np. gleby wymiar fraktalny może być pojedynczą wartością, która reprezentowałaby dany rozkład porów lub, bardziej ogólnie, strukturę gleby. W przypadku stwierdzenia fraktalności, geometria fraktalna oferuje możliwość ilościowego opisu heterogeniczności struktury gleby [2,44]. Zgodnie z teorią wartość liczbową wymiaru fraktalnego zawiera się w przedziale od 2 do 3. Wymiar fraktalny $D = 2$ opisuje obiekty dwuwymiarowe (płaskie), a $D = 3$ obiekty trójwymiarowe, dla większości adsorbentów $2 \leq D \leq 3$.

Nie ma bezpośredniej metody szacowania i wyznaczania fraktalności materiałów naturalnych. Metody wyznaczania wymiaru fraktalnego rzeczywistych obiektów opierają się zwykle na wynikach pomiarów takich wielkości, które w pośredni sposób mogą być związane z wymiarem fraktalnym tych obiektów [68,73,74,79,104]. Należą do nich np. metody oparte na rozpraszaniu promieniowania świetlnego i promieni rentgenowskich (SAXS) lub neutronów (SANS), metody oparte na pomiarach adsorpcji [57,58], analiza rozkładu rozmiarów porów w materiałach porowatych, badanie retencji wody i przewodnictwa hydraulicznego, gęstości objętościowej i składu agregatowego itd.

Omawiana w niniejszej monografii problematyka związana z wymiarem fraktalnym materiału organicznego [49,95-97,99] dotyczy wymiaru fraktalnego powierzchni lub inaczej powierzchniowego wymiaru fraktalnego (D_s). Wyznaczano go z danych adsorpcyjnych pary wodnej (adsorbat polarny) lub azotu (adsorbat niepolarny). Doświadczalnie zmierzone izotermy adsorpcji analizowano przy użyciu równania 6 wprowadzonego z równania Frenkela-Hilla-Halseya (FHH).

$$\ln N = -\frac{1}{m} \cdot \ln(-\ln(x)) + C \quad (6)$$

Współczynnik $1 \cdot m^{-1}$ związany jest z wartością powierzchniowego wymiaru fraktalnego [33,58,57], $x = p \cdot p_0^{-1}$, p_0 jest prężnością pary nasyconej, C jest stałą, N ilością zaadsorbowaną.



Rys. 5. Wykres równania (6) dla murszu nr 1

Fig. 5. The plot of equation (6) for muck No 1

Przyjmuje się, że parametr $1/m$ określa mechanizm procesu adsorpcji. Jeżeli $1 \cdot m^{-1} \leq 1/3$, adsorpcja jest „adsorpcją van der Waalsa” i nie mamy doczynienia ze zjawiskiem kondensacji kapilarnej. Wówczas $D_s = 3(1 - 1 \cdot m^{-1})$. Kondensacja kapilarna ma miejsce w zakresie wyższych ciśnień względnych adsorbentu. W takim przypadku $1 \cdot m^{-1} > 1/3$ oraz $D_s = 3 - 1 \cdot m^{-1}$.

Metodę numerycznego wyznaczania współczynnika $1 \cdot m^{-1}$ z aproksymacji danych doświadczalnych przy pomocy równania 6 oparto na metodzie wprowadzonej przez Yokoya i współpracowników [127] oraz rozwiniętej przez Pachepskiego i współpracowników [68]. Algorytm postępowania jest następujący.

Definiuje się wielkość L :

$$L = \frac{\sqrt{4s_{xy}^2 - (s_{yy} - s_{xx})^2}}{s_{xx}s_{yy}} \quad (7)$$

Gdzie s_{xx} , s_{yy} oraz s_{xy} oznaczają wariancje dla zmiennej niezależnej $x = \ln(-\ln(x))$, zmiennej $y = \ln(N(x))$ oraz kowariancje zmiennych x i y .

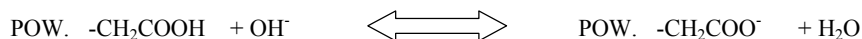
Wielkość parametru L zawarta jest w przedziale $[0-1]$. Osiąga on wartość 1, jeśli wszystkie punkty leżą na prostej, a w przypadku przypadkowych punktów wartość L jest 0. Tak więc wybiera się początkowo pewną niewielką liczbę punktów doświadczalnych (2 lub 3), prowadzi przez nie linię prostą i wyznacza L . Potem dołącza się kolejny punkt doświadczalny, wyznacza prostą i nową wartość L . Jeżeli nowa wartość jest wyższa od wartości poprzedniej, to do prostej dołącza się kolejny

punkt doświadczalny. Natomiast jeżeli jest niższa, konstruuje się drugi odcinek prostoliniowy, zgodnie z takim samym algorytmem lub kończy się obliczenia.

2.5.5 Powierzchniowy ładunek elektryczny materii organicznej

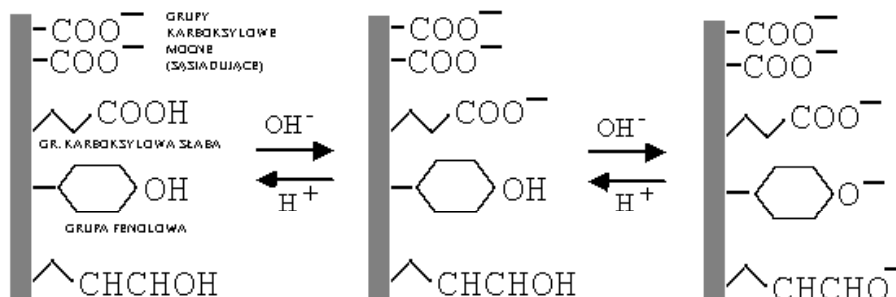
Ładunek elektryczny składników gleby można podzielić na dwa zasadnicze typy: ładunek stały i ładunek zmienny. Ładunek zmienny występuje na powierzchniach bardzo wielu składników gleby w tym jej najważniejszej części – próchnicy. Powstaje on w wyniku reakcji odłączania i przyłączania jonów wodorowych przez powierzchniowe grupy funkcyjne, czyli w reakcjach asocjacji-dysocjacji protonów. Wielkość ładunku zmiennego, w przeciwieństwie do ładunku stałego, zależy od odczynu i stężenia roztworu glebowego.

Na powierzchni glebowej materii organicznej istnieje zdecydowana przewaga grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym [90-92,94,114]. Właściwości kwasowe grup funkcyjnych zależą istotnie od ich lokalizacji w cząsteczce. Wzrost pH roztworu glebowego powoduje neutralizację aktywnych jonów wodorowych tych grup, przy czym pozostają ujemnie naładowane ich reszty, tworząc ładunek powierzchni. Reakcje te są analogiczne do znanych reakcji zobojętniania kwasów, z tym, że w substancji organicznej, cząsteczki kwasu związane są z powierzchniami makromolekuł organicznych, cząsteczek o skomplikowanym składzie i bardzo dużej masie cząsteczkowej:



Silniej „kwaśne” grupy funkcyjne (mocniejsze kwasy) zobojętniane są przy niższych wartościach pH, a słabiej „kwaśne” przy coraz większym pH. Dlatego im wyższe jest pH roztworu glebowego, tym wyższy jest ładunek powierzchniowy materii organicznej. Grupy karboksylowe, które w cząsteczkach substancji organicznej znajdują się bardzo blisko siebie, są zdysocjowane nawet przy dużych stężeniach jonów wodorowych w roztworze glebowym (efekt sąsiedztwa), dlatego materia organiczna posiada ładunek ujemny nawet przy bardzo niskich wartościach pH gleby. Powyższe procesy ilustruje rysunek 6.

Jednym ze sposobów jakościowej charakterystyki substancji organicznej gleb jest ocena jej ładunku oraz ilości poszczególnych frakcji grup funkcyjnych o charakterze kwasowym [54].



Rys. 6. Powstawanie ładunku zmiennego glebowej materii organicznej
Fig. 6. Formation of negative variable charge on soil organic matter

Metoda miareczkowania potencjometrycznego może być wykorzystywana do badania właściwości elektrochemicznych gleb organicznych w szczególności murszy. Jednak ze względu na właściwości kwasów humusowych, opis ich właściwości kwasowo–zasadowych wymaga zastosowania pewnych uproszczeń i modeli. Na podstawie krzywych miareczkowania potencjometrycznego można obliczyć wartości całkowitego zmiennego ładunku powierzchniowego oraz wartości średnie pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji badanych gleb [13].

W celu wyliczenia ładunku powierzchniowego przeprowadza się dwa miareczkowania: miareczkowanie dla układu próbka–roztwór oraz miareczkowanie roztworu równowagowego otrzymuje się krzywą miareczkowania fazy stałej (wraz z zawieszonymi cząstkami koloidalnymi) badanej próbki [15]. Ilość zasady zużytej do zobojętnienia ładunku fazy stałej związana jest z neutralizacją jonów wodorowych powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym, czego efektem jest pozostawanie na powierzchni ujemnie naładowanych reszt tych grup, a więc wzrost ujemnego ładunku fazy stałej. Zatem, na podstawie ilości użytej do miareczkowania zasady można obliczyć wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego przy określonym pH pomiaru [56].

Ładunek powierzchniowy substancji organicznej pochodzi praktycznie wyłącznie z dysocjacji jej powierzchniowych grup funkcyjnych. Reakcję dysocjacji powierzchniowej grupy funkcyjnej, SOH , gdzie S reprezentuje powierzchnię, można zapisać w sposób:



Stała równowagi takiej reakcji (stała dysocjacji) wynosi:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{SO^-}}{a_{SOH}} = a_{H^+} \cdot \frac{c_{SO^-} \cdot f_{SO^-}}{c_{SOH} \cdot f_{SOH}} \quad (9)$$

Gdzie a – oznacza aktywności a f współczynniki aktywności. Mając na uwadze, że aktywność powierzchniowa protonów związana jest z ich aktywnością w roztworze oraz logarytmując powyższe równanie otrzymujemy wzór na pK :

$$pK = pH - \log \frac{c_{SO^-}}{c_{SOH}} - \log \frac{f_{SO^-}}{f_{SOH}} \quad (10)$$

Korzystając z równania Debye'a-Huckela otrzymano:

$$pK = pH - \log \frac{c_{SO^-}}{c_{SOH}} + A\sqrt{I} \quad (11)$$

gdzie A – oznacza stałą Debye'a, I – moc jonową roztworu. Ponieważ grupy SOH są częściowo zobojętnione, początkową aktywność kwasu można zapisać:

$$a = c_{SOH} + c_{SO^-} \quad (12)$$

Korzystając ze wzoru 12, równanie 11 ma postać:

$$pK = pH - \log \frac{c_{SO^-}}{a - c_{SO^-}} + A\sqrt{I} \quad (13)$$

Oznaczając przez b stężenie dodanej mocnej zasady, równanie miareczkowania można zapisać w postaci:

$$pK = pH - \log \frac{b + c_{H^+} - c_{OH^-}}{a - (b + c_{H^+} - c_{OH^-})} + A\sqrt{I} \quad (14)$$

Dla mieszanin, których pH zawarte jest między 4 a 10 różnica $c_{H^+} - c_{OH^-}$ jest zaniedbywana. Ponadto dla roztworów rozcieńczonych $\sqrt{I} \rightarrow 0$, więc:

$$pK = pH - \log \frac{b}{a - b} \quad (15)$$

Oznacza to, że pH roztworu słabego kwasu zobojętnionego do połowy ($b = 0,5 \cdot a$) tj. roztworu zawierającego równoważne ilości kwasu i jego soli, jest równe pK danego kwasu. Aby więc wyznaczyć stałą dysocjacji słabego kwasu należy z krzywej miareczkowania znaleźć pH jego roztworu w połowie procesu jego zobojętnienia.

Faza stała zawieszin glebowych posiada wiele rodzajów powierzchniowych grup funkcyjnych SOH_i . Przy danej wartości pH, całkowita ilość grup zdysocjowanych jest sumarycznym wkładem poszczególnych grup. Uzyskaną z pomiaru krzywą miareczkowania można więc w przybliżeniu traktować jako kombinację oddzielnych krzywych miareczkowania kwasów jednozasadowych o kolejnych wartościach stałej K_i . Zatem ilość ładunku powierzchniowego pochodzącego z dysocjacji wszystkich grup powierzchniowych przy danej wartości pH, $SO^-(pH)$, jest równa:

$$SO^-(pH) = \sum_{i=1}^n SO_i^-(K_i, pH) \quad (16)$$

Przy powyższych założeniach można obliczyć udział (frakcje) poszczególnych powierzchniowych grup funkcyjnych $f(pK_i)$ o danej wartości pK_i :

$$f(pK_i) = \frac{1}{Q} \frac{[\Delta SO^-(pH_{i+1}) - \Delta SO^-(pH_i)]}{pK_{i+1} - pK_i} \quad (17)$$

gdzie Q jest całkowitą ilością zasady zużytą na miareczkowanie fazy stałej w warunkach pomiaru. Wartości $f(pK_i)$ przedstawione względem pK_i dają funkcję rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych.

Zakładając, że suma udziałów wszystkich grup funkcyjnych równa się jedności oblicza się średnią wartość pK dla badanego zakresu, pK_{av} :

$$pK_{av} = \sum_{i=1}^{i=N} pK_i \cdot f(pK_i) \quad (18)$$

Ma ona bezpośredni związek ze średnią energią wiązania protonów przez poszczególne grupy funkcyjne badanej substancji humusowej.

3. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO (DANE LITERATUROWE)

Badane przez nas próby pochodzą z gleb wykształconych z torfowisk niskich. Procesy murszenia miały miejsce w tej samej strefie klimatycznej, w podobnych warunkach uwilgotnienia i ukształtowania terenu.

Podstawową charakterystykę fizyczną i chemiczną badanego materiału przedstawiono w tabelach 3-6.

Tabela 3. Wybrane właściwości fizyczne badanych murszy [21]
Table 3. Some selected physical properties of investigated mucks [21]

Nr	W ₁	Mursz Kind of muck	Popiół Ash (% s.m)	Gęst.obj. Bulk density (g cm ⁻³)	Całk.por. Total porosity (% obj.)
1	0,44	Z ₁	22,7	0,21	88,5
2	0,48	Z ₁	20,5	0,28	84,7
3	0,55	Z ₁	17,6	0,25	84,6
4	0,6	Z ₃	21,2	0,34	81,4
5	0,61	Z ₁	15,1	0,24	85,2
6	0,63	Z ₃	37,8	0,46	74,9
7	0,65	Z ₃	20,5	0,32	82,5
8	0,65	Z ₃	18,9	0,31	80,9
9	0,67	Z ₃	16,3	0,28	82,7
10	0,71	Z ₃	15,8	0,31	80,9
11	0,71	Z ₃	22,8	0,3	83,6
12	0,72	Z ₃	18,0	0,36	77,8
13	0,74	Z ₃	21,5	0,29	84,1
14	0,82	Z ₃	22,3	0,39	78,7

Wyjaśnienia – W₁ – stopień wtórnych przeobrażeń; Z₁- mursz torfiasty; Z₃ – mursz właściwy.
 Abbreviations – W₁ – stage of secondary transformation; Z₁- peaty muck; Z₃ – proper muck.

Tabela 4. Wybrane właściwości fizyko-chemiczne i chemiczne badanych murszy [21]
Table 4. Some selected physical properties of investigated mucks [21]

Nr	pH H ₂ O	pH KCl	P ₂ O ₅ [*]	K ₂ O [*]	Mg [*]	N-NH ₄ [*]	N-NO ₃ [*]	B [*]	Cr ^{**}	Zn ^{**}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	5,1	4,5	26	16,9	30	7,31	23,3	4,4	4	83,5
2	4,7	4,2	49	9,6	9	4,53	29,0	3,6	3,5	22
3	5,5	5,2	60	19,3	60	1,07	37,8	8	50	33
4	5,4	5,0	34	15,7	21	2,05	18,5	4,4	4	17,5
5	5,8	5,3	41	8,4	7	1,67	14,2	7,1	0,5	8,5
6	5,2	4,6	37	13,3	40	0,49	19,9	4,6	5,5	55
7	5,4	4,9	87	10,8	60	1,47	23,0	8,4	4,5	119

Tabela 4. c.d.
Table 4. Cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	5,5	5,0	34	9,6	8	2,75	17,4	3,4	3,5	18
9	4,8	4,2	34	28,9	40	1,32	23,6	9,5	4	26
10	5,7	5,3	46	15,7	30	2,67	24,2	6,8	5	16,5
11	6,2	5,8	64	10,8	30	2,88	19,9	8	4,5	24
12	5,0	4,5	18	15,7	50	1,15	21,0	7,5	4,5	19
13	5,8	5,3	64	12	12	2,96	13,4	12,4	2	12,5
14	5,5	5,0	37	9,6	40	0,16	13,7	6,6	4	25

Wyjaśnienia – Abbreviations: * mg·100·g⁻¹ gleby (soil), ** mg·1000·g⁻¹ gleby (soil).

Tabela 5. Skład elementarny badanych murszy [46]
Table 5. Elemental composition of muck samples [46]

Nr	W	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *	Fe ₂ O ₃ *	TiO ₂ *	MnO*	P ₂ O ₅ *	S*	MgO*	Na ₂ O*	K ₂ O*	CaO*	*Ca _{org}	*Fe _{org}
1	81,5	12,1	2,14	2,34	0,14	0,02	0,03	0,53	0,57	0,25	0,23	5,3	0,36	0,06
2	74,6	9,3	1,68	2,53	0,12	0,02	0,36	0,44	0,09	0,27	0,14	4,79	0,34	0,13
3	78,1	4,63	1,34	1,22	0,05	0,04	0,29	0,52	0,35	0,06	0,45	4,64	0,43	0,01
4	63,2	8,5	1,58	3,13	0,1	0,03	0,35	0,69	0,32	0,08	0,12	6,53	0,37	0,10
5	73,2	1,59	0,47	0,24	0,02	0,00	0,24	0,71	0,37	0,06	0,16	7,29	0,32	0,01
6	59,5	22,4	4,44	3,23	0,16	0,01	0,17	0,48	0,3	0,46	0,14	6,66	0,73	0,11
7	66,6	4,65	1,36	2,78	0,07	0,27	0,42	0,79	0,64	0,13	0,17	3,83	0,35	0,03
8	72,5	4,94	0,98	3,47	0,02	0,02	0,32	0,58	0,28	0,05	0,16	8,27	0,35	0,14
9	76,6	3,64	0,92	2,17	0,06	0,15	0,3	0,6	0,47	0,14	0,13	4,97	0,38	0,11
10	68	2,27	0,61	2,42	0,02	0,01	0,28	0,56	0,53	0,13	0,21	5,63	0,39	0,05
11	68,8	5,27	0,75	1,5	0,06	0,02	0,32	0,88	0,96	0,08	0,22	3,31	0,49	0,04
12	62,8	4,19	1,29	2,68	0,05	0,02	0,21	0,64	0,44	0,13	0,27	3,06	0,53	0,14
13	70,1	6,29	1,13	0,91	0,06	0,09	0,28	0,92	0,37	0,23	0,05	6,04	0,36	0,00
14	57,7	5,11	1,46	2,83	0,07	0,03	0,34	0,83	0,33	0,11	0,15	7,26	0,42	0,08

Wyjaśnienia: W – wilgotność naturalna gleby; *% w/w suchej masy gleby;

*Ca_{org}, *Fe_{org} – Matyka-Sarzyńska D.[50]

Abbreviations: W – soil humidity; *% w/w soil dry mass.

Tabela 6. Skład elementarny badanych murszy c.d. [46]**Table 6.** Elemental composition of muck samples [46]

Nr	V*	Co*	Cr*	Ni*	Cu*	Zn*	Sn*	Pb*	As*	Sr*	Zr*	Mo*	Cd*	Sb*
1	15,1	<1,0	12,3	4,7	15	71,8	<5,0	31,9	9,2	45,8	49	<1,0	<1,0	<2
2	17,3	3,1	15,1	4,5	9,7	19	2,9	22,6	7,1	56,3	34,6	1,4	<1,0	<2
3	5,7	1,3	7,1	2,6	7,9	31,5	2,3	9,4	7	31,1	21,2	2,1	<1,0	<2
4	9,1	<0,6	11,6	9,4	9	11,3	<2,0	17,5	6,4	54	40,6	3,5	<1,0	<2
5	4,8	1,4	2,1	1,7	3,7	11,5	<2,0	2,9	2,9	116	10,1	1,6	<0,8	<2
6	48,5	1,9	36,8	10,2	14,9	16,5	<4,0	15,1	9,9	47	83,2	<2,0	<2,0	<2
7	6,3	1,7	7,5	3,4	7,9	12,3	<2,0	24,6	9,2	46,7	14,5	<1,0	<1,0	<2
8	7,5	<0,6	6,7	5,7	3,2	3,6	<2,0	6,9	5,9	46,4	17	<1,0	<1,0	<2
9	6,8	1,3	4,6	1,9	3	17,1	<2,0	14,1	11,3	23,5	14,3	1,4	<1,0	<2
10	5,1	<1,0	4,9	1,3	2,3	6,8	<2,0	13,6	2,9	52,8	8,8	<1,0	<1,0	<2
11	5	2,2	6,1	3	5,7	15,2	<2,0	12,2	3,8	68,9	26,1	<1,0	3	<2
12	15,7	<0,5	9,7	5,2	6,3	8,5	<2,0	5,3	9	28,3	17	<1,0	<1,0	<2
13	12,1	3	7,7	4,7	9,1	5,3	<2,0	13,7	4,7	157	31,3	3,6	<1,0	<2
14	23,7	<1,0	9,5	3,1	10,5	13,1	<2,0	8,8	2,8	59,9	18,4	<1,0	<1,0	<2

Wyjaśnienia: *% w/w suchej masy gleby.

Abbreviations – *% w/w soil dry mass.

Tabela 7. Skład frakcyjny substancji organicznej badanych murszy [46]**Table 7.** Composition of functional groups of organic matter [46]

Nr	Corg (%s.m)	Bitum. (%Corg)	C _h (%Corg)	C _f (%Corg)	EHM (%Corg)	HHM (%Corg)	NHR (%Corg)
	2	3	4	5	6	7	8
1	34,8	5,6	29,8	8,8	12,5	5,2	38,1
2	36,0	5,2	31,1	8,7	12,0	5,0	38,0
3	38,5	3,0	15,6	8,1	14,8	4,8	53,7
4	37,8	3,7	32,0	10,2	9,9	4,4	39,9
5	39,4	1,8	14,4	11,5	11,6	4,5	56,2
6	32,1	4,4	30,9	7,1	7,1	3,8	46,7
7	40,4	2,1	27,2	8,1	7,8	3,3	51,5

Tabela 7. c.d.
Table 7. Cont.

1	2	3	4	5	6	7	8
8	39,8	4,2	26,8	9,6	9,5	3,5	46,3
9	42,4	2,4	32,8	9,4	11,1	4,1	40,3
10	38,3	2,5	29,3	12,8	11,4	4,1	40,0
11	37,1	2,1	24,6	11,7	11,7	4,9	45,2
12	43,2	2,2	33,6	6,7	7,8	3,3	46,4
13	37,2	1,3	22,0	12,3	12,6	4,5	47,3
14	39,8	3,6	29,9	7,9	7,9	4,1	46,6

Wyjaśnienia: bitum-bituminy; C_h-kwasy huminowe, C_f-kwasy fulwowe; EHM-łatwo hydrolizująca frakcja; HHM-trudno hydrolizująca frakcja; NHR-niehydrolizująca pozostałość.

Abbreviations: bitum.-bitumins; C_h-humic acids, C_f-fulvic acids; EHM-easily hydrolysable matter; HHM-heavy hydrolysable matter; NHR-nonhydrolysable residue.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Metodyka badań własnych

4.1.1 Współczynnik chłonności wodnej

Ocena stanu zaawansowania przeobrażeń wtórnych, jakim uległy badane utwory torfowe wskutek ich odwodnienia przeprowadzona została na podstawie wskaźnika chłonności wodnej, W₁ [18]. Wskaźnik ten, wyrażający stosunek najmniejszej chłonności wodnej danego utworu torfowego, tj. tej jaką wykazuje on po wysuszeniu do stanu absolutnie suchego, do jego chłonności wodnej największej, czyli tej jaką charakteryzuje się utwór w stanie świeżym, tj. bezpośrednio po pobraniu z pola, był oznaczony metodą wirówkową. Wskaźnik ma postać ułamka dziesiętnego i wylicza się go ze wzoru:

$$W_1 = c \cdot a^{-1} \quad (19)$$

gdzie:

a – zawartość wody w świeżej, nasycanej wodą przez 7 dni próbce glebowej, po odwirowaniu jej z prędkością odpowiadającą 1000 g w g wody·100 g⁻¹ absolutnie suchej masy gleby (asm),

c – zawartość wody w absolutnie suchej, wysuszonej w 105°C próbce glebowej i nasycanej wodą przez 7 dni, po odwirowaniu jej z prędkością odpowiadającą 1000 g – w g wody·100 g⁻¹ absolutnie suchej masy gleby (asm).

4.1.2 Stopień humifikacji

Występowanie pasm absorpcji w widmach absorpcji elektronowej jest determinowane rodzajem substancji, rozpuszczalnika oraz odczynem ośrodka. Springer [88] stwierdził, że pomiar absorbancji w świetle widzialnym przy długości 530 nm, w ekstrakcie uzyskanym po gotowaniu próbki w roztworze 0,5% NaOH sporządzonym na bazie szczawianu sodowego o stężeniu 0,5% można wykorzystać do określania stopnia humifikacji gleb organicznych.

Stopień humifikacji oznaczony metodą Springera wyraża się za pomocą tzw. liczby humifikacji, H_z , określającej procent substancji organicznej, która przeszła do ekstraktu. Pomiar stopnia humifikacji, H_z , metodą Springera prowadzono w następujący sposób: z każdej próbki glebowej pobierano naważkę o masie która zawiera dokładnie 0,2 g substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę. Naważkę umieszczono w kolbie stożkowej o pojemności 250 ml i dodano 100 ml mieszaniny 1:1 w/w zasady sodowej (0,5%) i szczawianu sodowego (0,5%) a następnie ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej przez 1 godzinę. Po ostudzeniu pobierano 10 ml roztworu i wirowano przez 5 minut (3000 obr./min.). W klarownym roztworze zmierzono absorbancję przy 530 nm. Pomiarów wykonano na spektrofotometrze UV/VIS JASCO V-500. Z krzywej kalibracyjnej wyznaczono stężenie substancji organicznej w roztworze.

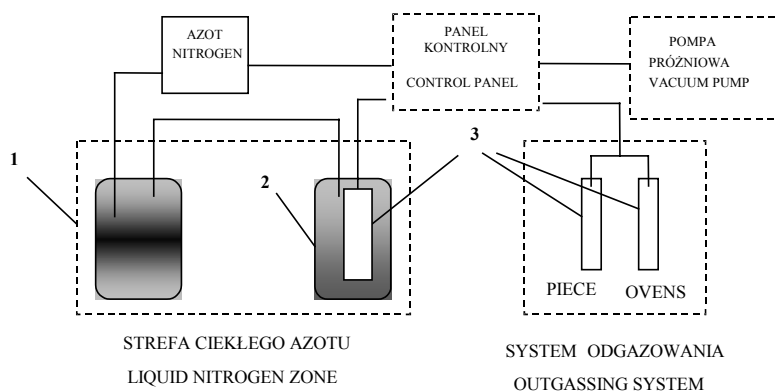
Krzywą kalibracyjną sporządzono z serii dziesięciu roztworów soli sodowej handlowego kwasu huminowego (Aldrich H1, 675-2) przy zachowaniu wszystkich reguł analitycznych.

4.1.3 Wyznaczanie izoterm adsorpcji pary wodnej metodą statyczną

Pomiary adsorpcji i desorpcji pary wodnej prowadzi się w gleboznawstwie metodą określoną Polską Normą PN-Z-19010-1 w temperaturze 298 K w trzech powtórzeniach. Próbki badanych utworów o masie ok. 3 g umieszczano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego o kolejno malejącej gęstości (adsorpcja), a następnie po osiągnięciu najniższej wartości $p \cdot p_0^{-1}$ o gęstości rosnącej (desorpcja). Ilość zaadsorbowanej pary wodnej przy danym $p \cdot p_0^{-1}$ określa się z różnicy masy próbki wilgotnej i suchej. Suchą masę próbki określa się po zakończeniu cyklu adsorpcji-desorpcji, po 24 godzinach osuszania w temperaturze 378 K. Z tak uzyskanych danych eksperymentalnych sporządza się izotermy adsorpcji i desorpcji pary wodnej. Następnie na podstawie tak doświadczalnie wyznaczonych izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej można, oprócz powierzchni właściwej, wyznaczyć rozkład i średni promień mikroporów, energię adsorpcji, ciepło adsorpcji netto.

4.1.4 Wyznaczanie izoterm adsorpcji azotu

Na podstawie pomiarów adsorpcji azotu przy użyciu aparatu SORPTOMATIC 1990 firmy CE FISOONS, wyznaczono powierzchnię właściwą zewnętrzną. Badaną próbkę wstępnie osuszano w temperaturze 105°C a następnie przenoszono do biurety pomiarowej i poddawano procesowi odgazowywania w temperaturze 105°C do momentu osiągnięcia próżni. Tak przygotowaną próbkę znajdującą się w biurecie pomiarowej umieszczano w łaźni z ciekłym azotem i przeprowadzano analizę adsorpcji azotu. Na podstawie uzyskanych w toku analizy wyników obliczano wielkości powierzchni z równania BET wykorzystując program MILESTONE 100.

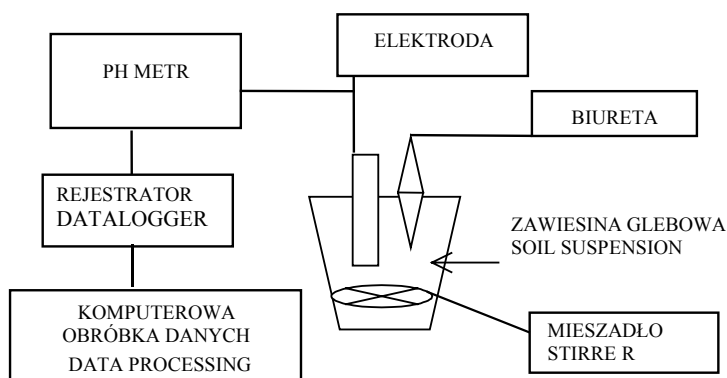


Rys. 7. Schemat aparatu do pomiaru adsorpcji w ciekłym azocie. 1) Dewar z ciekłym azotem; 2) Dewar analityczny z ciekłym azotem; 3) Biureta analityczna

Fig. 7. Diagram of the sorptomatic. 1) Liquid nitrogen standard reservoir; 2) Cooling dewar, 3) sample burettes

4.1.5 Wyznaczanie krzywych miareczkowania potencjometrycznego

Pomiary krzywych miareczkowania potencjometrycznego prowadzono zgodnie z poniższym opisem [35,36,51]. Z każdej próbki gleby odważono 0,02 g (w przeliczeniu na suchą masę). Odważki zalano 1 M roztworem NaCl i po 24 godz. doprowadzono do pH = 3. Po odwirowaniu, roztwór z nad osadu odrzucono a pozostałość uzupełniano do 20 g roztworem 1 M NaCl. Zastosowanie do pomiaru wysokiego stężenia chlorku sodu minimalizuje efekt suspensji oraz prowadzi do lepszego rozwinięcia ładunku powierzchniowego [78]. Otrzymaną w ten sposób zawiesinę miareczkowano roztworem 0,1 M NaOH sporządzonym na bazie 1M NaCl. Za krzywą miareczkowania roztworu równowagowego przyjęto krzywą miareczkowania roztworu NaCl o pH = 3.



Rys. 8. Schemat aparatury do pomiaru krzywych miareczkowania potencjometrycznego
Fig. 8. Diagram of the apparatus for potentiometric titration

Pomiary wykonywano używając automatycznego titratora (Radiometer Copenhagen) (rys. 8) przy minimalnej szybkości dozowania titranta $1 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$. Punkty rejestrowano automatycznie w przedziale pH od 3 do 9,8. Na podstawie otrzymanych w doświadczeniu krzywych wyznaczono krzywe miareczkowania fazy stałej oraz przedstawiono je w postaci zależności przyrostu wielkości zmiennego ładunku powierzchniowego od pH. W tym celu, na osi odciętych umieszczono wartości pH, natomiast na osi rzędnych różnice ilości zasady NaOH zużytej na miareczkowanie zawiesiny i roztworu równowagowego (czyli ilości moli zasady NaOH, która weszła w reakcję z fazą stałą), podane jako wielkości przyrostu ładunku w pomiarowym zakresie pH (osie x i y znajdują się w odwrotnym położeniu niż jest to najczęściej stosowane w literaturze).

4.2. Właściwości fizykochemiczne murszy

4.2.1 Podział badanych murszy na podstawie współczynnika chłonności wodnej

Trzynaście murszy należało do grupy utworów wykształconych z torfów właściwych, nie zamulonych. Klasę I stanowiły utwory w inicjalnym stadium wtórnych przeobrażeń o $0,36 < W_1 < 0,45$. Jest ona reprezentowana przez jedną próbkę (gleba nr 1). Klasę II stanowiły utwory słabo wtórnie przeobrażone o $0,46 < W_1 < 0,60$. Klasa ta jest reprezentowana przez trzy mursze (2, 3, 4). Kolejne dziewięć gleb (oprócz gleby nr 6) należy do klasy III - utworów średnio wtórnie przeobrażonych o $0,61 < W_1 < 0,75$. Gleba nr 14, o $W_1 = 0,82$ należy do klasy IV –

gleb silnie wtórnie przeobrażonych. Jedna z badanych gleb (nr 6) pochodzi z torfu silnie zamulonego. Wartość wskaźnika W_1 dla tej gleby wynosiła 0,63, a zawartość popiołu 37,8 % (tab. 4) co lokalizuje ją w klasie gleb słabo wtórnie przeobrażonych (tab. 8).

4.2.2 Charakterystyka badanych murszy na podstawie stopnia humifikacji

Obliczone wartości liczby humifikacji, H_z , badanych utworów murszowych zebrano w tabeli 8.

Tabela 8. Wartości wskaźnika chłonności wodnej, W_1 , liczby humifikacji, H_z , dla badanych utworów murszowych [50]

Table 8. Values of water holding capacity index, W_1 , humic index H_z for investigated mucks [50]

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
W_1	0,44	0,48	0,55	0,6	0,61	0,63	0,65	0,65	0,67	0,71	0,71	0,72	0,74	0,82
H_z	11	16	15	14	19	20	23	17	14	17	22	21	19	23

Wartości liczby humifikacji, H_z , dla badanych murszy mieszczą się w granicach od 11 do 23. Najslabiej shumifikowany jest mursz nr 1. Największą wartość liczby humifikacji, H_z , równą 23 mają próbki utworów nr 7 i 14. Natomiast próbki nr 1 i 14 charakteryzują się odpowiednio najmniejszą i największą wartością współczynnika chłonności wodnej, W_1 (tab. 3).

4.2.3 Charakterystyka właściwości powierzchniowych na podstawie przebiegu procesu sorpcji pary wodnej.

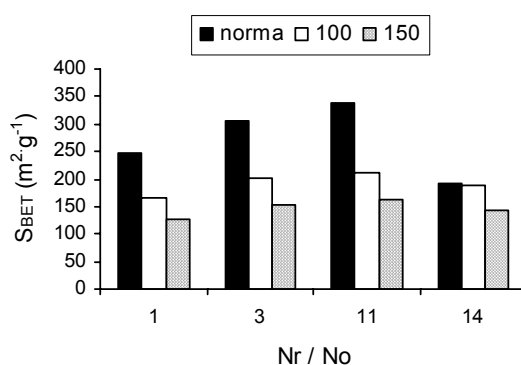
Testy przydatności PN do wyznaczania powierzchni właściwej murszy

Pomiary adsorpcji i desorpcji pary wodnej prowadzi się w gleboznawstwie metodą określoną Polską Normą PN-Z-19010-1. Pomiary izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej stosowane są głównie dla minerałów i gleb mineralnych.

Poniżej przedstawiono wyniki testów prowadzonych w celu zbadania przydatności Polskiej Normy PN-Z-19010-1, do wyznaczenia powierzchni właściwej gleb organicznych, na przykładzie wybranych murszy. Badania dotyczyły także problemu przygotowania próbek takich gleb do pomiarów sorpcji pary wodnej oraz wpływu suszenia na wielkość powierzchni właściwej.

Badania prowadzono na próbkach nr 1, 3, 11, 14 w stanie naturalnym oraz po suszeniu w suszarce w temperaturze 50, 100 i 150°C przez 6, 12 i 24 godziny. Pomiary adsorpcji pary wodnej prowadzono: i) zgodnie z procedurą zalecaną przez polską normę PN-Z-19010-1 (standard), ii) próbki pozostawiono w komorze próżniowej, nad stężonym kwasem siarkowym i ważono co 24 godziny, aż do momentu uzyskania stałej wagi. Dalej postępowano zgodnie z pro-

cedurą zalecaną przez polską normę (kwas), iii) próbki pozostawiono w komorze próżniowej, nad 2% roztworem kwasu siarkowego i ważono co 24 godziny, aż do momentu uzyskania stałej wagi. Najpierw przeprowadzono proces desorpcji, a następnie adsorpcji. Dalej postępowano zgodnie z procedurą zalecaną przez normę, wyliczając pojemność monowarstwy z izotermy adsorpcji (woda). Pomiar adsorpcyjny przeprowadzono w całym zakresie prężności pary wodnej tj. do $p \cdot p_0^{-1} \approx 1$, a pojemność monowarstwy wyliczano z początkowego fragmentu izotermy (do $p \cdot p_0^{-1} \approx 0,35$).



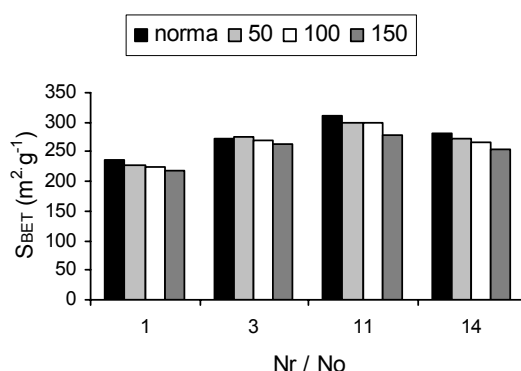
Rys. 9. Powierzchnie właściwe murszy nr 1,3,11,14 oznaczone metodą „kwas” po wysuszeniu w temperaturach 100, 150°C, norma – wg normy PN-Z-19010-1

Fig. 9. Specific surface areas for mucks No 1,3,11,14 determined by “acid” method, 100, 150 – temperatures of soil drying at °C

Rysunek 9 pokazuje, że osuszanie próbek gleb murszowych miało wpływ na wielkość ich powierzchni właściwej. Średnia wielkość powierzchni właściwej w metodzie „kwas”, dla temperatury 100°C, zmieniała się od 170 do 210 m²·g⁻¹, a dla temperatury 150°C od 120 do 160 m²·g⁻¹. Dla metody „woda” wartości te wynosiły odpowiednio, 220-300 m²·g⁻¹ oraz 210-290 m²·g⁻¹. W przypadku tej ostatniej metody, osuszanie próbek w temperaturze niższej, tj. 50°C, dawało wyniki powierzchni właściwej bardzo podobne do tych otrzymanych metodą standardową.

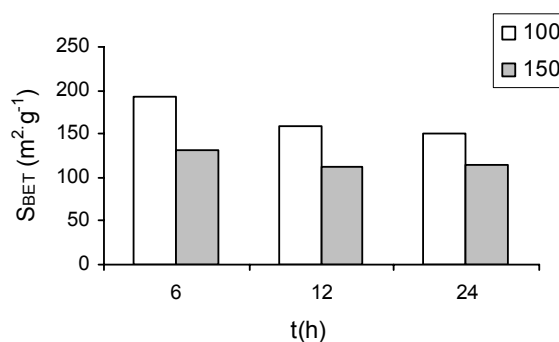
Jak wynika z powyższych rozważań, największe zróżnicowanie wyników otrzymano, gdy powierzchnię właściwą mierzono zgodnie z procedurą zalecaną przez normę PN-Z-19010-1 („norma”). Norma ta dotyczy próbek powietrznie suchych, a za czas ustalania się równowagi sorpcyjnej przyjęto okres 48 godzin. W przypadku gleb organicznych, stwierdzenie „powietrznie sucha gleba” nie jest precyzyjne. Zmodyfikowanie procedury standardowej poprzez pozostawienie próbki w komorze próżniowej, nad stężonym kwasem siarkowym i ważenie co

24 godziny, aż do momentu uzyskania stałej masy (wersja metody standardowej, oznaczona jako „kwas”), spowodowało dość znaczne obniżenie, tak wyznaczonej, wielkości powierzchni właściwej badanych murszy. Wyniki te sugerują, iż powietrznie suche próbki gleb organicznych zawierały wodę, która powodowała zafałszowanie wyników powierzchni. Również powierzchnia właściwa murszy, osuszanych w podwyższonej temperaturze i mierzona metodą „kwas” była niższa niż mierzona metodą standardową.



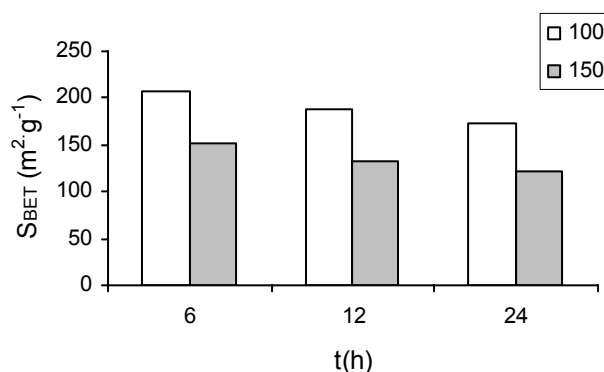
Rys. 10. Powierzchnie właściwe murszy nr 1,3,11,14 oznaczone metodą „woda”, po wysuszeniu w temperaturach 50, 100, 150°C, norma – wg normy PN-Z-19010-1

Fig. 10. Specific surface area for mucks No 1,3,11,14 determined by modified standard method, called as “water” 50, 100, 150-temperature of soil drying at °C



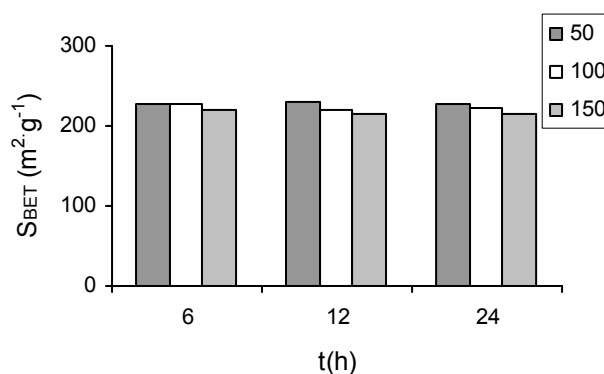
Rys. 11. Zależność pomiędzy powierzchnią właściwą (S_{BET}), oznaczoną metodą „kwas”, a czasem osuszenia (t); dla gleby nr 1; 100, 150- temperatury osuszenia gleb w °C

Fig. 11. Relationship between specific surface area (S_{BET}), determined by „acid” method, and time of soil drying (t) for soil No 1; 100, 150-temperature of soil drying at °C



Rys. 12. Zależność pomiędzy powierzchnią właściwą (S_{BET}), otrzymaną metodą „kwas”, a czasem osuszenia (t) dla gleby nr 14; 100, 150 - temperatura osuszania gleb w °C

Fig. 12. Relationship between specific surface area (S_{BET}), determined by „acid” method, and time of soil drying (t); for soil No 14; 100, 150-temperature of soil drying at °C

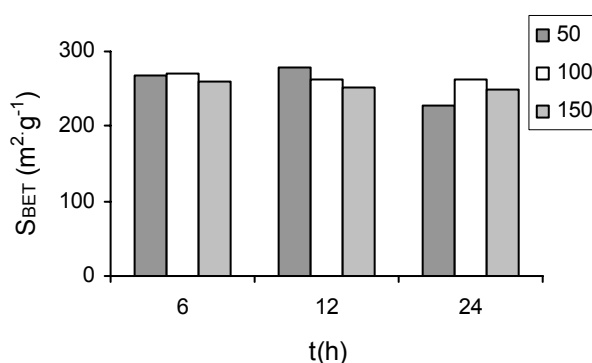


Rys. 13. Zależność pomiędzy powierzchnią właściwą (S_{BET}), otrzymaną metodą „woda”, a czasem osuszenia (t) dla gleby nr 1; 50, 100, 150-temperatura osuszania gleb w °C

Fig. 13. Relationship between specific surface area (S_{BET}), determined by „water” method, and time (t) of soil drying; soil No 1; 50, 100, 150-temperature of soil drying at °C

Rysunki 11, 12, 13 oraz 14 wskazują, że wysokie, ale niewiele zróżnicowane wartościowa powierzchnie właściwe, otrzymano zmodyfikowaną metodą oznaczoną jako „woda”. Dotyczyło to również powierzchni próbek wstępnie ogrzewanych w podwyższonej temperaturze. W metodzie „woda” próbkę gleby organicznej umieszczano nad 2% roztworem kwasu siarkowego, aż do osiągnięcia stanu równowagi. W tych warunkach próbka osiągała równowagowy stan nawilżenia, a dopiero

potem przeprowadzono proces desorpcji, a następnie adsorpcji pary wodnej. Takie postępowanie prowadziło do mniej drastycznych zmian we właściwościach organicznego materiału. Wydaje się więc, że wyznaczanie powierzchni właściwej gleb organicznych w tym i murszy, z izotermy desorpcji albo zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą, tj. w wersji „woda”, jest bardziej korzystne i właściwe.



Rys. 14. Zależność pomiędzy powierzchnią właściwą (S_{BET}), otrzymaną metodą „woda”, a czasem osuszania (t) dla gleby nr 14; 50, 100, 150-temperatura osuszania gleb w °C

Fig. 14. Relationship between specific surface area (S_{BET}), determined by „water” method, and time (t) of soil drying; soil No 14; 50, 100, 150-temperature of soil drying at °C

Powierzchnia właściwa, ciepło adsorpcji netto

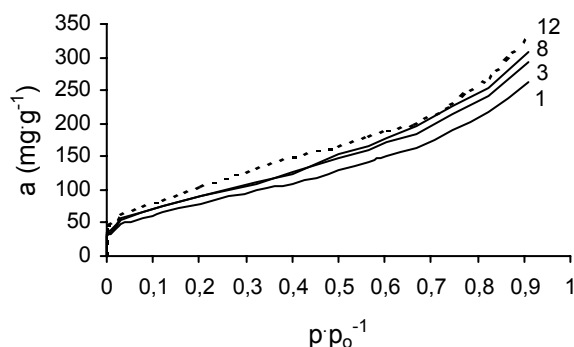
Badania właściwości powierzchniowych murszy oraz ich monojonowych form przeprowadzono metodą standardową (Polska Norma PN-2-19010-1) z uwzględnieniem powyższych uwag [52].

Mursze w formie naturalnej różnią się między sobą nie tylko stopniem zmurszenia, ale też odczynem, składem jonowym powierzchni, co może zdecydowanie różnicować właściwości chemiczne i fizyczne materiału glebowego oraz maskować te właściwości, które są istotnie związane z procesem murszenia.

Wykonano pomiary adsorpcji i desorpcji pary wodnej dla sześciu murszy (nr 1, 3, 8, 12, 14 w formie monojonowej). Celem ujednoczenia składu jonowego powierzchni, badany materiał poddano obróbce kwasem solnym, a następnie jego część przeprowadzono w monojonowe formy wapniowe.

Monojonowe formy gleb przygotowano w następujący sposób: próbkę glebową przemyto kwasem solnym, płukano do zaniku chlorków, a następnie połowę z każdej części uprzednio przemytej kwasem wysycano jodem wapniowym.

Na podstawie doświadczalnie uzyskanych wartości adsorpcji i desorpcji pary wodnej sporządzono izotermi adsorpcji i desorpcji dla wszystkich badanych murszy oraz ich form monojonowych.

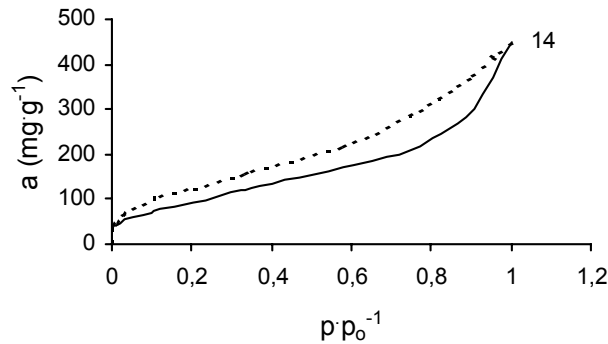


Rys. 15. Izotermi adsorpcji dla gleb nr 12, 8, 3, 1
Fig. 15. The adsorption isotherms for No 12, 8, 3, 1 samples

Na rysunku 15 przedstawiono, przykładowe izotermi adsorpcji dla czterech gleb w formie naturalnej nr 1, 38, 12. Dla wszystkich badanych próbek izotermi adsorpcji i desorpcji pary wodnej są izotermami drugiego typu według klasyfikacji de Boera [62]. Wszystkie izotermi otrzymane dla gleb w formach naturalnej, wodnorodowej i wapniowej mają taki sam kształt charakterystyczny dla procesu fizycznej adsorpcji (rys. 15). Ujednolicenie powierzchni nie wpływa więc na kształt izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej.

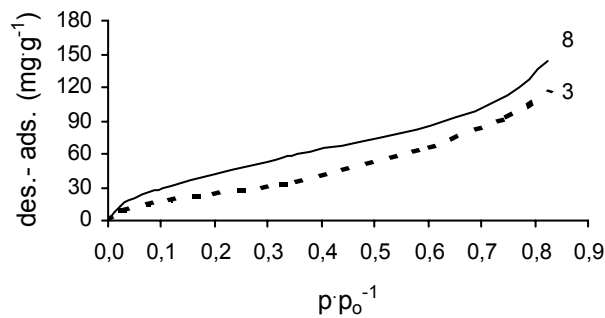
Badane utwory glebowe w każdej formie charakteryzują się bardzo dużą pętlą histerezy występującą w procesie adsorpcji i desorpcji, co przykładowo zilustrowano dla murszu nr 1 w formie naturalnej (rys. 16).

Jak wiadomo kształt pętli histerezy odzwierciedla niejednorodność struktury porowatej adsorbentów. Otrzymane doświadczalnie izotermi adsorpcji – desorpcji mają pętli histerezy o kształcie będącym kombinacją kilku typów wyróżnionych przez de Boera [62]. Ponadto dla badanych próbek, pętli histerezy występuje z reguły w całym zakresie prężności pary wodnej (Rys. 17), co może świadczyć o nieodwracalnej hydrofobizacji powierzchni badanego materiału. Ponadto w układzie mursz-para wodna oprócz adsorpcji mogą zachodzić inne procesy np. objętościowe pochłanianie pary wodnej lub hydratacja kationów powierzchniowych.



Rys. 16. Izotermy adsorpcji (czarne punkty) i desorpcji dla próbki nr 14

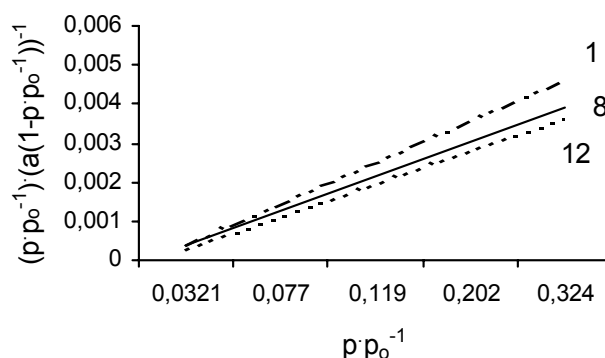
Fig. 16. The adsorption (black dots) -desorption (white dots) isotherms for the sample No 14



Rys. 17. Różnice pomiędzy ilością zasorbowanej pary wodnej (des.-ads.) dla murszy nr 3, 8

Fig. 17. The difference between the amounts of sorbed water vapour (des.-ads.) for the samples No 3, 8

Na rysunku 18 przykładowo przedstawiono liniową postać izotermy adsorpcji BET dla utworów glebowych nr 1, 8, 12 będących w formie naturalnej. Współczynniki korelacji liniowej R^2 w zakresie p/p_0^{-1} od 0,05 do 0,35 mają wartości powyżej 0,9, co świadczy o tym, że teoretyczna izoterma BET dobrze opisuje doświadczalne dane adsorpcji pary wodnej na badanym materiale, w powyższym zakresie względnych prężności pary wodnej. Podobne wartości współczynnika korelacji liniowej otrzymano dla wszystkich próbek badanych zarówno w formie naturalnej, wodorowej i wapniowej.



Rys. 18. Liniowa postać izoterm adsorpcji dla utworów glebowych nr 1,8,12

Fig. 18. The linear form of adsorption isotherms for mucks No 1,8,12

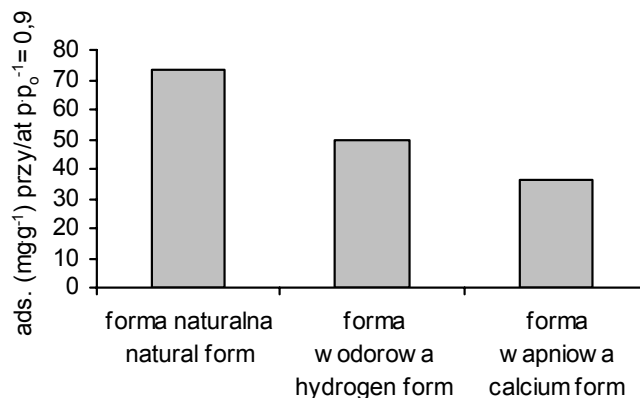
Badane gleby charakteryzowały się różnym powinowactwem do pary wodnej. Ilość zaadsorbowanej pary wodnej, wyrażona w $\text{mg wody} \cdot \text{g}^{-1}$, przy prężności względnej $p \cdot p_0^{-1} = 0,9$ jest zawarta w granicach od 261 do 334 dla utworów naturalnych, od 207 do 257 dla gleb w formie wodorowej oraz od 182 do 218 dla form wapniowych. Najmniejsze wielkości adsorpcji otrzymano dla gleb w formie wapniowej (rys. 19).

Ilościowe różnice w wielkości adsorpcji pomiędzy poszczególnymi utworami murszowymi mogą być wyrażone poprzez pojemność monowarstwy, a_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) oraz wielkość ich powierzchni właściwej S_{BET} . W tabeli 9 zamieszczono wartości pojemności monowarstwy (a_m), powierzchni właściwej (S_{BET}) oraz ciepła adsorpcji netto $E = (E_a - E_c)$.

Wielkości powierzchni właściwej mieszczą się w granicach od 248,4 do 339,5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. W porównaniu do gleb mineralnych, powierzchnia utworów murszowych jest od kilku do kilkunastu razy większa. W tabeli 9 zamieszczono wartości powierzchni właściwej obliczonych zgodnie z założeniami teorii wielowarstwowej adsorpcji (BET) dla murszy w monojonowej formie.

Największe wartości są w grupie form naturalnych murszy właściwych (Z_1). Najmniejszą powierzchnię właściwą posiadają mursze torfiaste (Z_3) w formie wapniowej. Stwierdzono obniżenie wartości powierzchni właściwej dla form wodorowych i wapniowych względem powierzchni właściwej utworów w formie naturalnej. Widoczny jest też spadek powierzchni właściwej dla form wapniowych w porównaniu z powierzchnią właściwą gleb w formie naturalnej i wodorowej. Wyjątek stanowią gleby 9 i 13 przy czym różnice te mieszczą się w granicach błędów pomiaru określonego normą [PN-Z-19010-1]. Jedną z możliwych przyczyn

spadku wartości powierzchni właściwej dla form wodorowej i wapniowej jest usunięcie podczas obróbki wstępnej uwolnionej substancji organicznej.



Rys. 19. Średnie wartości adsorpcji wody przy $p/p_0 = 0,9$ dla murszy nr 1,2,3,9,10,13 w formach naturalnej oraz monojonej

Fig. 19. The average water adsorption data at $p/p_0 = 0,9$ for natural nad monoionic forms of mucks No 1,2,3,9,10,13

Stwierdzono, że ciepło adsorpcji netto nie zmienia się w istotny sposób w obrębie utworów w formie naturalnej. We wszystkich przypadkach względna wartość ciepła adsorpcji netto wynosi około $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Oznacza to, że energia adsorpcji pary wodnej na badanych utworach jest dość wysoka, wyższa niż energia adsorpcji niektórych gleb mineralnych. $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ odpowiada występowaniu wiązania wodorowego. Odzwierciedla to polarny charakter powierzchni badanych utworów murszowych. W wyniku procesów utleniania substancji organicznej zachodzących podczas murszenia, tworzą się polarne grupy powierzchniowe zawierające tlen. Praktycznie stała wartość ciepła adsorpcji sugeruje, że centra adsorpcyjne na powierzchni badanych utworów torfowo-murszowych miały pod względem energetycznym podobny charakter. Inaczej mówiąc, stopień wtórnego przeobrażenia, W_1 , badanych gleb nie wpływał na charakter ich powierzchni. Należy podkreślić, że ciepło adsorpcji netto charakteryzuje cały układ adsorpcyjny gleba-para wodna, a nie poszczególne centra adsorpcyjne na powierzchni.

Tabela 9. Pojemność monowarstwy (a_m), powierzchnia właściwa (S_{BET}) oraz ciepło adsorpcji netto (E) badanych utworów murszowych w formie naturalnej (nat), wodorowej (H), wapniowej (Ca)

Table 9. The parameters of BET equation: (a_m – monolayer capacity, (S_{BET}) – specific surface area, (E) – net adsorption energy for mucks in natural (nat), hydrogen (H), calcium (Ca) forms

Nr	$a_m(\text{nat})$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{BET}(\text{nat})$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{BET}(\text{H})$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$S_{BET}(\text{Ca})$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$E(\text{nat})$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1	68,7	248	235	229	10,0
2	74,5	269	259	246	9,5
3	84,2	305	293	281	9,1
4	81,6	295	–	–	9,9
5	95,6	345	–	–	8,9
6	69,5	251	–	–	10,4
7	92,6	336	–	–	10,4
8	88,1	318	–	–	9,4
9	85,5	309	283	298	9,5
10	92,9	336	310	306	9,8
11	93,9	340	–	–	9,7
12	86,0	310	–	–	10,1
13	91,3	330	296	309	10,2
14	53,3	293	–	–	9,7

4.2.4 Charakterystyka murszy na podstawie adsorpcji azotu

Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu otrzymano przy użyciu aparatu Sorptomatic 1990 firmy CE FISOONS. Obliczenia powierzchni właściwej prowadzono zgodnie z teorią BET [7,62,102].

Tabela 10 pokazuje uzyskane wartości powierzchni właściwej, $S_{BET, \text{azot}}$.

Wartość powierzchni właściwej badanych murszy rośnie w następującej kolejności: mursz nr 12, 8, 9, 6, 5, 10, 7, 3, 2, 11, 14, 4, 1, 13. Jak widać powierzchnia właściwa wyznaczona z niskotemperaturowej adsorpcji azotu jest mała i mieści się w granicach od 2,12 do 5,55 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Jednym z powodów jest przygotowanie próbki do pomiaru, w tym suszenie. Gleby organiczne oraz torfy mogą ulegać, w takich warunkach przesuszeniu, co bardzo często, prowadzi do nieodwracalnych zmian w strukturze i charakterze powierzchni. O wpływie przygotowania materiałów organicznych do pomiaru powierzchni świadczą

wyniki otrzymane przez Chiou i współpracowników [11]. Dla glebowego kwasu huminowego, suszonego w suszarce, powierzchnia właściwa wyznaczona z adsorpcji azotu wynosiła $< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Natomiast ten sam kwas, ale suszony metodą freeze-drying (suszenie w stanie zamrożonym), wykazywał znacznie większą powierzchnię właściwą równą $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Należy podkreślić, że w procesie adsorpcji azotu centra adsorpcyjne pełnią znacznie mniejszą rolę niż w przypadku adsorbatów polarnych. Wielkość powierzchni właściwej wyznaczonej z adsorpcji azotu jest przede wszystkim determinowana przez porowatą strukturą materiału glebowego. Z całkowitej ilości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu względnym około 1 ($p \cdot p_0^{-1} = 9999$) można wyznaczyć objętość porów, oczywiście przy założeniu, że pory te są wypełnione ciekłym adsorbatem. Objętość mikroporów często wyznacza się z równania Dubinin-Radushkevicha (DR). Uzyskane tą drogą wartości zamieszczono w tabeli 10.

Tabela 10. Powierzchnia właściwa $S_{\text{BET,azot}}$ oraz całkowita objętość porów V_s wyznaczona na podstawie izoterm adsorpcji azotu

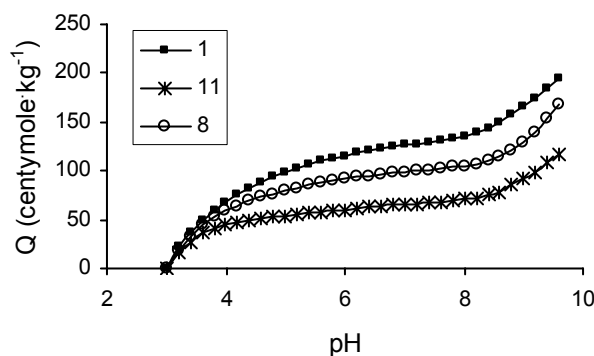
Table 10. Specific surface area $S_{\text{BET,nitrogen}}$ from nitrogen adsorption and pore specific volume V_s

Nr No	$S_{\text{BET,azot}}$ $S_{\text{BET,nitrogen}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_s ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) $\cdot 10^{-2}$
1	5,53	2,25
2	4,83	2,58
3	4,56	3,67
4	5,38	2,15
5	4,05	3,10
6	3,98	2,45
7	4,51	1,50
8	3,21	3,63
9	3,68	1,74
10	4,48	2,04
11	5,02	1,68
12	2,12	1,65
13	5,55	1,89
14	5,03	3,05

4.2.5 Charakterystyka murszy na podstawie krzywych miareczkowania potencjometrycznego

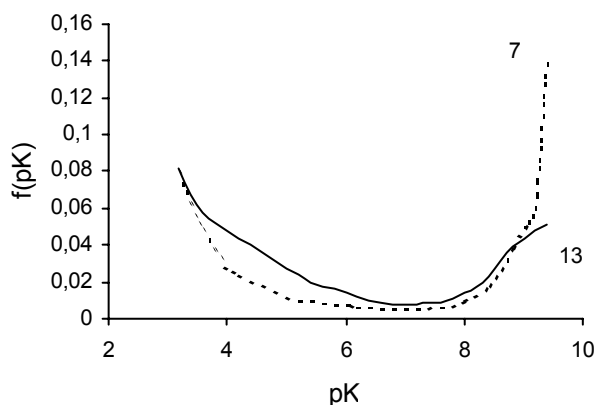
Rys. 20 przedstawia przykładowe krzywe zależności przyrostu ładunku zmiennego fazy stałej od pH, $Q(\text{pH})$, dla wybranych próbek (nr 4, 1, 2, 8, 11, 13, 5).

Różnice pomiędzy poszczególnymi krzywymi $Q(\text{pH})$ dla wszystkich utworów murszowych dotyczą zarówno ich przebiegu jak i wartości zmiennego ładunku powierzchniowego przy $\text{pH} = 9,6$. Krzywe miareczkowania dla ekstraktów glebowych uzyskanych przy wyższych wartościach pH są najbardziej zróżnicowane jak również zaczynają się zbiegać i przeplatać. Taki przebieg krzywych sugeruje, że całkowity ładunek zmienny może nie stanowi odpowiedniej charakterystyki ładunku badanych murszy. Obliczono więc dodatkowo zmienny ładunek w $\text{pH} = 7$, gdzie wpływ odczynu na ładunek jest najmniejszy, co się uwidacznia w wyraźnym plato na krzywych miareczkowania.



Rys. 20. Krzywe miareczkowania dla wybranych murszy
Fig. 20. Titration curves for selected soils

Aby otrzymać obraz względnych ilości grup funkcyjnych o różnej mocy, będących źródłem zmiennego ładunku powierzchniowego, wykreślono funkcje rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych względem ich stałej dysocjacji. Przykłady takich funkcji znajdują się na rysunku 21. Dla wszystkich badanych murszy otrzymano podobny graficzny obraz funkcji o kształcie przypominającym parabolę. W większości gleb dominują grupy silnie kwaśne (analogicznie do próbki 13 pokazanej na rysunku 21 natomiast w czterech z nich (nr 12, 4, 2 oraz 9) słabo kwaśne. Ilości grup średnio kwaśnych są we wszystkich próbkach najmniejsze.



Rys. 21. Przykładowe funkcje rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych.

Fig. 21. The example of apparent surface dissociation constants distribution functions

W tabeli 11 zamieszczono wielkości całkowitego zmiennego ładunku powierzchniowego, $Q_{\text{całk}}$, wielkości zmiennego ładunku powierzchniowego w $\text{pH} = 7$ oraz średnie wartości pK_{av} dla badanych gleb. Wartości całkowitego zmiennego ładunku powierzchniowego zależą od względnej zawartości kwaśnych grup powierzchniowych. Najwięcej silnie kwaśnych grup powierzchniowych posiada próbka oznaczona symbolem 5, dla której $Q_{\text{całk}}$ wynosi $217,75 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, a najmniej próbka 4 ($Q_{\text{całk}} = 117 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$). Badane utwory murszowe różnią się też względną zawartością poszczególnych grup funkcyjnych. Dobrze ilustrują to wartości pK_{av} (tab. 11). Największa wartość pK_{av} przypada próbce nr 9 a najmniejsza próbce nr 12. Badane mursze posiadają odmienne charakterystyki jakościowe i ilościowe zmiennego ładunku powierzchniowego. Różnice we względnych ilościach poszczególnych grup funkcyjnych o różnej mocy odzwierciedlone są w różnym przebiegu funkcji rozkładu oraz wartości średnich stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych, pK_{av} . Posiadanie przez kwasy humusowe miejsc o charakterze kwasowym i zasadowym jest przyczyną występowania zarówno wewnątrzcząsteczkowych jak i międzycząsteczkowych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wpływa to na wielkości stałych dysocjacji poszczególnych grup funkcyjnych. Ponadto siła oddziaływania elektrostatycznego zależy od masy cząsteczkowej makromolekuł. Kwasy humusowe są substancjami polidispersyjnymi [116] i nierozfrakcjonowane preparaty są mieszaniną związków o różnej masie cząsteczkowej, co z pewnością istotnie wpływa na wyniki obliczenia [3,83,128]. Niemniej dane otrzymane w oparciu o pomiary potencjome-

tryczne stanowią cenną charakterystykę właściwości powierzchniowych badanych murszy.

Tabela 11. Charakterystyka fizykochemiczna badanych murszy w oparciu o pomiary potencjometryczne

Table 11. Physicochemical properties of investigated materials as determined from potentiometric titration data

Nr gleby No. of soil	Rodzaj murszu Kind of muck	$Q_{\text{całk}}$	Q (pH7)	pK_{av}
1	Z ₁	118	66	6,13
2	Z ₁	138	68	6,59
3	Z ₁	196	126	5,82
4	Z ₃	117	60	7,11
5	Z ₁	218	145	5,76
6	Z ₃	178	103	6,12
7	Z ₃	174	97	6,28
8	Z ₃	168	99	6,08
9	Z ₃	178	82	6,79
10	Z ₃	195	131	5,78
11	Z ₃	179	119	5,78
12	Z ₃	188	113	5,12
13	Z ₃	211	153	5,47
14	Z ₃	196	124	5,9

Wyjaśnienia: $Q_{\text{całk}}$ – całkowity zmienny ładunek powierzchniowy (cmol·kg), pK_{av} – średnia wartość pK_{app} .

Abbreviations: $Q_{\text{całk}}$ – the total variable surface charge (cmol·kg), pK_{av} – the average surface dissociation constant.

4.2.6 Charakterystyka murszy na podstawie wymiaru fraktalnego

Badania niejednorodności geometrycznej powierzchni murszy prowadzono na sześciu wybranych próbkach tj. murszach nr 1, 2, 3, 7, 11, 14.

Wymiary fraktalne murszy mieściły się w przedziale od 2,25 do 2,58 dla azotu oraz od 2,58 do 2,75 dla pary wodnej. Średni wymiar fraktalny dla azotu wynosi 2,43, a dla pary wodnej 2,67. W przypadku pary wodnej obliczano wymiar fraktalny D_s zarówno z danych sorpcji jak i desorpcji i wynosi on 2,66 i 2,69, odpo-

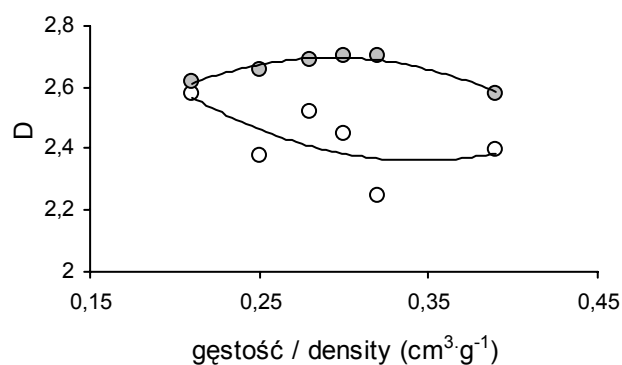
wiednio dla sorpcji i desorpcji. Jak wynika z powyższych danych oba wymiary niewiele różnią się, tak więc w dalszych rozważaniach nie były rozróżniane i oddzielnie dyskutowane.

Wyznaczone wymiary fraktalne (D) dla murszy były wyraźnie wyższe od wymiarów fraktalnych cząsteczek kwasów humusowych i fulwowych wyznaczonych przez Österberga i współpracowników [63,64]. Natomiast mieściły się w przedziałach dla D wyznaczonych przez Ricea i współpracowników [80,81]. Należy podkreślić, że powyższe wartości wymiarów fraktalnych otrzymano stosując różne metody. Badania prowadzone dla gleb mineralnych wykazały, że zastosowana metoda obliczeń wymiaru fraktalnego miała wpływ na otrzymane wyniki [44,104,127].

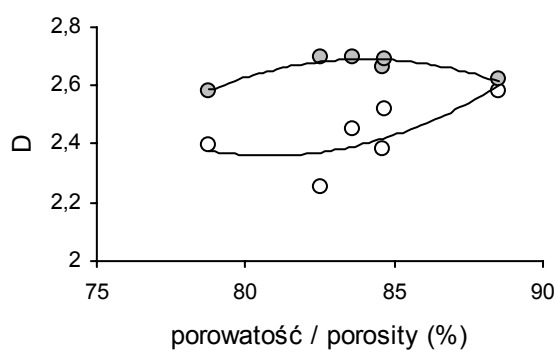
Jak wynika z danych zawartych w tabeli 3 większość murszy objętych badaniami charakteryzowała się małą, nie przekraczającą 23% popielnością. Natomiast parametry struktury, tj. gęstość objętościowa i porowatość całkowita, badanych gleb były bardziej zróżnicowane. Dotyczyło to szczególnie gęstości objętościowych, co niewątpliwie związane jest ze stopniem zmurszenia tych gleb [33]. Dla analizowanych parametrów struktury i wymiarów fraktalnych obliczonych na podstawie sorpcji pary wodnej, zależność ta była wyraźnie widoczna. Świadczyły o niej wysokie współczynniki $R^2 = 0,96$ i $R^2 = 0,89$ odpowiednio dla gęstości i porowatości. Zauważono również, że wraz ze wzrostem obu parametrów struktury wymiary fraktalne początkowo rosły (do gęstości ok. $0,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i porowatości ok. 82% obj.), a następnie malały. Najniższe wartości D stwierdzono dla próbek, charakteryzujących się najwyższą porowatością i najniższą gęstością (próbka nr 1 o $W_1 = 0,44$) oraz najwyższą gęstością i najniższą porowatością (próbka nr 14 o $W_1 = 0,82$). Generalnie, można stwierdzić, że wymiary fraktalne $D_S(\text{H}_2\text{O})$ były nieznacznie większe dla gleb o niskiej gęstości ($0,21\text{-}0,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) tj. dla murszy torfiastych, słabo wtórnie przeobrażonych, w porównaniu do gleb o wysokiej gęstości ($0,28\text{-}0,39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) tj. dla murszy właściwych, silnie wtórnie przeobrażonych.

Chociaż wartości wymiarów fraktalnych, obliczonych na podstawie danych sorpcji azotu, $D(\text{N}_2)$, były wyraźnie zróżnicowane, to zależności pomiędzy nimi a parametrami struktury tj. gęstością objętościową oraz porowatością (rys. 22, 23) były mniej wyraźne. Świadczyły o tym współczynniki R^2 wynoszące tylko 0,5. Dla badanych murszy przebieg zależności pomiędzy $D(\text{N}_2)$ a gęstością objętościową oraz porowatością był przeciwny. Wraz ze wzrostem porowatości wymiary fraktalne rosły (rys. 23), a malały wraz ze wzrostem gęstości (rys. 22). Rodzaju murszu (Z_1, Z_3) nie miał odbicia w przebiegu krzywych $D_S(\text{N}_2) = f(\delta_v; \text{TP})$. Można było jedynie stwierdzić, że mursze typu Z_3 charakteryzowały się niższym wymiarem fraktalnym $D_S(\text{N}_2)$ i niższą porowatością, a mursze typy Z_1 wyższym wymiarem fraktalnym $D_S(\text{N}_2)$ i wyższą porowatością.

Na rysunku 22 przedstawiono zależności pomiędzy wymiarami fraktalnymi a gęstością objętościową oraz porowatością badanych murszy.

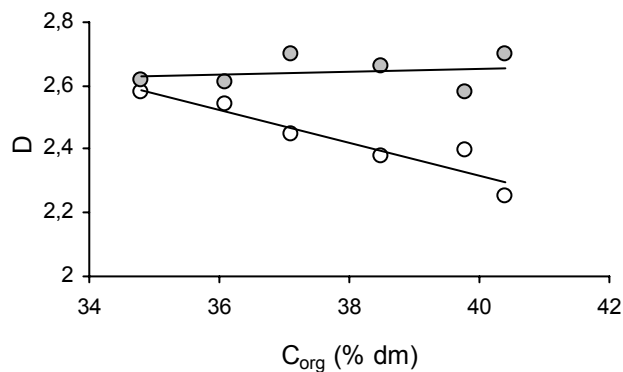


Rys. 22. Zależność pomiędzy wymiarem fraktalnym D i gęstością objętościową badanych gleb
Fig. 22. Relationships between surface fractal dimension D and bulk density



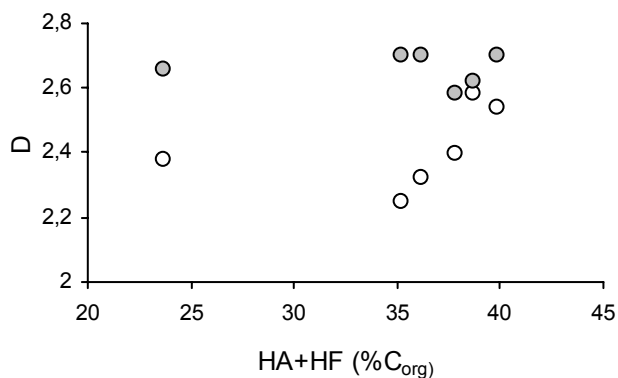
Rys. 23. Zależność pomiędzy wymiarem fraktalnym D i porowatością badanych gleb
Fig. 23. Relationships between surface fractal dimension D and porosity of the investigated soils

Dla badanych murszy wymiar fraktalny $D_S(\text{H}_2\text{O})$ nie zależał od ilości i jakości związków organicznych. Natomiast wymiar fraktalny obliczony z danych adsorpcji azotu $D_S(\text{N}_2)$, wyraźnie malał wraz ze wzrostem zawartości węgla organicznego (rys. 24), a wzrastał wraz z zawartością kwasów humusowych (rys. 25). W tym ostatnim przypadku tylko gleba nr 3 odbiegała od schematu. Gleba ta różniła się od pozostałych wysoką zawartością azotu mineralnego [33].



Rys. 24. Zależność pomiędzy wymiarem fraktalnym D i zawartością węgla organicznego w glebach nr 1, 2, 3, 7, 11, 14

Fig. 24. Relationships between surface fractal dimension D and content of organic matter in samples No 1, 2, 3, 7, 11, 14



Rys. 25. Zależność pomiędzy wymiarem fraktalnym D a zawartością i kwasów huminowych i fulwowych w glebach nr 1, 2, 3, 7, 11, 14

Fig. 25. Relationships between surface fractal dimension D and the sum of humic and fulvic acids in samples No 1, 2, 3, 7, 11, 14

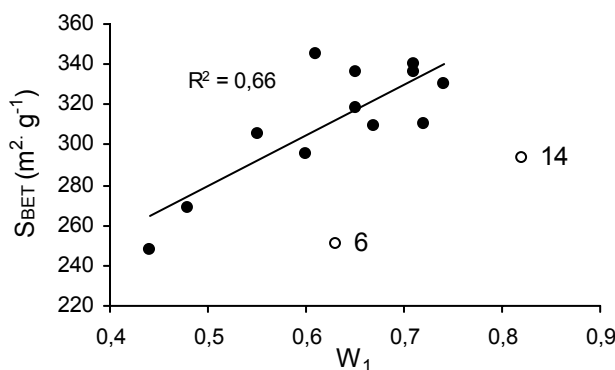
Generalnie, złożony skład chemiczny i nieregularności struktury są głównym źródłem niejednorodności energetycznej i geometrycznej powierzchni ciał stałych [22]. W przypadku gleb torfowo-murszowych właśnie porowatość wydaje się decydować o ich niejednorodności geometrycznej.

5. ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW

5.1. Wpływ stopnia zmurszenia na powierzchnię właściwą

Przeobrażenia którym podlega gleba podczas murszenia wyraźnie wpływają na jej właściwości powierzchniowe, zwłaszcza na wielkość powierzchni właściwej [105].

Najmniejszą powierzchnię właściwą ma gleba nr 1 zaliczana do gleb o inicjalnym stopniu wtórnych przeobrażeń. Największe wartości powierzchni właściwej (powyżej $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) przypadają glebom z grupy średnio wtórnie przeobrażonych. Zarówno w obrębie murszy torfiastych (Z_1) jak i właściwych (Z_3) powierzchnia właściwa wzrasta wraz ze wzrostem wskaźnika W_1 (rys. 26). Od tej ogólnej tendencji odbiegają próby nr 6 i 14. Gleba nr 6, jako jedyna spośród badanych, pochodzi z torfu silnie zamulonego i charakteryzuje się dużą zawartością popiołu. Należy zauważyć, że gleba najsilniej wtórnie przeobrażona (14) również znacząco odbiega od ogólnej tendencji.



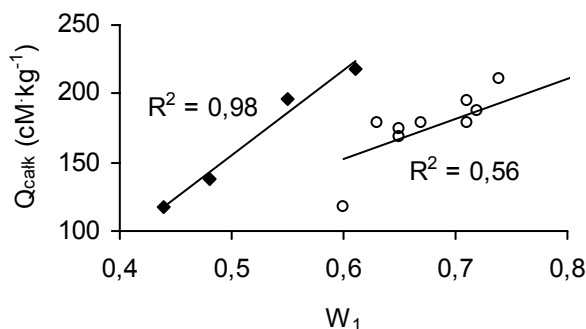
Rys. 26. Zależność powierzchni właściwej S_{BET} utworów torfowo-murszowych od współczynnika chłonności wodnej W_1

Fig. 26. The specific surface area S_{BET} against the secondary transformation index W_1

Nie stwierdzono zależności między powierzchnią właściwą wyznaczoną metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu a stopniem zmurszenia wyrażonym współczynnikiem chłonności wodnej, W_1 , badanych murszy.

5.2. Wpływ stopnia zmurszenia na właściwości elektrochemiczne

W wyniku zmian właściwości powierzchni utworów murszowych wywołanych procesami wtórnych przeobrażeń rośnie wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego, co ilustruje rysunek 27.

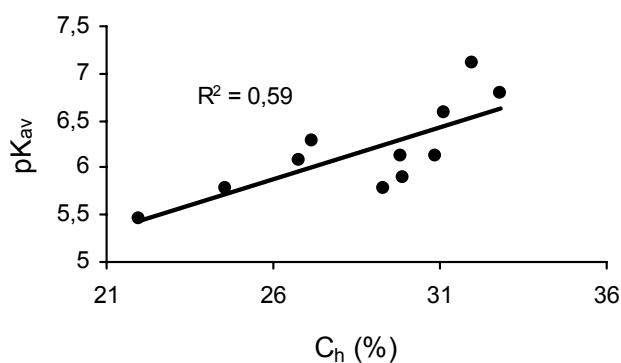


Rys. 27. Zależność między wielkością całkowitego zmiennego ładunku powierzchni, Q_{calc} ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) a współczynnikiem chłonności wodnej, W_1

Fig. 27. The variable surface charge Q_{calc} ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) against the secondary transformation index, W_1

Na podstawie analizy funkcji rozkładu oraz wielkości ładunku powierzchniowego można wnioskować, iż wzrost ładunku badanych utworów związany jest ze zwiększeniem względnej ilości mocno kwaśnych grup powierzchniowych, pochodzących między innymi od kwasów fulwowych tworzących się w procesie wtórnej humifikacji. Interesujący jest zdecydowany rozdział badanych próbek na dwie grupy na podstawie zależności Q_{calc} od W_1 . W pierwszej grupie znajdują się utwory glebowe w inicjalnym stadium wtórnej transformacji oraz słabo wtórnie przeobrażone. Druga grupa obejmuje utwory glebowe średnio i silnie wtórnie przeobrażone. W obrębie każdej z nich zależność między Q_{calc} a W_1 jest podobna. Wysoki współczynnik korelacji, R^2 , uzyskano dla gleb o $W_1 < 0,6$ (czarne punkty). Dla drugiej grupy R^2 wynosi 0,67.

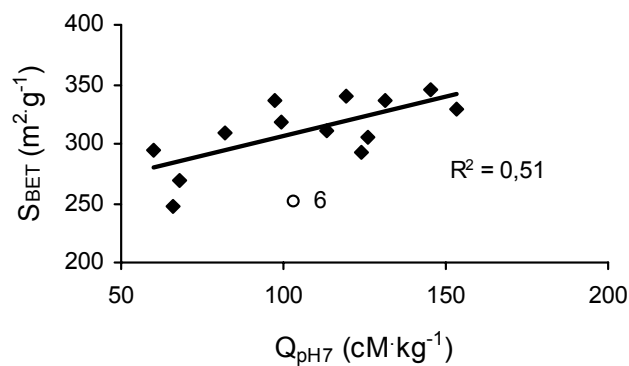
Jak wykazano wcześniej, dla badanych utworów występują również różnice we względnych ilościach poszczególnych grup funkcyjnych, generujących zmienny ładunek powierzchniowy. Ma to odzwierciedlenie w średnich wartościach pozornych stałych dysocjacji, pK_{av} . Wtórne przemiany związków próchnicznych, ściślej związków obdarzonych grupami funkcyjnymi o charakterze kwasowym, widoczne są poprzez zależności między pK_{av} a zawartością kwasów fulwowych, c_f , oraz huminowych, c_h . Poniższe wykresy (rys. 28) przedstawiają zależność pK_{av} od wzrostu procentowej zawartości kwasów huminowych, c_h , dla utworów glebowych średnio i silnie wtórnie przeobrażonych.



Rys. 28. Zależność pK_{av} od c_h (%)

Fig. 28. pK_{av} versus c_h (%)

Rysunek 29 przedstawia zależność powierzchni właściwej od wielkości zmiennego ładunku powierzchni w $pH = 7$ dla badanych utworów w formie naturalnej.



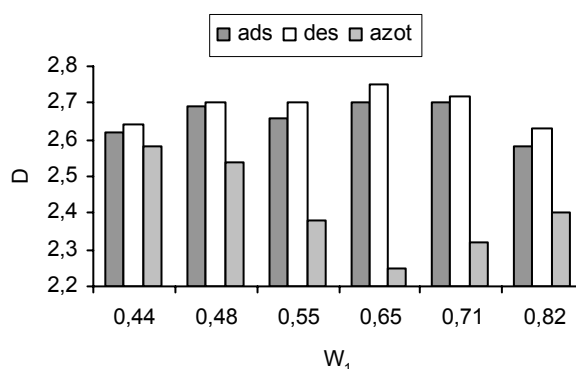
Rys. 29. Zależność S_{BET} od ładunku powierzchni przy $pH = 7$

Fig. 29. Specific surface area S_{BET} versus surface charge at $pH = 7$

Obserwowany wzrost powierzchni właściwej, S_{BET} , w miarę wzrostu ładunku (próbka nr 6 ze względu na genezę odbiega od ogólnej tendencji) można przypisać większej zawartości małowcząsteczkowych związków organicznych wykazujących charakter kwasowy.

5.3. Wpływ stopnia zmurszenia na wymiar fraktalny

Na rysunku 30 zilustrowano wymiary fraktalne dla sześciu próbek glebowych (1, 2, 3, 8, 11, 14) o różnym stopniu zmurszenia, charakteryzowanym przez współczynnik chłonności wodnej W_1 .



Rys. 30. Wymiary fraktalne D dla sześciu badanych murszy; ads., des. – z danych adsorpcji i desorpcji pary wodnej, azot – z danych adsorpcji azotu

Fig. 30. Surface fractal dimension D for six investigated mucks; ads., des. – from adsorption and desorption of water vapour data, azot – from adsorption of nitrogen data

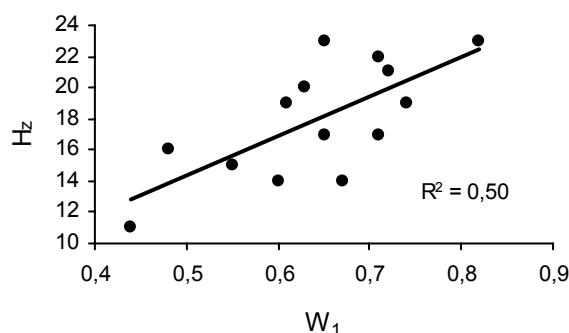
Jak wynika z rysunku 30, wymiary fraktalne $D_S(H_2O)$ badanych gleb są bardzo podobne. Najniższymi i wyraźnie niższymi od pozostałych wartościami $D_S(H_2O)$ charakteryzują się tylko gleby, których stopień zmurszenia W_1 wynosi odpowiednio 0,44 i 0,82. Gleby te zalicza się według klasyfikacji Okruszki [60], odpowiednio do murszy torfiastych (Z_1) i właściwych (Z_3). Zgodnie z klasyfikacją Gawlika [20] należą one do utworów w inicjalnym stadium murszenia ($W_1=0,44$) oraz określanych jako całkowicie zdegradowane ($W_1=0,82$).

Badane mursze charakteryzują się natomiast zdecydowanie większym zróżnicowaniem wartości $D_S(N_2)$. Ponadto analizowane mursze wyraźnie podzieliły się na dwie grupy (rys. 30). Ze wzrostem stopnia zmurszenia wymiar fraktalny $D_S(N_2)$ w grupie pierwszej maleje, a w drugiej wzrasta. Gleby z grupy pierwszej zalicza się do murszy torfiastych (Z_1) bardzo słabo i słabo przeobrażonych ($W_1 < 0,6$), a z grupy drugiej do murszy właściwych (Z_3) średnio i silnie przeobrażonych ($W_1 > 0,6$). Oszacowany, średni wymiar fraktalny $D_S(N_2)$ dla obu tych grup wynosi odpowiednio, 2,49 i 2,37. Wyższa wartość $D(N_2)$ murszy torfiastych sugeruje, że powinny się one charakteryzować bardziej rozbudowaną strukturą.

5.4. Przydatność liczby humifikacji, H_z , jako miary stopnia zmurszenia

Wyznaczone wielkości współczynnika chłonności wodnej, W_1 przedstawiono w tabeli 3, a wartości liczby humifikacji, H_z zamieszczono w tabeli 8 [53].

Rys. 31 przedstawia zależność liczby humifikacji, H_z , od współczynnika, W_1 . Jak wynika z rysunku wartości liczby humifikacji, H_z , rośnie wraz ze wzrostem współczynnika chłonności wodnej, W_1 , a zależność ta jest praktycznie prostoliniowa.



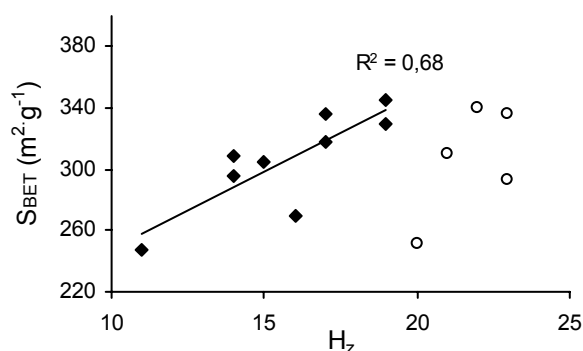
Rys. 31. Zależność liczby humifikacji H_z od współczynnika chłonności wodnej, W_1
Fig. 31. The humification number, H_z , versus water holding capacity index, W_1

Z chemicznego punktu widzenia torfy i powstałe z nich mursze, są mieszaniną różnych związków organicznych (głównie kwasów humusowych) i ich soli. Zawierają również celulozę i ligninę oraz bituminy (woski i żywice). W procesie murszenia mamy do czynienia ze zmianami fizycznymi, chemicznymi i fizykochemicznymi substancji organicznej, głównie jej części koloidalnej. W skutek tego mursz zawiera więcej kwasów humusowych, a mniej celulozy, lignin i bitumin, a w wyniku koagulacji kwasów humusowych maleją jego zdolności hydrofilowe. Zmiany fizyczne polegają na dehydratacji osadu i wzroście jego gęstości, co z kolei powoduje obniżenie porowatości murszu. Generalnie, w procesie murszenia następuje przekształcenie części substancji organicznej w kwasy humusowe, najpierw w kwasy fulwowe, a następnie w kwasy huminowe. Wszystkie powyższe zmiany mogą zachodzić równolegle, bądź też niektóre są motorem innych przemian np. ubytek ogólnej ilości materii organicznej powoduje spadek kwasowości hydrolytycznej, natomiast rośnie jednocześnie zawartość kwasów humusowych, a to prowadzi do wzrostu pojemności wymiennej murszu. Wła-

śnie w zmianach fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych substancji organicznej należy szukać wyjaśnienia zależności pokazanej na rysunku 31.

Ogólnie przyjmuje się, że każda molekula kwasu humusowego składa się z jądra aromatycznego, mostków, łańcuchów alifatycznych i grup funkcyjnych. Kwasy huminowe mają silnie rozbudowane jądro z małą liczbą łańcuchów. Natomiast kwasy fulwowe są bardziej heterogeniczne i posiadają większą całkowitą zawartość kwasowych grup funkcyjnych [71,114,116]. Grupy te, w wyniku oddysocjowania protonu generują ujemny ładunek powierzchni. Powinowactwo materiału organicznego w tym gleb torfowo-murszowych jest związana z obecnością polarnych grup funkcyjnych stanowiących centra adsorpcyjne dla pary wodnej. Ilość i rodzaj obecnych grup funkcyjnych determinuje wielkości całkowitego ładunku powierzchniowego oraz powierzchni właściwej wyznaczonej z adsorpcji pary wodnej. [105].

Najmniejszą powierzchnię właściwą ma gleba nr 1 zaliczana do gleb o inicjalnym stopniu wtórnych przeobrażeń.



Rys. 32. Zależność powierzchni właściwej S_{BET} badanych murszy od liczby humifikacji H_z

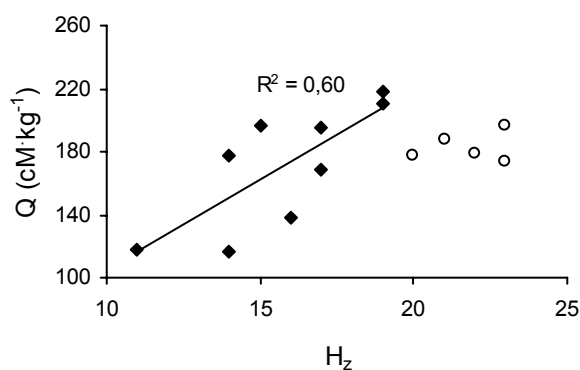
Fig. 32. Specific surface area, S_{BET} versus the humification number, H_z

Największe wartości powierzchni właściwej (powyżej $300 m^2 \cdot g^{-1}$) przypadają glebom z grupy średnio wtórnie przeobrażonych. Powierzchnia właściwa wzrasta wraz ze wzrostem wskaźnika W_1 (rys. 26).

Rysunek 32 przedstawia zależność między powierzchnią właściwą, S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$), i liczbą humifikacji, H_z . Wielkość powierzchni właściwej również rośnie wraz z liczbą humifikacji, H_z . Stwierdzono dodatnią korelację ($R^2 = 0,68$) między S_{BET} i H_z dla utworów glebowych słabiej shumifikowanych o $H_z < 20$. W wyniku zachodzenia procesu wtórnej humifikacji, który przebiega równoległe z mineralizacją podczas murszenia, powstają nowe związki organiczne, początkowo silnie rozdrobnione o małej

masie cząsteczkowej. Układy o silnie rozwiniętej powierzchni cechuje znaczna wartość powierzchni właściwej.

W wyniku zróżnicowania właściwości powierzchniowych utworów murszowych wywołanych procesami wtórnych przeobrażeń zmienia się wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego, co ilustruje rysunek 33.

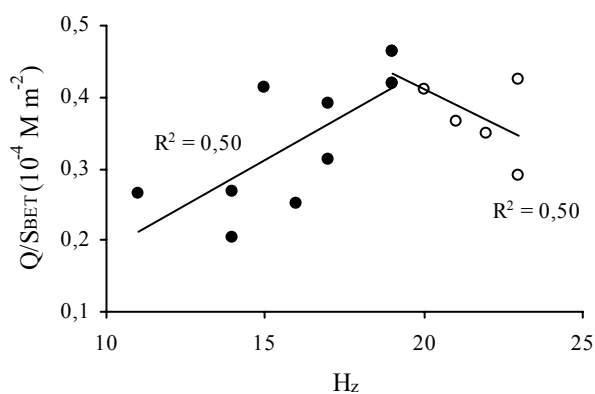


Rys. 33. Zależność między ładunkiem powierzchniowym, Q , a liczbą humifikacji H_z
Fig. 33. The surface charge, Q , versus the humification number, H_z

Analizując przebieg zależności wielkości całkowitego zmiennego ładunku powierzchniowego od współczynnika chłonności wodnej stwierdza się wyraźny podział badanych gleb na dwie grupy. W pierwszej grupie znajdują się utwory glebowe w inicjalnym stadium wtórnej humifikacji oraz słabo wtórnie przeobrażone. Druga grupa obejmuje utwory glebowe średnio i silnie wtórnie przeobrażone. Zależność między Q a W_1 dla wszystkich badanych utworów ma dość niski współczynnik korelacji, $R^2 = 0,44$. Niemniej rysunek 27 pokazuje, że generalnie całkowity zmienny ładunek powierzchniowy rośnie wraz ze wzrostem współczynnika chłonności wodnej, W_1 . Na podstawie analizy powyższych wyników można wnioskować, iż wzrost ładunku badanych utworów związany jest ze zwiększeniem względnej ilości mocno kwaśnych grup powierzchniowych. Wyrazem tego jest istnienie zależności między wielkością całkowitego zmiennego ładunku powierzchniowego a liczbą humifikacji (rys. 33). Podobnie jak poprzednio, obserwuje się rozdział badanych próbek na dwie grupy. Stwierdza się wzrost całkowitego ładunku powierzchni wraz ze wzrostem liczby humifikacji H_z szczególnie dla murszy o wartości H_z poniżej 20.

Wzrost powierzchni właściwej jak i ładunku w miarę wzrostu wartości współczynnika W_1 oraz liczby humifikacji H_z można przypisać większej zawartości małych cząsteczkowych związków organicznych wykazujących charakter kwasowy. Do

najważniejszych związków obecnych w glebie posiadających ujemny ładunek powierzchni należą kwasy fulwowe oraz kwasy huminowe. Kwasy fulwowe traktowane są zwykle jako pierwsze stadium powstawania próchnicy. W porównaniu z kwasami huminowymi cechują się one silniej rozwiniętą powierzchnią oraz większą całkowitą zawartością kwaśnych grup funkcyjnych [105,114]. Zależność ilorazu całkowitego ładunku powierzchni i wielkości powierzchni właściwej utworów murszowych od liczby humifikacji pokazano na rysunku 34.



Rys. 34. Zależność stosunku Q/S_{BET} od liczby humifikacji H_z

Fig. 34. The total surface charge to specific surface area, Q/S_{BET} , versus the humification number, H_z

Stosunek Q/S_{BET} rośnie wraz z liczbą humifikacji, H_z aż do wartości 19. Powyżej maleje. Wartość liczby humifikacji $H_z=19$ może być traktowana jako granica poniżej której w glebie występuje przewaga przemian typu rozkładu związków organicznych. Towarzyszy temu większa zawartość fulwokwasów. W utworach murszowych dla których $H_z > 19$ zmienna jest kondensacja związków humusowych i następuje wzrost udziału kwasów huminowych, co ma odbicie w spadku wartości stosunku Q/S_{BET} wraz ze wzrostem H_z , pochodzących między innymi od kwasów fulwowych tworzących się w procesie wtórnej humifikacji.

5.5. Zależność pomiędzy niektórymi właściwościami powierzchniowymi a ogólną liczbą drobnoustrojów glebowych

Gleba stanowi doskonale podłoże dla życia i rozwoju mikroorganizmów, ponieważ jest dobrze zaopatrzona w mineralne i organiczne składniki pokarmowe oraz posiada odpowiednie warunki fizyko-chemiczne (korzystne warunki tlenowe, odpowiednia wilgotność i odczyn). Mikroorganizmy wraz z szatą roślinną określają

kierunek i charakter procesów biochemicznych, jak również całość podstawowych przemian związanych z biogeochemią i właściwościami fizykochemicznymi gleb.

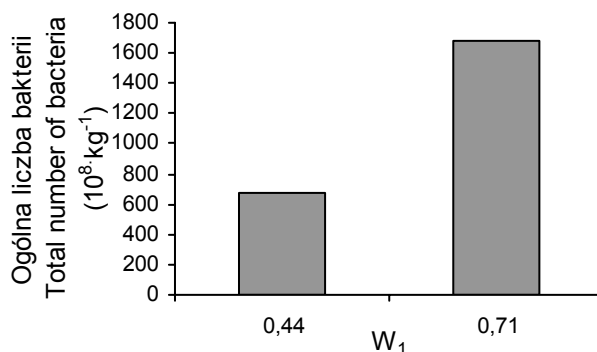
Aktywność biologiczna gleb torfowych jest efektem współdziałania wilgotności, stopnia zmurszenia oraz zasobności gleby w składniki pokarmowe [27]. Oznaczenie ogólnej liczby bakterii, liczebności wybranych grup drobnoustrojów oraz zbadanie intensywności oddychania daje pogląd na czynność biologiczną gleb [29].

W literaturze brakuje szczegółowych danych na temat zmian właściwości fizykochemicznych i powierzchniowych utworów murszowych wywołanych murszeniem w kontekście różnic ich aktywności mikrobiologicznej. Przedstawione w tym rozdziale wyniki i wnioski są wstępnym elementem badań podjętych w celu odpowiedzi na pytanie czy postępujący proces murszenia wpływa w sposób widoczny na wzajemne relacje pomiędzy czynnością biologiczną badanych gleb a ich właściwościami fizykochemicznymi i powierzchniowymi [108,126].

Poniżej przedstawiono wyniki badań zależności pomiędzy ogólną liczbą drobnoustrojów glebowych a powierzchnią właściwą oznaczoną z adsorpcji pary wodnej i charakterystyką elektrochemiczną dwóch murszy o współczynnikach chłonności wodnej, W_1 , równych odpowiednio 0,44 i 0,71.

Liczebność wybranych grup drobnoustrojów oznaczono metodą hodowlaną. Dla określenia ogólnej liczebności drobnoustrojów użyto pożywki NB (Fred i Waksman 1928) o składzie: bulion wzbogacony (WSS W-wa) – 7 g, woda destylowana – 1000 cm³, agar – 16 g.

Na rysunku 35 przedstawiono porównanie ogólnej ilości bakterii w próbkach słabo ($W_1 = 0,44$) i średnio ($W_1 = 0,71$) wtórnie przeobrażonych.



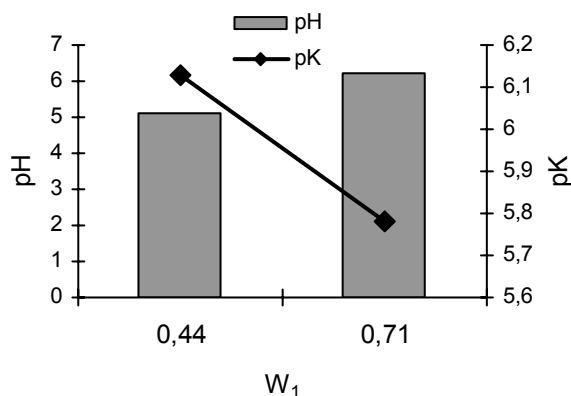
Rys. 35. Ogólna liczba bakterii w badanych murszach

Fig. 35. Total number of bacteria in studied mucks

Powierzchnia właściwa wyznaczona z adsorpcji pary wodnej, S_{BET} , była większa dla gleby bardziej zmurszałej (o większej wartości współczynnika W_1)

i wynosiła $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ponieważ wkład bakterii w wielkość powierzchni właściwej jest do zaniedbania to większa całkowita liczba bakterii w glebie o $W_1=0,71$ może być wyrazem zwiększania się w procesie murszenia wielkości siedliska dla drobnoustrojów glebowych. W przypadku tego murszu ogólna liczba bakterii przypadająca na 1 m^2 gleby wynosiła $4,95 \cdot 10^5$, dla utworu o niższym stopniu zmurszenia wartość ta była prawie dwukrotnie mniejsza i wynosiła około $2,73 \cdot 10^5$.

W wyniku zmian właściwości powierzchniowych utworów murszowych wywołanych procesami wtórnymi przeobrażeń zmieniła się również wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego, Q .



Rys. 36. Wartości pH i pK dla murszy nr 1 i 11

Fig. 36. Values of pH and pK for muck No 1 and 11

Całkowity zmienny ładunek powierzchniowy Q , jest większy dla gleby o współczynnika chłonności wodnej, $W_1=0,71$ i wynosił $179 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jak wynika z teorii, zmienny ładunek powierzchniowy gleb generowany jest przez powierzchniowe grupy funkcyjne o różnej kwasowości występujące na jej powierzchni. Dla gleby mocniej zmurszałej, posiadającej większy całkowity zmienny ładunek powierzchniowy, uzyskano mniejszą wartość średniej stałej dysocjacji, pK. Wobec powyższego można stwierdzić, że większa wartość ładunku w przypadku gleby bardziej zmurszałej była następstwem zwiększonej, względnej ilości silnie kwaśnych grup powierzchniowych, pochodzących między innymi od kwasów humusowych tworzących się w procesie wtórnej humifikacji. Jednakże analizując dane zawarte w tabeli 3 można by sądzić, że zmiany ilościowe i jakościowe w składzie materii organicznej, zachodzące na skutek murszenia powodować mogą spadek kwasowości. Faktycznie dla badanych gleb odczyn mierzony w wodzie wynosił odpowiednio 5,1 dla gleby słabiej zmurszałej i 6,2 dla gleby średnio prze-

obrażonej. Z uwagi na fakt, iż kwasowość murszy nie jest istotnie związana z wymiennymi jonami Al^{+3} badane mursze można zaliczyć raczej do gleb słabo kwaśnych. Interesujące natomiast wydaje się to, że mursz o wyższym pH charakteryzuje się niższą wartością średniej stałej dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych (rys. 36). Oznacza to, że w glebie będącej w stadium bardziej zaawansowanego zmurszenia udział silnie kwaśnych powierzchniowych grup funkcyjnych jest większy, czyli ładunek glebowy jest lepiej rozwinięty. Natomiast niższa wartość pH i większa ogólna liczba bakterii skłaniają do przypuszczenia, że w danych warunkach glebowych miejsca aktywne są immobilizowane przez obdarzone ładunkiem bakterie.

6. WNIOSKI

1. Metody badawcze zastosowane w pracy są pomocne w obiektywnej ocenie stopnia zmurszenia utworów murszowych.

2. Stwierdzono, że właściwości powierzchniowe gleb murszowych ulegają zmianom w procesie murszenia. Wzrost wartości współczynnika chłonności wodnej, W_1 , jest dodatnio skorelowany ze wzrostem powierzchni właściwej dla większości badanych gleb. Mniejsza wartość powierzchni właściwej próbki gleby najsilniej wtórnie przeobrażonej, mimo wzrostu wartości współczynnika chłonności wodnej, jest wyrazem postępującej degradacji. Gleba pochodząca z torfu silnie zamulonego ma mniejszą powierzchnię właściwą, co może wynikać z większej zawartości składników mineralnych w stosunku do innych badanych gleb. Również wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego wzrasta wraz ze wzrostem stopnia wtórnych przeobrażeń. Wzrostowi ładunku towarzyszy zwiększenie względnej ilości mocno kwaśnych powierzchniowych grup funkcyjnych, pochodzących najprawdopodobniej od kwasów fulwowych, tworzących się w początkowej fazie wtórnej humifikacji.

3. Dobrym wskaźnikiem intensywności zmian chemicznych podczas wtórnej humifikacji jest liczba humifikacji, H_z . Wartość liczby humifikacji $H_z=19$ może być traktowana jako granica poniżej której w glebie przeważa rozkład związków organicznych, czemu towarzyszy większa zawartość kwasów fulwowych niż huminowych. W utworach murszowych dla których $H_z>19$ znamieną jest kondensacja i polimeryzacja związków humusowych, co prowadzi do powstania cząsteczek o większej masie cząsteczkowej i mniej rozwiniętej powierzchni właściwej. Ładunek mobilnych cząsteczek kwasów huminowych jest mniejszy dla gleb o wyższej wartości liczby humifikacji oraz silniej wtórnie przeobrażonych.

4. Obliczone na podstawie danych adsorpcyjnych wymiary fraktalne badanych gleb mieściły się w przedziale od 2,25 do 2,58 dla azotu oraz od 2,58 do 2,75 dla pary wodnej. Wyższa wartość $D_s(N_2)$ murszy torfiastych sugeruje, że powinny się

one charakteryzować bardziej rozbudowaną strukturą. Zależności pomiędzy wymiarami fraktalnymi a gęstością objętościową oraz porowatością badanych murszy była wyraźnie widoczna. Dla badanych murszy wymiar fraktalny $D_S(H_2O)$ nie zależał od ilości i jakości związków organicznych. Natomiast wymiar fraktalny obliczony z danych adsorpcji azotu $D_S(N_2)$, wyraźnie malał wraz ze wzrostem zawartości węgla organicznego, a wzrastał wraz z zawartością kwasów humusowych. W przypadku gleb torfowo-murszowych właśnie porowatość wydaje się decydować o ich niejednorodności geometrycznej.

5. Stwierdzono, że proces murszenia zmieniając właściwości powierzchniowe i fizykochemiczne kształtuje warunki siedliskowe dla drobnoustrojów i tym samym istotnie wpływa na całkowitą liczbę drobnoustrojów i prawdopodobnie decyduje o odmiennej aktywności biologicznej badanych gleb.

7. PIŚMIENNICTWO

1. **Anderson H.A., Bick W., Hepburn A., Steward M.:** Humic substances II-In search of structure. Chichester, England, J.Wiley, 223-253, 1989.
2. **Anderson A. N., McBratney A. B., Crawford J. W.:** Applications of Fractals to Soil Science. Advances in Agronomy, 63, 2-76, (Ed. D. L. Sparks, Academic Press), 1998.
3. **Benegas J.C., Porasso R., D., van den Hoop A.G.T.:** Proton-metal exchange processes in synthetic and natural polyelectrolyte solution systems. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 224, 107-117, 2003.
4. **Bartlett R.J., Ross D.S.:** Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1191-1192, 1988.
5. **Barton D.H.R., Schnitzer M.:** A new experimental approach to the humic acid problem. Nature, 198, 217-218, 1963.
6. **Bednarek R., Prusinkiewicz Z.:** Geografia gleb. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1999.
7. **Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.:** Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 60, 309-321, 1938.
8. **Chen Y., Schnitzer M.:** Scanning elektron microscopy of humic acid and fulvic acid and its clay complexes. Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 682-686, 1976.
9. **Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.:** Information provided on humic substances by E4/E6 ratios, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 352-358, 1977.
10. **Chiou C.T., Kile D.E.:** Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. Environ. Sci. Technol., 28, 1139-1144, 1994.
11. **Chiou C.T., Lee J.-F., Boyd S.A.:** The surface area of soil organic matter. Environ. Sci. Technol., 24, 1164-1166, 1990.
12. **De Jonge H., Mittelmeijer-Hazeleger M.C.:** Adsorption of CO_2 and N_2 on soil organic matter: nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms. Environ. Sci. Technol., 30, 408-413, 1996.
13. **De Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., Nederlof M.M., Kinniburgh D.G., Koopal L.K.:** Analysis of ion binding on humic substances and the determination of intrinsic affinity distributions. Analytica Chimica Acta, 232, 189-207, 1990.

14. **Dobrzański B., Zawadzki S.:** Gleboznawstwo, Praca zbiorowa, Wyd. II poprawione, PWRiL, Warszawa, 1995.
15. **Duquette M., Hendershot W.:** Soil surface charge evaluation by back-titration: I. Theory and method development, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 1222-1228, 1993.
16. **Dziadowiec H.:** Niektóre energetyczne zjawiska w procesach gnilifikacji. *Poczwow.*, 11, 68, 1979.
17. **Dziadowiec H.:** Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411, 269-282, 1993.
18. **Gawlik J.:** Water holding capacity of peat formations as an index of the state of their secondary transformation. *Polish J. Soil Sci.*, 2, 121-126, 1992.
19. **Gawlik J.:** An attempt to evaluate changes in the water retainability of peat soils in the context of their advancing degradation. *Polish J. of Soil Sci.*, 2, 81-86, 1993.
20. **Gawlik J.:** Division of differently silted peat formation into classes according to their state of secondary transformations. *Acta Agrophysica*, 26, 17-24, 2000.
21. **Gawlik J., Harkot W.:** Influence of the kind of moorsh and the state of its transformation on the germination and growth of *Lolium perenne* in the pot plant experiment during spring-summer cycle. *Acta Agrophysica*, 26, 25-40, 2000.
22. **Giona M., Giustiniani M., Ludlow D. K.:** Influence of geometric and energetic heterogeneity on adsorption isotherms. *Fractals*, 3, 235-250, 1995.
23. **Gołębiewska D.:** Chemiluminescence of humic acids in humification process. *Studies about humus. Transaction of International Symposium "Humus et Planta V"*, Prague, 369, 1971.
24. **Gonet S.:** Struktura substancji humusowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411, 189-194, 1993.
25. **Greenland P.J., Hayes M.M.B.:** The chemistry of soil constituents. *J. Wiley and Sons, N.Y.*, 1978.
26. **Gregg S.J., Sing K.S.W.:** Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1984. 1-356, 1982.
27. **Grzebisz W.:** Wpływ wieloletniego nawożenia organicznego i mineralnego na zawartość próchnicy, aktywność biologiczną i trwałość struktury gleby. *Materiały sympozjum "Rola nawożenia w podnoszeniu produktywności i żyzności gleb"*, Olsztyn., Cz.I.: 93-107, 1988.
28. **Hooghoudt S.B., v.d. Woerd D., Dennema J., van Dijk H.:** Irreversibly drying peat soils in the West of Netherlands. *Pudoc, Wageningen*, 308, 1960.
29. **Ilnicki P.:** Torfowiska I torf. *Wyd. Akademii Rolniczej, Poznań*, 2002.
30. **Inisheva L.I., Dement'eva T.V.:** Mineralization rate of organic matter in peats, *Eurasian Soil Sci.*, 33(2), 170-176, 1998.
31. **Jaroniec M., Madey J.:** Physical adsorption on heterogeneous surfaces. Elsevier, Amsterdam, 1988.
32. **Jaroniec M., Brauer P.:** Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. *Surface Science Reports*, 6, 65-117, 1986.
33. **Jaroniec, M.:** Evaluation of the fractal dimension from a single adsorption isotherm. *Langmuir* 11, 2316-2317, 1995.
34. **Jaros H.:** Zróżnicowanie właściwości fizycznych gleb hydrogenicznych Narwiańskiego Parku Narodowego w aspekcie ich ochrony. *Acta Agrophysica*, 89,1(4), 631-646, 2003.
35. **Józefaciuk G., Shin J.S.:** A modified back-titration method to measure soil titration curves minimizing exchange acidity and dilution effects. *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer*, 29(4), 321-327, 1996.

36. **Józefaciuk G., Shin J.S.:** Distribution of apparent surface dissociation constants of some Korean soils as determined from back titration curves. *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer*, 29(4), 328-335, 1996.
37. **Józefaciuk G., Shin J.S.:** Water vapour adsorption on soils: I. Surface areas and adsorption energies as calculated by BET and Aranovich theories. *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer*, 29(2), 86-91, 1996.
38. **Józefaciuk G., Sokolowska Z., Sokolowski S., Alekseev A.O., Alekseeva T.P.:** Changes of mineralogical and surface properties of water dispersible clay after acid treatment of soils. *Clay Minerals* 30, 149-155, 1995.
39. **Józefaciuk G, Szatanik-Kloc A.:** Changes in specific area and energy of root surface of cereal plants in Al-solution cultures. *Water vapor adsorption studies. Plant and Soil* 250, 129-140, 2003.
40. **Kononowa M.M.:** Soil organic matter. Pergamon, Elmsford, N.Y., 1966.
41. **Koopal L.K., Vos K.:** Calculation of the adsorption energy distribution from the adsorption isotherm by singular value decomposition. *Colloids and Surfaces*, 14, 87-95, 1985.
42. **Kowalczyk Z., Okruszko H.:** Wpływ stanu murszowej masy glebowej na warunki kiełkowania i rozwoju roślin. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 146, 77-99, 1973.
43. **Kowalczyk Z.:** Badania procesów rozkładu substancji węglowych gleb torfowych o różnym stopniu zmurszenia. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 146, 138-162, 1973.
44. **Kozak E., Sokolowska Z., Sokolowski S., Wierzchoś J.:** Surface fractal dimension of soil materials from pore size distribution data. I. A comparison of two methods of determination. *Polish J. Soil Sci.*, 28, 77-85, 1995.
45. **Lin T.F.:** Diffusion and sorption of water vapour and benzene within a dry model soil organic matter. *Water Sci. Tech.*, 35, 131-138, 1997.
46. **Lishtvan I.I., Abramets A.M., Kraiko V.M., Skoropanov L.S., Monich G.S.:** Physico-chemical prerequisites of peaty soils degradation. *Acta Agrophysica* 26, 95-107, 2000.
47. **Maciak F., Liwski Z.:** Ćwiczenia z torfoznawstwa. Wyd. SGGW, W-wa 1996.
48. **Maciak F.:** Ocena aktywności biologicznej murszów i torfów na podstawie mineralizacji związków węgla i azotu. *Rocz. Glebozn.* 3(4), 19-28, 1995.
49. **Malekani K., Rice J.A., Lin J.S.:** Fractal characterization of the surface of the humin fraction of soil organic matter. In: *Fractal Frontiers*. Novak M.M., Dewey T.G. (Eds.), World Scientific, Singapore, 367-381, 1997.5
50. **Matyka-Sarzyńska D.:** Wpływ wybranych czynników fizycznych i chemicznych na uruchamianie związków organicznych z utworów murszowych. *Rozprawa doktorska. Instytut Agrofizyki PAN*, 2001.
51. **Matyka-Sarzyńska D., Sokolowska Z., Józefaciuk G.:** Variable surface charge of selected peat materials as determined from back titration. *Acta Agrophysica*, 26, 51-58, 2000.
52. **Matyka-Sarzyńska D., Sokolowska Z.:** Przebieg procesów sorpcji i desorpcji pary wodnej na utworach murszowych wytworzonych z torfów niskich. *Acta Agrophysica*, 53, 117-123, 2001.
53. **Matyka-Sarzyńska D., Sokolowska Z.:** Przydatność liczby humifikacji do oceny stopnia zmurszenia w porównaniu ze wskaźnikiem chłonności wodnej na tle wybranych właściwości fizykochemicznych murszy. *Acta Agrophysica*, 106, 553-564, 2004.
54. **Matyka-Sarzyńska D.:** Badanie elektrochemicznych właściwości murszy metodą miareczkowania potencjometrycznego. *Acta Agrophysica*, 97, 2(3), 611-618, 2003.
55. **Mikłewska J., Gołębiowska D.:** Zastosowanie czwartych pochodnych do analizy widm absorpcji kwasów huminowych w zakresie UV-VIS. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411, 213-220, 1993.

56. **Nederlof M.M., De Wit J.C., Riemsdijk W.H., Koopal L.K.:** Determination of proton affinity distributions for humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 846-856, 1993.
57. **Neimark A.V.:** Fractal analysis of adsorption isotherms. *Phys. Rev. B* 50, 15435-15439, 1994.
58. **Neimark, A.V.:** Determination of surface fractal dimension from the results of an adsorption experiment. *Russ. J. Phys. Chem.*, 64, 1398-1403, 1990.
59. **Okruszko H., Kozakiewicz A.:** Humifikacja i mineralizacja jako elementy składowe procesu murszenia. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 146, 63-76, 1973.
60. **Okruszko H.:** Zasady rozpoznawania i podziału gleb hydrogenicnych z punktu widzenia potrzeb melioracji. *Bibl. Wiad. IMUZ*, 52, 7-54, 1976.
61. **Okruszko H.:** Transformation of fen-peat soil under the impact of draining. *Zesz. Prob. Post. Nauk. Roln.*, 406, 3-74, 1993.
62. **Ościak J.:** Adsorpcja. PWS Ellis Horwood Ltd. Publish., Chichester, 4-206, 1982.
63. **Österberg R., Mortensen K.:** Fractal geometry of humic acids. Temperature-dependent restructuring studied by small-angle neutron scattering. W: "Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health". Eds. N. Senesi and T.M. Miano, Elsevier Sci. B.V., Amsterdam-London-N.Y.-Tokyo, 127-132, 1994.
64. **Österberg R., Szajdak L., Mortensen K.:** Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids: a proton-dependent process. *Environment International* 20, 77-80, 1994.
65. **Owczarzak W., Mocek A., Gajewski P.:** Właściwości wodne gleb organicznych doliny Grójeckiej w sąsiedztwie projektowanej odkrywki węgla brunatnego „Drzewce”, *Acta Agrophysica*, 89, 1(4), 711-720, 2003.
66. **Pacha J.:** Struktura substancji próchnicznych w świetle najnowszych badań, *Rocz. Glebozn.*, 2(3), 37-48, 1986.
67. **Pachepsky Y.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokolowska Z.:** Parameters of surface heterogeneity from laboratory experiments on soil degradation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 410-417, 1995.
68. **Pachepsky Y.A., Ritchie J.C., Gimenez D.:** Fractal modelling of airborne laser alimetry data. *Remote Sens. Environ.*, 61, 150-161, 1997.
69. **Patrykiewicz A., Sokolowski S., Sokolowska Z.:** On the kinetics of phosphate sorption by soils. *Int. Agrophysics*, 5, 13-25, 1989.
70. **Patrykiewicz A., Sokolowski S., Sokolowska Z.:** A note on the BET method for the surface area determination of soils. *Z. Prob. Post. Nauk Roln.*, 338, 279-296, 1990.
71. **Paul E. A., Clark F. E.:** Soil microbiology and biochemistry. Academic Press, Second edition, 129-155, 1989.
72. **Pennell K.D., Boyd S.A., Abriola L.M.:** Surface area of soil organic matter reexamined. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 1012-1018, 1995.
73. **Perfect E., Kay B. D.:** Application of fractals in soil and tillage research: a review. *Soil & Tillage Res.* 36, 1-20, 1995.
74. **Pfeifer, P., Cole, M.W.:** Fractals in surface science: scattering and thermodynamics of adsorbed films. *New. J. Chem.* 14, 221-232, 1990.
75. **Piaścik H., Gotkiewicz J.:** Procesy degradacji na odwodnionych torfowiskach terenów młodoglacjalnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln.*, 418, 95-100, 1995.
76. **Polubesova T.A., Pachepsky Y.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokolowska Z.:** Comparison of three techniques to assess surface heterogeneity of solids in soils. *Int. Agrophysics*, 11, 189-198, 1997.
77. **Pospisil F.:** Group and fractional composition of the humus of different soils, *Trans. Int. Soil Sci. Conf.*, Prague, 135, 1981.

78. **Randtke S.J., Jepsen C.P.:** Effects of salt on activated carbon adsorption of fulvic acids, *J. Am. Water Works Association*, 74, 84-93, 1982.
79. **Rice A.J., Tombacz E., Malekani K.:** Application of light and X-ray scattering to characterize the fractal properties of soil organic matter. *Geoderma*, 88, 251-264, 1999.
80. **Rice J.A., Lin J.S.:** Fractal nature of humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 413-414, 1993.
81. **Rice J.A., Lin J.S.:** Fractal dimension of humic materials. W: "Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health". Eds. N. Senesi and T.M. Miano, Elsevier Sci. B.V., Amsterdam-London-N.Y.-Tokyo, 115-120, 1994.
82. **Riemsdijk W.H., Koopal L.K., De Wit J.C.M.:** Heterogeneity and electrolyte adsorption: intrinsic and electrostatic effects, *Neth. J. Soil Sci.*, 35, 241-257, 1987.
83. **Ritchie J., D., Perdue E., M.:** Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(1), 85-96, 2003.
84. **Rudziński W., Everett D.:** Adsorption of gases on heterogeneous surfaces, Academic Press, 1992.
85. **Rutherford D.W., Chiou C.T., Kille D.E.:** Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 336-340. 1992.
86. **Sapek B., Sapek A.:** Wykorzystanie wyciągu 0,5 M wodorotlenku sodowego do charakterystyki substancji humusowych utworów organicznych, *Rocz. Glebozn.*, 2-3, 139-148, 1986.
87. **Sapek B., Sapek A.:** Changes in the properties of humus substances and the sorption complex in reclaimed peat soils. *Int. Peat J.*, 2, 99-117, 1987.
88. **Schlichting E., Blume H.P, Stahr K.:** *Bodenkundliches Praktikum*, 2 Auflage. Blackwell Wissenschafts Verlag, Berlin, Wien, 167, 1995.
89. **Schmidt W.:** Zur Bestimmung der Einheitswasserzahl von Torfen. *Arch. F. Acker. U. Pflanzenbau u. Bodenkd.*, 30, 5, 251-257, 1986.
90. **Schnitzer M., Desjardins J.G.:** Carboxyl and phenolic hydroxyl groups in some organic soils and their relation to the degree of humification. *Can. J. Soil Sci.*, 45, 257-264, 1965.
91. **Schnitzer M., Khan S.U.:** Humic substances in the environment. Merce Dekker, N.Y., 1972.
92. **Schnitzer M., Khan S. U.:** Soil organic matter. Elsevier. Sci. Pub.Comp., N.Y., 1978.
93. **Schnitzer M., Schuppli P.:** The extracion of organic matter from selected soils. *Can. J. Soil Sci.*, 69, 253-262, 1989.
94. **Schnitzer M.:** Recent advances in humic acid research. *Proc. Int. Peat Symp.*, Bemidji, Minnesota, October 21-23, 17-44, 1981.
95. **Senesi N., Rizzi F.R., Dellino P., Acquafredda P., Maggipinto G., Lorusso G.F.:** The fractal morphology of soil humic acids. *Transactions*, V 3b, 81-82, 15th World Congress of Soil Sci., Acapulco, Mexico, July 1994.
96. **Senesi N.:** The fractal approach to study of humic substances. W: "Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health". Eds. N. Senesi and T.M. Miano, Elsevier Sci. B.V., Amsterdam-London-N.Y.-Tokyo, 3-41, 1994.
97. **Senesi N.:** Aggregation patterns and macromolecural morphology of humic substances: a fractal approach. *Soil Sci.*, 164, 841-856, 1999.
98. **Sikora L.J., Filgueira R.R., Fournier L.L., Rawls W.J., Pachepsky Ya.A.:** Soil surface properties affected by organic by-products. *Int. Agrophysics*, 16, 289-295. 2002
99. **Sławiński C., Sokółowska Z., Walczak R., Sokółowski S.:** Fractal dimension of peat soils from adsorption and from water retention experiments. *Colloids&Surfaces A*, 208, 187-199, 2002.

100. **Slawiński C., Sokolowska Z., Walczak R.:** Effects of secondary transformation of peaty-moorsh soils on their physical properties. *Acta Agrophysica*, 26, 85-94, 2000.
101. **Sokolowska Z., Hajnos M., Borówko M., Sokolowski S.:** Adsorption of nitrogen on thermally treated peat soils: the role of energetic and geometric heterogeneity. *J. Colloid Interface Sci.*, 219, 1-10, 1999.
102. **Sokolowska Z., Hajnos M., Bowanko G.:** Nitrogen adsorption study of surface properties of the secondary transformed peat-moorsh soils. *Acta Agrophysica*, 26, 65-74, 2000.
103. **Sokolowska Z., Hajnos M., Hoffmann Ch., Renger M., Sokolowski S.:** Surface fractal dimension of thermally treated peat soils from adsorption isotherms of nitrogen. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, 441-446, 2000.
104. **Sokolowska Z., Hajnos M., Hoffmann Ch., Renger M., Sokolowski S.:** Comparison of fractal dimensions of soils estimated from adsorption isotherms, mercury intrusion and particle size distribution. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 164, 591-599, 2001.
105. **Sokolowska Z., Hajnos M., Matyka-Sarzyńska D., Gawlik J.:** Effect of secondary transformation state of peat-moorsh soils on adsorption isotherm of water vapour. *Acta Agrophysica*, 26, 41-50, 2000.
106. **Sokolowska Z., Józefaciuk G., Sokolowski S., Renger M., Wilczyński A.:** Water vapour adsorption as related to liming of acidic sandy forest soils. *Z. Pflanzl. u. Bodenk.*, 156, 495-499, 1993.
107. **Sokolowska Z., Matyka-Sarzyńska D., Bowanko G.:** Specific surface area of Lublin Polesie mucks determined from water vapour and nitrogen adsorption data. *Int. Agrophysics*, 18(4), 2004.
108. **Sokolowska Z., Matyka-Sarzyńska D., Dąbek-Szreniawska M., Wyczółkowski A.:** Zależność pomiędzy niektórymi właściwościami powierzchniowymi i fizyko-chemicznymi utworów murszowych a procesami oddechowymi drobnoustrojów glebowych. *Acta Agrophysica*, 106, 593-602, 2004.
109. **Sokolowska Z., Matyka-Sarzyńska D., Hajnos M., Gawlik J.:** Relation between the water capacity index and selected surface properties of peat-muck soils. *Polish Journal of Soil Science*, 36(1), 1-12, 2003.
110. **Sokolowska Z., Matyka-Sarzyńska D.:** Metodyczne aspekty wyznaczania powierzchni właściwej. *Acta Agrophysica*, 68, 205-214, 2002.
111. **Sokolowska Z., Patrykiewicz A., Sokolowski S.:** Equation for describing anion sorption in soils with their heterogeneous surfaces. *Geoderma*, 41, 327-336, 1988.
112. **Sokolowska Z., Sokolowski S.:** Water sorption in soils: The role of energetic and geometric heterogeneity. *Inter. Agrophys.*, 5, 247-254, 1989.
113. **Sokolowska Z., Stawiński J., Sokolowski S.:** Surface heterogeneity effects in water vapour adsorption on clay minerals. *Int. Agrophysics*, 6, 161-166, 1992.
114. **Sposito G.:** *The Chemistry of Soils.* Oxford University Press. N.Y., Oxford, 1989.
115. **Stawiński J., Gliński J., Ostrowski J., Stępniewska Z., Sokolowska Z., Bowanko G., Józefaciuk G., Księżopolska A., Matyka-Sarzyńska D.:** Przestrzenna charakterystyka powierzchni właściwej gleb Polski. *Acta Agrophysica*, 33, 5-48, 2000.
116. **Stevenson J.:** *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reaction.* J. Wiley and Sons, N.Y., 1982.
117. **Szajdak L.:** Badania chromatograficzne kwasów humusowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411, 229-240, 1993.
118. **Szymanowski M., Szuniewicz J., Okruszko H.:** Wpływ stopnia zmurszenia na przesuszanie warstw powierzchniowych i tworzenie darni łąkowej. *Rocz. Nauk Roln.*, 79(1), 117-129, 1975.

119. **Trojanowski J.:** Przemiany substancji organicznych w glebie, PWRiL. Warszawa 1973.
120. **Turski R., Słowińska-Jurkiewicz A., Hetman J.:** Zarys gleboznawstwa. WAR, Lublin 1999.
121. **Turski R.:** Substancja organiczna i jej znaczenie w ekosystemie. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 437, 375-379, 1996.
122. **Walczak R., Rovdan E., Witkowska-Walczak B.:** Water retention characteristics of peat and sand mixtures, *Int. Agrophysics*, 16(2), 161-166, 2002.
123. **Walczak R.T., Sławiński C., Witkowska-Walczak B.:** Retencja i przewodnictwo wodne gleb murszowych i murszowatych Polski. *Acta Agrophysica*, 53, 201-209, 2001.
124. **Wershaw R.:** Membrane – Micelle model for humus in soils and its relation to humification. U.S. Geological Survey Water Supply, 2410, 1994.
125. **Wilson M.A.:** Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter. *J. Soil Sci.*, 32, 167-186, 1981.
126. **Wyczółkowski A., Bieganowski A., Malicki J., Dąbek-Szreniawska M.:** Liczebność i występowanie mikroorganizmów w murszejącej glebie, Ogólnopolska Konferencja PTA: Fizyczna degradacja gleb: prognozowanie, metody ochrony i rekultywacji, 137-140, 1999.
127. **Yokoya N., Yamamoto K., Funakuro N.:** Fractal-based analysis and interpretation of 3D natural surface shapes and their application to terrain modelling. *Comput. Vision Graphics Image Process.*, 46, 284-302, 1989.
128. **Zavarzina A.G., Demin V.V.:** Acid-Base Properties of Humic Acids of Different Origin as Seen from the potentiometric titration data. *Eurasian Soil Sci.*, 32(10), 1115-1122, 1999.
129. **Zawadzki S.:** Gleby hydrogeniczne Lubelszczyzny. *Rocz. Glebozn.*, 31, 3(4), 27-44, 1980.
130. **Zawadzki S. [red]:** Gleboznawstwo. PWRiL, Warszawa 1999.
131. **Żółcik M.:** Zależność pomiędzy wielkością pF a zawartością wody w glebach torfowych o różnym stopniu zmurszenia. *Wiad. IMUZ*, 7(3), 153-161, 1968.

8. STRESZCZENIE

Celem pracy była szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna murszy. Znajomość aktualnych charakterystyk badanych gleb pozwoliła następnie na dokonanie analizy wpływu stopnia zmurszenia na kształtowanie właściwości fizykochemicznych a szczególnie powierzchniowych murszy. Badania prowadzono na czternastu utworach torfowo-murszowych pochodzących z gleb wykształconych z torfowisk niskich. Procesy murszenia przebiegały w podobnych warunkach uwilgotnienia i ukształtowania terenu.

Jako miarę stopnia zmurszenia przyjęto współczynnik chłonności wodnej oznaczony metodą wirówkową, zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Gawlika. Badane mursze należały do czterech z pięciu klas intensywności wtórnych przeobrażeń. Badano również przydatność liczby humifikacji, oznaczonej metodą Springera, jako miary stopnia zmurszenia w porównaniu ze współczynnikiem chłonności wodnej. Do charakterystyki powierzchni badanych murszy wykorzystano procesy adsorpcji azotu i sorpcji pary wodnej. Z danych adsorpcyjnych obliczono wielkości powierzchni właściwej, średnie energie adsorpcji oraz wymiar fraktalny. Na podstawie krzywych miareczkowania potencjometrycznego wyznaczono wielkości całkowitego ładunku powierzchniowego oraz funkcje rozkładu stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych.

Przeprowadzone badania wykazują, że metody badawcze zastosowane w pracy są pomocne w obiektywnej ocenie stopnia zmurszenia utworów murszowych. Stwierdzono, że właściwości powierzchniowe gleb murszowych ulegają zmianom w procesie murszenia. Wzrost wartości współczynnika chłonności wodnej, W_1 , jest dodatnio skorelowany ze wzrostem powierzchni właściwej dla większości badanych gleb. Również wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego wzrasta wraz ze wzrostem stopnia wtórnych przeobrażeń. Dobrym wskaźnikiem intensywności zmian chemicznych podczas wtórnej humifikacji jest liczba humifikacji. Stwierdzono, że proces murszenia zmieniając właściwości powierzchniowe i fizykochemiczne kształtuje warunki siedliskowe dla drobnoustrojów i tym samym istotnie wpływa na całkowitą liczbę drobnoustrojów i prawdopodobnie decyduje o odmiennej aktywności biologicznej badanych gleb.

Słowa kluczowe: mursze, stopień wtórnych przeobrażeń, adsorpcja, ładunek powierzchniowy, wymiar fraktalny

9. SUMMARY

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MUCKS AT DIFFERENT STAGE OF SECONDARY TRANSFORMATION

The study was carried out on 14 muck soils at different state of secondary transformation. The soils were characterized by the water holding capacity index. This index describes the state of the mucking process. The main purpose of the research was to examine the relations between some bio-physico-chemical properties and the stage of secondary transformation .

The study was also to adapt the humification number as an index of the state of secondary transformation of organic soils in comparison of the water holding capacity index. The relationship between W_1 and the humification number H_z was found. The obtained results indicate that the simultaneously using both indexes give better characteristic of the state of secondary transformation of organic soils.

The method applied in this paper are useful to investigation of the degree of secondary transformation.

Nitrogen adsorption, water vapour sorption and desorption were investigated. From the experimental results the specific surface area values, adsorption energy and fractal dimensions were calculated. The existence of a relationship between surface area determined from water vapour desorption data and water holding capacity index which characterizes the state of secondary transformation of the peat was proved. The relationships between the specific surface areas determined from water vapour and nitrogen adsorption data, and some important physical properties e.g. ash content, bulk density and total porosity of studied mucks were found.

Potentiometric titration was used for obtaining detailed information on acid-base properties of mucks. From titration curves the variable surface charge and apparent surface dissociation constants were calculated. The results obtained allow to state that studied mucks have different quantitative and qualitative characteristics of surface functional groups.

Process of secondary transformation influenced the soil environment for the microbes by changing the physicochemical properties. This way it influenced the number of microorganisms and caused changes of biological activity in the soils.

Keywords: mucks, state of secondary transformation, adsorption, surface charge, fractal dimension

Adresy autorów:

Dorota Matyka-Sarzyńska,
Zofia Sokołowska
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
Tel (0-81)7445061, fax (0-81)7445067
e-mail: dmatyka@demeter.ipan.lublin.pl

