

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE GLEBY ZE STANOWISKA
ARCHEOLOGICZNEGO NR 4 W BISKUPINIE – SORPCJA PARY WODNEJ

Zofia Sokołowska¹, Leszek Babiński²

¹Institut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

²Muzeum Archeologiczne w Biskupinie, Biskupin 17, 88-410 Gąsawa

Streszczenie. Zbadano właściwości powierzchniowe próbek pobranych ze stanowiska archeologicznego nr 4 w Biskupinie, z dwóch wykopów wykonanych w pobliżu stacji pomiarowych SP1 i SP6. Dla wszystkich badanych próbek gleb ilość zasorbowanej pary wodnej była wyraźnie zróżnicowana oraz zdecydowanie większa w próbkach gleby pochodzących ze stanowiska SP6. Wielkość sorpcji pary wodnej wzrastała wraz z głębokością ich pobrania. Dla wszystkich analizowanych próbek glebowych izotermi miały podobny przebieg i kształt i można zaliczyć je do izoterm typu II według klasyfikacji BET. Dla gleb z obu stanowisk pomiarowych powierzchniowe wymiary fraktalne (D_s) próbek z warstw o wyższej zawartości związków organicznych były nieznacznie wyższe od D_s próbek pobranych z poziomów o charakterze bardziej mineralnym. Wartości D_s dla badanych gleb wskazywały na raczej jednorodną ich strukturę i niską porowatość. Największą grubość warstwy adsorpcyjnej stwierdzono dla próbek glebowych o wyższej zawartości związków organicznych, tj. próbek z poziomów 50-90 cm ze stanowiska SP1 oraz próbek ze stacji pomiarowej SP6. Wyniki M_h sugerowały wyraźnie mineralny charakter gleby ze stacji pomiarowej SP1, a M_h dla gleby z SP6 były podobne do wartości przypisywanej gytiom i glebom organicznym. Analiza zachowania się badanych gleb w odniesieniu do pary wodnej sugerowała, że tylko glebę z odkrywki SP6 można zakwalifikować jako glebę torfową. Natomiast gleba z odkrywki SP1 była bardziej zbliżona charakterem do gleb mineralnych.

Słowa kluczowe: Biskupin, sorpcja pary wodnej, powierzchnia właściwa, wymiar fraktalny, maksymalna higroskopijność

WSTĘP

Stanowisko archeologiczne w Biskupinie jest dobrze znane zarówno w Polsce, jak i poza jej granicami. Obok rozpoznania archeologicznego duży udział w badaniach prehistorycznej osady, całego Półwyspu i Jeziora Biskupińskiego mieli również przedstawiciele innych dyscyplin, głównie przyrodniczy. Zdaniem Piotrowskiego (2005) udział nauk przyrodniczych nie podlega jakiegokolwiek dyskusji,

ponieważ nauki te szybciej niż archeologia doskonałą swe metodologie i praktykę (Babiński 2009, Babiński i Fejfer 2009, Brzezińska i in. 2009, Hajnos i in. 2009, Witkowska-Walczak i Sławiński 2009).

Badania właściwości powierzchniowych materiału glebowego, pochodzącego z terenu muzeum biskupińskiego nie były dotychczas prowadzone. Równowagowe pomiary adsorpcji różnych gazów i par oraz rozcieńczonych wodnych roztworów związków chemicznych na porowatych adsorbentach mogą dostarczyć cennych informacji na temat ich strukturalnych i powierzchniowych właściwości oraz stanowić podstawę do obliczeń innych wielkości charakteryzujących glebę. Na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji można wyznaczyć parametry charakteryzujące strukturę porowatą adsorbentów, np. powierzchnie właściwą, objętość mikroporów, średni promień porów (Hajnos 1989). Na podstawie tych samych danych można także wyznaczyć parametry charakteryzujące ich niejednorodność strukturalną i energetyczną (Sokołowska i Sokołowski 1999). Zastosowanie fraktalnych modeli umożliwia przeprowadzanie badań zależności pomiędzy właściwościami gleb (w różnej skali), a ich niejednorodnością (Sokołowska 2009). Również z danych sorpcji pary wodnej można obliczyć jeden z rodzajów wody niedostępnej dla roślin. Zdolność gleb do wiązania wody z pary wodnej określa się higroskopijnością, a związaną w ten sposób wodę jako higroskopową. Maksymalna ilość wody, jaką gleba jest w stanie pochłoniąć z atmosfery nasyconej para wodną określa się jako maksymalną higroskopijność (Gleboznawstwo 1998). Do opisu pewnych skomplikowanych struktur, na przykład dla większości materiałów porowatych, wygodnym, matematycznym narzędziem są teorie fraktalne. Zgodnie z matematyczną definicją wymiar fraktalny danego obiektu charakteryzuje formalny, ułamkowy wymiar przestrzeni, do której dany obiekt należy. Dla przykładu, jeśli dany obiekt ma wymiar fraktalny 1,4, to wtedy cyfra 1 oznacza, że obiekt jest linią łamaną na płaszczyźnie a liczba 0,4 określa "wypełnienie" płaszczyzny przez tę linię.

Celem niniejszej pracy było przebadanie gleby ze stanowiska archeologicznego nr 4 w Biskupinie pod kątem jej właściwości powierzchniowych, związanych z sorpcją pary wodnej.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły próbki pobrane ze stanowiska archeologicznego nr 4, z dwóch wykopów wykonanych w pobliżu stacji pomiarowych SP1 i SP6. Stacja pomiarowa SP1 znajduje się w północno-zachodniej, a SP6 w południowo-zachodniej części półwyspu (Babiński 2009). W okolicy stacji SP1 nie prowadzono badań archeologicznych. Natomiast stacja SP6 umiejscowiona jest w terenie, na którym prowadzone były prace wykopaliskowe. Pobrano próbki glebowe

z głębokości 0-10, 10-20, 40-45, 50-60 i 80-90 cm na stanowisku pomiarowym SP1 oraz 10-20 i 30-35 cm na stanowisku SP6. Na stacji pomiarowej SP6 poniżej głębokości 35 cm występowała już woda gruntowa (Babiński 2009). Do dalszych analiz materiał glebowy poddano suszeniu w temperaturze pokojowej, a następnie lekko roztarto i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W badanych próbkach zawartość frakcji piasku (1-0,1 mm), pyłu (0,1-0,02 mm) i frakcji spławialnej (<0,02 mm) wynosiła 57-75%, 17-30% i 5-13% oraz 64-67%, 24-27% i 9%, odpowiednio dla gleb ze stanowiska SP1 i SP6. Dla tych gleb pH w wodzie i zawartość węgla całkowitego wynosiły odpowiednio: stanowisko SP1 – 7,3-7,8 oraz 0,43-7,54, a dla stanowiska SP6 – 6,0-7,5% oraz 23,88-30,0%. Pomiarów podstawowych właściwości próbek glebowych dokonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie.

Sorpcję pary wodnej mierzono metodą statyczną w komorach próżniowych. Próbki gleb, w ilości około 2 g, umieszczono w naczynkach wagowych i pozostawiano w komorze próżniowej nad stężonym kwasem siarkowym celem osuszenia. Próbki ważono co 24 godziny, aż do momentu uzyskania stałej wagi. Następnie próbki umieszczano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego o kolejno malejącej (sorpcja), a następnie rosnącej (desorpcja) gęstości. Równowagowa prężność pary wodnej w komorze (p/p_0) była związana z gęstością roztworów kwasu siarkowego. Ilość zasorbowanej pary wodnej wyliczano jako różnicę wagi próbki z zasorbowaną parą wodną i próbki suszonej w temperaturze 105°C. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze 20°C w trzech powtórzeniach. Błąd pomiaru nie przekraczał $\pm 5\%$ przy niskich oraz $\pm 1\%$ przy wyższych prężnościach pary wodnej (Norma PN-Z-19010-1, Sokołowska 2004).

Wyniki sorpcji pary wodnej analizowano w oparciu o teorie Brunauer'a Emmett'a i Teller'a (BET) oraz potencjałową Polanyi'ego (Ościk 1979). Obliczono potencjał adsorpcyjny (E) i objętość warstwy zasorbowanej (V_s), a także liczbę statystycznych warstw adsorpcyjnych na powierzchni badanych gleb.

W gleboznawstwie maksymalna higroskopijność (Mh) mierzona jest metodą adsorpcyjną, poprzez pomiar ilości zasorbowanej pary wodnej nad roztworem kwasu siarkowego lub siarczanu potasu (Gleboznawstwo 1998). Proste obliczenia pokazują, że względna prężność pary wodnej nad 10% H_2SO_4 wynosi około 0,965, tak więc Mh może być odczytana z izoterm sorpcji pary wodnej.

Powierzchnię właściwą obliczano z izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej, z liniowej postaci równania BET (Gregg i Sing 1978, Ościk 1979, Sokołowska 2004) w zakresie ciśnień względnych $0 < p/p_0 < 0,35$ wyznaczono pojemność monowarstwy, N_m . Następnie z zależności:

$$S = N_m \cdot M^{-1} \cdot A \cdot \omega, \quad (1)$$

gdzie: M jest ciężarem molowym gazu lub pary (gram mol⁻¹), A jest liczbą Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ cząsteczek w jednym molu), ω jest polem powierzchni zajmowanym przez jedną cząsteczkę gazu lub pary (m² na cząsteczkę).

Obliczenia przeprowadzono przyjmując $10,8 \cdot 10^{-20}$ m² jako powierzchnię zajmowaną przez jedną molekułę wody. Sposób wykonania pomiarów sorpcji pary wodnej oraz wyznaczania powierzchni właściwej jest zgodny z polską normą PN-Z-19010-1 (1997), obowiązującą przy wyznaczaniu powierzchni właściwej gleb.

Powierzchniowy wymiar fraktalny gleb obliczono na podstawie doświadczalnie zmierzonych izotermy sorpcji zgodnie z równaniem Frenkela-Hilla-Halseya (FHH). Zgodnie z teorią przedstawioną przez Neimarka (1994) i Jarońca (1995), współczynnik $1/m$ w równaniu $\ln N = -(1/m)\ln(-\ln(x)C)$, określa wartość powierzchniowego wymiaru fraktalnego. W powyższym równaniu $x = p/p_0$ jest ciśnieniem względnym, p_s – prężnością pary nasyconej, a C – stałą, a N ilością zaadsorbowaną. Można udowodnić, że wielkość parametru $1/m$ określa mechanizm procesu adsorpcji. I tak, jeśli $1/m < 1/3$, adsorpcja jest "adsorpcją van der Waalsa" i nie mamy do czynienia ze zjawiskiem kondensacji kapilarnej. Wówczas $D_s = 3(1-1/m)$. Kondensacja kapilarna ma miejsce jeśli $1/m > 1/3$, w takim przypadku $D_s = 3-1/m$. Równanie fraktalne FHH stosowane powinno być w zakresie wyższych ciśnień względných adsorbentu. Metoda numeryczna wyznaczenia współczynnika $1/m$ z aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą równania fraktalnego FHH oparta była na metodzie wprowadzonej przez Yokoya i in. (1989). Algorytm postępowania był następujący. Definiuje się wielkość L zgodnie z wzorem

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

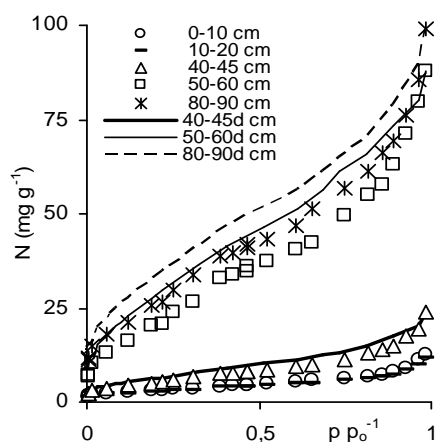
gdzie s_{xx} , s_{yy} oraz s_{xy} oznaczają wariancje dla zmiennej niezależnej x , zmiennej y oraz kowariancje zmiennych x i y .

W przypadku równania FHH zmienną niezależną jest oczywiście $\log(-\log(x))$, zaś zmienną $y = \log(N(x))$. 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 kolejny punkt doświadczalny, wyznacza prostą i nową wartość L . Jeśli nowa wartość L jest wyższa od wartości poprzedniej, to do prostej dołącza się kolejny punkt doświadczalny. Natomiast jeżeli jest niższa – to konstruuje się drugi odcinek prostoliniowy, zgodnie z takim samym algorytmem lub kończy się obliczenia.

WYNIKI I DYSKUSJA

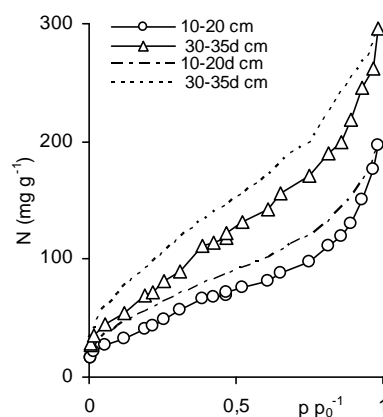
Sorpcja pary wodnej

Otrzymane wyniki sorpcji pary wodnej w próbkach glebowych przedstawiono w postaci izoterm sorpcji i desorpcji. Na rysunku 1 przedstawiono izotermie dla gleb pochodzących ze stanowiska pomiarowego SP1, a na rysunku 2 izotermie adsorpcji-desorpcji pary wodnej dla gleb pochodzących ze stanowiska SP6.



Rys. 1. Izotermie sorpcji (symbole) i desorpcji (linie) pary wodnej dla badanych gleb ze stanowiska pomiarowego SP1. Objasnienia: p/p_0 – względna prężność pary wodnej; N – ilość zasorbowanej pary wodnej; d – desorpcja

Fig. 1. Sorption (symbols) and desorption (lines) isotherms of water vapour sorption for the investigated soil samples from measuring station SP1. Abbreviations: p/p_0 – relative water pressure; N – amount of sorbed water vapour; d – desorption



Rys. 2. Izotermie sorpcji i desorpcji pary wodnej dla badanych gleb ze stanowiska pomiarowego SP6. Objasnienia: symbole – sorpcja; linie – desorpcja; N – ilość zasorbowanej pary wodnej

Fig. 2. Sorption and desorption isotherms of water vapour sorption for the investigated soil samples from measuring station SP6. Abbreviations: symbols – sorption; line – desorption; N – amount of sorbed water vapour

Dla wszystkich badanych próbek gleb ilość zasorbowanej pary wodnej była wyraźnie zróżnicowana oraz zdecydowanie większa w próbkach gleby pochodzących ze stanowiska SP6. Podobna zależność występowała dla izoterm desorpcji. Wielkość sorpcji pary wodnej wzrastała wraz z głębokością ich pobrania. Maksymalna ilość zasorbowanej pary wodnej wynosiła od około 13 do 100 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dla próbek z odkrywki SP1 i od około 200 do 300 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dla próbek z odkrywki SP6. W przypadku próbek glebowych z SP1 zauważono wyraźną różnicę w ilości zasorbowanej pary wodnej w materiale pobranym z głębokości 0-45 cm, w porów-

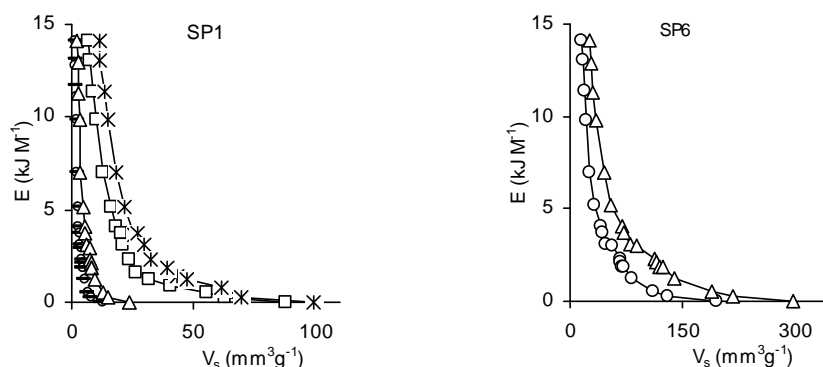
naniu do próbek z głębokości 50-90 cm. Ilość ta dla gleb z głębokości 0-45 cm była zbliżona, raczej niska i zawierała się w granicach od 13 do 24 mg·g⁻¹. Ilość zasorbowanej pary wodnej w próbkach z głębokości 50-90 cm była kilka razy większa i wynosiła około 88-100 mg·g⁻¹. Próbkę glebowe z odkrywki SP6 nie wykazywały tak silnego zróżnicowania w wielkości sorpcji pary wodnej wraz z głębokością ich pobrania.

Dla wszystkich analizowanych próbek glebowych izotermy miały podobny przebieg i kształt. Otrzymane izotermy adsorpcji-desorpcji (rys. 1 i rys. 2) można zaliczyć do izoterm typu II według klasyfikacji BET (Greg i Sing 1978, Ościk 1979).

Na rysunku 3 przedstawiono wykresy zależności potencjału adsorpcyjnego – grubość warstwy sorpcyjnej, tzw. krzywe charakterystyczne adsorpcji. Dla wszystkich badanych próbek glebowych krzywe te miały podobny kształt i przebieg, co wskazywało na podobny mechanizm sorpcji pary wodnej i determinujący wpływ polarnych grup funkcyjnych (centrów sorpcji pary wodnej), obecnych na powierzchni gleby, na wielkość sorpcji. Również i w tym przypadku dla próbek glebowych z SP1 zauważono wyraźny brak zróżnicowania krzywych charakterystycznych adsorpcji materiału pobranego z głębokości 0-45 cm, w porównaniu do próbek z głębokości 50-90 cm. Największą grubość warstwy adsorpcyjnej stwierdzono dla próbek glebowych o wyższej zawartości związków organicznych, tj. próbek z poziomów 50-90 cm ze stanowiska SP1 oraz próbek ze stanowiska SP6. Dla tych ostatnich grubość warstwy adsorpcyjnej była nawet 2-3 razy większa niż dla próbek z poziomów 50-90 cm ze stanowiska SP1. Taka charakterystyka materiału glebowego pochodzącego z SP6 sugeruje znaczną przewagę absorpcji (pochłanianie objętościowe i pęcznienie) nad fizyczną sorpcją pary wodnej. Dla wszystkich próbek glebowych maksymalna liczba statystycznych monowarstw wynosiła od 4,1 do 5,3 i była tylko nieznacznie większa dla poziomów 0-45 cm ze stanowiska SP1 oraz gleb ze stanowiska SP6. Pokrycie powierzchni wszystkich badanych gleb monowarstwą wody występowało już przy prężności względnej pp_0^{-1} od około 1,8 do 0,2, a potencjał adsorpcyjny, E , dla poziomów bogatych w związki organiczne wynosił około 4-4,5 kJ·M⁻¹ oraz około 5-6 kJ·M⁻¹ dla poziomów o charakterze bardziej mineralnym. Krzywa charakterystyczna adsorpcji związana jest z kapilarną strukturą adsorbenta, a dla potencjału $E = 0$ objętość V_s jest praktycznie równa objętości mikroporów (Ościk 1979). Jednakże w przypadku badanych gleb, w których absorpcja wyraźnie dominuje nad adsorpcją fizyczną wszelkie dywagacje dotyczące ich mikroporowatości są ryzykowne.

Analiza wielkości sorpcji pary wodnej w glebach z odkrywek SP1 i SP6 sugerowała, że tylko glebę z odkrywki SP6 można zakwalifikować jako glebę torfową (Sokołowska i in. 2000). Natomiast gleba z odkrywki SP1 była bardziej zbliżona charakterem do gleb mineralnych (Stawiński i in. 2000). Jak wynika z pracy Babińskiego i in. (2007) w odkrywce SP1 do głębokości 50 cm występował materiał

glebowy o charakterze mineralnym. Natomiast próbki pobrane z głębokości 50-90 cm oraz próbki ze stanowiska SP6 opisane zostały jako torf. Również stratygraficzne badania osadów na półwyspie biskupińskim (Gadomska-Czekalska 1950, Niewiarowski 2009) pozwoliły na wydzielenie między innymi warstwy współczesnej, na którą składają się torfy nizinne z pyłem mineralnym i spieczoną glebą próchniczną pokrywającą obecny półwysep.

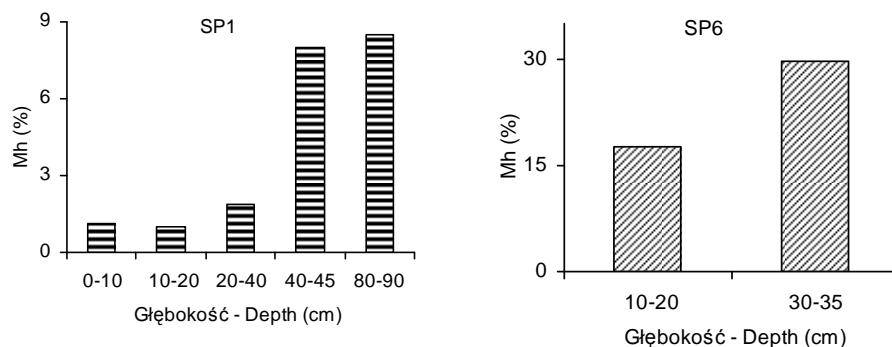


Rys. 3. Krzywe zależności potencjał adsorpcyjny (E) vs. objętość warstwy adsorpcyjnej (V_s) dla próbek gleb ze stanowiska pomiarowego SP1 i SP6. oznaczenia jak na rysunku 1

Fig. 3. Relationships between adsorption potential (E) and volume of adsorption layer (V_s) for soil samples taken from measuring stations SP1 and SP6. Abbreviations: see Figure 1

Maksymalna higroskopijność (Mh)

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki maksymalnej higroskopijności (Mh) dla próbek glebowych z odkrywek SP1 i SP6. Mh dla próbek z SP1 była w przedziale od około 1 do 9%, natomiast dla próbek z SP6 wynosiła około 18-30%. Również i w przypadku Mh próbek glebowych ze stanowiska archeologicznego SP1 zauważono wyraźne zróżnicowanie pomiędzy wynikami otrzymanymi dla poziomów 0-45 cm i 50-90 cm. Mh dla próbek gleb z głębokości 0-45 cm była zbliżona, raczej niska i wynosiła od 0,99 do 1,9%. Natomiast Mh dla próbek z głębokości 50-90 cm była kilka razy większa i wynosiła około 8-8,5%. Mh dla próbek glebowych z odkrywki SP6 nie wykazywała silnego zróżnicowania wraz z głębokością pobrania próbek. Także i wyniki Mh sugerowały wyraźnie mineralny charakter gleby ze stanowiska pomiarowego SP1, a Mh dla gleby z SP6 były podobne do wartości przypisywanej gytiom i glebom organicznym (Gleboznawstwo 1999). Do podobnego wniosku doszli Witkowska-Walczak i Sławiński (2009) analizując krzywe retencji wody w tych glebach.



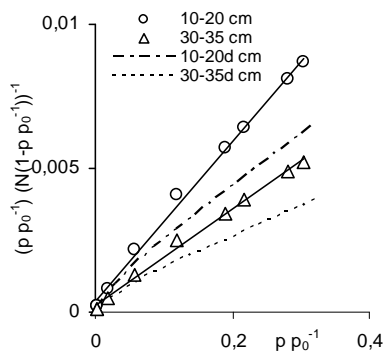
Rys. 4. Maksymalna higroskopijność (Mh) próbek gleby ze stanowiska pomiarowego SP1 i SP6
Fig. 4. Maximum hygroscopicity (Mh) of soil samples taken from measuring stations SP1 and SP6

Maksymalna higroskopijność gleby zależy od stopnia rozdrobnienia fazy stałej, ilości i jakości związków organicznych, zawartości koloidów i rodzaju jonów wysycających ich wolne wartościowości. Właściwości kationów oraz właściwości organicznych i mineralnych składników gleby decydują o ilości i stopniu związania wody glebowej (Gleboznawstwo 1999). Ponieważ w wodzie pobranej ze stanowisk SP1 i SP6 dominującym jonem jest jon wapniowy (stężenie powyżej $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Babiński i in. 2007) można więc przypuszczać, że i w badanych glebach będzie on obecny w znacznych ilościach i będzie miał wpływ na wartość Mh.

Powierzchnia właściwa

Otrzymane wyniki sorpcji pary wodnej na próbkach glebowych pobranych ze stacji pomiarowych SP1 i SP6 analizowano w oparciu o równanie BET. Stwierdzono, że równanie BET dobrze opisywało dane doświadczalne w przedziale ciśnień względnych $0 < p/p_0 < 0,35$. Współczynniki korelacji R^2 były od 0,98 do 0,99. Liniową postać izotermy sorpcji BET dla wybranych próbek zamieszczono na rysunku 5.

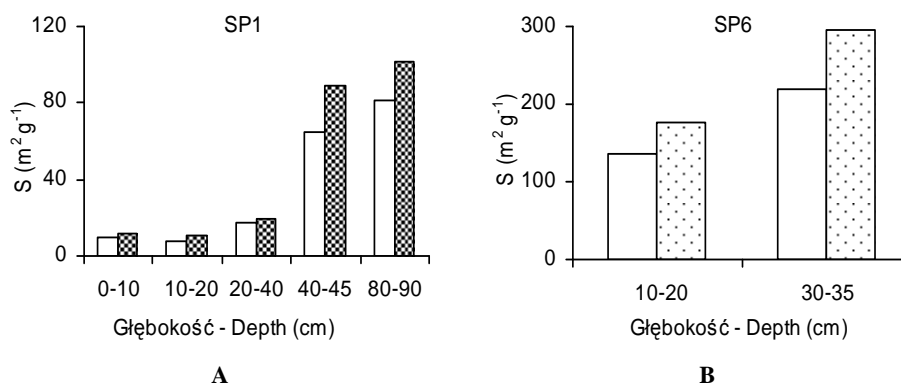
Wyznaczone z liniowej formy równania BET wielkości pojemności monowarstwy (N_m) wykorzystano do obliczenia powierzchni właściwej próbek.



Rys. 5. Liniowa forma izotermy BET dla próbek glebowych ze stanowiska pomiarowego SP1

Fig. 5. Linear form of BET equation (the BET slope) for soil samples taken from measuring station SP1

Na rysunku 6 przedstawiono wielkość powierzchni właściwej badanych próbek z SP1 (rys. 6a) i SP6 (rys. 6b).



Rys. 6. Powierzchnia właściwa (S) próbek glebowych ze stanowisk pomiarowych SP1 i SP6. oznaczenia: słupki – z danych adsorpcji, pełne słupki – z danych desorpcji pary wodnej

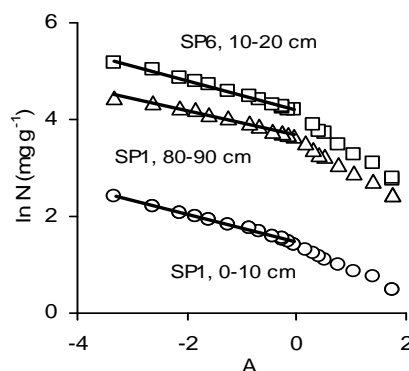
Fig. 6. Specific surface area (S) of soil samples taken from measuring stations SP1 and SP6. Abbreviations: columns – from adsorption of water vapor data, full columns – from desorption data

Średnia powierzchnia właściwa badanych próbek ze stanowiska SP1 obliczana z izoterm sorpcji wynosiła około $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a obliczana z izoterm desorpcji około $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Analogiczne wartości powierzchni właściwej dla próbek z SP6 wynosiły odpowiednio, około 176 i $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Powierzchnia właściwa (S) próbek ze stanowiska pomiarowego SP1 wynosiła od 8 do $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (sorpcja) i od 10 do $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (desorpcja) i była wyższa od powierzchni właściwej próbek z SP6, dla których odpowiednie wartości S to: 130 - $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ oraz 180 - $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Analizując wartości powierzchni właściwej próbek glebowych z SP1 zauważono wyraźną różnicę w wielkościach S materiału pobranego z głębokości 0 - 45 cm w porównaniu do S próbek z głębokości 50 - 90 cm. Powierzchnia właściwa próbek gleb z głębokości 0 - 45 cm była zbliżona i zawierała się w granicach od 8 do $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a próbki z głębokości 50 - 90 cm charakteryzowały się powierzchniami kilka razy większymi i wynosiły one około 65 - $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Próbkę glebowe z odkrywki SP6 nie wykazywały tak silnego zróżnicowania w wielkości powierzchni właściwej wraz z głębokością ich pobrania. Również i wyniki powierzchni właściwej (S) sugerowały wyraźnie mineralny charakter gleby ze stanowiska pomiarowego SP1, a wielkości S próbek gleby ze stanowiska SP6 były podobne do wielkości S gleb organicznych (Chiou i in. 1990, Sokołowska 2004, Sokołowska 2005, Sokołowska i in. 2009).

Wymiar fraktalny

Na rysunku 7 przedstawiono przykładowe wykresy fraktalnego równania FHH dla danych sorpcji pary wodnej w próbkach gleb z Biskupina, a obliczone powierzchniowe wymiary fraktalne D_s przedstawiono na rysunku 8. Średnie powierzchniowe wymiary fraktalne wynosiły $D_s = 2,115$ i $D_s = 2,093$, odpowiednio dla badanych gleb ze stanowiska SP1 i SP6. Dla gleb z obu stanowisk pomiarowych powierzchniowe wymiary fraktalne próbek z warstw o wyższej zawartości związków organicznych były nieznacznie wyższe od D_s próbek pobranych z poziomów o charakterze bardziej mineralnym. Wartości D_s dla badanych gleb wskazywały na raczej jednorodną ich strukturę i niską porowatość. Zgodnie z teorią wartość liczbową wymiaru fraktalnego zawiera się w przedziale od 2 do 3. Wymiar fraktalny $D = 2$ opisuje obiekty dwuwymiarowe, a $D = 3$ obiekty trójwymiarowe. Także badania porozymetryczne (Hajnos i in. 2009) i wielkości porów obliczone z charakterystyk hydrofizycznych (Witkowska-Walczak i Sławiński 2009) tych gleb wskazywały na podobną porowatość poziomów mineralnych i tylko niewiele większą (też słabo zróżnicowaną) poziomów o wyższej zawartości związków organicznych. Dla innych materiałów organicznych (murszów i próchnic leśnych) powierzchniowe wymiary fraktalne (obliczone z danych sorpcji pary wodnej) są wyraźnie wyższe, ale również nie wykazują zbyt dużego zróżnicowania (Sokołowska 2002, Sławiński i in. 2002, Hajnos i in. 2003).

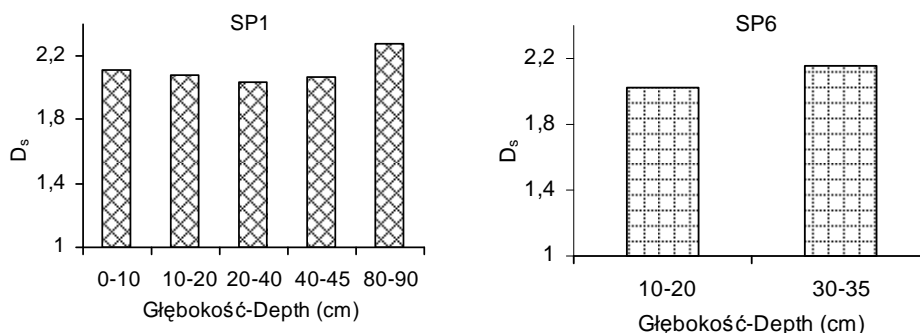
Na podstawie powyższych wyników wyraźnie widać, że badane gleby ze stanowiska archeologicznego nr 4 wykazują wyraźne zróżnicowanie pod względem charakterystyk sorpcyjnych. Jedną grupą to próbki gleby ze stanowiska pomiarowego SP1, z poziomów 0-45 cm, wykazujące cechy bardziej gleb mineralnych. Natomiast drugą grupą, to próbki gleb z poziomów głębszych ze stanowiska pomiarowego SP1 oraz próbki ze stanowiska pomiarowego SP6, które mają



Rys. 7. Przykładowe krzywe $\ln N - A$ dla próbek glebowych ze stanowiska pomiarowego SP1 i SP6. Wielkość A jest zdefiniowana jako $A = \ln(-\ln(x))$, $x = p p_0^{-1}$

Fig. 7. Examples of log-log plots of the adsorption data for soil samples from the measuring stations SP1 and SP6. The quantity of A is defined as $A = \ln(-\ln(x))$, $x = p p_0^{-1}$

charakter gleb organicznych. Podobny wniosek wysunęli na podstawie badań porozymetrycznych i charakterystyk hydrofizycznych Hajnos i in. (2009) oraz Witkowska-Walczak i Sławiński (2009).



Rys. 8. Powierzchniowy wymiar fraktalny (D_s) próbek glebowych ze stanowiska pomiarowego SP1 i SP6
Fig. 8. Surface fractal dimension (D_s) for soil samples from the measuring stations SP1 and SP6

Generalnie, w porównaniu do adsorbentów nieorganicznych adsorpcja pary wodnej oraz obliczane na jej podstawie inne charakterystyki powierzchniowe (np. powierzchnia właściwa, wymiar fraktalny grubość warstewki adsorpcyjnej czy liczba statystycznych monowarstw) materiałów organicznych jest bardziej skomplikowana. Wynika to z silnego powinowactwa polarnych adsorbatów (np. pary wodnej), do takich materiałów. W przypadku gleb organicznych należałoby mówić o sorpcji, a nie o adsorpcji fizycznej pary wodnej. Pochłanianie objętościowe (absorpcja) pary wodnej jest jednym z czynników wpływających na zażyżanie wielkość adsorpcji pary wodnej czy powierzchni gleb organicznych i innych charakterystyk wyznaczanych na podstawie danych adsorpcyjnych. Dlatego też wielkości powierzchni właściwej wyznaczonej z izotermy desorpcji pary wodnej są zdecydowanie wyższe, niż wyznaczonej z części adsorpcyjnej izotermy (Sokołowska i in. 2000). Sorpcja pary wodnej w naturalnych glebach torfo-murszowych oraz glebach zawierających znaczne ilości związków organicznych jest znaczna (Sokołowska i in. 2000, Sokołowska i in. 2009). Związane jest to z obecnością polarnych grup funkcyjnych, stanowiących centra adsorpcyjne dla pary wodnej. Znaczący udział w sorpcji pary wodnej ma na takim materiale także absorpcja. Glebowe związki organiczne (próchnica) posiadają różnorodne polarne i apolarne grupy funkcyjne. Należy pamiętać, że para wodna jest adsorbentem polarnym, a cząsteczki wody mają duży moment dipolowy i tworzą silne wiązania wodorowe z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi.

WNIOSKI

1. Dla wszystkich badanych próbek gleb ilość zasorbowanej pary wodnej była wyraźnie zróżnicowana oraz zdecydowanie większa w próbkach gleby pochodzących ze stanowiska pomiarowego SP6 w porównaniu do stanowiska SP1.
2. W przypadku próbek glebowych ze stanowiska SP1 zauważono wyraźną różnicę w ilości zasorbowanej pary wodnej w materiale pobranym z głębokości 0-45 cm w porównaniu do próbek z głębokości 50-90 cm.
3. Dla wszystkich próbek glebowych izotermy miały podobny przebieg i kształt. Otrzymane izotermy adsorpcji-desorpcji można zaliczyć do izoterm typu II według klasyfikacji BET.
4. Wyniki Mh sugerowały wyraźnie mineralny charakter próbek gleby ze stanowiska pomiarowego SP1, a Mh próbek gleby ze stanowiska SP6 były podobne do wartości przypisywanej gytiom i glebom organicznym.
5. Średnia powierzchnia właściwa badanych próbek ze stanowiska SP1 obliczana z izoterm sorpcji wynosiła około $36 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a wyliczana z izoterm desorpcji około $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Analogiczne wartości powierzchni właściwej dla próbek ze stanowiska SP6 wynosiły odpowiednio, około 176 i $240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
6. Dla gleb z obu stanowisk pomiarowych powierzchniowe wymiary fraktalne próbek z warstw o wyższej zawartości związków organicznych były nieznacznie wyższe od D_s próbek pobranych z poziomów o charakterze bardziej mineralnym. Wartości D_s dla badanych gleb wskazywały na raczej jednorodną ich strukturę i niską porowatość.

PIŚMIENNICTWO

- Babiński L., 2009. Geneza i zakres badań nad stanem i perspektywami zachowania drewna wykopaliskowego na stanowisku nr 4 w Biskupinie. W: Stan i perspektywy zachowania drewna biskupińskiego. Pod red. Babińskiego L. Biskupińskie Praca Archeologiczne Nr 7. Biskupin. s. 127-147.
- Babiński L., Fejfer M., 2009. Monitorowanie wybranych parametrów na stanowisku nr 4 w Biskupinie. W: Stan i perspektywy zachowania drewna biskupińskiego. Pod red. Babińskiego L., Biskupińskie Praca Archeologiczne Nr 7. Biskupin. s. 219-245.
- Babiński L., Fejfer M., Prądyński W., 2007. Environmental monitoring at the lusatian culture settlement in Biskupin, Poland. *J. Wetland Archeology* 7, 51-72.
- Brzezińska M., Szarlip P., Wyczółkowski A., Babiński L., Włodarczyk T., 2009. Aktywność biologiczna gleby ze stanowiska archeologicznego nr 4 w Biskupinie. W: Stan i perspektywy zachowania drewna biskupińskiego. Pod red. Babińskiego L., Biskupińskie Praca Archeologiczne Nr 7. Biskupin. s. 273-297.
- Chiou C.T., J-F Lee, Boyd S.A., 1990. The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1164-1166.
- Gleboznawstwo. Ćwiczenia dla studentów wydziałów rolniczych, 1998. Praca zbiorowa pod red. R. Turskiego. Wyd. AR w Lublinie, 123-125.

- Gadomska-Czekalska A., 1950. Podłoże geologiczne grodu prasłowiańskiego w Biskupinie. W: III sprawozdanie z prac wykopaliskowych w grodzie kultury łużyckiej w powiecie znińskim za lata 1938-1939 i 1946-1948. 28-36. Pod red. Kostrzewski J. Poznań.
- Gleboznawstwo. Praca zbiorowa pod red. S. Zawadzkiego, 1999. PWRiL, Warszawa.
- Gregg S. J., Sing K. S. W., 1978. Adsorption, Surface Area and Porosity. Acad. Press.
- Hajnos M., 1998. Porozymetria rtęciowa na tle innych metod wyznaczania mikrostruktury materiałów glebowych. Z. Prob. Post. Nauk Rol., 461, 523-537.
- Hajnos M., Józefaciuk G., Sokołowska Z., Greiffenhagen, Wessolek G., 2003. Water storage, surface, and structural properties of sandy forest humus horizons. J. Plant Nutr. Soil Sci., 166, 625-634.
- Hajnos M., Świeboda R., Babiński L., 2009. Badanie porowatości gleby ze stanowiska archeologicznego nr 4 w Biskupinie. W: Stan i perspektywy zachowania drewna biskupińskiego. Pod red. Babińskiego L., Biskupińskie Praca Archeologiczne Nr 7. Biskupin. s. 247-255.
- Jaroniec, M., 1995. Evaluation of the fractal dimension from a single adsorption isotherm. Langmuir 11, 2316-2317.
- Neimark A.V., 1994. Fractal analysis of adsorption isotherms. Phys. Rev. B 50, 15435-15439.
- Niewiarowski W., 2009. Główne cechy środowiska geograficznego okolic Biskupina ze szczególnym uwzględnieniem półwyspu i Jeziora Biskupińskiego. W: Stan i perspektywy zachowania drewna biskupińskiego. Pod red. Babińskiego L., Biskupińskie Praca Archeologiczne Nr 7. Biskupin. s. 35-61.
- Norma PN-Z-19010-1, 1997. Jakość gleby. Oznaczanie powierzchni właściwej gleb metodą sorpcji pary wodnej (BET). Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- Ościk J., 1979. Adsorpcja. PWN. Warszawa.
- Piotrowski W., 2005. Współpraca w Biskupinie z przedstawicielami nauk technicznych i niektórych przyrodniczych. W: Badacze Biskupina. Pod redakcją A. Grossmana, W. Piotrowskiego. Biskupińskie Prace Archeologiczne nr 4. Biskupin. str. 181-221.
- Sławinski C., Sokołowska Z., Walczak R., Borówko M., Sokołowski S., 2002. Fractal dimension of peat soils from adsorption and from water retention experiments. Colloids and Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects 208, 289-301.
- Sokołowska Z., 2002. Wymiar fraktalny utworów murszowych. Acta Agrophysica, 68, 193-204.
- Sokołowska Z.: Adsorpcyjne metody badań organicznych ciał stałych – powierzchnia właściwa. W: „Metody Badań Substancji Humusowych Ekosystemów Wodnych i Lądowych”, Red. D. Gołębiewska, Wyd. AR Szczecin 2004, 47-56, 2004.
- Sokołowska Z.: Measurement and application of surface area to characterize soil materials. W: Monitoring and Modeling the Properties of Soil as Porous Medium. Skierucha W., Ryszard T. Walczak Eds. Institute of Agrophysics PAS, Lublin 2005, 166-178.
- Sokołowska Z.: Teorie fraktalne w badaniach niejednorodności fazy stałej gleby - wybrane zagadnienia. W: Właściwości Fizyczne, Chemiczne i Biologiczne Gleb. Wydawnictwa Naukowe FRNA, Komitet Agrofizyki PAN. 2009. s. 67-84.
- Sokołowska Z., Hajnos M., Matyka-Sarzyńska D., Gawlik J., 2000. Effect of secondary transformation state of peat-moorsh soils on adsorption isotherm of water vapour. Acta Agrophysica 26, 41-49.
- Sokołowska Z., Sokołowski S., 1999. Niejednorodność energetyczna i geometryczna powierzchni fazy stałej materiału glebowego. Acta Agrophysica 22, 173-185.
- Sokołowska Z., Sokołowski S., Warchulska P., 2009. Trends in soil fractal parameters caused by accumulation of soil organic matter as resulting from the analysis of water vapor adsorption isotherms. Ecological Complexity, 6, 254-262.

- Stawiński J., Gliński J., Ostrowski J., Stepniewska Z., Sokołowska Z., Bowanko G., Józefaciuk G., Książopolska A., Matyka-Sarzyńska D. 2000. Przewodność i charakterystyka powierzchni właściwej gleb ornych Polski. *Acta Agrophysica*, 33.
- Witkowska-Walczak B., Sławiński C.: Retencja i przewodnictwo wodne w wybranych warstwach profili ze stanowiska archeologicznego nr 4 w Biskupinie. 257-271 W: Stan i perspektywy zachowania drewna biskupińskiego. Pod red. Babińskiego L., Biskupińskie Praca Archeologiczne Nr 7. Biskupin 2009.
- Yokoya N., Yamamoto K., Funakuro N., 1989. Fractal-based analysis and interpretation of 3D natural surface shapes and their application to terrain modelling. *Comput. Vision Graphics Image Process.*, 46, 284-302.

SURFACE PROPERTIES OF SOIL FROM THE ARCHEOLOGICAL SITE NO. 4 IN BISKUPIN – WATER VAPOUR SORPTION

Zofia Sokołowska¹, Leszek Babiński²

¹Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin, Poland
e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

²Archeological Museum in Biskupin
Biskupin 17, 88-410 Gąsawa

Abstract. A study was made of the surface properties of soils sampled from measuring stations SP1 and SP6, located in close proximity of the archaeological site No. 4, Lake Biskupińskie peninsula, in Biskupin. Brunauer-Emmet and Teller (BET) and Polanyi theories were used to analyse the experimental data. The quantities evaluated from experimental data include the specific surface area, S , surface fractal dimension D_s , maximum hygroscopicity, Mh , number of statistical monolayers, and the thickness of sorption layer V_s . The amount of adsorbed water vapour on consecutive samples was quite different. The highest sorption was observed for samples taken from measuring station SP6. Moreover, the sorption increased with the horizon depth. All the isotherms, however, exhibit similar shape and belong to the type II, according to the BET classification. The values of the surface fractal dimension were slightly higher for soils with higher organic matter content than those for soils that were taken from deeper levels and characterized by lower organic matter content. The evaluated values of D_s suggest uniform structure and low porosity of the samples. The highest thickness of the sorbed layer was found for samples with higher content of organic matter, i.e. for the samples from the horizon of 50-90 cm from measuring site SP1 and for samples from measuring site SP6. The obtained values of Mh point out to mineral character of samples taken from measuring site SP1, whereas in the case of the samples from the soils from measuring site SP6 the values of Mh were close to those characteristic for gyttja and for organic soils. All the obtained results suggest that only the soil taken from measuring site SP6 can be treated as a peat soil, while the soil from measuring site SP1 can be treated as a mineral soil.

Key words: Biskupin, water vapour sorption, specific surface area, surface fractal dimension, maximum hygroscopicity