

SYNTEZA KWASÓW HUMINOWYCH Z MINERAŁAMI PRZY RÓŻNYM
pH (3-7) I W OBECNOŚCI Al_2O_3

Alicja Księżopolska

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: aksiezo@demeter.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Niniejsza praca dotyczy badań modelowych nad tworzeniem syntetycznych połączeń kwasów huminowych z minerałami (Na-montmorylonitem, mika i kaolinitem), przy różnym pH (3-7) i w obecności tlenku glinu. Główny cel tych badań to opracowanie optymalnego odczynu suspensji dla syntezy wspomnianych połączeń, rola jonu glinu oraz ocena przereagowania kwasów huminowych z minerałami na podstawie powierzchni właściwej i przewodności elektrolitycznej. Stwierdzono istotny wpływ wartości pH suspensji na wielkość powierzchni właściwej i przewodności elektrolitycznej, najwyższą korelację wykazano dla połączeń z kaolinitem ($r = 0,93^{***}$). Ogólnie stwierdzono, że przereagowanie kwasów huminowych z minerałami zależy od typu minerału, wartości pH suspensji oraz od obecności Al_2O_3 .

Słowa kluczowe: połączenia organiczno-mineralne, kwasy huminowe, minerały ilaste powierzchni właściwa, przewodność elektrolityczna

WSTĘP

Problem połączeń organiczno-mineralnych w glebach jest bardzo ważny z punktu widzenia gleboznawczego i wciąż nie do końca poznany. Dąży się stale do stworzenia w glebach warunków sprzyjających tworzeniu się tych połączeń celem poprawy ich żyzności. Zbadanie kompleksów organiczno-mineralnych wydzielonych bezpośrednio z gleby jest nieco utrudnione ze względu na zbyt skomplikowaną procedurę ich ekstrakcji. Stosowane w tym celu ekstrahenty powodują znaczną dyspersję, co przyczynia się do naruszenia naturalnych właściwości połączeń organiczno-mineralnych [11]. Znacznie łatwiej więc przygotować preparaty tych połączeń w warunkach laboratoryjnych.

Sporządzono więc preparaty organiczno-mineralne w laboratorium wykorzystując minerały ilaste jak: Na-montmorylonit, mika oraz jeden z najbardziej rozpowszechnionych minerałów w glebach tj. kaolinit oraz próbki kwasów humi-

nowych wydzielonych z czarnoziemiu, tlenek glinu (Al_2O_3) oraz roztwór 0,1M NaOH. W piśmiennictwie wiele jest prac dotyczących charakterystyki układów: minerał-substancja organiczna-sole glinu, żelaza i innych jonów, [1,7,19,25,]. Mało jest jednak prac dotyczących zagadnienia zaplanowanego w niniejszej pracy tj. wykorzystania powierzchni właściwej oraz przewodności elektrolitycznej jako parametrów do określenia stopnia przereagowania kwasów huminowych z minerałami [13,14].

Głównym celem wspomnianych badań było opracowanie optymalnego odczynu suspensji dla syntezy kwasów huminowych z minerałami, rola jonu glinu oraz próba określenia ich przereagowania na podstawie wspomnianych wyżej parametrów.

Przyпуска się opierając się na danych literaturowych [23], że podczas tworzenia syntetycznych połączeń organiczno-mineralnych przy różnych wartościach pH, w układzie faza stała (minerał, kwas huminowy, tlenek glinu (Al_2O_3) – roztwór elektrolitu 0,1 M NaOH, zaszły skomplikowane reakcje chemiczne oraz ciekawe zjawiska powierzchniowe. Należy tu wymienić kolejno: adsorpcja jonów, kwasów huminowych, hydratacja powierzchni, występowanie sił międzycząsteczkowych, zmiany elektrostatycznych potencjałów międzyfazowych, przemiany związków glinu oraz związków posiadających aktywne jony wodorowe, destrukcja sieci krystalicznej minerałów ilastych, proces koagulacji czy peptyzacji. Mnogość zachodzących procesów fizykochemicznych związana jest głównie z powstaniem ładunków powierzchniowych koloidów [13,15,16]. Przyczynami tworzenia się tych ładunków są defekty sieci krystalograficznej lub izomorficzne podstawianie atomu węzła sieci atomem o innej wartościowości, jak również reakcje amfoteryczne [4]. Minerale posiadają przeważnie ładunek stały, a jego wielkość jest charakterystyczna dla typu minerału i warunków jego genezy. Dla większości minerałów glebowych sieć krystaliczna posiada ujemny ładunek stały, zaś powierzchnie krawędzi bocznych tych stałoladunkowych minerałów ilastych posiadają ładunek zmienny. Ładunek zmienny stałopotencjałowy posiadają także tlenki i wodorotlenki glinu, tlenki krzemu oraz amfoteryczne tlenki i hydroksytlenki glinu i żelaza [20]. Glebowa materia organiczna posiada głównie ujemny ładunek zmienny związany głównie z reakcjami dysocjacji protonogennych grup funkcyjnych [8,9]. Zmiany odczynu mogą powodować również destrukcję sieci krystalicznej minerałów ilastych. W warunkach glebowych te procesy zachodzą przy stosunkowo niskich wartościach pH (poniżej 4,5), jednak przy niskiej mocy jonowej roztworu glebowego dekompozycja sieci krystalicznej może zachodzić już przy pH 7. Powyższe procesy zachodzą przy udziale jonów wodorowych zaadsorbowanych wymiennie na powierzchni minerałów, przy czym w zależności od typu minerału atak protonów może przebiegać w dwojaki sposób [8,9]: od strony płytki minerału (kaolinit), bądź od strony lica (montmorylonit), co ma znaczący wpływ na zachodzące tam zjawiska powierzchniowe [8,16].

MATERIAŁ I METODY

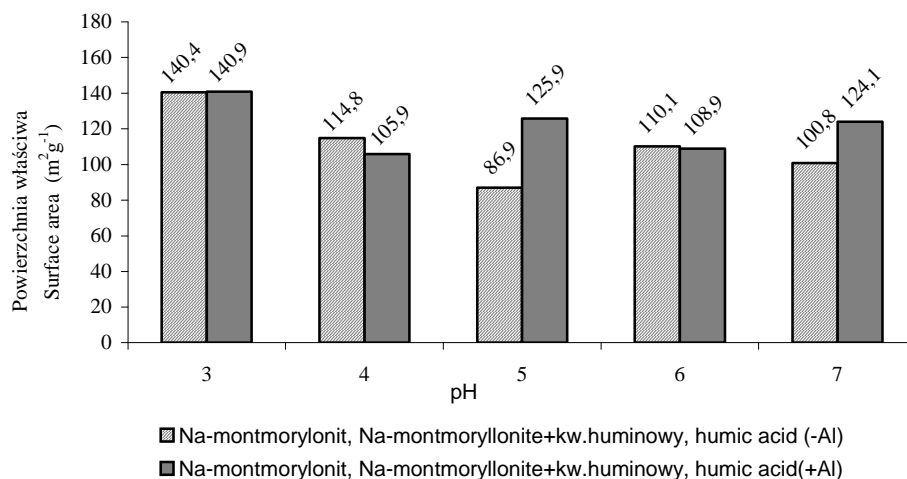
Do sporządzenia preparatów połączeń organiczno-mineralnych użyto minerałów: Kaolin-Georgia-Kga-1b, Na-montmorylonit-Wyoming-S-Wy-2, mika-Barasym-SSM-100 (Missouri-Columbia, USA), kwas huminowy wydzielony z czarnoziemiu o popielności około 5%, metodą Schnitzera [18] oraz Al_2O_3 (jako jeden z najbardziej pospolitych w przyrodzie związków glinu). Sporządzono suspensje minerału (4 g) z 0,1 M roztworem NaOH w stosunku 1:10, następnie do tych suspensji dodawano preparaty kwasów huminowych w ilości 0,4 g kwasu huminowego i 0,4 g Al_2O_3 . Otrzymane suspensje doprowadzano przy użyciu HCl do zaplanowanych wartości pH (3-7), wytrząsano okazjonalnie mieszając i pozostawiano na 24 godziny celem przereagowania. Proces ten kontrolowano i korygowano przez okres trzech tygodni celem otrzymania względnie stałej zaplanowanej wartości pH [13,14]. Następnie przepłukiwano je wodą destylowaną do zaniku reakcji na chlorki, odwirowywano, suszono w suszarce w 30°C pod próżnią, po czym ucierano na jednolitą, sypką postać. W ten sposób otrzymano gotowe preparaty połączeń organo-mineralnych tj. minerałów: Na-montmorylonitu, miki i kaolinitu z kwasami huminowymi i z tlenkiem glinu. Następnie w przygotowanych preparatach wykonano oznaczenia wybranych parametrów fizykochemicznych jak: powierzchnię właściwą i przewodność elektrolityczną.

Powierzchnię właściwą oznaczono na podstawie początkowego fragmentu izotermy adsorpcji pary wodnej w 20°C (z 4 punktów pomiarowych oraz w przedziale ciśnień względnych adsorbentu $0 < P/P_0 < 0,35$ w oparciu o równanie Brunauera, Emmeta i Teller (BET) [2]. Izotermy adsorpcji pary wodnej wyznaczono grawimetrycznie w 20°C , wykorzystując suszarkę próżniową w termostатовanym pomieszczeniu wg Stawińskiego [21].

Przewodnictwo elektrolityczne oznaczono konduktometrem cc311 (Elmetron-Poland) w temperaturze $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Przeprowadzono wcześniej kalibrację na roztworach KCl o różnej koncentracji [10]. Otrzymane wyniki powierzchni właściwej oraz przewodnictwa elektrolitycznego poddano obliczeniom statystycznym, w tym analizie wariancji wykorzystując program komputerowy Statgraphics, oraz analizie regresji wykorzystując program komputerowy Excel. Wyznaczone zależności opisano równaniem liniowym, potęgowym, logarytmicznym i wykładniczym, przy czym do opisu analizy zależności wybrano funkcję najlepiej dopasowaną.

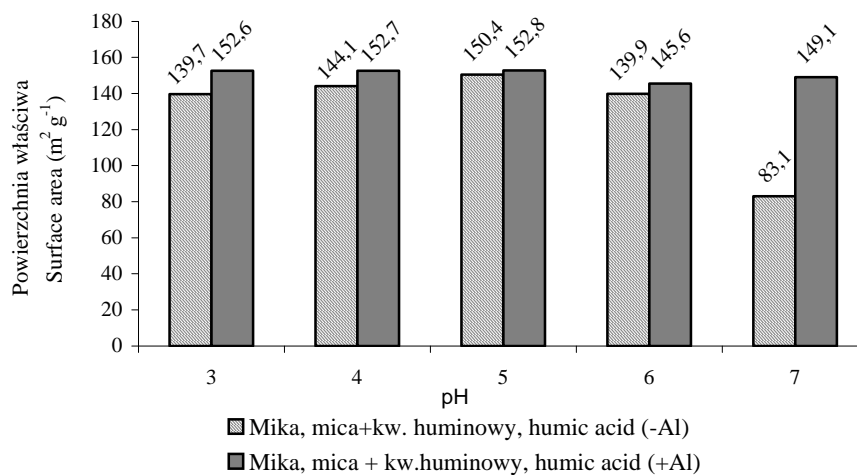
WYNIKI I DYSKUSJA

Zmiany odczynu suspensji dla syntezy połączeń organiczno-mineralnych przyczyniły się do wyraźnych zmian wielkości powierzchni właściwej preparatów, które przedstawiono na rysunkach (1-3).



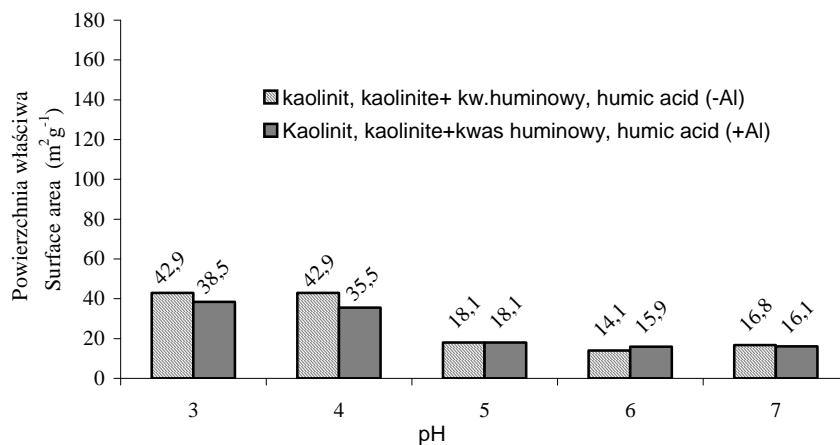
Rys. 1. Zależność pomiędzy wartością pH i powierzchnią właściwą dla preparatów połączeń organiczno-mineralnych z Na-montmorillonitem (+-Al)

Fig. 1. Correlations between pH value and surface area for organo-mineral complexes with Na-montmorillonite (+-Al)



Rys. 2. Zależność pomiędzy wartością pH i powierzchnią właściwą dla preparatów połączeń organiczno-mineralnych z mika (+-Al)

Fig. 2. Correlations between pH value and surface area for organo-mineral complexes with mica (+-Al)



Rys. 3. Zależność pomiędzy wartością pH i powierzchnią właściwą dla połączeń organiczno-mineralnych z kaolinitem (+–Al)

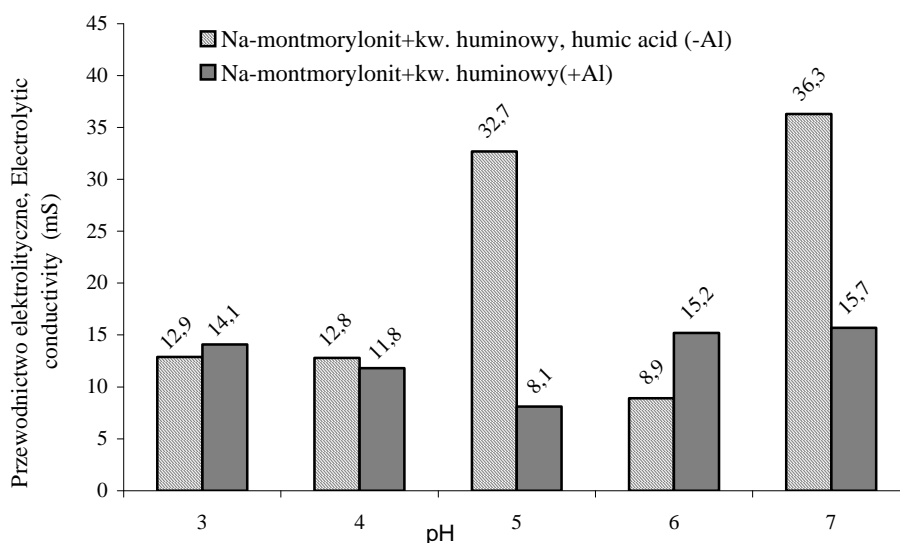
Fig. 3. Correlations between pH value and surface area for organo-mineral complexes with kaolinite (+–Al)

Powierzchnia właściwa samego kaolinitu wynosi $9,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Na-montmorylonitu $85,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, miki $128,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, kwasu huminowego około $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Powierzchnia właściwa połączeń z kaolinitem bez glinu wynosi od $14,1$ do $42,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, zaś z glinem od $15,9$ do $38,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, z Na-montmoryllonitem bez glinu $86,9$ do $140,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, zaś z glinem od $105,9$ do $140,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, z miką bez glinu od $83,1$ do $150,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, zaś z glinem od $152,8$ do $145,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Obserwując wpływ pH na wielkość powierzchni właściwej zauważono w większości kombinacji tendencje wzrostowe w miarę obniżania wartości pH od 7 do 3, co może być spowodowane transformacją sieci krystalicznej użytych minerałów ilastych podczas obróbki prowadzącej do powstania syntetycznych połączeń minerałów, kwasu huminowego i jonu glinu. Ten stopniowy wzrost wartości powierzchni właściwej może być też związany z tworzeniem amorficznej krzemionki, o dużej powierzchni w procesach kwaśnej destrukcji minerałów [5]. Stąd też przy pH 3 powierzchnia właściwa ma największą wartość.

Analizując wyniki powierzchni właściwej (rys. 1-3) zauważono, że obecność jonu glinu wpływa w przypadku Na-montmorylonitu i miki na zwiększenie się stopnia przereagowania kwasów huminowych z minerałem przy niższym pH. Można to wytłumaczyć tym, że glin na równi z krzemem stanowi główny element siatek krystalicznych pierwotnych i wtórnych minerałów ilastych [15]. Obecność różnorodnych form chemicznie aktywnego glinu kontrolowana jest przez pH. Glin w postaci jonu trójwartościowego występuje w postaci wolnej przy pH poniżej 5,5 [12]. Stąd też w przeprowadzonym doświadczeniu modelowym nad

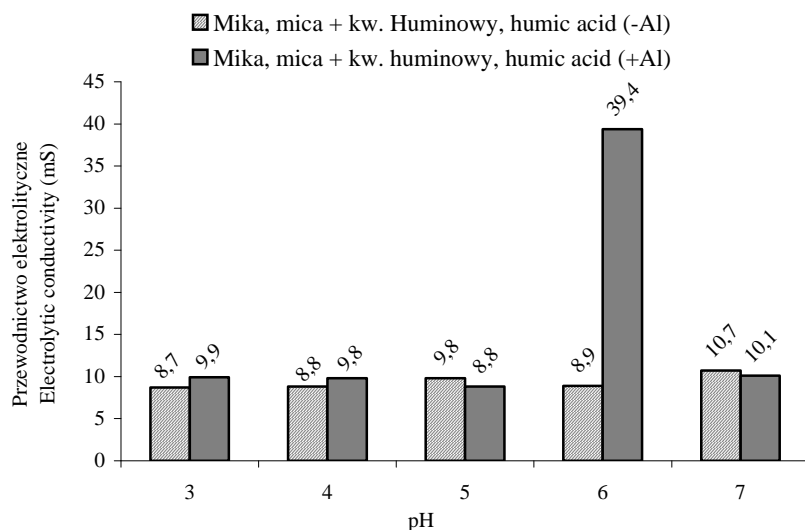
tworzeniem syntetycznych połączeń organiczno-mineralnych wybrano zakres pH od 3-7. W tym też zakresie widoczne są zmiany wielkości powierzchni właściwej dla preparatów z glinem i bez jego udziału.

Analizując zaś wyniki powierzchni właściwej dla połączeń kwasów huminowych z kaolinitem najmniejsze wartości zauważono przy pH 6 i 7. Przypuszcza się, że zmniejszenie powierzchni właściwej nastąpiło na skutek zmian fizyko-chemicznych i geometrycznych powierzchni związanymi z usuwaniem tlenków amorficznych jak również z procesem hydrofobizacji minerału [6,25]. Kaolinit jest w porównaniu do innych minerałów dość odporny na zmianę warunków środowiska i jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych minerałów w glebach, posiada z reguły niski ładunek i powierzchnię właściwą [23]. Stąd też wartości powierzchni właściwej preparatów połączeń organiczno-mineralnych z kaolinitem są mniejsze w porównaniu do minerałów pęczniejących [8,9]. Piśmiennictwo [24,25] donosi, że sorpcja cząsteczek organicznych przez pęczniejące minerały ilaste powoduje rozsuniecie pakietów i w związku z tym zwiększenie powierzchni właściwej. Można przypuszczać, że opisane powyżej przemiany związków glinu oraz liczne zjawiska fizykochemiczne i powierzchniowe mają znaczący wpływ także na wartości przewodności elektrolitycznej badanych preparatów (wykresy 4-6).



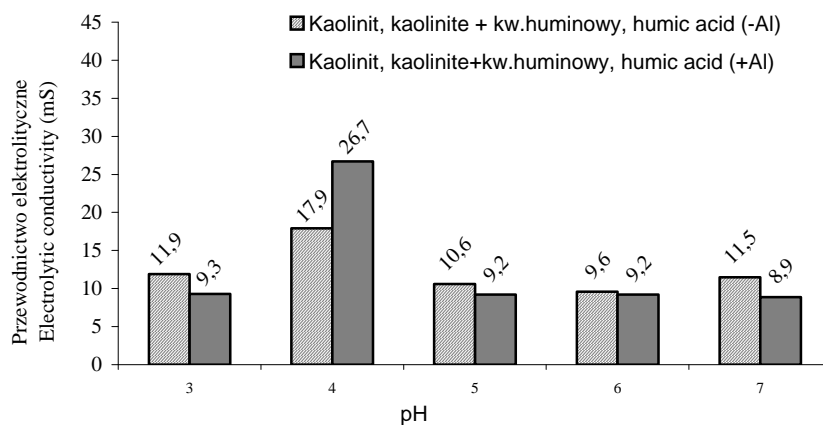
Rys. 4. Zależność pomiędzy wartością pH i przewodnością elektrolityczną dla połączeń organiczno-mineralnych z Na-montmorillonitem(+–Al)

Fig. 4. Correlations between pH value and electrolytic conductivity for organo-mineral complexes (+–Al)



Rys. 5. Zależność pomiędzy wartością pH i przewodnością elektrolityczną dla połączeń organiczno-mineralnych z mika (+-Al)

Fig. 5. Correlations between pH value and organo-mineral complexes with mica (+-Al)



Rys. 6. Zależność pomiędzy wartością pH i przewodnością elektrolityczną dla połączeń organiczno-mineralnych z kaolinitem (+-Al)

Fig. 6. Correlations between pH value and electrolytic conductivity for organo-mineral complexes with kaolinite (+-Al)

Skutki przepływu prądu przez elektrolity z reguły ujawniają się w zmianach ich stężeń i w zmianach chemicznych czynników biorących udział w ich przewodzeniu. Przewodność elektrolityczna okazała się obok powierzchni właściwej równie dobrym parametrem określającym stopień przereagowania kwasów huminowych z minerałami, ponieważ ruchliwość jonów zmniejsza się w wyniku reakcji kompleksowania [3,17]. Im mniejsza wartość przewodności elektrolitycznej badanych preparatów, tym stopień skompleksowania jest większy. Wartość przewodności elektrolitycznej dla połączeń z kaolinitem bez glinu waha się od 9,6 do 17,9 mS, zaś dla tych samych kombinacji, lecz z udziałem glinu od 8,9 do 26,7 mS, dla połączeń z Na-montmoryllonitem bez glinu wynosi od 8,9 do 36,3 mS, z glinem 8,1 do 15,7 mS, zaś dla połączeń z miką bez glinu 8,7 do 10,7 mS, zaś z glinem 8,8 do 39,4 mS. Można stwierdzić, że najwyższy stopień przereagowania z kaolinitem nastąpił przy pH 7 (w kombinacjach z dodatkiem glinu), zaś z Na-montmoryllonitem i miką przy pH 5.

Na podstawie powyższych rozważań oraz wyników powierzchni właściwej i przewodnictwa elektrolitycznego można stwierdzić, że stopień przereagowania kwasów huminowych z kaolinitem jest zależny od typu minerału, od wartości pH suspensji oraz od obecności glinu. Dokładne zależności, wyszczególnienie istotnych różnic oraz istotny wzrost lub spadek wartości badanych parametrów stwierdzono po przeprowadzeniu analizy wariancji wykorzystując program Statgraphics, zaś do obliczeń analizy regresji program MS Excel.

Tabela 1 przedstawia wyniki analizy regresji, gdzie badano w jakim stopniu zmiana pH suspensji przygotowanych preparatów połączeń organiczno-mineralnych wpłynęła na zmianę powierzchni właściwej oraz przewodnictwa elektrolitycznego dla wszystkich kombinacji z minerałami ogólnie oraz osobno dla wymienionych minerałów jak: Na-montmoryllonit, mika i kaolinit, wzbogacone glinem, jak również bez wzbogacenia. Wyznaczone zależności opisano równaniem liniowym, potęgowym, wykładniczym i logarytmicznym. Stwierdzono istotny wpływ wartości pH suspensji na wielkość powierzchni właściwej i przewodnictwa elektrolitycznego. Najwyższą korelację wykazano dla połączeń organiczno-mineralnych z kaolinitem, odnośnie powierzchni właściwej (dla wszystkich kombinacji, $r = 0,93^{***}$), w przypadku zaś przewodnictwa elektrolitycznego dla połączeń kwasów huminowych z kaolinitem (z glinem, $r = 0,93^{***}$), oraz dla połączeń z miką bez glinu ($r = 0,75^{***}$).

Analiza statystyczna otrzymanych wyników objęła także analizę wariancji, do obliczeń, której wykorzystano program komputerowy Statgraphics.

Tabela 2 przedstawia różnice pomiędzy wartościami powierzchni właściwej i przewodności elektrolitycznej badanych preparatów z glinem i bez glinu przy każdej wartości pH osobno.

SYNTEZA KWASÓW HUMINOWYCH Z MINERAŁAMI

Analizowano jak dodatek glinu wpłynął na zmianę wspomnianych parametrów przy pH od 3-7. W przypadku połączeń kwasów huminowych z Na-montmorylonitem zauważono, że dodatek glinu wpłynął istotnie na wzrost powierzchni właściwej przy pH 5, w przypadku miki wzrost nastąpił przy pH 7, zaś w przypadku kaolinitu dodatek glinu spowodował istotną zmianę powierzchni właściwej przy pH 3 i 4, przy czym przy pH 3 nastąpił istotny spadek, zaś przy pH 4 istotny wzrost wartości powierzchni właściwej. Analizując zaś zmiany przewodnictwa elektrolitycznego pod wpływem dodatku glinu, przy każdym pH osobno, stwierdzono, że w przypadku połączeń z Na-montmorylonitem istotny wzrost nastąpił przy pH 3 i 6, zaś spadek przy pH 4, 5 i 7. W przypadku połączeń z miką istotny wzrost nastąpił przy pH 3, 4 i 6, zaś spadek przy pH 5, przy pH 7 nie stwierdzono istotnych różnic wartości przewodnictwa elektrolitycznego. Odnośnie połączeń z kaolinitem istotny wzrost wartości przewodnictwa elektrolitycznego nastąpił przy pH 4, przy pH 3, 5 i 7 zaś spadek wartości badanego parametru, przy pH 6 nie stwierdzono zaś istotnej różnicy.

Tabela 1. Zależność pomiędzy wartością pH a powierzchnią właściwą i przewodnością elektrolityczną dla preparatów połączeń organiczno-mineralnych +-Al

Table 1. Relationship between pH value and surface area and between pH value and electrolytic conductivity for organo-mineral complexes +- Al

Preparat organiczno-mineralny+Al/-Al. (kontrast) Organo-mineral complexes+Al/-Al (contrast)	Równanie dla powierzchni właściwej Equation for surface area	Współczynnik korelacji (powtórzenia) Correlation coefficient (replication)	Równanie dla przewodności elektrolitycznej Equation for electrolytic conductivity	Współczynnik korelacji (powtórzenia) Correlation coefficient (replication)
Na-montmorylonit+/-Al	$Y = a \ln(x) + b$	0,41 (n = 30)*	$Y = a + bx$	0,38 (n = 15)*
Na-montmorylonit-Al	$Y = a \ln(x) + b$	0,59 (n = 15)*	$Y = a + bx$	0,53 (n = 15)*
Na-montmorylonit +Al	n.s.		n.s.	
Mika, mica +/- Al	$Y = a + bx$	0,37 (n = 30)*	n.s.	
Mika, mica -Al	$Y = e^{(a + bx)}$	0,67 (n = 15)*	$Y = a + bx$	0,75 (n = 15)***
Mika, mica +Al	n.s.		n.s.	
Kaolinit, kaolinite +/- Al	$Y = ax^b$	0,93 (n = 30)***	n.s.	
Kaolinit, kaolinite -Al	$Y = ax^b$	0,93 (n = 15)***	$Y = a + bx$	0,72 (n = 15)**
Kaolinit, kaolinite +Al	$Y = ax^b$	0,93 (n = 15)***	$Y = ax^b$	0,93 (n = 15)***

* 90% przedział ufności – 90% confidence interval,

** 95% przedział ufności – 95% confidence interval,

*** 99% przedział ufności – 99% confidence interval,

n.s. Nieistotne statystycznie – no statistically significant.

Tabela 2. Istotne statystycznie różnice w wartościach powierzchni właściwej oraz w wartościach przewodności elektrolitycznej dla preparatów organiczno-mineralnych +/- Al, przy pH (3-7)**Table 2.** Statistical significance of differences in the surface area value for organo-mineral complexes with and without aluminum amendment (pH 3-7)

Preparat Preparation (+/-Al)	pH 3	pH 3	pH 4	pH 4	pH 5	pH 5	pH 6	pH 6	pH 7	pH 7
	Ec	S	Ec	S	Ec	S	Ec	S	Ec	S
Na-m+HA/Na-m+HA+Al	+	0	-	0	-	+	+	0	-	0
Mi+HA/Mi+HA+Al	+	0	+	0	-	0	+	0	0	+
Ka+HA/Ka+HA+Al	-	-	+	+	-	0	0	0	-	0

Ojaśnienia – Explanations:

HA – Kwasy huminowe – Humic acids,

Na-m – Na-montmorylonit – Na-montmoryllonite,

Mi – Mika – Mica,

Ka – Kaolinit – Kaolinite,

Ec – Przewodnictwo elektrolityczne – Electrolytic conductivity (mS),

S – Powierzchnia właściwa – Surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),

(+) – istotny statystycznie wzrost – statistically significant increase,

(-) – istotny statystycznie spadek – statistically significant drop,

(0) – nie ma różnic istotnych statystycznie – no significant difference.

WNIOSKI

1. Dodatek jonu glinu wpłynął istotnie na wzrost powierzchni właściwej dla połączeń z Na-montmorylonitem przy pH 5, z miką przy pH 7, zaś z kaolinitem przy pH 3 i 4, przy czym przy pH 3 nastąpił istotny statystycznie spadek, zaś przy pH 4 istotny statystycznie wzrost powierzchni właściwej.

2. Powierzchnia właściwa połączeń kwasów huminowych z Na-montmorylonitem waha się w granicach $87\text{-}140,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, z miką $83,1\text{-}152,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, z kaolinitem $14,1\text{-}43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3. Przewodność elektrolityczna dla połączeń kwasów huminowych z Na-montmorylonitem mieści się w przedziale od 8,1 do 36,3 mS, dla połączeń z miką od 8,7-39,4 mS, zaś dla połączeń z kaolinitem od 9 do 26,7 mS.

4. Przereagowanie kwasów huminowych z minerałami zależy od typu minerału oraz od pH suspensji podczas tworzenia syntetycznych połączeń organiczno-mineralnych oraz od obecności Al_2O_3 .

5. Ogólnie stwierdzono istotny wpływ wartości pH suspensji na wielkość powierzchni właściwej oraz przewodnictwa elektrolitycznego. Najwyższą korelację wykazano dla preparatów organiczno-mineralnych z kaolinitem ($r = 0,93^{***}$).

PIŚMIENNICTWO

1. **Annunziata De Cristofaro, Antonio Violante.**: Effect of hydroxy-aluminium species on the sorption and interlayering of albumin on to montmorillonite. Elsevier. Applied Clay Science, 19, 59-67, 2001.
2. **Brunauer S., Emmet P.H, Teller E.**: Adsorption of gases in multi-molecular layers. J.Am. Chem. Soc., 60,309-319, 1938.
3. **Cygański A.**: Metody elektroanalizy. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa. 1991.
4. **Dutkiewicz E.**: Fizykochemia powierzchni. Wyd. Nauk. Techn., 1-224, 1998.
5. **Foth H.D., Ellis B.G.**: Soil Fertility. 2nd Edition. CRC Lewis. Boca Raton, FL, 1997.
6. **Hajnos M.**: Energia powierzchniowa, wielkości jej składowych jako parametry określające zwilżalność i stan agregacyjny wybranych minerałów ilastych i gleb. Acta Agrophysica, 17, 1999.
7. **Harsh, J.B. Doner, H.E.**: The nature and stability of aluminum hydroxide precipitated on Wyoming montmorillonite. Geoderma, 36, 45-56, 1985.
8. **Józefaciuk G., Stawiński J.**: Ważniejsze mechanizmy reakcji chemicznych i procesów fizykochemicznych zachodzących podczas zmian odczynu gleby. Sympozjum Naukowe. Przyrodnicze i antropologiczne przyczyny oraz skutki zakwaszania gleb, 63-71, 1995.
9. **Józefaciuk G.**: Zmiany właściwości powierzchniowych gleb i minerałów ilastych w procesach zakwaszania i alkalizacji. Acta Agrophysica, 15, 1998.
10. **Kalra Y.P., Maynard D.G.**: Methods manual for forest soil and plant analysis. Information Report Nor-X-319, Canada, 35-37, 1991.
11. **Kononowa M.M.**: Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRL, Warszawa, 1968.
12. **Kotowski M., Kotowska U.**: Uwalnianie i migracja glinu, cynku, miedzi i ołowiu w glebach bielicoziemnych pod wpływem zakwaszania. Acta Agrophysica, 31, 2000.
13. **Książkowska A.**: Assessment of the conditions for the formation of organic-mineral complexes in soils on the basis of surface properties. Int. Agrophysics, 15(3), 165-172, 2001.
14. **Książkowska A.**: Powierzchnia właściwa jako parametr charakteryzujący stopień przereagowania kwasów humusowych z bentonitem i illitem. Acta Agrophysica, 23, 59-64, 1999.
15. **Marion G. M., Hendricks G.R. and Fuller W.H.**: Aluminum and silica solubility in soils. Soil Science, 121(2), 76-85, 1976.
16. **Motowicka-Terelak**: Przegląd badań nad kwasowością gleb. W: Materiały z sympozjum „Fizykochemiczne właściwości gleb różnych ekosystemów”, Sękocin 1978, P.T.G.Warszawa, 105-122, 1979.
17. **Podsiadło H.**: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej. Wydawnictwo Uczelniane Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, 91-117, 1990.
18. **Schnitzer M., Schluppli P.**: Method for the Sequential extraction of organic matter for soils and soil fractions. Soil Sci. Soc. AMJ., 53, 1418-1424, 1989.
19. **Sergey M. Shevchenko, George W. Bailey.**: Non-bonded organo-mineral interactions and sorption of organic compounds on soil surfaces: a model approach. Elsevier. Journal of Molecular Structure (Theochem), 422, 259-270. 1998.
20. **Shuman L. M.**: Comparison of exchangeable Al, extractable Al, and Al in soil fractions. Can. J. Soil Sci., 70, 263-275, 1990.
21. **Stawiński J., Gliński J., Ostrowski J., Stępniewska Z., Sokołowska Z., 45 Bowanko G., Józefaciuk G., Książkowska A., Matyka-Sarzyńska D.**: Przestrzenna charakterystyka powierzchni właściwej gleb ornych Polski. Monografia. Acta Agrophysica, 33, 1999.
22. **Stoch L.**: Clay minerals. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 3-503, 1974.

23. **Sprycha R.:** Adsorpcja prostych jonów nieorganicznych na granicy faz tlenek metalu/ wodny roztwór elektrolitu-struktura podwójnej warstwy elektrycznej. Rozprawa habilitacyjna, UMCS Lublin, 1986.
24. **Tschapek M.:** Criteria for determining the hydrophilicity-hydrophobicity of soils. Z. Pflanzenernnaehr, Bodenkd., 147 (2), 238-249, 1984.
25. **Yariv S. and Cross H.:** Organo clay complexes and interactions. Marcel Dekker, New York, 2002.

SYNTHETIC OF HUMIC ACIDS WITH MINERALS AT VARIOUS pH (3-7)
AND A PRESENCE Al_2O_3

Alicja Księżopolska

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: aksiezo@demeter.ipan.lublin.pl

Abstract. This paper concerns model research on formation of synthetic bindings of humic acids with minerals: Na-montmorillonite; mica; kaolinite at various pH values (3-7) and at the presence of aluminium ions. The aim of this research was to elaborate an optimum reaction of suspension for the synthesis of organic-mineral bindings, the role of aluminium ions, and an attempt to determine the degree of their complexity on the basis of the specific surface area and of the electrolytic conductivity. An important influence of the pH value of the suspension was stated on the value of electrolytic conductivity and surface area. The greatest correlation was found in the organic-mineral preparations with kaolinite ($r = 0.93^{***}$). Generally it can be stated that the degree of reaction of humic acids with minerals depended most of all on the type of mineral, pH value, and the presence of aluminium.

Key words: organic-mineral preparations, humic acids, clay minerals, surface phenomena, surface area, electrolytic conductivity