Acta Agrophysica, 2001, 57, 101-112

NIEJEDNORODNOŚĆ ENERGETYCZNA POWIERZCHNI MAD BRUNATNYCH

Z. Sokołowska[1], *S. Sokołowski*[2]

[1]Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN w Lublinie, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
zosia@maja.ipan.lublin.pl; sokolows@demeter.ipan.lublin.pl
[2]Zakład Modelowania Procesów Fizykochemicznych, UMCS, Lublin
stefan@paco.umcs.lublin.pl

S t r e s z c z e n i e. Analizowano wyniki adsorpcji pary wodnej i azotu na wybranych madach z uwzględnieniem ich niejednorodności powierzchni oraz podjęto próbę znalezienie zależności pomiędzy średnią energią adsorpcji a podstawowymi właściwościami badanych gleb. Funkcje rozkładu energii oraz średnią energię adsorpcji obliczano w oparciu o równanie tzw. całkowej izotermy adsorpcji, stosując do jego rozwiązania metodę iterakcyjną Stanleya i Guichona. Funkcje rozkładu energii $\chi(\varepsilon)$ dla pary wodnej i azotu miały różny kształt, a centra adsorpcji dla obu gazów charakteryzowały się wyraźnie inną wielkością energii. Średnia wartość E dla adsorpcji pary wodnej była zdecydowanie wyższa niż dla adsorpcji azotu i wynosiła odpowiednio, około 3,4 kJ/mol i 1,98 kJ/mol. Średnia wartość E przeważnie była najniższa dla mad lekkich, a najwyższa dla mad ciężkich. Zależności pomiędzy średnią energią adsorpcji E, a pojemnością wymienną kationów, zawartością frakcji koloidalnej i próchnicy były bardziej widoczne dla poziomu wzbogacenia.

S ł o w a k l u c z o w e: adsorpcja pary wodnej i azotu, mady, niejednorodność powierzchni, energia adsorpcji.

WSTĘP

Jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych jest zjawisko adsorpcji, a uogólniając - sorpcji. Sorpcja odgrywa decydującą rolę w wielu procesach fizykochemicznych zachodzących w glebach, a poznanie jej pozwala na wyjaśnienie szeregu zagadnień związanych z żyznością, mineralnym odżywianiem roślin, odczynem, zachowaniem się nawozów w glebie, transportem wody, par, gazów i jonów, zanieczyszczeniem wód itd.Współczesne gleboznawstwo postrzega glebę nie tylko jako układ fizyczny, chemiczny i biologiczny, lecz również i fizykochemiczny [3]. Truizmem jest stwierdzenie, że gleba jest układem niejednorodnym,

polidyspersyjnym, wielofazowym i wieloskładnikowym. Gleba może także znajdować się 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 powierzchni dotyczy nie tylko gleby jako całości, ale również poszczególnych składników fazy stałej gleby. Niejednorodność energetyczna wyrażana poprzez funkcję rozkładu centrów adsorpcyjnych lub średnią energię adsorpcji ma istotny wpływ nie tylko na przebieg wymienionych wcześniej procesów zachodzących w glebie, lecz może też być jedną z wielkości charakteryzujących materiał glebowy.

Kształt wyznaczonej krzywej rozkładu energii zależy od rodzaju założonej lokalnej izotermy adsorpcji. Jako lokalne izotermy adsorpcji najczęściej stosowane są trzy równania izoterm [8]. Są to: równanie Langmuira zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej, bez oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami; równanie Fowler-Guggenheima zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej, z oddziaływaniami pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami oraz równanie Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) zlokalizowanej adsorpcji wielowarstwowej, bez oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami.

Metody analizowania i rozwiązań całkowego równania adsorpcji oraz metod doboru lokalnej izotermy adsorpcji są przedstawione w szeregu specjalistycznych monografiach i publikacjach [np. 5,7-9,13,20,21,34]. Jednakże przy wyznaczaniu funkcji rozkładu energii adsorpcji w przypadku adsorpcji na powierzchni fraktalnej energetycznie niejednorodnej, izoterma adsorpcji lokalnej powinna uwzględniać także fraktalny charakter powierzchni [4,22,28].

Teoretyczne metody opisu niejednorodności powierzchni materiału glebowego są ostatnio coraz częściej stosowane do opisu gleby jako porowatego i wieloskładnikowego, niejednorodnego układu. Dotychczasowe badania dotyczyły zagadnień związanych z wpływem niejednorodności energetycznej powierzchni gleb i jej składników na ich właściwości adsorpcyjne, adsorpcję anionów, gazów i pary wodnej [2,15,19,22,26,28,29,30-32], korelacji pomiędzy niejednorodnością energetyczną i geometryczną powierzchni, wprowadzeniem nowych równań do opisu adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych [27], wpływu substancji organicznej [11,23], odczynu [10, 12], wapnowania [25] czy procesów degradacji [14,18,24].

Celem niniejszej pracy było przedstawienie: i) wyników analizy adsorpcji pary wodnej i azotu na wybranych madach z uwzględnieniem niejednorodności

ich powierzchni; ii) znalezienie zależności pomiędzy średnią energią adsorpcji a podstawowymi właściwościami badanych mad.

MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono na madach rzecznych (Eutric Fluvisols, FAO 1974), reprezentujących mady brunatne i właściwe. Badany materiał zawierał po 5 profili mad lekkich i średnich oraz 6 profili mad ciężkich. Próbki używane do badań były w stanie powietrznie suchym, przesiane przez sito o średnicy oczek 1mm. Podstawowe charakterystyki fizyczne i chemiczne badanych gleb wykonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie. W tabeli 1 zamieszczono dane tylko dla poziomów próchnicznych.

Pomiary adsorpcji pary wodnej prowadzono metodą statyczną. Próbki, w ilości ok. 2 g umieszczano w naczyńkach wagowych i pozostawiano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego. Równowagowa prężność pary wodnej w komorze (p/p_0) była związana z gęstością roztworów kwasu siarkowego. Próbki ważono co 48 godzin. Ilość zasorbowanej pary wodnej wyliczano jako różnicę wagi próbki z zasorbowaną parą wodną i próbki suszonej w temperaturze 105 ^{o}C. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze 20 ^{o}C.

Izotermy adsorpcji azotu mierzono przy użyciu aparatu Sorptomatic 1990 firmy Fisons. Przed analizą próbki suszono w temperaturze 105 ^{o}C i odgazowywano w temperaturze pokojowej przez całą noc. Izotermy adsorpcji mierzono w temperaturze ciekłego azotu około 193 ^{o}C w zakresie prężności par azotu od $p/p_S=0$ do $p/p_S=0{,}99$ (p_S jest prężnością pary nasyconej). Wszystkie pomiary powtarzano trzykrotnie. Otrzymane wyniki przeliczano używając programu Milestone 200 będącego na wyposażeniu aparatu.

Tak otrzymane izotermy adsorpcji pary wodnej i azotu były podstawą do wyliczenia funkcji rozkładu energii oraz średniej energii adsorpcji.

Opis adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych energetycznie i geometrycznie (których wymiar fraktalny jest D) oparty był na zastosowaniu tzw. całkowej izotermy adsorpcji:

$$\frac{N_l(p,D)}{N_m} = \theta_l(p,D) = \int d\varepsilon \chi(\varepsilon)\theta_l(p,\varepsilon,D)\,. \qquad (1)$$

W równaniu (1) $N_l(p)$ jest doświadczalnie zmierzoną ilością zaadsorbowaną, N_m jest pojemnością monowarstwy, p jest ciśnieniem, ε jest energią adsorpcji,

Tabela 1. Charakterystyka fizyko-chemiczna poziomów powierzchniowych badanych mad
Table 1. Physico-chemical properties of the upper layer of the investigated alluvial soils

Nr	Zawartość frakcji, mm mm			OM	pH		PWK	S m^2/g		*E*	
	a	b	c	(%)	H_2O	KCl	cmol/k	N_2	H_2O	N_2	H_2O
					mady lekkie						
1	74	15	11	1,79	6,1	5,0	8,20	6,2	8,9	1,81	2,75
2	32	57	11	1,30	5,0	4,3	6,29	6,1	11,8	1,99	1,52
3	68	17	15	3,25	7,1	6,6	17,99	10,5	10,7	2,20	1,24
4	53	31	16	2,27	5,1	4,5	9,12	5,2	21,9	4,02	1,27
5	78	12	10	2,11	5,0	4,3	9,12	14,2	14,8	2,58	1,43
					mady średnie						
1	27	46	27	9,63	8,0	7,1	26,04	8,0	38,0	2,29	0,76
2	19	47	34	2,11	7,3	6,4	13,56	18,0	28,4	3,14	1,14
3	26	44	30	2,32	5,5	4,5	9,14	10,5	21,8	2,18	1,17
4	17	53	30	2,27	7,2	6,3	12,50	16,1	23,6	2,29	0,58
5	27	40	33	5,17	6,5	5,5	23,70	29,4	53,2	3,94	1,51
					mady ciężkie						
1	8	42	50	2,28	7,1	5,9	18,27	30,5	36,3	3,59	1,10
2	9	39	52	2,23	7,8	6,5	19,80	18,6	33,6	4,02	2,80
3	31	23	46	1,92	6,0	5,2	14,54	18,8	41,4	3,53	1,08
4	45	15	40	2,40	8,0	6,7	20,22	19,2	14,1	3,29	1,28
5	15	32	53	3,47	6,0	5,1	23,77	19,0	66,1	2,97	1,07
6	36	36	36	3,73	5,7	4,8	16,69	10,3	24,2	3,22	1,72

Objaśnienia: a - 1,0-0,1 mm, b - 0,1-0,02 mm, c - <0,02 mm; OM - substancje organiczne; PWK - pojemność wymienna kationów; S - powierzchnia właściwa; *E* - średnia energia adsorpcji.
Explanation: a - 1,0-0,1 mm, b - 0,1-0,02 mm, c -<0 ,02 mm; OM - organic matter; PWK - cation exchange capacity; S - specific surface area; *E* - average adsorption energy.

$\theta_l(p,\varepsilon,D)$ jest tzw, izotermą adsorpcji lokalnej, opisującą równowagę adsorpcyjną na centrach adsorpcyjnych o energii ε, a $\chi(\varepsilon)$ jest funkcją rozkładu energii adsorpcji. Jeśli izoterma całkowita $\theta_l(p)$ jest znana, dla określonego modelu adsorpcji lokalnej możemy rozwiązać równanie (1) ze względu na funkcję rozkładu energii adsorpcji. W niniejszej pracy lokalna izoterma wyrażona jest równaniem:

$$\theta_l(x,\varepsilon,D_s) = c(\varepsilon)f(x,D_s)/[1+c(\varepsilon)g(x)\,. \qquad (2)$$

gdzie, $f(x,D_s) = \sum_{i=1}^{L} i^{(2-D_s)} \sum_{j=i}^{L} x^j, g(x) = \sum_{j=1}^{L} x^j$, a $c(\varepsilon)$ jest stałą w równaniu BET i wynosi $c(\varepsilon)=\exp[-(\varepsilon-\varepsilon_0)/kT]$, k jest to stała gazowa, a ε_0 jest energią kondensacji adsorbatu [2,9]. Do rozwiązania równania (1) zastosowano metodę iteracyjną

Stanleya i Guichona [33]. Metoda ta polega na "wprowadzaniu" kolejnych poprawek do obliczanej funkcji rozkładu i minimalizowaniu różnicy pomiędzy doświadczalnie zmierzoną, a wyznaczoną z równania (1) całkowitą izotermą adsorpcji. Opis metody podano w [24].

Znając funkcję $\chi(\varepsilon)$ wyznaczano średnią wartość energii adsorpcji:

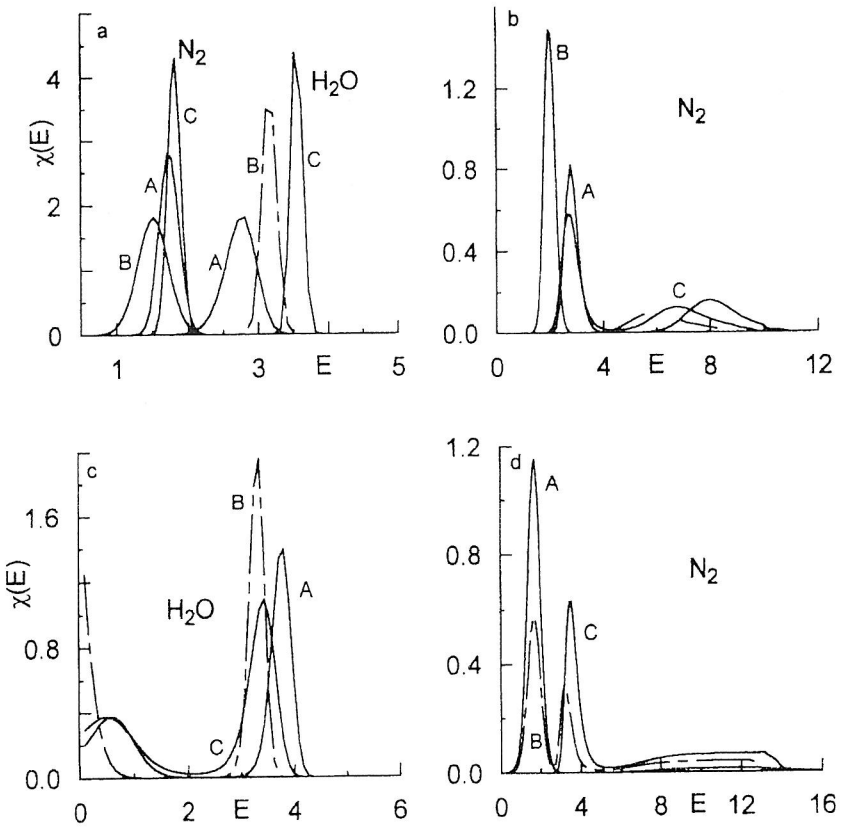
$$<\varepsilon>=\int d\varepsilon\varepsilon\chi(\varepsilon). \tag{2}$$

Zazwyczaj energię adsorpcji mierzy się względem energii kondensacji adsorbatu. Ponadto wygodnie jest posługiwać się bezwymiarowymi wielkościami. Dlatego w przeprowadzonych badaniach, w tabeli 2 i na rysunkach posługiwano się bezwymiarową energią $E=(<\varepsilon>-\varepsilon_c)/RT$, gdzie R jest stałą gazową a T temperaturą, w której przeprowadzano pomiary.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Jak wynika z teorii [7-9, 21] funkcja rozkładu energii otrzymana na podstawie danych adsorpcyjnych może mieć różny kształt. Na rys. 1 przedstawiono przykładowe funkcje rozkładu energii dla mady (lekkiej) właściwej (Rys. 1a) oraz dla mad brunatnych, odpowiednio średniej (Rys. 1d) i ciężkiej (Rys. 1b oraz Rys. 1c). Dla mady lekkiej (Rys. 1a) funkcje rozkładu energii adsorpcji miały kształt prostej funkcji ciągłej z pojedynczym pikiem. Taki kształt funkcji $\chi(\varepsilon)$ występował zarówno dla adsorpcji azotu jak i pary wodnej, ale centra adsorpcji dla obu gazów charakteryzowały się wyraźnie inną wielkością energii. W przypadku azotu mieściła się ona w przedziale około 0,66-1,33 kJ/mol, a dla pary wodnej od 4,8 do 9,7 kJ/mol. Dla badanych próbek mad brunatnych (Rys. 1b, 1c i 1d) funkcje rozkładu energii adsorpcji miały najczęściej kształt funkcji złożonej z dwoma pikami. Pierwszy pik, związany z centrami o niższej energii zdecydowanie dominował nad pozostałymi. Krzywe tego rodzaju dotyczyły głównie funkcji rozkładu energii adsorpcji dla azotu. Jak wynika z powyższych rysunków drugi pik był przesunięty na osi energii w kierunku wyższych energii adsorpcji E, a jego wysokość była niewielka (Rys. 1b) lub zaniedbywalnie mała (Rys. 1d).

Generalnie, na powierzchni badanych mad, w odniesieniu do azotu, istnieją praktycznie tylko jednego rodzaju centra adsorpcji t.j. centra o energii do około 2,7 kJ/mol. W przypadku pary wodnej na powierzchni badanych mad znajdują się centra adsorpcyjne zarówno o niższej jak i o wysokiej energii. I tak na powierzchni mady ciężkiej (Rys. 1c) znajduje się niewielka ilość centrów o energii do ok. 5,0 kJ/mol



Rys. 1. Funkcje rozkładu energii adsorpcji, $\chi(E)$, dla mady lekkiej - a, dla mady ciężkiej - b i c oraz dla mady średniej - d; A, B, C - poziomy genetyczne; E - bezwymiarowa energia.
Fig. 1. Adsorption energy distribution functions, $\chi(E)$ vs. dimensionless energy E, for light alluvial soil (a), heavy alluvial soil (b and c) and medium alluvial soil (d). A, B and C genetic horizons.

oraz w znacznej ilości centra o energii do ok. 10,0 kJ/mol. Natomiast na powierzchni mady właściwej (rys. 1a) występują tylko centra jednego rodzaju.

Średnie wartości energii adsorpcji dla badanych gleb podano w tabeli 2. Średnia wartość E dla adsorpcji pary wodnej była zdecydowanie wyższa niż dla adsorpcji azotu i wynosiła około 3,4 kJ/mol dla pary wodnej oraz około 1,98 kJ/mol dla adsorpcji azotu. Generalnie, średnia energia adsorpcji azotu dla mad lekkich i ciężkich rosła w głąb profilu glebowego, a dla mad średnich była raczej stała. W przypadku adsorpcji pary wodnej widoczna była zależność odwrotna; średnia energia adsorpcji malała z głębokością. Średnia wartość E przeważnie była najniższa dla mad lekkich, a najwyższa dla mad ciężkich (tabela 2).

Tabela 2. Średnia energia adsorpcji (E) azotu i pary wodnej dla badanych mad
Table 2. Average adsorption energy (E) of nitrogen and water vapour for alluvial soils

Gatunek mady Poziom	Lekka	Średnia	Ciężka
		Azot	
A	2,52 (0,89)	2,60 (0,76)	3,27 (0,55)
B	2,88 (0,68)	3,09 (0,58)	3,85 (0,85)
C	2,22 (0,44)	3,93 (0,32)	3,65 (0,75)
		Para wodna	
A	1,64 (0,63)	0,96 (0,35)	1,43 (0,60)
B	1,27 (0,18)	1,00 (0,36)	1,31 (0,63)
C	1,84 (1,19)	1,03 (0,36)	1,22 (0,68)

W przypadku adsorpcji azotu, dla poziomów próchnicznych (A i Ap) wynosiła ona ok. 1,7 kJ/mol, 1,9 kJ/mol i 2,3 kJ/mol, odpowiednio dla próbek mad lekkich, średnich i ciężkich. Dla adsorpcji pary wodnej odpowiednie średnie wartości E to ok. 4,0 kJ/mol, 2,5 kJ/mol i 3,7 kJ/mol. Obliczone wartości średniej energii adsorpcji tylko w niewielkim stopniu przekraczały energię kondensacji adsorbowanych gazów. Wskazywało to raczej na niskoenergetyczny charakter powierzchni badanych gleb. Należy pamiętać, że wartość energii adsorpcji E nie charakteryzuje poszczególnych centrów adsorpcyjnych, lecz jest średnią statystyczną dla całej powierzchni adsorbenta.

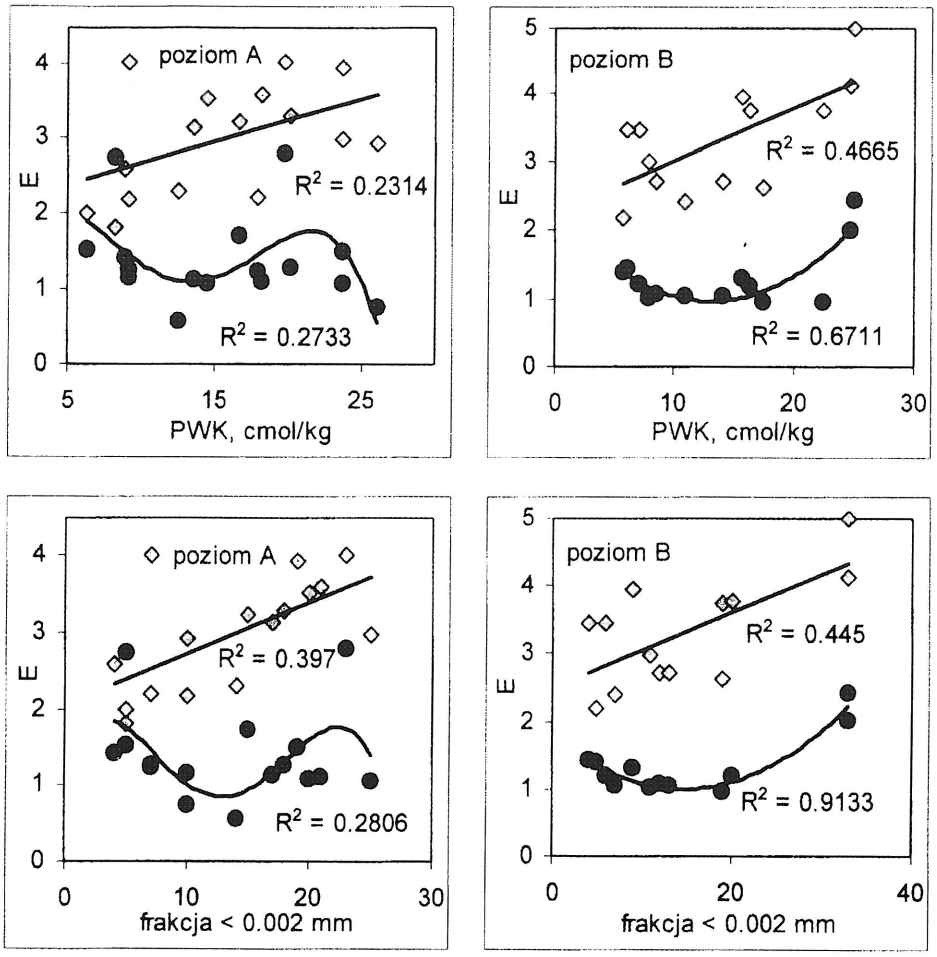
Źródłem niejednorodności energetycznej powierzchni w glebach są, między innymi, naroża i krawędzie minerałów glebowych, istnienie na powierzchni atomów lub grup atomów, a w przypadku mikroporowatych ciał stałych - ich porowata struktura. Powyższe źródła niejednorodności mogą być centrami adsorpcyjnymi dla cząsteczek adsorbatu, ale ich oddziaływania z cząsteczką będą zależały też od natury chemicznej ciała stałego i oczywiście od rodzaju adsorbatu. Dlatego też 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 adsorbatu podczas procesu adsorpcji. Dla pary wodnej centrami adsorpcyjnymi na powierzchni gleby są głównie polarne grupy funkcyjne, pochodzące od związków organicznych (substancji organicznej gleby), glinokrzemianów i tlenków, ulegające hydratacji kationy powierzchniowe oraz ładunki obecne na płaszczyznach i krawędziach cząsteczek minerałów ilastych. Na powierzchni minerałów tlenkowych występują grupy hydroksylowe, które są uważane za silne centra adsorpcyjne, dzięki specyficznym oddziaływaniom z cząsteczkami pary wodnej na skutek

wiązań donorowo-akceptorowych. Natomiast glebowe związki organiczne (próchnica) posiadają różnorodne polarne i apolarne grupy funkcyjne. W kwasach huminowych występuje około osiem polarnych grup (OH, COOH), a ich gęstość powierzchniowa wynosi 6,4 na 100 A^2, co stanowi ok. 60% powierzchni. Pozostałe 40% zajmują centra adsorpcyjne o charakterze hydrofobowym [17,35]. Natomiast kwasy fulwowe zbudowane są z szeregu utlenionych pierścieni aromatycznych z łańcuchami bocznymi, zawierają ok. 9,1 (w meq/g) grup karboksylowych COOH i 3,3 (w meq/g) fenolowych grup OH [17]. Oczywiście, także grupy funkcyjne pochodzące od próchnicy wykazują zdolność do tworzenia wiązania wodorowego i oddziaływania siłami van der Waalsa. Należy pamiętać, że para wodna jest adsorbatem 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 kJ/mol, co powoduje, że wiązania te są silniejsze od typowych oddziaływań van der Waalsa o energii ok. 1 kJ/mol.

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe zależności pomiędzy średnią energią adsorpcji E, a pojemnościa wymienną kationów, zawartością frakcji koloidalnej i próchnicy dla poziomu próchnicznego i poziomu wzbogacenia.

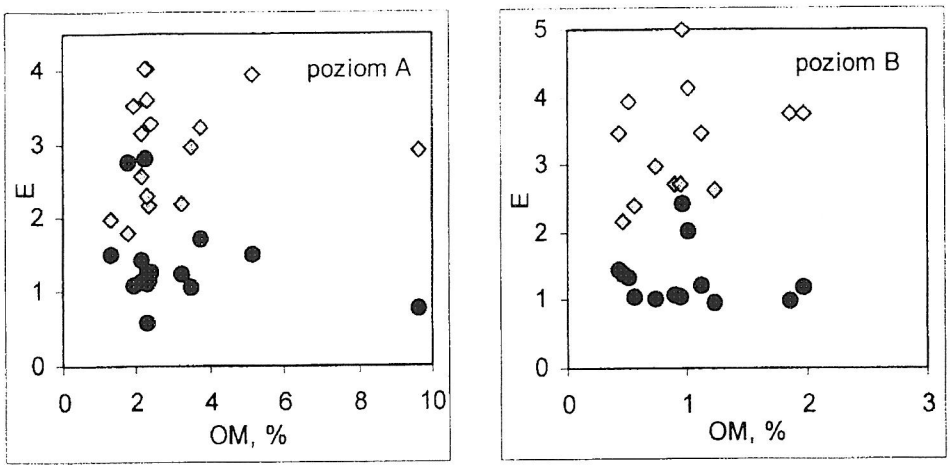
Jak wynika z powyższych rysunków zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami były bardziej widoczne dla poziomu wzbogacenia. Wydaje się, że w przypadku adsorpcji azotu, ważnym źródłem niejednorodności energetycznej powierzchni jest porowata struktura badanych gleb. Natomiast w przypadku próchnicy glebowej żadnych zależności nie znaleziono (Rys. 3).

Nie znaczy to oczywiście, że niejednorodność powierzchni nie zależy od powyższych czynników. Jednakże rodzaj i charakter centrów adsorpcyjnych występujących na powierzchniach badanych gleb zależy od tak wielu czynników, że znalezienie "prostych" zależności nie wydaje się możliwe. Poszczególne składniki glebowe posiadają szereg potencjalnych centrów adsorpcyjnych, jednakże w "mieszaninie", jaką jest gleba nie wszystkie potencjalne centra mogą być dostępne dla cząsteczek pary wodnej. I tak cząsteczki kwarcu czy krzemionki mogą być pokryte otoczkami koloidalnych związków próchnicznych lub żelaza, a połaczenia organo-mineralne mogą wiązać kationy. Tak więc część centrów adsorpcyjnych dla pary wodnej jest już zajęta i centra te nie zostaną "wykryte" przez cząsteczki adsorbatu podczas procesu adsorpcji. Jest również możliwe, że chemicznie identyczne centra adsorpcyjne mogą posiadać całkiem różne wartości energii adsorpcji, w zależności od miejsca ich położenia na powierzchni, np. na płaszczyźnie czy wewnątrz poru glebowego. Podobnie możliwa jest sytuacja, w której różne



Rys. 2. Średnia energia adsorpcji (E) azotu (romby) i pary wodnej (kółka) dla badanych mad w funkcji PWK oraz zawartości frakcji koloidalnej.
Fig. 2. Average adsorption energy of nitrogen (diamonds) and water vapour (circles) for investigated alluvial soils vs. CEC (above) and clay content (below).

chemicznie centra adsorpcyjne są charakteryzowane podobnymi wartościami energii adsorpcji [1,34]. Bardziej szczegółowa charakterystyka niejednorodności dotycząca np. chemicznej natury miejsc adsorpcyjnych czy ich rozłożenia (dystrybucji) na powierzchni wymaga innych, dodatkowych metod badawczych. Należy jeszcze raz podkreślić, że obliczona średnia energia adsorpcji jest średnią statystyczną dla danej powierzchni, a doświadczalne dane wielkości adsorpcji,



Rys. 3. Średnia energia adsorpcji (E) azotu (romby) i pary wodnej (kółka) dla badanych mad w funkcji zawartości substancji organicznej.
Fig. 3. Average adsorption energy of nitrogen (diamonds) and water vapour (circles) for investigated alluvial soils vs. organic matter percentage.

dają informację jedynie o względnej niejednorodności. Pomimo tych zastrzeżeń wydaje się, że badania adsorpcyjne mogą być jedną z dodatkowych metod badania procesów glebotwórczych, pozwalających na bardziej wnikliwą charakterystykę poziomów genetycznych gleby, zwłaszcza poziomów wymycia czy wzbogacenia.

WNIOSKI

1. Funkcje rozkładu energii adsorpcji E miały najczęściej kształt funkcji złożonej z dwoma pikami. Taki kształt funkcji $\chi(\varepsilon)$ występował zarówno dla adsorpcji azotu jak i pary wodnej, ale centra adsorpcji dla obu gazów charakteryzowały się wyraźnie inną wielkością energii.

2. Średnia energia adsorpcji azotu dla mad lekkich i ciężkich rosła w głąb profilu glebowego, a dla mad średnich była raczej stała. W przypadku adsorpcji pary wodnej widoczna była zależność odwrotna. Średnia wartość E była najniższa dla mad lekkich, a najwyższa dla mad ciężkich.

3. Wydaje się, że badania adsorpcyjne mogą być jedną z dodatkowych metod badania procesów glebotwórczych, pozwalających na bardziej wnikliwą charakterystykę poziomów genetycznych gleby, zwłaszcza poziomów wymycia czy wzbogacenia.

PIŚMIENNICTWO

1. **Ash S.G., Everett D.H., Radke C.:** Thermodynamics of the effect of adsorption on interparticle forces. J. Chem. Faraday Trans., I., 69, 1256-1277, 1983.
2. **Ballard H., Saada A., Papirer E., Siffert B.:** Energetic surface heterogeneity of illites and kaolinites. Langmuir, 13, 1256-1259, 1997.
3. Gleboznawstwo. Praca zbiorowa pod red. B. Dobrzańskiego i S. Zawadzkiego. Wyd. IV popr. PWRiL, Warszawa, 1999.
4. **Giona M., Giustiniani M., Ludlow D.K.:** Influence of geometric and energetic heterogeneity on adsorption isotherms. Fractals, 3, 235-250, 1995.
5. **Hill T.L.:** An introduction to statistical thermodynamisc. Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., London, 1960.
6. **Henderson D.:** Fundamentals of Inhomogeneous Fluids, Marcel Dekker, New York, 1992.
7. **Jaroniec M.:** Physical adsorption on heterogeneous solids. Adv. Coll. Inter. Sci., 18, 149-225, 1983.
8. **Jaroniec M., Braeuer P.:** Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. Surface Sci. Reports, 6, 65-117, 1986.
9. **Jaroniec M, Madey J.:** Physical adsorption on heterogeneous surfaces, Elsevier, Amsterdam, 1988.
10. **Józefaciuk G.:** Zmiany właściwości powierzchniowych gleb i minerłów ilastych w procesach zakwaszania i alkalizacji. Badania modelowe. Acta Agrophysica, 15, 1998.
11. **Józefaciuk G., Sokołowska Z., Hajnos M., Hoffmann C., Renger M.:** Effect of leaching of DOC on water adsorption properties of sandy soil. Geoderma, 74, 125-137, 1996.
12. **Józefaciuk G., Sokołowska Z., Sokołowski 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.
13. **Mamleev W.S., Zolotareev P.P., Glagyszev P.P.:** Neodnorodnost sorbentow: (fenomenologiczeskye modeli). Alma-Ata, Nauka, 1989.
14. **Pachepsky Y.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokołowska Z.:** Parameters of surface heterogeneity from laboratory experiments on soil degradation. Soil Sci. Soc. Am. J., 59, 410-417, 1995.
15. **Patrykiejew A., Sokołowski S., Sokołowska Z.:** On the nonideality effects in adsorption of anions in soils. Int. Agrophysics, 3, 165-176, 1987.
16. **Paul E.A., Clark F.E.:** Soil microbiology and biochemistry. Acad. Press, 129-155, 1989.
17. **Polubesova T.A., Pachepsky Y.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokołowska Z.:** Comparison of three techniques to assess surface heterogeneity of solids in soils. Int. Agrophysics, 11, 189-198, 1997.
18. **van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., de Wit J.C.M.:** Heterogeneity and electrolyte adsorption: intrinsic and electrostatic effects. W: Soil Chemistry and Soil Physics. Netherlands J. Agric. Sci., 35, 241-257, 1987.
19. **Ross R., Olivier J.P.:** On physical adsorption, Interscience, New York 1964.
20. **Rudziński W., Everett D.:** Adsorption of gases on heterogeneous surfaces, Acad. Press, 1992.
21. **Sokołowska Z.:** On the role of energetic and geometric heterogeneity in sorption of water vapour by soils. Geoderma, 45, 251-263, 1989.
22. **Sokołowska Z., Hajnos M., Józefaciuk G., Hoffmann C., Renger M.:** Influence of humic acid on water adsorption characteristics of kaolin and quartz. Z. Pflan. u. Bodenk., 160, 327-331, 1997.

23. **Sokołowska Z., Hajnos M., Borówko M., Sokołowski S.:** Adsorption of nitrogen on thermally treated peat soils: the role of energetic nad geometric heterogeneity. J. Coll. Inter. Sci., 219, 1-10, 1999.
24. **Sokołowska Z., Józefaciuk G., Sokołowski S., Renger M., Wilczyński A.:** Water vapour adsorption as related to liming of acidic sandy forest soils. Z. Pflan. u. Bodenk., 156, 495-499, 1993.
25. **Sokołowska Z., Józefaciuk G., Sokołowski S., Urumova-Peszeva A.:** Adsorption of water vapour on soils: The influence of organic matter and the components of iron and aluminum on energetic heterogeneity of soil samples. Clays a. Clay Minerals, 41, 346-352, 1993a.
26. **Sokołowska Z., Patrykiejew A., Sokołowski S.:** Equation for describing anion sorption in soils with their heterogeneous surfaces. Geoderma, 41, 327-336, 1988.
27. **Sokołowska Z., Sokołowski S.:** Water sorption in soils: The role of energetic and geometric heterogeneity. Int. Agrophysics, 5, 247-254, 1989a.
28. **Sokołowska Z., Sokołowski S., Stawiński J.:** Adsorption of water vapour on momtmorillonite saturated one- and bivalent cations. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 143-151, 1990.
29. **Sokołowska Z., Sokołowski S., Ganev S., Arsova A.:** Adsorption of water vapour on Eutric Fluvisols as governed by energetic heterogeneity of soils samples. Geoderma, 52, 59-72, 1992.
30. **Sokołowska Z., Stawiński J., Sokołowski S.:** Surface heterogeneity effects in water vapour adsorption on clay minerals. Int. Agrophysics, 6, 161-166, 1992a.
31. **Sokołowska Z., Szczypa J.:** Adsorption isotherms for weak acid anions in soils. Geoderma, 24, 349-361, 1980.
32. **Stanley B.J., Guiochon G.J.:** Numerical estimation of adsorption energy distribution from adsorption isotherm data with the expectation-maximization method. J. Phys. Chem., 97, 8098-8102, 1993.
33. **Steele W.A.:** The interaction of gases with solid surfaces. Pergamon Press, Oxford, 1974.
34. **Tschapek M., Pozzo Ardizzi G., de Bussetti S.G.:** Wettability of humic acid and its salts. Z. Pflanzenernahr. Bodenk. 135, 16-31, 1973.

SURFACE ENERGETIC HETEROGENEITY OF ALLUVIAL SOILS

Z. Sokołowska[1], *S. Sokołowski*[2]

[1]Institute of Agrophysics Polish Academy of Sciences, Lublin
[2]Department for the Modelling of Physico-Chemical Processes, UMCS, Lublin

S u m m a r y. The results of investigations of adsorption of nitrogen at 80 K and water vapor adsorption at 293 K on several Polish alluvial soils were presented. The experimental adsorption data have been used to evaluate the adsorptive energy distribution function by using a modified numerical method that has been developed by Stanley and Guiochon (1993) for nonfractal adsorbents. The existence of the correlations between the average values of the adsorption energy and several physicochemical properties of the soils have been searched. We have found that quantity correlates with the content of the clay fraction and with the cation exchange capacity, especially for illuvial horizon of soil. However, we have not found the correlations between energetic heterogeneity and the content of the organic matter. The investigation of gas adsorption may be used as an additional method for analysis of soil forming processes, especially to characterize the illuvial horizons.

K e y w o r d s: adsorption of water vapour and nitrogen, energetic heterogeneity, average adsorption energy, alluvial soils.