

POLSKA AKADEMIA NAUK  
INSTYTUT AGROFIZYKI  
im. Bobdana Dobrzańskiego  
BIBLIOTEKA  
ul. Doświadczalna 4, tel. 450-61  
20-236 LUBLIN

# problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK . ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 6

rok 1973



**POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA  
W BADANIACH FIZYKOCHEMICZNYCH I FIZYCZNYCH  
WŁAŚCIWOŚCI GLEB**



P O L S K A   A K A D E M I A   N A U K  
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

# PROBLEMY AGROFIZYKI

6

WROCŁAW • WARSZAWA • KRAKÓW • GDAŃSK  
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH  
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

# **PROBLEMY AGROFIZYKI**

**6**

**IGNACY DECHNIK, JANUSZ STAWIŃSKI**

**POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA  
W BADANIACH FIZYKOCHEMICZNYCH  
I FIZYCZNYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEB**

**WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK  
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH  
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

**1973**



**Komitet Redakcyjny:**  
**BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)**  
**JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT**

**Okladkę projektował: ZYGMUNT ZIEMKA**  
**Redaktor Wydawnictwa: MARIA CZABANOWSKA-WACHOWICZ**

*Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland*

**Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1973.**  
**Nakład: 500 + 120 egz. Objętość: ark. wyd. 2, ark. druk. 2,75. Pa-**  
**pier offset. kl. III, 70 g, 61 × 86. Oddano do druku 12 IV 1973.**  
**Druk wykonano w maju 1973. Wrocławska Drukarnia Naukowa.**  
**Zam. 1656/73 — N-11 — Cena zł 10.—**

## WSTĘP

Powierzchnię właściwą  $/S/$  definiuje się jako powierzchnię przypadającą na jednostkę masy i wyraża się ją zwykle w  $m^2/g$ . W zależności od zastosowanej metody pomiaru i rodzaju ciała stałego rozróżniamy powierzchnie właściwe: całkowitą, zewnętrzną, wewnętrzną i międzypakietową.

Powierzchnia właściwa całkowita gleb składa się z powierzchni zewnętrznej, powierzchni wewnętrznej i niekiedy z powierzchni międzypakietowej.

Powierzchnia właściwa zewnętrzna  $/S_z/$  odpowiada powierzchni cząstek glebowych wyliczonej ze składu granulometrycznego przy założeniu dobrego zdefiniowania kształtu cząstek.

Powierzchnia właściwa wewnętrzna jest to powierzchnia otaczająca kanaliki glebowe, których średnica jest większa od średnicy cząsteczek stosowanego do pomiaru adsorbentu.

Powierzchnia właściwa międzypakietowa ujawnia się w przypadku występowania w glebach minerałów pęczniejących typu montmoryllonitu lub wermikulitu. Jest to powierzchnia, która "powstaje" na skutek oddziaływania polarnych cząsteczek z minerałem, w wyniku czego następuje zwiększenie się odległości między warstwami tego minerału. Powierzchnie wewnętrzne minerałów stają się wówczas dostępne dla cząsteczek adsorbentu.

# METODYKA POMIARÓW POWIERZCHNI WŁAŚCIWYCH

## Podstawy teoretyczne metod wyznaczania powierzchni właściwych

Do oznaczania powierzchni właściwej ciał stałych stosowane są metody oparte na różnych podstawach teoretycznych /30, 66/.

### Podstawa geometryczna

Metody oparte na zasadach geometrycznych polegają na wyliczaniu pola powierzchni zewnętrznej cząstek glebowych z danych analizy składu mechanicznego. Zakładamy przy tym regularny kształt cząstek /kula, sześcian/. Powierzchnię właściwą każdej frakcji obliczamy oddzielnie. Ogólną powierzchnię właściwą zewnętrzną otrzymujemy jako sumę powierzchni poszczególnych frakcji, z uwzględnieniem ich zawartości w glebie.

Jeśli dla przykładu przyjmiemy kulisty kształt cząstek glebowych, to wyliczenia wielkości powierzchni właściwej zewnętrznej można wykonać wg wzoru:

$$S_z = \frac{1}{1000 \cdot d} \cdot n_1 \cdot 0,12 + n_2 \cdot 1,0 + n_3 \cdot 4,6 + n_4 \cdot 15,0 + n_5 \cdot 60,0,$$

gdzie

$S$  - powierzchnia właściwa w  $m^2/g$ ,

$d$  - ciężar właściwy gleby,

$n$  - zawartości procentowe poszczególnych frakcji.

W oparciu o ten wzór wyliczenie powierzchni właściwej zewnętrznej gleby wytworzonej z glin o ciężarze właściwym  $2,60 \text{ g/cm}^3$  będzie następujące:

| n     | Frakcje o wymiarach w mm | % zawartość frakcji | Współczynnik | c x d   | Sz                       |
|-------|--------------------------|---------------------|--------------|---------|--------------------------|
| a     | b                        | c                   | d            | e       | f                        |
| $n_1$ | 1,0-0,1                  | 7                   | 0,12         | 0,84    | 0,0004                   |
| $n_2$ | 0,1-0,02                 | 28                  | 1,00         | 28,00   | 0,0107                   |
| $n_3$ | 0,02-0,006               | 21                  | 4,60         | 96,60   | 0,0370                   |
| $n_4$ | 0,006-0,002              | 13                  | 15,00        | 195,00  | 0,0750                   |
| $n_5$ | 0,002                    | 31                  | 60,00        | 1860,00 | 0,7153                   |
|       |                          |                     |              | Razem   | 0,8384 m <sup>2</sup> /g |

Wyliczanie powierzchni właściwej z danych analizy składu mechanicznego jest jednak mało dokładne. Wynika to z konieczności założenia, że wszystkie cząstki glebowe mają regularny kształt /kula lub sześcian/, oraz z przyjmowania dla poszczególnych frakcji średniej długości promienia. Jest to duże uproszczenie i wyniki mogą być mało dokładne.

#### Podstawa przenikalności

Metody oparte na zasadach przenikalności zakładają, że przepływ cieczy lub gazu przez porowate ciała stałe jest bezpośrednio związany z wielkościami powierzchni właściwej /66/. Zależność tę wykorzystywało wielu autorów do wyznaczania powierzchni właściwych różnych ciał stałych /8, 9, 16, 35, 38/.

Ogólnie można stwierdzić, że gdy przepływ cieczy lub gazu przez ciało stałe odpowiada przepływowi Poiseuille'a, uzyskuje się wielkości powierzchni zbliżone do wyliczonych metodą geometryczną /Sz/. Jeśli przyjmujemy warunki przepływu Kundsena, gdzie uwzględnione są także chropowatości materiału, wynikiem pomiaru jest suma powierzchni zewnętrznej i powierzchni wewnętrznej /S = Sz + Sw/.

### Podstawy adsorpcyjne

Metody oparte na zasadzie zjawiska adsorpcji, czyli zagęszczania się substancji /adsorbatu/ na granicy dwóch faz. Powierzchnię właściwą z danych pomiarowych adsorpcji wylicza się wg następującego wzoru:

$$S = 0,269 Q_m \cdot V_m,$$

gdzie

$S$  – powierzchnia właściwa wyrażona w  $m^2/g$ ,

$V_m$  – pojemność warstwy monomolekularnej w  $N\ cm^3/cm^3$  w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury/,

$Q_m$  – powierzchnia, którą zajmowałaby jedna zaadsorbowana cząsteczka w całkowicie wypełnionej monowarstwie w  $\text{\AA}^2$ .

Większość metod opartych na podstawie adsorpcji polega na wyznaczaniu pojemności warstwy monomolekularnej  $V_m$ .

Istnieją dwie zasadnicze metody oznaczania pojemności warstwy monomolekularnej:

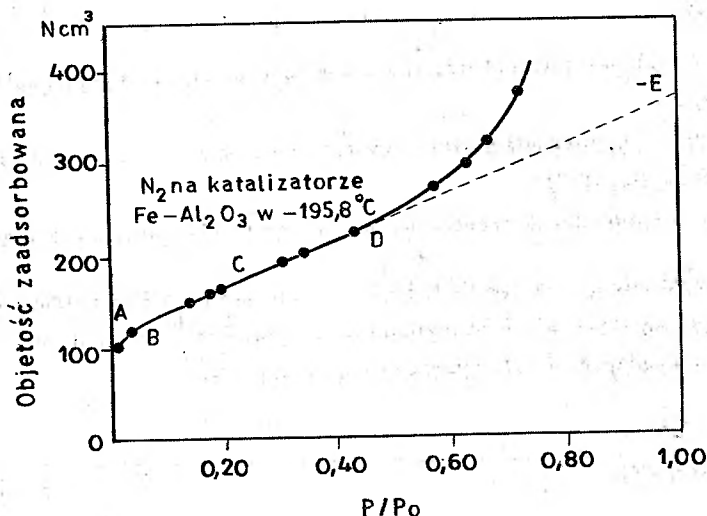
– Metoda punktu B. Brunauer i Emmett /5/ w roku 1935 wyznaczyli szereg izoterm adsorpcji gazów na katalizatorach żelazowych. Rozważyli oni punkty na izotermie adsorpcji /ryc. 1/, które ewentualnie mogłyby odpowiadać wypełnieniu monowarstwy.

Punkt A powstaje z ekstrapolacji do ciśnienia równego 0. prostoliniowego odcinka izoterm. Punkt B jest początkowym, C środkowym, a D końcowym punktem prostoliniowego odcinka izoterm. Punkt E jest punktem przecięcia odcinka prostoliniowego przy ekstrapolacji do ciśnienia odpowiadającego nasyceniu.

Po przeprowadzonej analizie autorzy doszli do wniosku, że pełnemu nasyceniu monowarstwy najbardziej odpowiada punkt B.

Metoda ta polega więc na wyznaczeniu izoterm adsorpcji i określeniu punktu B.

Główną niedogodnością oznaczania pojemności warstwy monomolekularnej za pomocą tej metody są: konieczność dysponowania co najmniej 6-cioma



Ryc. 1. Punkty na izoterme adsorpcji wyznaczone przez Brunauera i Emmetta

punktami doświadczalnymi na izoterme oraz fakt, że punkty te muszą być odpowiednio rozmieszczone w określonym zakresie ciśnień względnych. Przy oznaczaniu powierzchni "nieznanego" ciała stałego /np. gleb, które są bardzo różnorodnej/, może zająć potrzeba przeprowadzenia większej liczby doświadczalnych pomiarów adsorpcji.

Metoda BET. Trudności metody punktu B eliminuje w znacznej mierze równanie BET [6], które niezależnie od jego teoretycznych niedociągnięć można uważać za analityczny sposób wyznaczania  $V_m$ , a tym samym powierzchni właściwej.

Równanie wielowarstwowej adsorpcji BET można wyrazić następująco:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

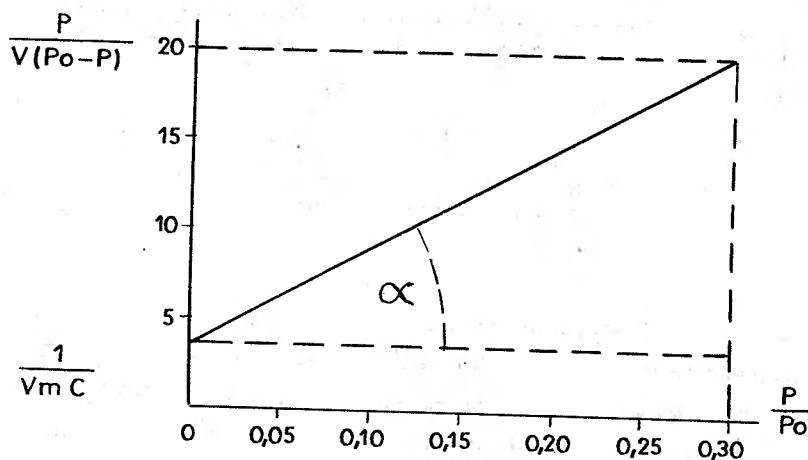
gdzie

$V$  – objętość adsorbentu, zaadsorbowanego przy ciśnieniu względnym  $P/P_0$ ,

$V_m$  – objętość adsorbentu zawartego w warstwie monomolekularnej /760 mm Hg,  $0^\circ\text{C}$ /,

$C$  – stała charakterystyczna dla danego układu, ciało stałe – gaz.

Wykreślając funkcję  $P/V/P_0 - P/P_0$  w zależności od  $P/P_0$  otrzymuje się linię prostą /ryc. 2/. Z nachylenia tej prostej  $\frac{C-1}{V_m C}$  i punktu przecięcia z osią rzędną  $1/V_m C$  wyznacza się wartość  $V_m$ .



Ryc. 2. Prosta otrzymana z funkcji  $P/V/P_0 - P/P_0$  w zależności od  $P/P_0$

Pole powierzchni zajmowane przez jedną cząsteczkę adsorbentu, skondensowanego w warstwie monomolekularnej, wylicza się z następującego równania:

$$Q_m = 3,464 \left[ \frac{M}{4 \cdot 2N \cdot d} \right]^{2/3},$$

gdzie

- M – ciężar cząsteczkowy adsorbentu,
- N – liczba Avogadra,
- d – gęstość fazy skondensowanej /ciekłej/.

W metodach opartych na podstawach adsorpcyjnych stosowane są zarówno adsorbenty polarne /woda, gliceryna, glikol etylenowy/, jak i apolarne /azot, argon,  $\text{CO}_2$ /. W zależności od charakteru stosowanego adsorbentu mierzymy różne rodzaje powierzchni właściwej gleb.

Adsorbenty polarne pozwalają na wyznaczanie powierzchni właściwej całkowitej gleby /Sc/, gdyż są zdolne do adsorbowania się zarówno na powierzchniach zewnętrznych, jak i też na powierzchniach międzypakietowych minerałów ilastych typu montmoryllonu.

Stosując adsorbenty apolarne wyznaczamy powierzchnię zewnętrzną plus powierzchnię mikroporów /Sz + Sw/. Wielkości powierzchni międzypakietowych można uzyskać przez odjęcie od powierzchni całkowitej /Sc/ sumy powierzchni zewnętrznej /Sz/ i powierzchni wewnętrznej /Sw/.

#### Metody wyznaczania powierzchni właściwej oparte na podstawach adsorpcji

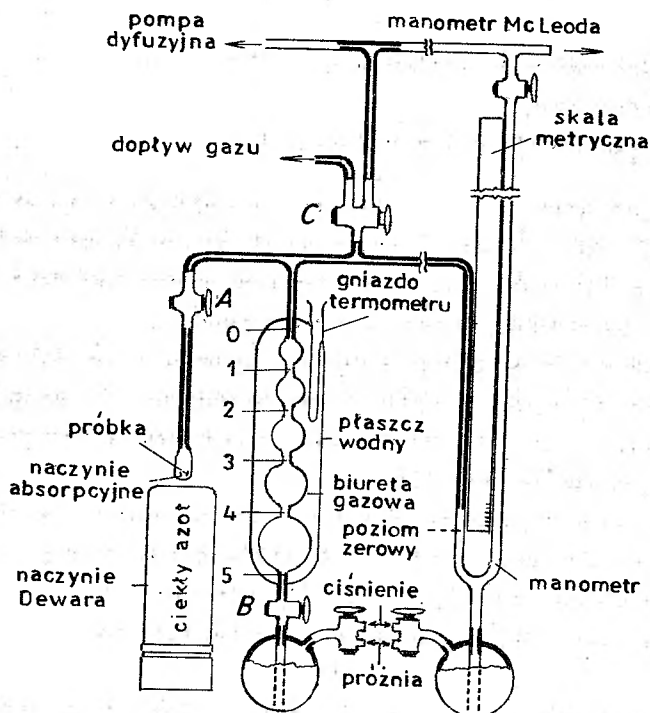
Istnieją trzy podstawowe grupy metod pomiarów adsorpcji służących do wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów:

- metody wolumetryczne /objętościowe/,
- metody grawimetryczne /wagowe/,
- metody chromatograficzne.

#### Metody wolumetryczne

Przykładem tej grupy metod jest opisany po raz pierwszy w 1941 r. przez Emmetta /23/ zestaw aparatury stosowany do oznaczania powierzchni właściwej. Schemat typowej aparatury przedstawia ryc. 3 /36/.





Ryc. 3. Zestaw aparatury do wyznaczania powierzchni właściwej w oparciu o adsorpcję wg Emmetta

Aparatura zawiera naczynko z adsorbentem, połączone z manometrem oraz biuretą gazową. Ta ostatnia składa się z szeregu kulek o stopniowo zmniejszającej się objętości, góra i dół każdej kulki połączone są krótką kapilarą mającą wytrawioną cechę. Objętości pomiędzy poszczególnymi cechami są dokładnie oznaczane przez ważenie rtęci wypływającej przez kran B.

Wypełniając rtęcią poszczególne kulki, można zmieniać przestrzeń martwą o znanej objętości i dla każdej wprowadzonej porcji gazu można oznaczyć

szeręg punktów na izoterme adsorpcji. Biureta osłonięta jest płaszczem wodnym z pompką powietrzną, gniazdo termometryczne w płaszczu umożliwia wygodny pomiar temperatury. Lewe ramię manometru oraz rury łączące wykonane są z kapilar. Przed każdym odczytaniem ciśnienia menisk rtęci w lewym ramieniu manometru doprowadza się do ustalonej cechy, którą zwykle stanowi wewnętrzny wskaźnik szklany.

Cechowanie prowadzi się następująco: najpierw wyznacza się małą objętość zawartą pomiędzy kranami A i C, najwyższym znakiem na biurecie oraz rtęcią w manometrze. Objętość tę oznacza się przez doprowadzenie małej ilości helu i zmierzenie ciśnienia, przy czym poziom rtęci w biurecie ustala się kolejno na cechach poszczególnych kulek. Tę małą objętość uwzględnia się następnie w objętości biurety. Objętość przestrzeni martwej poza kranem A oznacza się przez rozprężenie tej samej porcji helu do bańki adsorbentu otoczonej ciekłym azotem, który miesza się powolnym strumieniem gazowego azotu; określa się ilość helu pozostałą w biurecie w stanie równowagi. Różnica między tą ilością helu, a pierwotną, jest ilością potrzebną do zapełnienia przestrzeni martwej pod danym ciśnieniem, pod warunkiem, że hel nie absorbuje się w sposób znaczny w temperaturze  $-195^{\circ}\text{C}$ .

Po wypompowaniu helu, co przeprowadza się przy odsuniętej łaźni, która otacza naczynko adsorbentu, zamyka się kran A. Po uzyskaniu stanu równowagi mierzy się ciśnienie. Objętość gazu zaadsorbowanego przeliczoną na warunki normalne określa równanie:

$$V_a = V_t - V_h / (1 + ap) - V_b,$$

gdzie

$V_t$  jest całkowitą objętością adsorbentu wprowadzoną do układu,

$V_h$  - objętością helu potrzebną do napełnienia przestrzeni martwej do chwili uzyskania ciśnienia równowagowego,

$V_b$  - objętością pozostającą w biurecie w stanie równowagi.

Współczynnik  $[a]$  potrzebny jest dla uwzględnienia niedoskonałości gazowego adsorbentu w temp. łaźni chłodzącej. Niektóre wartości  $[a]$  dla różnych gazów, pochodzące z pracy Emmetta i Brunauera, podano w trzeciej kolumnie tabeli 1. Wartości  $[a]$  obliczone z drugiego współczynnika wirialnego i z lepkości, które podali Laebenstein i Deitz [42], zestawiono w czwartej i piątej kolumnie.

Tabela 1. Niektóre wartości współczynnika  $[a]$

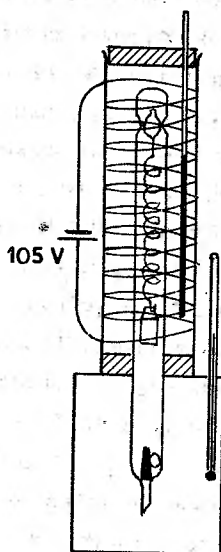
| Gaz                              | Temp. °C | $[a]$<br>wg Emmetta<br>i Brunauera | $[a]$<br>wg drugiego<br>wsp. wirialn. | $[a]$<br>wg lepko-<br>ści |
|----------------------------------|----------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| 1                                | 2        | 3                                  | 4                                     | 5                         |
| N <sub>2</sub>                   | -195,8   | 6,6                                | 5,0                                   | 4,5                       |
|                                  | -183,0   | 3,78                               | 3,3                                   | 2,9                       |
| O <sub>2</sub>                   | -195,8   | -                                  | 6,3                                   | 5,3                       |
|                                  | -183,0   | 4,17                               | 4,2                                   | 3,4                       |
| Ar                               | -195,8   | 11,4                               |                                       |                           |
|                                  | -183,0   | 3,9                                |                                       |                           |
| CO                               | -183,0   | 3,53                               |                                       |                           |
| CH <sub>4</sub>                  | -183,1   |                                    | 7,1                                   | 6,6                       |
|                                  | -140,0   | 7,79                               |                                       |                           |
| NO                               | -140,0   | 5,26                               |                                       |                           |
| N <sub>2</sub> O                 | -78,0    | 7,68                               |                                       |                           |
| CO <sub>2</sub>                  | -78,0    | 2,75                               |                                       |                           |
|                                  | +25,0    | 0,76                               |                                       |                           |
| NH <sub>3</sub>                  | -36,0    | 3,47                               |                                       |                           |
|                                  | +25,0    | 1,559                              |                                       |                           |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0        | 14,2                               |                                       |                           |
|                                  | 25       | 4,2                                |                                       |                           |

W bardzo dokładnych pracach z gazami, mającymi duże wartości  $a/$  w temp. pokojowej należy skorygować wszystkie człony równania [4], występujące po prawej stronie. W następnym etapie pomiaru rtęć w biurecie podnosi się do kolejnej cechy i ustala drugą równowagę adsorpcji. Postępując dalej w ten sposób, uzyskuje się dla jednej porcji azotu sześć punktów na izotermie. Położenie i odstęp poszczególnych punktów zależą od wymiarów względnych aparatury, od ilości wprowadzonego azotu, naważki oraz powierzchni właściwej adsorbentu. Dogodne kolejne objętości kulek biurety [36] wynoszą 5, 15, 25, 50 i 130 cm<sup>3</sup>; naważka próbki [23] powinna być taka, aby wielkość powierzchni próbki była rzędu 2 m<sup>2</sup>. W przypadku adsorbentów o małej powierzchni właściwej należy stosować duże próbki, co wymaga większego naczynia adsorpcyjnego i z kolei powoduje wzrost przeszerzeni martwej, a więc i odpowiedni spadek dokładności pomiaru. Efekt ten był dość dokładnie dyskutowany przez Laebensteina i Deitza [4]. Jeśli do obliczeń stosuje się równanie BET, to należy znać wartość ciśnienia pary nasyconej azotu w temp. pomiaru  $p_0/$ . Wartość tę można obliczyć z danych prężności par, lecz wówczas musi być znana temp. kąpieli z dokładnością 0,01°C, co odpowiada ciśnieniu  $p_0/$ , wyznaczonemu z dokładnością 1 Torr. Często stosuje się tlenowy termometr ciśnieniowy, który może być przenośny lub wmontowany do aparatury. Joyner [36] zaleca używanie azotowego termometru ciśnieniowego, ponieważ  $p_0/$  oznacza się wtedy bezpośrednio, a nie z przeliczenia dwóch serii danych dotyczących prężności par.

### Metody grawimetryczne

Najprostszym urządzeniem do pomiaru izoterm adsorpcji jest waga sorpcyjna [ryc. 4], opisana w roku 1926 przez McBaina i Bakra [45].

Adsorbent zawiesza się w lekkim koszyczku na spirali kwarcowej; ciekły adsorbat nie zawierający rozpuszczalnych gazów zamyka się w małym szklanym naczyniu, które umieszcza się wraz z magnetycznym młoteczką w osłonie szklanej lub kwarcowej "komorze wagowej". Spirale kalibruje



Ryc. 4  
Waga sorpcyjna  
opisana przez  
McBaina i Bakra

się mierząc jej wydłużenie pod znanym obciążeniem. Następnie podgrzewa się komorę wagową w próżni w celu odgazowania adsorbentu. Wreszcie zatapia się komorę, oziębia jej dolną część i rozбивa naczynko.

Podczas pomiaru adsorpcji dolną część aparatury zanurza się w termostacie utrzymującym odpowiednią temperaturę cieczy, a górną w innym termostacie, zapewniającym właściwą temperaturę ciała stałego. Ciśnienie równowagowe można obliczyć na podstawie temperatury cieczy, jeśli dysponuje się danymi prężnościami par.

Ilość substancji zaadsorbowanej jest proporcjonalna do wydłużenia spirali. Położenie spirali mierzy się zwykle względem nieruchomej rury, a często względem końca pręcika porównawczego, umieszczonego wewnątrz zwojów spirali kwarcowej.

Metoda opracowana przez McBaina i Bakra ma szczególną wartość w badaniach porównawczych, można bowiem połączyć kilka komór wagowych z tym samym manometrem i mierzyć właści-

wości adsorpcyjne szeregu ciał w identycznych warunkach [3, 10].

Do metod grawimetrycznych należy zaliczyć także ważenie bezpośrednie na wadze analitycznej. Sposób ten stosowało wielu autorów do wyznaczania powierzchni ciał stałych.

Foster [25] stosował tę metodę do żeli, odwodnionego chabarytu i węgla aktywnego. Pierce [55] mierzył powierzchnię właściwą grafitu, Pidgeon i Van Vinsen [56] badali adsorpcję pary wodnej na włóknie azbestowym.

Metodę tę stosowali także Tryhorn i Wyatt [63], Robinson [58]. Zastosowana ona została również do materiału glebowego. Mehra i Jackson [46]

badali tą metodą sorpcję gliceryny na minerałach glebowych, a Morin i Jacobs [50] stosowali do pomiaru powierzchni właściwej gleb glikol etylenowy.

Dechnik i Stawiński [14] stosując tę metodę na zasadzie adsorpcji pary wodnej ustalili możliwości wyznaczania powierzchni właściwej całkowitej gleb w oparciu o pojedynczy pomiar w próbce. Do analiz wykorzystano suszarkę próżniową  $\pm 1^{\circ}\text{K}$ . Żądane ciśnienie względne pary wodnej  $P/P_0 = 0,30$  uzyskiwano przez umieszczenie w suszarce roztworów kwasu siarkowego 50% /stężenie odpowiadające przyjętej prężności pary wodnej/.

Badane próbki powietrznie suchej gleby /około 10g/ ustawiono w naczyniach wagowych nad roztworem kwasu siarkowego. Po zamknięciu suszarki odpompowywano powietrze do ciśnienia 13 mbarów. Próbne ważenia wykonywano co 24 godziny, po czym wymieniano roztwór kwasu na świeży. Pomiar kończono po ustaleniu się równowagi /stała masa próbki/.

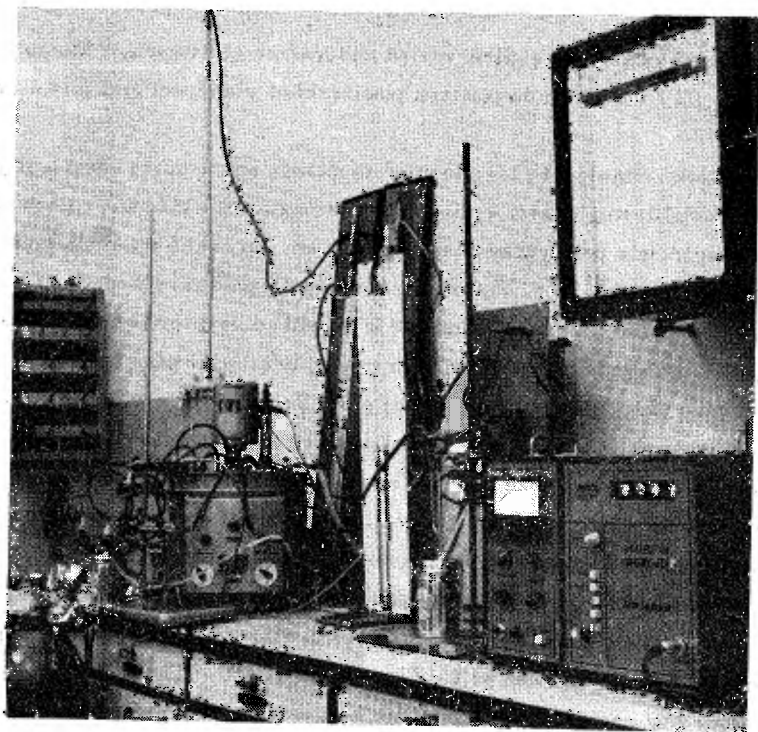
W ten sposób otrzymywano ilości pary wodnej zaadsorbowanej na powierzchni gleby. Wyliczenia wielkości powierzchni właściwej prowadzono w oparciu o równanie izotermy adsorpcji BET.

Omawiany sposób jest szczególnie korzystny w przypadku badań materiału glebowego ze względu na możliwości stosowania seryjnych oznaczeń.

#### Metody chromatograficzne

Najbardziej godną uwagi metodą chromatograficzną pomiaru powierzchni właściwej jest metoda cieplnej adsorpcji i desorpcji gazu opracowana przez Nelsena i Eggertsena [54], wykorzystywana następnie przez wielu autorów [7, 11, 24, 32]. Metoda ta charakteryzuje się wyjątkowo dużą czułością przy niezbyt skomplikowanej aparaturze pomiarowej. Dobrzański, Stawiński i Walczak [20] zbadali przydatność tej metody do analiz materiału glebowego.

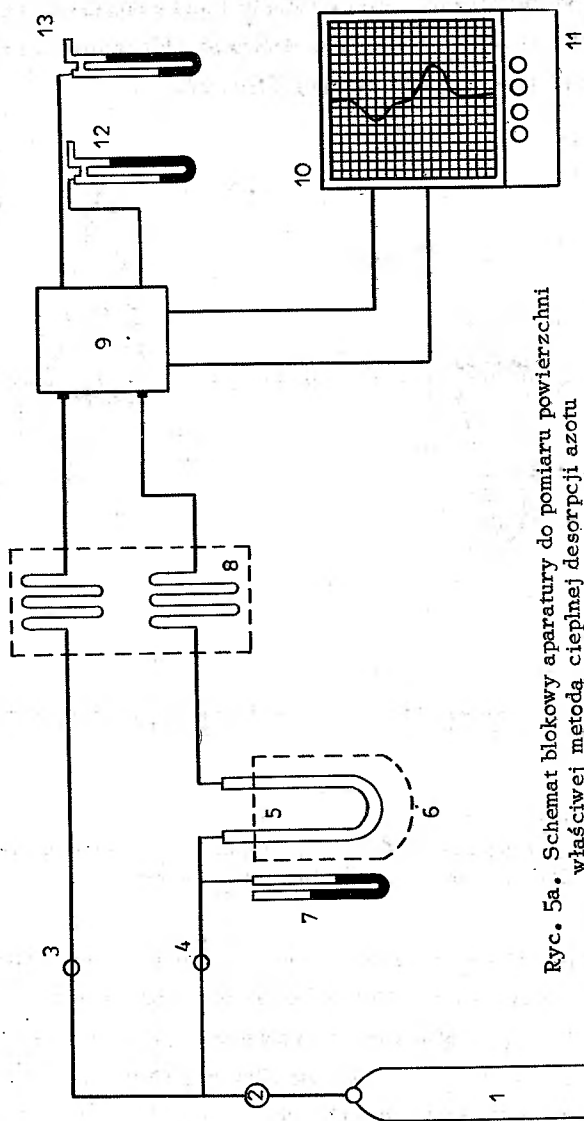
Ogólny widok aparatury przedstawia ryc. 5, a jej schemat blokowy ryc. 5a.



Ryc. 5. Aparatura do pomiaru powierzchni właściwej gleb

Mieszanina gazów  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  wychodząca z butli stalowej po przejściu przez urządzenie osuszające w postaci węzownicy zanurzonej w ciekłym azocie rozdziela się na dwa strumienie. Jeden strumień przechodzi przez porównawczą komorę katarometru, drugi przez kolumnę z badaną próbką, a następnie przez komorę pomiarową katarometru. Obydwa strumienie gazu oraz katarometr są termostutowane  $20^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Szybkość przepływu strumieni gazów  $10\text{--}50\text{ ml/min}$  ustala się za pomocą precyzyjnych zaworów igłowych oraz dwóch fleometrów.

Próbkę gleby o masie  $0,1\text{--}0,5\text{ g}$  umieszcza się w aluminiowej kolumnie analitycznej w kształcie U-rurki /o wewnętrznej średnicy  $5\text{ mm}$ / i suszy się ją w temperaturze  $105^\circ\text{C}$ . Jednocześnie przepuszcza się przez kolumnę z badaną próbką czysty wodór w ilości około  $20\text{ ml/min}$  w przeciągu 1 godziny. Kolumnę z odgazowaną /odpowietrzoną/ w ten sposób próbką podłącza się następnie do strumienia gazu.

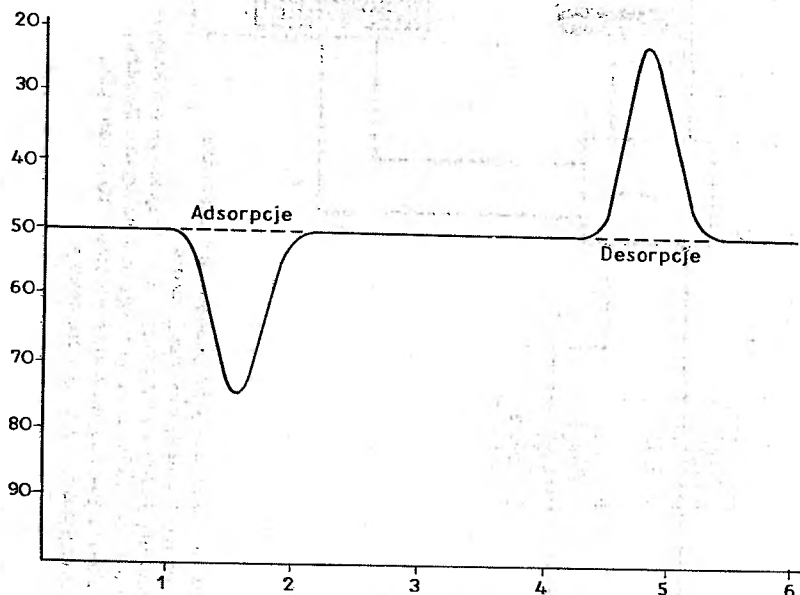


Ryc. 5a. Schemat blokowy aparatury do pomiaru powierzchni właściwej metodą cieplnej desorpcji azotu

1 - butla stalowa z mieszaniną gazową  $N_2$  i  $H_2$ , 2 - urządzenie osuszające, 3 i 4 - zawory iglicowe, 5 - kolumna z próbką, 6 - naczynie Dewara, 7 - manometr, 8 - katarometr, 9 - zasilacz katarometru, 10 - samopis, 11 - integrator, 12 i 13 - fleometry



Po ustaleniu się równowagi między adsorbentem i gazem umieszcza się U-rurkę w naczyniu Dewara z ciekłym azotem. Następuje wtedy adsorpcja azotu w próbce, w wyniku czego ulega zmianie skład strumienia gazu. Zmiany te rejestrowane są za pomocą układu złożonego z katarometru i samopisu kompensacyjnego w postaci piku adsorpcji [ryc. 6/.



Ryc. 6. Piki adsorpcji i desorpcji przy pomiarze powierzchni właściwej metodą cieplnej desorpcji azotu

Po zakończeniu adsorpcji azotu skład gazu przestaje się zmieniać i piórko samopisu powraca do linii startowej. Oznaczenia powierzchni właściwej tą metodą prowadzi się na podstawie 4-5 pomiarów przy ciśnieniach względnych 0,05 do 0,30. Żądane ciśnienie względne otrzymuje się przez sporządzanie mieszanin gazowych od 5 do 30% azotu w wodorze. Powierzchnia

właściwa  $/S/$  wyrażona w  $m^2/g$  i objętości azotu  $/w\ cm^3/$  zawartego w warstwie monomolekularnej  $/V_m/$  związane są zależnością:

$$S = 4,36 V_m.$$

Należy podkreślić, że w przypadku oznaczeń powierzchni właściwych gleb w celu prawidłowego określenia ciśnienia azotu nad badaną próbką zastosowano manometr /ryc. 5 poz. 7/ do pomiaru nadciśnienia panującego w kolumnie analitycznej. Spowodowane to było tym, że gleby posiadające niejednokrotnie niewielką powierzchnię właściwą przy optymalnej /ze względu na czułość aparatury/ odważce stanowią dość duży opór dla przepływającego gazu. W związku z tym całkowite ciśnienie gazu nad próbką jest sumą ciśnienia atmosferycznego i nadciśnienia gazu w kolumnie analitycznej.

Opisana metoda pozwala na oznaczanie powierzchni właściwej już powyżej  $0,01\ m^2/g$ . Ma to duże znaczenie w przypadku badania materiału glebowego, gdzie często występują powierzchnie właściwe rzędu ułamka metra kwadratowego. Ponadto metoda zapewnia możliwość wykonywania dużej ilości pomiarów w stosunkowo krótkim czasie.

Oprócz omawianych podstawowych grup metod wyznaczania powierzchni właściwych ciał stałych można wymienić także metody adsorpcji barwników z roztworów. W tym celu określamy stężenie barwnika pozostałego po pochłonięciu przez ciało stałe. Powierzchnia właściwa jest równa ilości pochłoniętego barwnika, pomnożonej przez poprzednio określoną powierzchnię  $1\ g$  barwnika i podzielonej przez ciężar badanego ciała stałego w gramach. W badaniach materiału glebowego barwnikiem najczęściej stosowanym był błękit metylowy. Metoda ta jest coraz rzadziej stosowana ze względu na poważne wady:

- zbyt duży promień cząsteczki barwnika i występujący w związku z tym efekt sita molekularnego,
- absorpcja barwnika przez substancje organiczne zawarte w glebie,
- wpływ soli zawartych w glebie i jej pH na intensywność barwy barwnika.

## POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA UTWORÓW GLEBOWYCH

### Wielkości powierzchni właściwej minerałów ilastych i gleb

Wielkości powierzchni właściwych minerałów ilastych i gleb są bardzo zróżnicowane /tab. 2/. Spośród główniejszych minerałów ilastych największą powierzchnię właściwą wykazuje montmorylonit, mniejszą wermikulit, a dużo mniejszą illit i kaolinit.

Mehra i Jackson /47/ stosując adsorpcję gliceryny do ilościowego oznaczania montmorylonitu wobec wermikulitu uzyskali powierzchnię właściwą całkowitą dla glinowego montmorylonitu  $808 \text{ m}^2/\text{g}$ , dla żelazistego  $760 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wermikulit w badaniach tych autorów wykazał powierzchnię całkowitą  $760 \text{ m}^2/\text{g}$ , powierzchnię wewnętrzną  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , a zewnętrzną od 40 do  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Fripiat /26/ podaje, że przy oznaczeniach montmorylonitu również używał powierzchnię właściwą całkowitą w granicach od 700 do  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , powierzchnię zewnętrzną  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , a wewnętrzną /prawdopodobnie z międzypakietową/ od 600 do  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ . Według tego autora powierzchnia całkowita kaolinitu wynosiła od 10 do  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , przy czym nie znalazł on większej różnicy pomiędzy powierzchnią całkowitą i zewnętrzną. Natomiast Jurinak /37/ podaje, że powierzchnia zewnętrzna jednojonowych kaolinitów wyniosła w jego badaniach od 11,7 do  $12,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Znacznie większą powierzchnię właściwą całkowitą wykazuje illit /29/.

Wielkości powierzchni właściwych gleb są zależne głównie od udziału w ich składzie frakcji koloidalnej oraz od ich składu mineralogicznego i związków organicznych. Zwykle badane próbki różnią się znacznie wielkością powierzchni.

Badania oparte na statystycznie dużym materiale wykazują, że powierzchnia właściwa całkowita gleb piaskowych wynosi od  $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$  do  $15,8 \text{ m}^2/\text{g}$  /12/, /49/, a powierzchnia zewnętrzna 0,1 do  $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$  /11/. Gleby wytwo-

Tabela 2. Wielkości powierzchni właściwych minerałów ilastych i glęb

| Lp | Materiał badany            | Wielkości powierzchni właściwej w m. <sup>2</sup> /g |                    |              |                                                       |
|----|----------------------------|------------------------------------------------------|--------------------|--------------|-------------------------------------------------------|
|    |                            | całkowitej                                           | zewnątrznej        | wewnętrznej  |                                                       |
| 1  | Montmorylonit              | 808<br>700-800                                       | -<br>.80           | -<br>600-700 | Mehra, Jackson /47/<br>Fripiat /26/                   |
| 2  | Kaolinit                   | -<br>10-30                                           | 11,7-12,6<br>10-30 | -<br>0       | Jurinak /37/<br>Fripiat /26/                          |
| 3  | Illit                      | 100-175                                              | -                  | -            | Grim /29/                                             |
| 4  | Wermikulit                 | 760                                                  | 40-60              | 700          | Mehra, Jackson /46/                                   |
| 5  | Gleby wytworzone z piasków | -<br>4,0-5,0<br>1,8-15,8                             | 0,1-5,0<br>-<br>-  | -<br>-<br>-  | Dobrzański i in. /20/<br>Misztal /49/<br>Dechnik /12/ |
| 6  | Gleby wytworzone z glin    | 4,4-42,0<br>-<br>4,4-36,0                            | -<br>-<br>0,4-15,5 | -<br>-<br>-  | Kuron /40/<br>Dobrzański i in. /20/<br>Dechnik /12/   |
| 7  | Gleby górskie              | 32,5-79,3                                            | -                  | -            | Krystynow i Petkow /39/                               |
| 8  | Czarnoziemy                | 191,7                                                | -                  | -            | Krystynow i Petkow /39/                               |

rzony z glin miały powierzchnię całkowitą od 4,4 do 42,0 m<sup>2</sup>/g [12], [40], a zewnętrzną 0,4 do 15,5 m<sup>2</sup>/g [20]. Krystynow i Petkow [39] podają dla czarnoziemów bułgarskich powierzchnię właściwą całkowitą ponad 190 m<sup>2</sup>/g.

### Powierzchnia właściwa a frakcja koloidalna i związki próchniczne w glebach

Powierzchnia właściwa jako funkcja stanu rozdrobnienia mineralnych i organicznych składników glebowych może być pomocna w badaniach czynników decydujących o możliwościach produkcyjnych gleb. Do czynników tych należy w głównej mierze frakcja koloidalna, z którą łączy się wiele zjawisk fizykochemicznych, fizycznych i chemicznych zachodzących w układach glebowych.

Dobrzański [18], Edwards [22] i Lang [41] wskazują na znaczenie frakcji koloidalnej ze względu na dużą jej powierzchnię w magazynowaniu składników pokarmowych dla roślin w różnych glebach. Ponieważ mineralna frakcja ilasta składa się głównie z minerałów ilastych o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej, niektórzy autorzy [27, 57, 61, 62] widzą nawet możliwość charakteryzowania żyzności gleb w oparciu o ich zawartość.

Drugim składnikiem, któremu przypisuje się duży udział w kształtowaniu potencjalnej żyzności gleb są związki próchniczne. O ich znaczeniu i powiązaniach z frakcją ilu koloidalnego, a więc pośrednio także z powierzchnią właściwą, piszą m.in. Aleksandrowa [2], Jansson [34], Turski [64].

Poprzez ustalenie wzajemnych zależności pomiędzy wielkością różnych powierzchni właściwych a zawartością poszczególnych minerałów ilastych, frakcji koloidalnej czy związków próchnicznych w glebach można wykorzystać pomiary tych powierzchni do łącznej interpretacji zjawisk kształtujących możliwości produkcyjne gleb. Jednakże musimy tu brać pod uwagę rodzaj powierzchni i sposób jej pomiaru.

### Współzależność powierzchni właściwej i frakcji koloidalnej w glebach

Greene-Kelly /28/ twierdzi, że powierzchnię właściwą frakcji ilów koloidowych lepiej jest szacować z pomiarów robionych dla całej gleby, niż wydzielać tę frakcję i badać. Wniosek swój opiera on na podstawie prób pomiaru powierzchni zewnętrznej przy zastosowaniu adsorpcji azotu - 195° przez próbki różnych montmorylonitów. Przy mieszaninach minerałów pomiar był dokładniejszy, ze względu na ich większą porowatość. Autor podaje, że liniowa zależność między powierzchnią właściwą i stosunkiem Na-montmorylonitu w mieszaninie wskazuje na występowanie średniej powierzchni kształtu niezależnie od stężenia montmorylonitu. Mieszanina Na-montmorylonitu i kaolinitu pęcznieje i dysperguje w wodzie. Zawiesina tej mieszaniny tworzy agregaty, w których średnia powierzchnia kryształów montmorylonitu wzrasta proporcjonalnie do ilości montmorylonitu. W płynnym azocie warstwy krzemianów są powiązane w jakiś sposób tworząc zawiesinę i nawet kryształy montmorylonitu pęczniają, nie ulegają dyspersji. Możliwe, że w warunkach skrajnych połączenia między warstwami mogą być rozbite, gdyż kryształy montmorylonitu w stanie spęcznienia są bardzo osłabione. Według autora te same argumenty odnoszą się do pomiarów powierzchni właściwej gleby, gdy zawartość cząstek spławialnych nie jest zbyt wysoka.

Dechnik /12/ porównywał wielkości powierzchni właściwej całkowitej gleb, mierzonej z zastosowaniem pary wodnej, z procentowym udziałem frakcji koloidalnej przy różnych zawartościach związków próchnicznych w tych glebach. Wielkości związku pomiędzy tymi czynnikami autor wyraził wzorami, dla gleb o zawartości próchnicy od 1,00% do 2,00%

$$S_e = 1,12 \cdot X + 4,14,$$

a dla gleb o próchnicy powyżej 2,00%

$$S_c = 1,88 \cdot X + 6,54,$$

gdzie

$S_c$  - powierzchnia właściwa całkowita,

1,12 lub 1,88 – współczynnik regresji,

X – znana wartość frakcji koloidalnej,

4,14 lub 6,54 – stała.

Jeśli do przekształconych wzorów podstawimy zmierzoną wartość powierzchni właściwej, to otrzymamy procentowy udział frakcji koloidalnej /tab. 3 i 4/.

Tabela 3. Porównanie średnich wielkości powierzchni właściwej i frakcji koloidalnej oznaczonych laboratoryjnie i wyliczonych wg wzorów dla gleb o próchnicy 1,00–2,00%

| Gleby wytworzone z:                  | Liczba próbek szt. | Powierzchnia właściwa w m <sup>2</sup> /g |                                          | Frakcja koloidalna w %  |                                                      |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------|
|                                      |                    | mierzona S <sub>1</sub>                   | liczona wg:<br>Sz = 1,20 ·<br>· X + 4,14 | mierzona X <sub>1</sub> | liczona wg:<br>X2 =<br>S <sub>1</sub> · 4,14<br>1,20 |
| Piasków                              | 30                 | 7,05                                      | 7,74                                     | 3,0                     | 2,4                                                  |
| Glin                                 | 40                 | 13,99                                     | 14,22                                    | 8,4                     | 8,1                                                  |
| Utworów pyłowych pochodzenia wodnego | 40                 | 14,90                                     | 13,50                                    | 7,8                     | 8,9                                                  |
| Lessów                               | 40                 | 13,34                                     | 13,86                                    | 8,1                     | 7,7                                                  |
| Wartość średnia dla całości          | 40                 | 12,69                                     | 12,63                                    | 7,1                     | 7,1                                                  |

Tabela 4. Porównanie średnich wielkości powierzchni właściwej i frakcji koloidalnej oznaczonych laboratoryjnie i wyliczonych wg wzoru dla gleb o próchnicy powyżej 2,00%

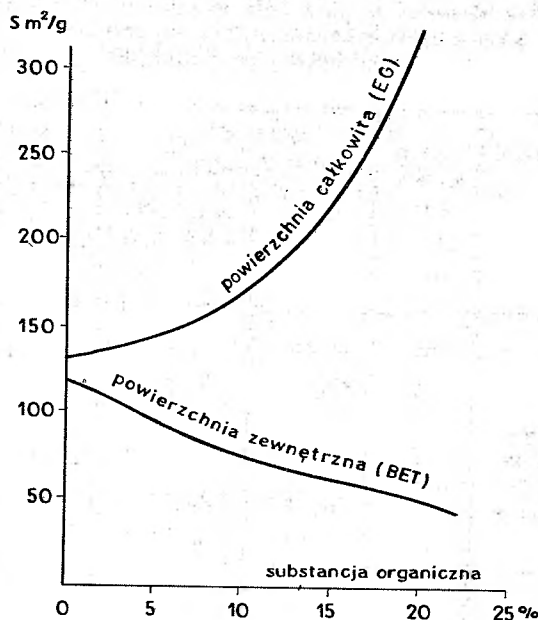
| Gleby wytworzone z:                  | Liczba próbek szt. | Powierzchnia właściwa w m <sup>2</sup> /g |                                  | Fracja koloidalna w %   |                                                            |
|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                      |                    | mierzona S <sub>1</sub>                   | liczona wg: Sz = 1,88 · X + 6,54 | mierzona X <sub>1</sub> | liczona wg: X <sub>2</sub> = S <sub>1</sub> - 6,54<br>1,88 |
| Piasków                              | 30                 | 12,37                                     | 12,74                            | 3,3                     | 3,1                                                        |
| Glin                                 | 40                 | 22,51                                     | 23,27                            | 8,9                     | 8,1                                                        |
| Utworów pyłowych pochodzenia wodnego | 40                 | 26,33                                     | 20,83                            | 7,6                     | 10,4                                                       |
| Lessów                               | 40                 | 17,19                                     | 22,14                            | 8,3                     | 5,7                                                        |
| Wartość średnia dla całości          | 150                | 20,09                                     | 19,98                            | 7,2                     | 7,2                                                        |

Współzależność powierzchni właściwej i związków próchnicznych w glebach

Dejou, Guyot i Morizet [15] badali wpływ substancji organicznej na wielkości powierzchni właściwych, całkowitej i zewnętrznej. Stwierdzili oni, że wzrost zawartości substancji organicznej powoduje zwiększanie wielkości powierzchni całkowitej a zmniejszanie powierzchni zewnętrznej [ryc. 7]. Badania te nie prowadzili oni jednak na naturalnym materiale glebowym, lecz na próbkach sztucznych /minerał + wyciąg substancji organicznej z czarnoziemem/.

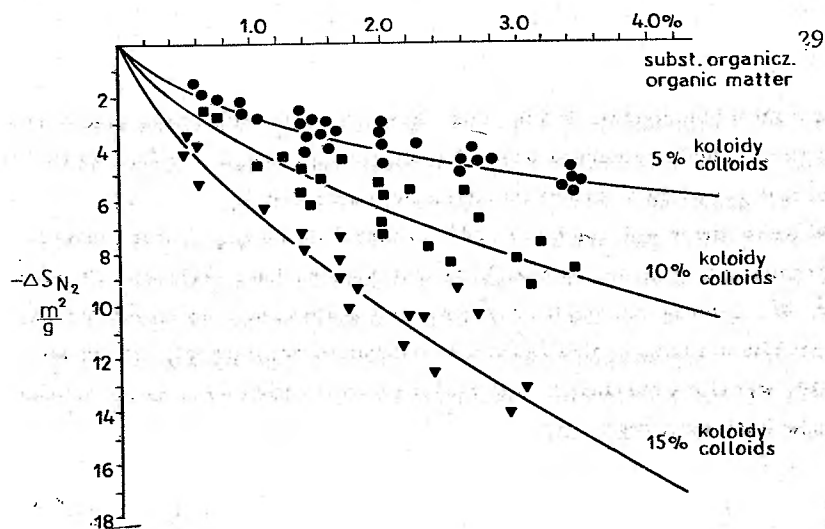
Podobne zależności zaobserwowali też Krystynow i Petkow [39] w badaniach nad niektórymi glebami Bułgarii, nie podali oni jednak ilościowych zależności między powierzchniami właściwymi a zawartością substancji organicznej w glebach.



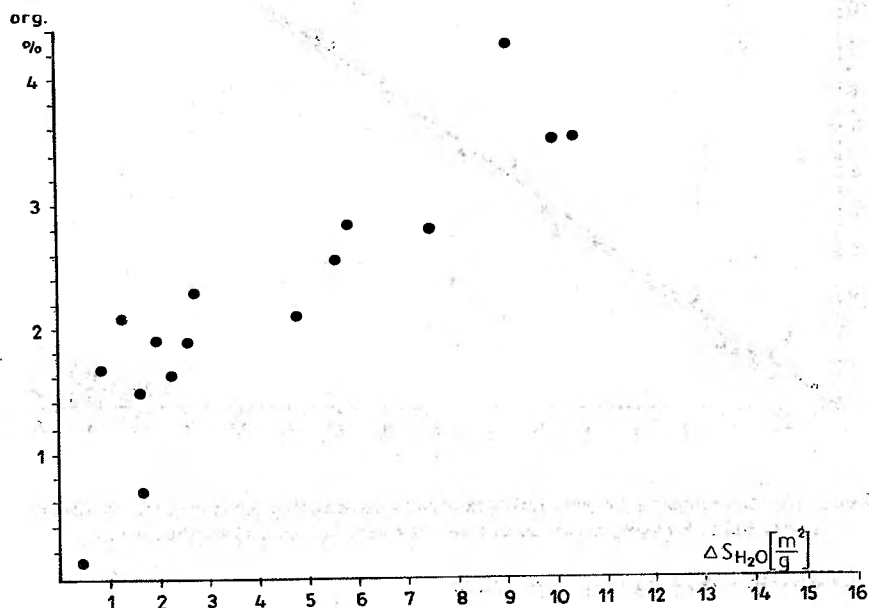


Ryc. 7. Substancja organiczna a powierzchnia właściwa całkowita i zewnętrzna gleb

Dobrzański, Dechnik i Stawiński [19] określili ilościowo wpływ substancji organicznej zawartej w glebie na wielkości pól powierzchni zewnętrznej i całkowitej. Stwierdzili oni również, że ze wzrostem zawartości substancji organicznej uzyskuje się mniejsze wielkości powierzchni właściwej zewnętrznej gleb, przy czym wpływ substancji organicznej jest tym silniejszy, im wyższa jest zawartość ich koloidalnego w glebie [ryc. 8]. Można więc sądzić, że substancja organiczna blokuje mikropory i uniemożliwia pomiar ich powierzchni przez azot i że ilość mikroporów wzrasta wraz ze wzro-



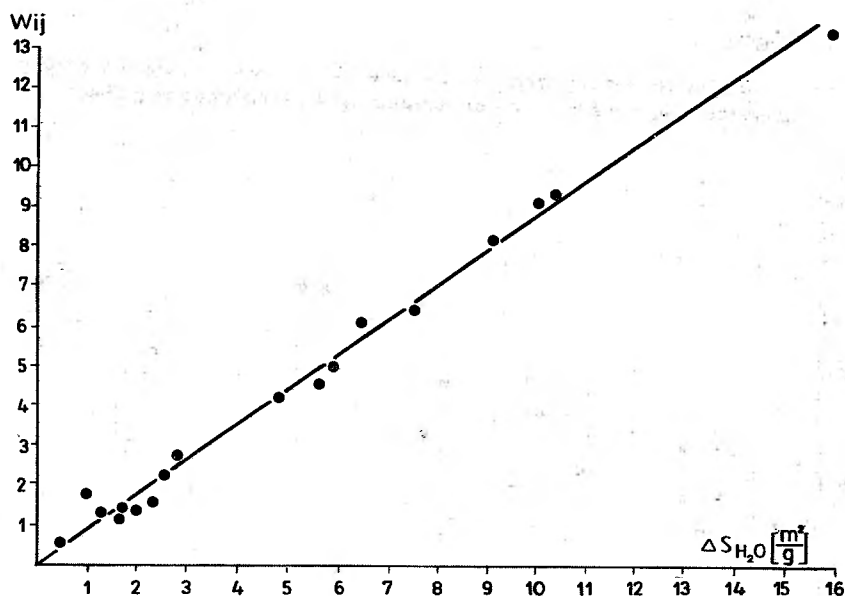
Ryc. 8. Wpływ substancji organicznej na wielkość powierzchni właściwej zewnętrznej w zależności od zawartości ilu koloidalnego w glebach



Ryc. 9. Substancja organiczna a powierzchnia właściwa całkowita gleb

stem frakcji koloidalnej. W ściśle określonych warunkach można więc wykorzystywać metodę pomiaru powierzchni właściwej zewnętrznej /opartą na adsorpcji azotu/ do wyznaczania mikroporowatości gleb.

W omawianych badaniach stwierdzono także, że im więcej jest substancji organicznej w glebie, tym większa jest powierzchnia właściwa całkowita /ryc. 9/. Autorzy zauważyli przy tym, że o zwiększeniu się tej powierzchni decyduje nie tylko ogólna zawartość substancji organicznej, ale też jej jakość, wyrażona stosunkiem zawartości kwasów huminowych do zawartości kwasów fulwowych /ryc. 10/.



Ryc. 10. Zależność powierzchni właściwej całkowitej od iloczynu stosunku zawartości kwasów huminowych do zawartości kwasów fulwowych

Zależność powyższą ujęto równaniem

$$S = 1,70 \frac{K_h}{K_f} \% S \text{ org.}$$

Wskazuje to kierunek dalszych prac nad możliwością wykorzystania pomiarów powierzchni właściwej całkowitej do badania składu związków próchnicznych.

### Powierzchnia właściwa a właściwości sorpcyjne gleb

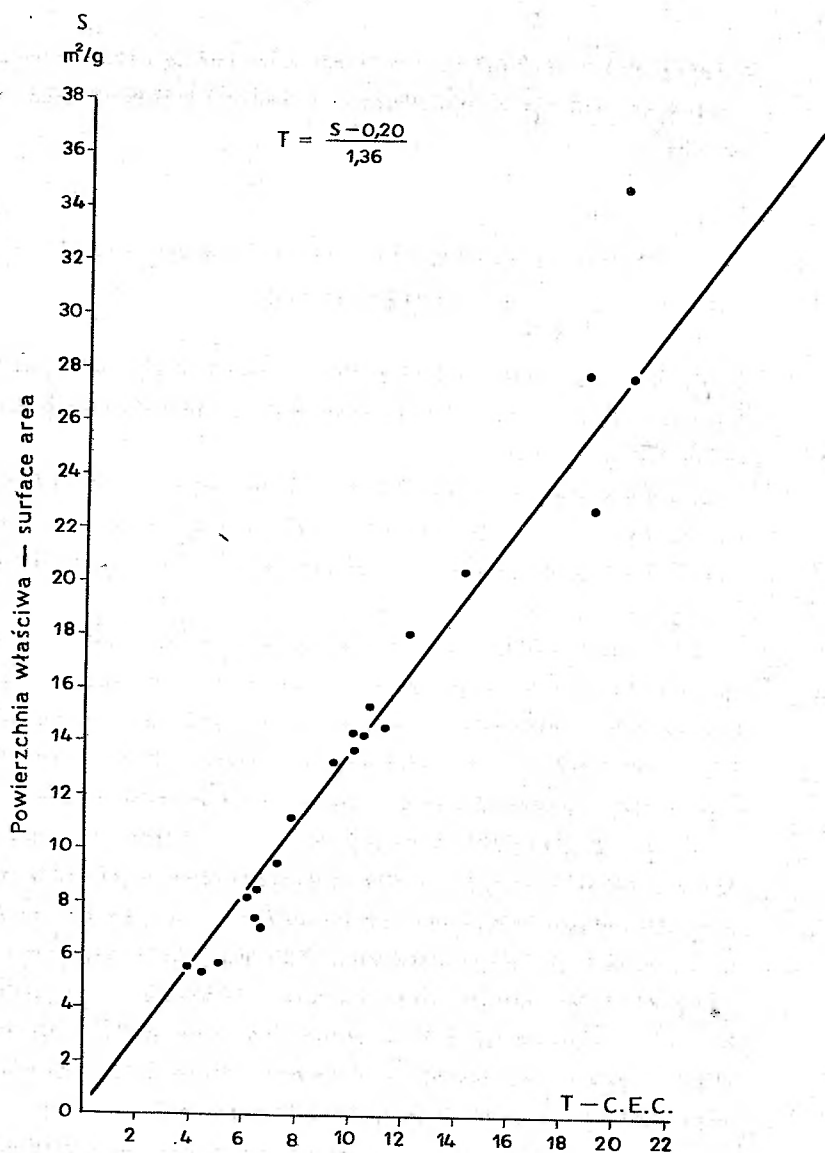
Powierzchnia właściwa gleb posiada wspólną cechę z właściwościami sorpcyjnymi. Cechą tą jest stan rozdrobnienia mineralnych i organicznych składników glebowych.

Wiele dotychczasowych badań, szczególnie Dobrzańskiego [17], [18], Musierowicza [51], [52], Gorbunowa [27], Najdienowej [53] i innych, [59, 60] wskazuje, że sorpcja uzależniona jest od frakcji najdrobniejszych, a nie od całej gleby.

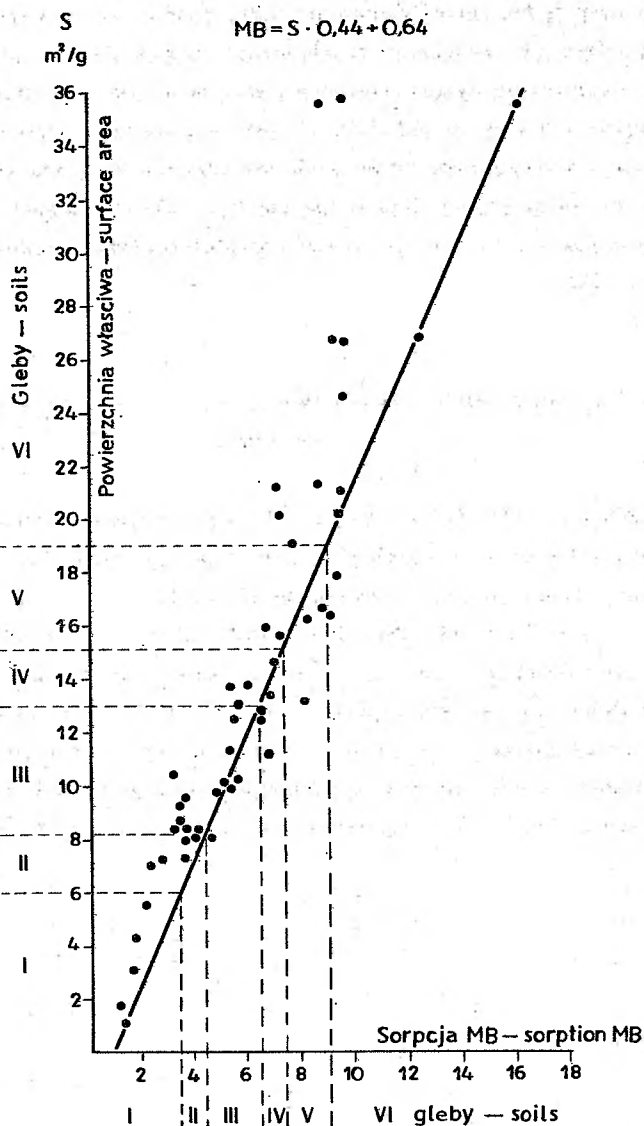
Yuan i Gamon [67] wykazali, że w większości badanych przez nich gleb, zawartość iłu i substancji organicznej dobrze korelowała z pojemnością wymienną gleby. Zależność ta była znacznie wyższa dla substancji organicznej niż dla zawartości iłu. Równocześnie z obliczeń wynika, że udział frakcji organicznej w pojemności wymiennej wynosił w granicach od 66,4 do 96,5%.

Według Hatchera [31] adsorpcja boru zależy bardzo wyraźnie od sumy powierzchni właściwej [ $r = 0,92$ ] oznaczonej glikolem etylenowym. Na bezpośredni związek powierzchni właściwej [oznaczonej parą wodną] z całkowitą pojemnością sorpcyjną wskazują wyniki pracy Dobrzańskiego i współautorów [21], którzy stwierdzili ścisłą korelację między tymi czynnikami w glebach niezależnie od strefy klimatycznej. Na to wskazują też wyniki pracy Misztala [49], gdzie bentonit i krzemionka, które miały dużą powierzchnię, wykazywały jednocześnie dużą pojemność sorpcyjną.

Dechnik [13] wychodząc z założenia, że zarówno powierzchnia właściwa oznaczona metodą adsorpcji pary wodnej z zastosowaniem jednego pomiaru [2], [14], jak i właściwości sorpcyjne gleb oznaczone metodą Mehlich'a [48]



Ryc. 11. Związek pomiędzy powierzchnią właściwą całkowitą a całkowitą pojemnością sorpcyjną gleb



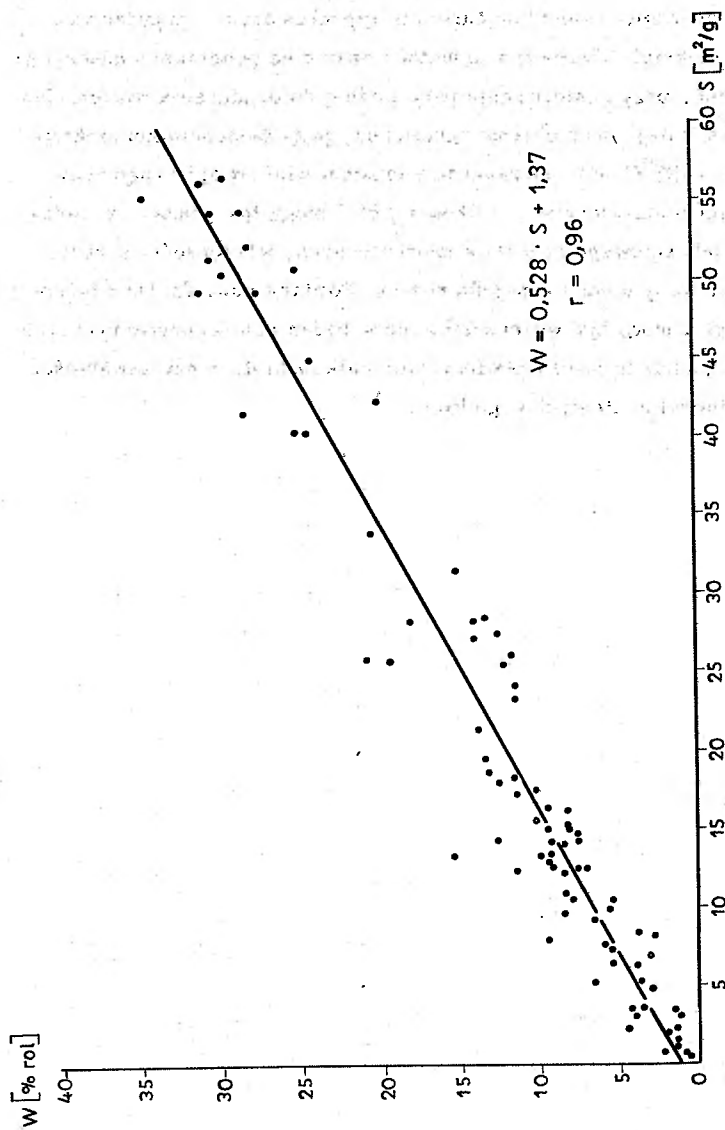
Ryc. 12. Współzależność pomiędzy powierzchnią właściwą całkowitą a wyceną gleby względem sorpcji błękitu metylenowego

czy sorpcją błękitu metylenowego [43/, [44/ są ściśle współzależne z frakcją koloidalną i związkami próchnicznymi w glebach, przeprowadził badania nad możliwością wykorzystywania pomiarów tej powierzchni jako wskaźnika sorpcyjnych właściwości gleb. W oparciu o analizę regresji wielokrotnej wyników wyraził wzorami związek pomiędzy powierzchnią właściwą całkowitą a całkowitą pojemnością sorpcyjną [ryc. 11/ oraz współzależność pomiędzy tą powierzchnią a wyceną gleby względem sorpcji błękitu metylenowego [ryc. 12/.

#### Powierzchnia właściwa gleb a woda niedostępna dla roślin

Abrol i Kohlsa [1/ w 1966 r. próbowali zastosować wyniki pomiarów powierzchni właściwej gleb metodą adsorpcji glikolu etylenowego do wyznaczania zawartości wody niedostępnej dla roślin.

Zawadzki, Michałowska i Stawiński [65/ badali możliwości wyznaczania wartości trwałego wędnięcia roślin w oparciu o pomiar powierzchni właściwej gleb metodą adsorpcji pary wodnej. Stwierdzili oni, że istnieje ścisła zależność pomiędzy zawartością wody niedostępnej dla roślin, oznaczonej w komórce membranowej wysokociśnieniowej przy pF 4,2 a powierzchnią właściwą gleb, wyznaczoną metodą adsorpcji pary wodnej [ryc. 13/.



Ryc. 13. Zależność pomiędzy zawartością wody niedostępnej dla roślin a powierzchnią właściwą gleb



## PODSUMOWANIE

Spośród omawianych metod najbardziej wypróbowanymi i przydatnymi w badaniach materiału glébowego są metody oparte na podstawach adsorpcji: grawimetryczna, przy zastosowaniu pary wodnej do oznaczania powierzchni właściwej całkowitej, oraz chromatograficzna, przy zastosowaniu ciekłego azotu w temp.  $-195^{\circ}\text{C}$  do oznaczania powierzchni właściwej zewnętrznej. Pomiary powierzchni właściwej całkowitej gleb mogą być pomocne w badaniach składu jakościowego związków próchnicznych, właściwości sorpcyjnych gleb oraz wody niedostępnej dla roślin. Pomiary powierzchni właściwej zewnętrznej gleb mogą być wykorzystywane w badaniach porozymetrycznych, mikrostruktury oraz łącznie z powierzchnią całkowitą do oceny zawartości niektórych minerałów ilastych w glebach.

## PIŚMIENNICTWO

- [1/ Abrol I.P., Kohlsa B.K.: Surface area - a rapid measure of wilting point of soils, *Nature*, t. 212, nr 5068, 1392 /1966/.
- [2/ Aleksandrowa L.N., Nad M.: O prirode organo-minieralnych kołoidow i o mietodach ich izuczenija, *Poczwowiedienije*, 10 /1958/.
- [3/ Bartell F.E., Dobay D.G.: The adsorption of aliphatic amine vapours by silica gel, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 4388 /1950/.
- [4/ Bolt G.H., Warkention B.P.: Influence of the method of sample preparation on the negative adsorption of anions in montmorillonite suspensions, VI Internat. Congr. de la Science du Soil, t. B, 1-5 Paris 1956.
- [5/ Brunauer S., Emmett P.H.: The use of Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysis, *J.Am.Chem.Soc.*, 57, 1754 /1935/.
- [6/ Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.: Adsorption of gases in multimolecular layers, *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 309 /1938/.
- [7/ Bujanowa N.E. i in.: *Kinietika i Kataliz*, 6, 1085 /1965/.
- [8/ Carman P.C.: A.S.T.M. Symp. on New Methods of Particle Size Determination in the Subsieve Range, s. 24 /1941/.
- [9/ Carman P.C., Malherbe P. Le R.: Measurement of surface of powders routine measurement of surface of point pigments and other fine powders, *J.Soc.Chem.Ind.*, 69, 134 /1950/.
- [10/ Chadat W.W., Janowska M.F.: Primienienije kwarcowych sorbcyonnych wiesow dla izuczenija sorpcyonnoj jemkosti iskopajennych uglej pri wysokich dawlenijach, *DAN ZSRR*, 97, 879 /1954/.

- [11/ Daeschmer H.W., Stross T.H.: An Efficient dynamic method for surface area determinations, *Anal. Chem.*, 34, 1150 [1962/.
- [12/ Dechnik I.: Powierzchnia właściwa gleb jako wskaźnik podstawowych elementów ich potencjalnej żyzności. Cz. I: Współzależność powierzchni właściwej z frakcją koloidalną i związkami próchnicznymi jako element oceny potencjalnej żyzności gleb, *Annales UMCS, sectio E*, vol. XXVII [1972/.
- [13/ Dechnik I.: Powierzchnia właściwa gleb jako wskaźnik podstawowych elementów ich potencjalnej żyzności. Cz. II: Zastosowanie pomiarów powierzchni właściwej do oceny zdolności sorpcyjnych gleb jako element ich potencjalnej żyzności, *Annales UMCS, sectio E*, vol. XXVII [1972/.
- [14/ Dechnik I., Stawiński J.: Determination of the total surface area of soils on the basis of one measurement, *Polish Journal of Soil Sci.*, t. 3, 2 [1970/.
- [15/ Dejou J., Guyot, Morizet J.: Presence de sols noris, tres riches en région d'Eymoutiers - Peyrot - le Chateau [Haute-Vienne/, *C.R. Acad. Agric.* [1967/.
- [16/ Dieriaagin B.W., Kryłowa W.H., Frydland R.M.: Nowyje metody izmierienija udielnoj powierzchni /w  $\text{cm}^2/\text{g}$ / i udielnoj adsorbcyi /w  $\text{g}/\text{cm}^2$ /, *I.Z.F.Ch.*, 24, 1371 [1950/.
- [17/ Dobrzański B.: Charakterystyka niektórych gleb lessowych północnej krawędzi Podola, *Annales UMCS*, vol. II, 6 [1947/.
- [18/ Dobrzański B.: Rola frakcji koloidalnej w szczyrku zbielcowanym przy magazynowaniu składników pokarmowych dla roślin, *Annales UMCS, sectio E*, 2 [1948/.
- [19/ Dobrzański B., Dechnik I., Stawiński J.: The Organic substance as a factor determining the area of soil surface, *Polish Journal of Soil Sci.*, t. 4, 1 [1972/.
- [20/ Dobrzański B., Stawiński J., Walczak R.: The use of the heat nitrogen desorption for determination of soil surface area, *Polish Journal of Soil Sci.*, t. 4, 1 [1971/.

- /21/ Dobrzański B., Turski R., Ngô Van Phú: Wpływ warunków ekologicznych różnych stref klimatycznych na właściwości sorpcyjne gleb wytworzonych ze skał węglanowych Północnego Wietnamu i Polski, *Annales UMCS, sectio E*, vol. XXVI /1972/.
- /22/ Edwards A.P.: Clay-humus complex in soils. *Trans. of Meeting of Comm. II and IV of the Aberdeen*, September 1966.
- /23/ Emmett P.H.: A.S.T.M. Symp. on New Methods for Particle Size Determination in the Subsieve Range, s. 95 /1941/.
- /24/ Ettre L.S. i in.: Oberflächenbestimmungen in kontinuierlichen Gasstrom. Apparative Entwicklung und Vergleichsuntersuchungen, *Z. Phys. Chem.*, 219, 17 /1962/.
- /25/ Foster A.G.: *Proc. Roy. Soc., A*, 147, 128 /1934/.
- /26/ Fripiat J.J.: Surface properties of aluminosilicates. *Clay and Clay Minerals. Proc. of the 12th Nat. Conf. Atlanta /sept./oct. 1963/*, Pergamon Press, 327.
- /27/ Garbunow N.I.: Znaczenie minerałów dla płodородия почв, *Почвоведение*, 7 /1959/.
- /28/ Greene-Kelly R.: The specific surface areas of montmorillonites, *Clay Minerals Bulletin* 5 /1964/.
- /29/ Grim R.E.: *Clay mineralogy*, McGraw, Hill book Company Inc., New York /1953/, s. 384.
- /30/ Guyot J.: Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption, *Am. Agron.*, 20, 4, 1969.
- /31/ Hatcher J.T., Bower A.C., Clark M.: Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminium and surface areas, *Soil Sci.*, 6 /1967/.
- /32/ Haley A.J.: An Extension of the Nelsen Eggertsen continuous flow method of surface area measurement, *J. Appl. Chem.*, 13, 392 /1963/.
- /33/ Helling C.S., Chesters G., Corey R.B.: Contribution of organic matter and clay soil cation exchange capacity as affected by the pH of the saturating solution, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, t. 28 /1964/.

- [34/ Jansson S.L.: Soil organic matter and fertility. Soil Chemistry and Fertility. Trans. of Meeting of Comm. II and IV of the ISSS, Aberdeen september 1966.
- [35/ Johansen R.T., Lorenz P.B., Dodd C.G., Pidgeon P.D., Davis J.W.: The Permeation of water and isooctane through plugs of microscopic particles of crushed quartz, Phys. Chem., 57, 40 [1953/.
- [36/ Joyner L.G.: Scientific and industrial glass blowing, Instrument Publishing Co, Pittsburg [1949/, s. 257.
- [37/ Jurinak J.J.: Multilayer adsorption of water by kaolinite, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27, 269 [1963/.
- [38/ Keenan A.G., Holmes J.M.: The adsorption of nitrogen, argon and oxygen on potassium chloride at 78-90°K, J. Phys. Chem., 53, 1309 [1949/.
- [39/ Krystynow S., Petkòw J.: Izuczawane na organicznoto wesczczestwa na poczwata czrez metoda BET, Pochwoznaniye i Agrochimija, VI, no 2, Sofija 1971.
- [40/ Karon H.L.: Versuche zur Feststellung der Gesamtobefläche und Erdböden, Tonen und verwandten Stoffen. III Der Einfluss des Salzgehalts auf die Wasserbindung auf Böden und Tonen, Zeit. f. Pflanz. Dfng, Bodenkunde A.B. 21 [1931/.
- [41/ Lang I.: Dane o roli montmorylonitu w sorbowaniu kationów przez rośliny, Roczniki Gleboznawcze, t. X, 1 [1961/.
- [42/ Laevenstein W.V., Deitz V.R.: J. Chem. Phys., 15, 687 [1947/.
- [43/ Market S.: Ermittlung des Selektivitäts-Koeffizienten für MB in Vergleich mit Ca-K- und H-Jonen bei der Adsorption an die Tonminerale Bentonit, Illit und Kaolinit, A. Thaer - Archiv, t. 9 [1965/.
- [44/ Markert S.: Beziehungen des Gehaltes an Reserve - Kalium zur Sorptionsfähigkeit bei Akerboden der DDR und verschiedenen Tonmineralen, A. Thaer - Archiv., t. 9 [1965/.
- [45/ McBain J.W., Bakr A.M.: A New Sorption Balance, J. Am. Chem. Soc., 48, 690 [1926/.

- [46] Mehra P.P., Jackson M.L.: Specific surface determination by duo interlayer and monointerlayer glycerol sorption for vermiculite and montmorillonite analysis, *Soil Sci. Soc.A.Proc.*, 23 /1959/.
- [47] Mehra P.P., Jackson M.L.: Coustaney of the sum of mica unit cell, potassium surface and interlayer sorption surface in vermiculite - illite clays, *Soil Sci.Soc.Am.Proc.*, 23 /2/, 101 /1959/.
- [48] Mehlich A.: Rapid determination of cation and anion exchange properties and pH of soils, *Journal of the Association of Official Agricultural Chemistr*, vol. 36, 2 /1953/.
- [49] Misztal M.: Wpływ wybranych odpadów przemysłowych i kopalnianych na właściwości sorpcyjne gleby piaskowej, *Annales UMCS, sectio E*, vol. XXVI /1972/.
- [50] Morin R.E., Jacobs H.S.: Surface area determination of soils by adsorption of ethylene glycol vapour, *Soil Sci.Soc.Am.Proc.*, 28 /1964/.
- [51] Musierowicz A., Konecka-Betley K.: Studia nad kompleksem sorpcyjnym i zawartością w nim kationów wymiennych ważniejszych gleb woj. warszawskiego. III, *Roczniki Nauk Rolniczych, seria A*, t. 71, 4 /1955/.
- [52] Musierowicz A., Konecka-Betley K.: Studia nad kompleksem sorpcyjnym i zawartością kationów wymiennych ważniejszych gleb woj. warszawskiego. Badania gleb brunatnych, *Roczniki Nauk Rolniczych, seria A*, t. 72, 4 /1956/.
- [53] Najdienowa O.: Niektóre dane o kołloidach diernowo podsolistnych poczw., *Poczwowiedzenie*, 4, 44 /1964/.
- [54] Nelsen F.M., Eggertsen F.F.: Determination of surface area. Adsorption measurements by continuous flow method, *Anal. Chem.*, 30, 1387 /1958/.
- [55] Pierce C., Wiley J.W., Smith R.N.: Capilarity and surface area of charcoal, *J.Phys.Chem.*, 53, 669 /1949/.
- [56] Pidgeon L.M., Van Vinsen A.: *Can.J.Research*, 9, 153 /1933/.

- [57/ Raychaudhuri S.P.: Datta Biswas NRD. Cation exchange capacity and other related properties of Indian Soils, VI Internat. Congr. de la Science du Soil, Paris, V B.I. 13, 79 /1956/.
- [58/ Robinson B.A.: The Adsorption of water vapour, J. Chem. Soc., 1083 /1948/.
- [59/ Stahlberg S.: Studiens on the release of bases from minerals and soils, III: The release of potassium by boiling normal hydrochloric acid, Acta Agric. Scand., t. 10 /1960/.
- [60/ Schnitzer M.: Contribution of organic matter to cation exchange capacity of soil, Nature, t. 207, nr 4997 /1965/.
- [61/ Tokarski J.: Ilościowa charakterystyka mineralogiczna polskich gleb piaszczysto-ilastych, Roczniki Nauk Rolniczych, seria A, 88, 1 /1963/.
- [62/ Tokarski J.: Skład mineralogiczny niektórych gleb lekkich w Polsce jako wskaźnik ich żyzności, Postępy Nauk Rolniczych, R. 2/7, 2 /32/.
- [63/ Tryhorn F.G., Wyatt W.F.: Trans Faraday Soc. 28, 158 /1932/.
- [64/ Turski R.: Studia nad substancją organiczną w typowych glebach Lubelszczyzny, Annales UMCS, sectio E. vol. XVIII, 2 /1964/.
- [65/ Zawadzki S., Michałowska K., Stawiński J.: The Application of surface area measurements of soils for determination of the content of water unavaible for plants, Polish Journal of Soil Sci., t. 4, 2 /1971/.
- [66/ Young D.M., Crowell A.D.: Fizyczna adsorpcja gazów, Warszawa 1968.
- [67/ Yuan T.L., Gamon N. Jr., Leighty R.G.: Relative contribution of organic and clay fraction to cation - exchange capacity of sandy soils from several soil group, Soil Sci., t. 104 /1967/.

## SPIS TREŚCI

|                                                                                  | Str.      |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| WSTĘP .....                                                                      | 5         |
| <b>METODYKA POMIARÓW POWIERZCHNI WŁAŚCIWYCH</b>                                  |           |
| Podstawy teoretyczne metod wyznaczania powierzchni właściwych ... ..             | 6         |
| Podstawa geometryczna .....                                                      | 6         |
| Podstawa przenikamności .....                                                    | 7         |
| Podstawy adsorpcyjne .....                                                       | 8         |
| Metody wyznaczania powierzchni właściwej oparte na podstawach adsorpcji .....    | 11        |
| Metody wolumetryczne .....                                                       | 11        |
| Metody grawimetryczne .....                                                      | 15        |
| Metody chromatograficzne .....                                                   | 17        |
| <b>POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA UTWORÓW GLEBOWYCH</b>                                   |           |
| Wielkości powierzchni właściwej minerałów ilastych i gleb .....                  | 22        |
| Powierzchnia właściwa a frakcja koloidalna i związki próchniczne w glebach ..... | 24        |
| Współzależność powierzchni właściwej i frakcji koloidalnej w glebach .....       | 25        |
| Współzależność powierzchni właściwej i związków próchnicznych w glebach .....    | 27        |
| Powierzchnia właściwa a właściwości sorpcyjne gleb ....                          | 31        |
| Powierzchnia właściwa gleb a woda niedostępna dla roślin .....                   | 34        |
| <b>PODSUMOWANIE .....</b>                                                        | <b>36</b> |
| <b>PIŚMIENNICTWO .....</b>                                                       | <b>37</b> |