

## WPLYW STOPNIA ZMURSZENIA NA POWIERZCHNIĘ WŁAŚCIWĄ WYBRANYCH GLEB TORFOWO-MURSZOWYCH ORAZ NA ICH FORMY MONOJONOWE

*D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokołowska*

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego,  
Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27  
e-mail: dmatyka@demeter.ipan.lublin.pl

**Streszczenie:** Badania przeprowadzono na 6 próbkach obejmujących mursze torfiaste ( $Z_1$ ) i właściwe, czyli ziarniste ( $Z_3$ ), wytworzone z torfów torfowisk niskich. Uwzględniając wartości wskaźnika chłonności wodnej ( $W_1$ ) badany materiał należy do grupy utworów słabo i średnio wtórnie przeobrażonych (0,41-0,6) oraz silnie i bardzo silnie wtórnie przeobrażonych (0,61-0,8). Oznaczenie chłonności wodnej badanych utworów glebowych prowadzono metodą wirówkową zgodnie z procedurą opisaną przez Gawlika. Sporządzono izotermy adsorpcji i desorpcji pary wodnej dla utworach naturalnych oraz monojonowych form ( $H^+$ ,  $Ca^{+2}$ ). Następnie z równania BET obliczono powierzchnię właściwą oraz ciepło adsorpcji netto. Wszystkie otrzymane izotermy mają taki sam kształt zgodny z typem II według klasyfikacji Brunauera. Istnieje dodatnia korelacja pomiędzy powierzchnią właściwą a stopniem wtórnego przeobrażenia wyrażonego jako  $W_1$ . Ponadto stwierdzono obniżenie wartości powierzchni właściwej dla form wodorowych i wapniowych względem powierzchni właściwej utworów w formie naturalnej.

**Słowa kluczowe:** proces murszenia, stopień wtórnego przeobrażenia, izoterma adsorpcji, powierzchnia właściwa, ciepło adsorpcji netto.

### WSTĘP

Okolo 80% polskich torfowisk osuszono i wykorzystuje się je w rolnictwie. W odwodnionych warstwach gleb i w warunkach aerobowych zachodzą procesy murszenia w tym mineralizacji i wtórnej humifikacji. Stopień zmurszenia gleb

organicznych ma wpływ na różnicowanie się warunków wzrostu i rozwoju roślin. Silne przeobrażenia gleb organicznych w procesie murszenia mają wyraz w zmianach struktury gleby, jej właściwościach fizycznych, w tym porowatości oraz właściwościach wodno-retencyjnych [6, 9, 10, 14]. Zmiany fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne tylko częściowo charakteryzują właściwości utworów torfowych o różnym stopniu zmurszenia. Wielka liczba procesów glebowych przebiega na powierzchni graniczących ze sobą faz [7]. Wydaje się więc, że proces murszenia powinien również wyraźnie wpływać na zmianę właściwości powierzchniowych materiału. Jedną z bardziej istotnych charakterystyk materiału glebowego z punktu widzenia jego właściwości powierzchniowych, jest izoterma adsorpcji pary wodnej. Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji i desorpcji pary wodnej można wyznaczyć między innymi: powierzchnię właściwą, pojemność monowarstwy, ciepło adsorpcji netto itd. [3, 4, 5, 7, 10]. Z kolei drogą pośrednią poprzez pomiar powierzchni właściwej, można określić w glebach wilgotność trwałego wędnięcia roślin, odpowiadającą wartości  $pF=4,2$  [13]. Większość dotychczasowych badań prowadzona była na utworach naturalnych, które różnią się nie tylko stopniem zmurszenia, ale też odczynem czy składem jonowym powierzchni, co może zdecydowanie różnicować właściwości chemiczne i fizyczne materiału glebowego oraz maskować te właściwości utworów torfowych, które są istotnie związane z procesem murszenia. Ponadto długotrwałe rolnicze użytkowanie gleb torfowych powoduje ich degradację, prowadzi do procesu kalcytacji i zakwaszenia. Stwierdzono, że w poziomach murszowych ilość wapnia wymiennego spada, a wzrasta zawartość wodoru [8].

Przedmiotem pracy było zbadanie czy istnieje zależność między stopniem zmurszenia utworów torfowo-murszowych a ich powierzchnią właściwą. Celem ujednoczenia składu jonowego powierzchni, badany materiał poddano obróbce kwasem solnym, a następnie przeprowadzono go w monojonowe formy wapniowe.

## MATERIAŁY I METODY

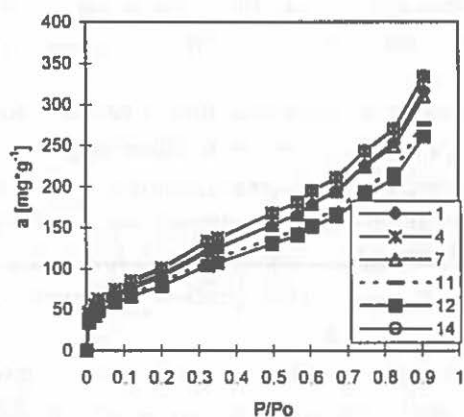
Badania przeprowadzono na 6 próbkach obejmujących mursze torfiaste ( $Z_1$ ) i właściwe, czyli ziarniste ( $Z_3$ ), wytworzone z torfów torfowisk niskich. Próbkę pobrano z gleb torfowo-murszowych Polesia Lubelskiego oraz dolin rzeki Biebrzy. Uwzględniając wartości wskaźnika chłonności wodnej  $W_1$  [1, 2] badany materiał należy do grupy utworów słabo i średnio wtórnice przeobrażonych (0,41-

0,6) oraz silnie i bardzo silnie wtórnie przeobrażonych (0,61-0,8). Oznaczenie chłonności wodnej badanych utworów glebowych prowadzono metodą wirówkową zgodnie z procedurą opisaną przez Gawlika [1, 2]. Szczegółowe informacje o właściwościach fizyko-chemicznych badanych gleb znajdują się w pracach Gawlika i Szajdaka [1, 2, 12].

Monojonowe formy gleb torfowo-murszowych przygotowano w następujący sposób: próbkę glebową przemyto kwasem solnym, płukano do zaniku chlorków, a następnie połowę z każdej części uprzednio przemytej kwasem wysycano jonem wapniowym. Na tak przygotowanych próbkach glebowych przeprowadzono pomiary adsorpcji i desorpcji pary wodnej metodą grawimetryczną, zgodnie z Polską Normą PN-Z-19010-1. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono izotermy, a z równania izotermy BET obliczono powierzchnię właściwą, oraz ciepło adsorpcji netto [7].

## WYNIKI

Na Rys.1 przedstawiono izotermy adsorpcji pary wodnej dla badanych prób gleb torfowo-murszowych w formie naturalnej.



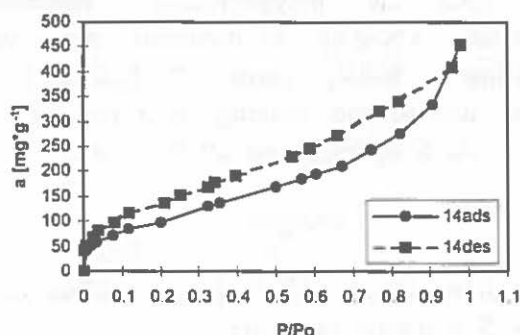
Rys. 1. Izotermy adsorpcji pary wodnej dla gleb w formie naturalnej.

Fig. 1. Adsorption isotherms of water vapour for soils in natural forms.

Wszystkie izotermy otrzymane dla gleb w formie naturalnej, wodorowej i wapniowej mają taki sam kształt zgodny z typem II według klasyfikacji Brunauera. Stopień zmurszenia ani wartość wskaźnika  $W_1$  nie wpływa więc na

kształt izoterm adsorpcji pary wodnej. Badane gleby natomiast charakteryzowały się różnym powinowactwem do pary wodnej. Ilość zaadsorbowanej pary wodnej, wyrażona w mg H<sub>2</sub>O/g, przy prężności względnej  $p/p_0 = 0,9$  jest zawarta w granicach od 261 do 334 dla utworów naturalnych, 207 - 257 dla gleb w formie wodorowej oraz 182 - 218 dla form wapniowych. Najmniejsze wielkości adsorpcji otrzymano dla gleb w formie wapniowej.

Na Rys. 2 przedstawiono izotermę adsorpcji i desorpcji pary wodnej dla próbki naturalnej gleby murszowej nr 14.



Rys. 2. Izotermę adsorpcji i desorpcji pary wodnej dla próbki naturalnej gleby nr 14.

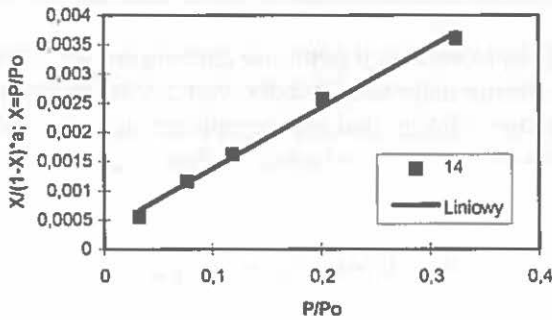
Fig. 2. Typical adsorption-desorption isotherms for soil No 14 in natural form.

Przebieg krzywych świadczy o nieodwracalności procesu sorpcji pary wodnej. Pętla histerezy występuje praktycznie w całym zakresie prężności pary wodnej.

Na Rys. 3 przedstawiono liniową postać izotermę adsorpcji BET dla gleby nr 14. Współczynnik korelacji liniowej w zakresie  $p/p_0$  od 0 do 0,35 jest bardzo wysoki i wynosi 0,997. Podobne wartości współczynnika korelacji liniowej otrzymano dla wszystkich pozostałych próbek badanych zarówno w formie naturalnej, wodorowej i wapniowej.

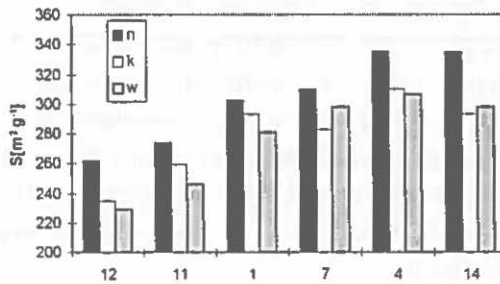
W Tabeli 2 zamieszczono wartości powierzchni właściwej obliczonych zgodnie z założeniami teorii wielowarstwowej adsorpcji (BET). Powierzchnia właściwa badanych utworów jest duża i mieści się w granicach 229-336 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Największą powierzchnią właściwą charakteryzują się formy naturalne murszy właściwych (Z<sub>3</sub>). Natomiast najmniejszą powierzchnią właściwą posiadają mursze torfiaste (Z<sub>1</sub>) w formie wapniowej. Powierzchnia właściwa badanych gleb wyraźnie wzrasta wraz ze wzrostem wskaźnika wtórnego przeobrażenia torfu W<sub>1</sub>. Zależność ta była wyraźna dla utworów w formie naturalnej, a zwłaszcza w obrębie murszy torfiastych. Ponadto stwierdzono obniżenie wartości powierzchni

właściwej dla form wodorowych i wapniowych względem powierzchni właściwej utworów w formie naturalnej (Rys. 4). Wyjątek stanowią gleby nr 4 i 14, ale dla próbki nr 14 różnice te mieszczą się w granicach błędu pomiaru [PN-Z-19010-1]. Tendencja ta pozostaje w zgodzie z wynikami dotychczasowych badań prowadzonych na minerałach i wybranych glebach polskich [4]. Otrzymane wyniki prowadzą do wniosku, że proces zakwaszenia gleb o dużej zawartości substancji organicznej, takich jak gleby torfowo-murszowe, powoduje wyraźnie widoczny spadek adsorpcji pary wodnej w całym zakresie prężności pary, a co za tym idzie spadek powierzchni właściwej [4, 11]. W Tabeli 2 zamieszczono również wartości ciepła adsorpcji netto. We wszystkich przypadkach wartość ciepła adsorpcji netto wynosiła około  $53 \text{ kJ M}^{-1}$ . Otrzymana wielkość ciepła adsorpcji netto jest podobna do wartości ciepła kondensacji pary wodnej.



Rys. 3. Liniowa postać izotermy adsorpcji BET dla gleby nr 14.

Fig. 3. The linear form of adsorption isotherm BET for soil No. 14.



Rys. 4. Powierzchnia właściwa badanych gleb w formie naturalnej (n), wodorowej (k) i wapniowej (w).

Fig. 4. Specific surface area for investigated soils in natural (n), hydrogen (k) and calcium (w) forms.

**Tabela 1.** Powierzchnia właściwa oraz ciepło adsorpcji netto gleb w formie naturalnej (n), wodorowej (k), wapniowej (w)

**Table 1.** Specific surface area and adsorption energy of peat-muck soil samples in natural (n), hydrogen (k), calcium (w) forms

Nr próbki	W <sub>1</sub>	Powierzchnia właściwa S (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			Ciepło adsorpcji netto E (kJ M <sup>-1</sup> )		
		n	k	w	n	k	w
12	0,44	262	235	229	52,6	53,6	53,0
11	0,48	274	259	246	52,7	53,6	52,9
1	0,55	303	293	281	52,4	53,8	53,1
7	0,67	310	283	298	52,6	53,4	53,6
4	0,71	336	310	306	52,7	54,1	53,7
14	0,74	336	293	309	52,7	53,6	53,4

Stwierdzono, że ciepło adsorpcji netto nie zmienia się w istotny sposób ani w obrębie utworów w formie naturalnej, wodorowej czy wapniowej, ani pomiędzy poszczególnymi formami. Biorąc pod uwagę opisane powyżej zależności można stwierdzić, że powierzchnie badanych gleb torfowo-murszowych są niskoenergetyczne.

#### PODSUMOWANIE WYNIKÓW

W celu potwierdzenia powyższych stwierdzeń niezbędne są jednak badania na większej populacji próbek. Ponadto podjęta w pracy próba oceny wpływu stopnia zmurszenia utworów glebowych będących w formie monojonowej na ich właściwości powierzchniowe spowodowała pojawienie się problemu wpływu obecności w roztworze glebowym elektrolitów na uwalnianie tzw. rozpuszczalnej substancji organicznej. Jedną z możliwych przyczyn spadku wartości powierzchni właściwej dla formy wodorowej i wapniowej jest właśnie usunięcie podczas obróbki wstępnej uwolnionej substancji organicznej. Zagadnienie wpływu czynników zewnętrznych takich jak temperatura, pH, obecność soli itp. na uwalnianie substancji organicznej z gleb torfowo-murszowych będzie przedmiotem kolejnych badań.

#### WNIOSEK

Istnieje dodatnia korelacja pomiędzy powierzchnią właściwą a wartością wskaźnika chłonności wodnej W<sub>1</sub>. W grupie murszy o zbliżonej wartości

wskaźnika  $W_1$  wielkość powierzchni właściwej jest podobna. Dla gleb nr 14 i 4 w formie naturalnej jest wręcz taka sama.

## PIŚMIENNICTWO

1. **Gawlik J.:** Water holding capacity of peat formations as an index of the state of their secondary transformation. *Pol. J. Sci.*, 2, 121-126, 1992.
2. **Gawlik J.:** Przydatność wskaźnika chłonności wodnej do oceny stanu wtórnego przeobrażenia gleb torfowych. *Wiad. IMUZ*, 4, 197-216, 1996.
3. **Jaroniec M., Brauer P.:** Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. *Surface Sci. Reports*, 6, 65-117, 1986.
4. **Józefaciuk G.:** Zmiany własności powierzchniowych gleb i mineralów ilastych w procesach zakwaszania i alkalizacji. *Acta Agrophysica*, 15, 1998.
5. **Koopal L.K., Vos K.:** Calculation of the adsorption energy distribution from the adsorption isotherm by singular value decomposition, *Colloids and Surfaces*, 14, 87-95, 1985.
6. **Okruszko M.:** Transformation of fen-peat soil under the impact of draining. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol.*, 406, 3-73, 1993.
7. **Ościk J.,** Adsorpcja, PWN Warszawa 1983.
8. **Piaścik H., Bieniek B.:** Changes in properties of agriculturally used peat soils of Madurian Lakeland as expression of their degradation. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol.*, 460, 209-217, 1998.
9. **Sapek B., Sapek A.:** Investigations of the specificity and effects of the secondary humication process of soils formed from various types of organic materials. *Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol.* 406, 83-93, 1993.
10. **Sokolowska Z.:** Water vapor adsorption as related to liming of acidic sandy forest soil, *Z. Pflanzennernahr. Bodenk.*, 156, 495-499, 1993.
11. **Stawiński J., Bowanko G., Matyka-Sarzyńska D., Sokolowska Z.:** The influence of oil derivatives on specific surface area of soils determined from nitrogen adsorption. *International Conference: Role of soil in functioning of ecosystems*, Lublin Sept. 7-10, 1999.
12. **Szajdak L., Matuszewska T., Gawlik J.:** Effect of secondary transformation state of peat-muck soils on their amino acid content. *Int. Peat J.*, 8, 76-80, 1998.
13. **Zawadzki S., Michałowska K., Stawinski J.:** The application of surface area measurements of soils for determination of the content of water unavailable for plant. *Polish J. Soil Sci.*, IV (2), 89-92, 1971.
14. **Żółcik M.:** Zależność między wielkością pF a zawartością wody w glebach torfowych o różnym stopniu zmurszenia. *Wiad. IMUZ*, VII (3), 153-161, 1968.

## EFFECT OF MOORSHING PROCESS ON SPECIFIC SURFACE AREA OF SELECTED PEATY-MOORSH SOILS AND THEIR MONOIONIC FORMS

*D. Matyka-Sarzyńska, Z. Sokółowska*

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences  
Str. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland

### SUMMARY

The present study was conducted on 6 different peaty-moorsh soils. The studied moorshes belonged to two groups: peaty moorsh -  $Z_1$  and proper moorsh -  $Z_3$ . They represented soils of weakly, medium and strongly, very strongly secondary transformed states. The quantitative degree of the secondary transformation of the investigated materials was expressed by  $W_1$  index determined according to Gawlik method. The adsorption and desorption isotherms were determined based on experimental data of the water vapour adsorption at constant temperature (20 °C). For evaluation of the specific surface area and adsorption energy the model based on assumption of polymolecular adsorption (BET theory) had been applied. All investigations were performed on natural and monoionic ( $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) forms of studied peaty-moorsh soils. The shape of all adsorption isotherms was similar and reflects the second type in BET classification. The results showed a positive correlation between the specific surface area and the state of secondary transformation. Furthermore, the specific surface area values obtained for natural forms were higher than for monoionic forms.

**Keywords:** moorshing process, the state of secondary transformation, adsorption isotherm, specific surface area, adsorption energy