

PORÓWNANIE CHARAKTERYSTYK PORÓW GLEBOWYCH  
UZYSKANYCH NA PODSTAWIE POMIARÓW IZOTERM DESORPCJI  
PARY WODNEJ ORAZ POROZYMETRII RTĘCIOWEJ

*G. Józefaciuk*

Instytut Agrofizyki PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27  
e-mail: jozefaci@demeter.ipan.lublin.pl

**Streszczenie.** Wykonano pomiary izoterm desorpcji pary wodnej oraz krzywych intruzji rtęci pod wysokimi ciśnieniami dla kilkunastu próbek glebowych w formie agregatów oraz przesianych przez sito 1 mm. Na podstawie powyższych krzywych obliczono zależność objętości porów od logarytmu ich promienia. Dla wszystkich badanych gleb zależności te, obliczone z izoterm desorpcji nie zależały od formy, w jakiej znajdowała się próbka. Obliczone natomiast z krzywych porozymetrycznych różniły się wyraźnie, jednakże tylko w zakresie porów większych od 0,16 mikrometra. Oznaczało to, że charakterystyki porów węższych, otrzymane za pomocą metody porozymetrycznej, są również niezależne od historii próbki. Jako kryterium dla stwierdzenia czy charakterystyki porowatości glebowej otrzymane na podstawie obu metod można ze sobą połączyć, przyjęto równość objętości porów we wspólnym dla nich zakresie pomiarowym. Zakres ten występował dla promieni porów pomiędzy 0,0045 a 0,05  $\mu\text{m}$ . Okazało się, że objętości te nie są sobie równe, ani też nie występuje pomiędzy nimi korelacja, a więc wyników obu metod nie należy ze sobą łączyć.

Słowa kluczowe: porowatość, porozymetria rtęciowa, desorpcja pary wodnej.

WSTĘP

Porowatość jest jedną z najważniejszych charakterystyk gleby. Wpływa ona na właściwości wodne i powietrzne gleby, a w konsekwencji na przebieg wielu procesów równowagowych i dynamicznych zachodzących w środowisku glebowym. Spośród wielu metod analizy porowatości gleby, jednymi ze stosowanych najczęściej są metody oparte na pomiarze izoterm desorpcji azotu lub pary wodnej oraz krzywych wtłaczania rtęci (porozymetrii rtęciowej). Przy odpowiednich

założeniach, na podstawie izoterm desorpcji pary wodnej można badać pory o promieniach mieszczących się w granicach od około 0,001 do 0,1 mikrometra, natomiast standardowo metoda porozymetrii rtęciowej wykrywa pory o promieniach od około 0,004 do 10 mikrometrów. Najczęściej w literaturze spotyka się badania dotyczące oddzielnego zastosowania powyższych metod [6, 7] jakkolwiek prowadzono również badania dotyczące ich porównania [1, 5]. Ze względu na szereg różnic metodycznych obejmujących zarówno wilgotność badanej próbki gleby, naturę użytej cieczy (szczególnie zwilżalność materiału przez rtęć i wodę), jak i zachowanie próbki podczas analizy (na przykład pęcznienie/kurczenie próbki wilgotnej czy destrukcję próbki podczas wtłaczania rtęci) [4] porównanie charakterystyk porów glebowych otrzymanych za pomocą obu metod jest rzeczą trudną [8]. Ponadto, kształt krzywych porozymetrycznych zależy w ewidentny sposób od sposobu przygotowania próbki glebowej do analizy [2, 4, 8]. Nie jest oczywiste, które krzywe porozymetryczne (dla jak przygotowanych próbek) należy zastosować do porównania porowatości otrzymanej metodą porozymetrii rtęciowej z porowatością otrzymaną na podstawie izoterm desorpcji pary wodnej. Zagadnienie to jest tematem niniejszej pracy.

#### MATERIAŁY I METODY

Badano próbki glebowe pobrane z poziomów próchnicznych czterech gleb polskich: Typic Dystrochrept (Bukowina Tatrzańska), Dystric Eutrochrept (Rudnik), Typic Eutrochrept (Tarnawatka), Typic Hapludoll (Werbkowice) oraz dwóch gleb koreańskich: Typic Hapludalf (Hajeong) i Aquic Hapludalf (Yongsu). Badano zarówno gleby w postaci naturalnej, jak i poddane dwutygodniowej obróbce 1N HCl oraz 1N NaOH. Do dalszych badań stosowano próbki gleb przesianych przez sito 1 mm oraz przygotowanych w formie agregatów o rozmiarach 2–4 mm. Agregaty o powyższych rozmiarach otrzymywano przez kruszenie większych. Te ostatnie formowano ręcznie z nasyconej wodą pasty glebowej oraz poddawano czterem cyklom nawilżania-osuszania w celu stabilizacji struktury.

Dla próbek w formie proszków i agregatów wykonywano pomiary izoterm desorpcji pary wodnej oraz krzywych porozymetrycznych.

Pomiary izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej przeprowadzono metodą standardową (Polska Norma PN-Z-19010-1), w temperaturze  $298 \pm 0,1$  K, w trzech powtórzeniach. Badane próbki umieszczano w komorze próżniowej nad roztwo-

rami kwasu siarkowego o kolejno rosnącej gęstości. Po 48h pobytu w komorze, określano masę wilgotnych próbek poprzez ważenie, oraz względną prężność pary wodnej w komorze,  $p/p_o$ , poprzez pomiary gęstości kwasu siarkowego. Ilość zaadsorbowanej pary wodnej przy danym  $p/p_o$  obliczano z różnicy masy próbki wilgotnej i suchej masy danej próbki, określanej po zakończeniu pomiarów izoterm, po 24h suszeniu próbek w temperaturze 378K. Rozrzut wyników nie przekraczał 3%.

Promień porów zapełnianych wodą przy danej wielkości  $p/p_o$  określano zakładając, iż cząsteczki adsorbatu przy danym ciśnieniu pary  $p$  podlegają kondensacji kapilarnej w porach cylindrycznych o promieniach mniejszych lub równych  $r_i(p/p_o)$ , a zależność promienia porów (promienia krzywizny hemisferycznego menisku cieczy, będącej w równowadze z parą) od ciśnienia spełnia równanie Kelvina [5]:

$$r(p/p_o)RT\ln(p/p_o) = 2V_M\sigma_w\cos\alpha_w$$

gdzie  $V_M$  jest objętością molową wody,  $\sigma_w$  jej napięciem powierzchniowym, a  $\alpha_w$  kątem zwilżania powierzchni fazy stałej przez wodę. Założono, że dla wszystkich gleb  $\alpha_w = 0$ .

Badaniom porozymetrycznym poddano próbki wysuszone w 378K. Pomiary prowadzono przy użyciu aparatu Carlo Erba 2000 w trzech powtórzeniach. Pomiary były powtarzalne w granicach 3% dla wszystkich próbek w formie agregatów, natomiast dla proszków rejestrowano do 5% odchyień.

W celu określenia zależności promienia porów,  $r$ , od ciśnienia włączanej rtęci,  $p_m$ , zakładano, iż wielkości te wiążą się ze sobą poprzez równanie Washburna [5]:

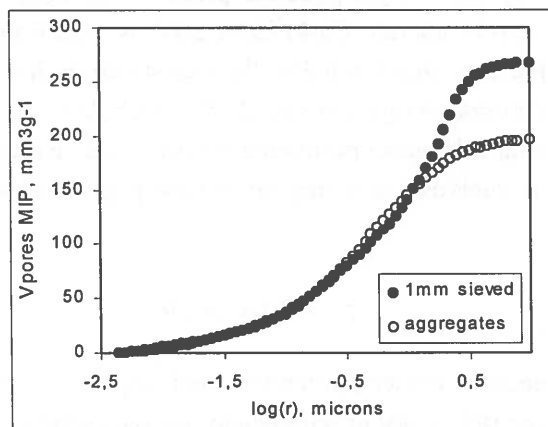
$$p_m = 2\sigma_m\cos\alpha_m/r,$$

gdzie:  $\sigma_m$  jest napięciem powierzchniowym rtęci,  $\alpha_m$  jest kątem zwilżania badanego materiału przez rtęć, który przyjmowano dla wszystkich próbek jako równy  $140^\circ$ .

Założono również, że pory są cylindryczne.

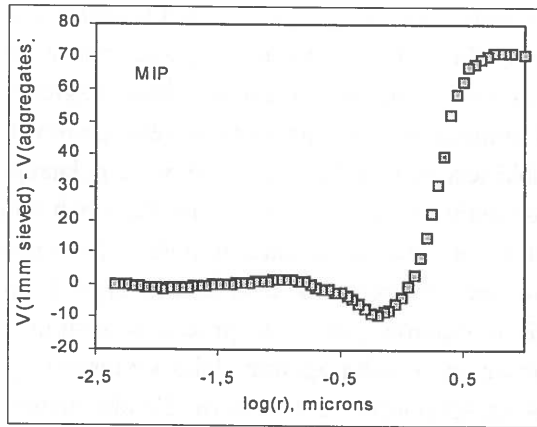
## WYNIKI I DYSKUSJA

Izotermy desorpcji pary wodnej były jednakowe dla gleb przesianych przez sito oraz dla agregatów, natomiast krzywe porozymetryczne różniły się istotnie. Dla wszystkich próbek przebieg krzywych porozymetrycznych był zdecydowanie różny w zakresie odpowiadającym dużym promieniom porów, natomiast był praktycznie jednakowy w zakresie porów węższych. W celu zilustrowania zachowania krzywych porozymetrycznych na Rys. 1 przedstawiono średnie krzywe dla wszystkich badanych próbek w formie agregatów i przesianych przez sito. Średnie różnice objętości porów dla próbek przesianych przez sito oraz w formie agregatów przedstawiono na Rys. 2. Wydaje się, że powyższe różnice wynikają z różnych udziałów porów międzyagregatowych lub międzyziarnowych w różnie przygotowanych próbkach gleby. Ponieważ w glebie przesianej przez sito wewnętrzna struktura drobnych agregatów może być zachowana, charakterystyka porów węższych może być podobna, niezależnie od sposobu przygotowania próbki. Dla badanych próbek wartość promienia poru, poniżej której przebieg krzywych porozymetrycznych jest jednakowy wynosi około 0,16 mikrometra. Wydaje się zatem, że do porównania charakterystyk porowatości gleby uzyskanych metodą porozymetrii rtęciowej z innymi metodami, należy brać pod uwagę dane porozymetryczne jedynie dla porów mniejszych od 0,16  $\mu\text{m}$ .



Rys. 1. Średnie krzywe porozymetryczne dla gleb w formie proszków i agregatów.

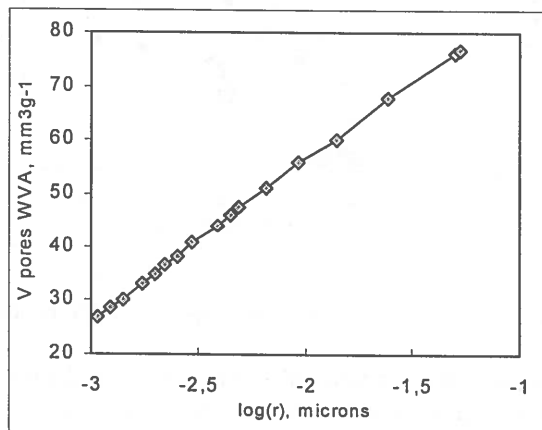
Fig. 1. Average porosimetry curves for the studied soils in their aggregate and powder forms.



**Rys. 2.** Średnie różnice objętości porów w funkcji promienia dla próbek w formie proszków i agregatów.

**Fig. 2.** Average differences in pore volumes for powdered and aggregated soils.

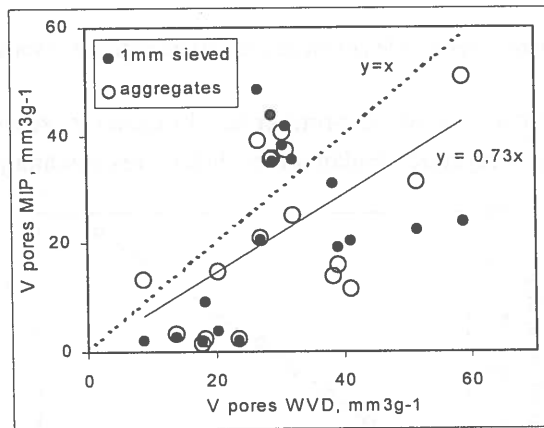
Zależność objętości porów od promienia, obliczona z izoterm desorpcji pary wodnej (średnia dla wszystkich badanych próbek) zilustrowana jest na Rys 3.



**Rys. 3.** Zależność objętości porów od promienia porów obliczona z izoterm desorpcji pary wodnej (średnia dla wszystkich próbek).

**Fig. 3.** Pore volume vs. radii dependence from desorption isotherms. Average for all soil samples (powders + aggregates).

Objętości porów obliczane z krzywych desorpcji można z dość dobrym przybliżeniem uznać za wielkości bezwzględne. Objętości porów obliczanych z krzywych porozymetrycznych są natomiast wielkościami względnymi (objętość porów mniejszych od minimalnych jest przyjęta za zero, ponieważ pomiar całkowitej porowatości próbki jest mało dokładny). Krzywe te pokazują różnice objętości porów o danym promieniu i objętości porów o promieniach mniejszych niż minimalny. Jeżeli zatem wyniki obu metod chcemy połączyć w jedną krzywą zależności objętości porów od promienia w celu charakterystyki porowatości gleby w szerokim zakresie rozmiarów porów, to przede wszystkim należy stwierdzić, czy wyniki pomiarowe są ze sobą zgodne. Jako kryterium zgodności wyników przyjęto równość objętości porów we wspólnym dla obu metod zakresie promieni (jest to zakres odpowiadający  $\log(r)$  pomiędzy  $-2,35$  a  $-1,3$ ). Wyniki tego porównania przedstawia Rys. 4.



**Rys. 4.** Zależność pomiędzy objętościami porów we wspólnym zakresie promieni dla obu metod pomiaru.

**Fig. 4.** Dependence of mercury intrusion (MIP) pore volume vs. desorption isotherms (WVD) pore volume for pore size range common for both methods (between  $\log(r)$   $-2,35$  and  $-1,3$ ).

Objętości porów we wspólnym zakresie rozmiarów mierzone za pomocą porozymetrii rtęciowej są najczęściej mniejsze od uzyskanych z izoterm desorpcji pary wodnej, a korelacja pomiędzy powyższymi wielkościami jest wyraźnie słaba ( $R^2 = 0,24$ ). Fakt, że objętości porów obliczonych na podstawie izoterm desorpcji są większe wydaje się być zgodny z oczekiwaniami, gdyż mogą one ulegać eks-

pansji podczas procesu kondensacji pary wodnej z uwagi na pęcznienie próbki związane z nawilżaniem. W wypadku przeciwnym można podejrzewać, że w trakcie wtłaczania rtęci podczas pomiarów porozymetrycznych próbka ulega destrukcji.

Należy wspomnieć, że otrzymane zależności objętości porów od promienia obliczone z izoterm będą nieco inne, jeżeli założymy, że na ścianach porów podczas procesu kondensacji kapilarnej obecna jest zaadsorbowana warstwa cząsteczek wody. Zatem promień poru, odpowiadającego próbce suchej przy danym  $p/p_0$  winien być nieco większy. Jednakże, uwzględnienie tego faktu w obliczeniach nie zmieniło w sposób istotny przedstawionych powyżej wywodów. Wydaje się więc, że utożsamianie charakterystyk porowatości gleby otrzymanej za pomocą obu metod pomiarowych nie jest uzasadnione.

#### PIŚMIENNICTWO

1. **Hajnos M.:** Porozymetria rtęciowa na tle innych metod wyznaczania mikrostruktury materiałów glebowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 461, 523–537, 1998.
2. **Józefaciuk G., Szatanik-Kloc A., Muranyi A.:** Effect of wetting on pore system of soils and minerals as determined by mercury intrusion porosimetry. Polish J. Soil Sci., 21, 19–24, 1998.
3. **Konstankiewicz K., Moreno F.:** Soil porosity determined by the method of mercury intrusion porosimetry and from water characteristics. Polish J. Soil Sci., 28, 527–540, 1984.
4. **Kozak E., Stawinski J., Wierzchoś J.:** Reliability of mercury intrusion porosimetry results for soils. Soil Sci., 152, 6, 405–413, 1991.
5. **Kozak E.:** Aspekty metodyczne wyznaczania rozmiarów porów i wymiaru fraktalnego materiałów glebowych. Praca doktorska. IA PAN Lublin, 1–130, 1994.
6. **Lawrence G.P.:** Measurement of pore sizes in fine-textured soils: A review of existing techniques. J. Soil Sci., 28, 527–540, 1977.
7. **Nagpal N.K., Boersma L., De Backer H.:** Pore size distribution of soils from mercury intrusion porosimeter data. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 264–267, 1972.
8. **Sokołowska Z., Sokołowski S.:** Wpływ przygotowania próbek glebowych materiałów porowatych na ich porowatość i wymiar fraktalny. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 461, 539–554, 1998.

## SOIL MICROPORE CHARACTERISTICS BY MERCURY INTRUSION AND WATER VAPOUR DESORPTION METHODS

*G. Józefaciuk*

Institute of Agrophysics PAS, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland  
e-mail: jozefaci@demeter.ipan.lublin.pl

**Summary.** Pore volume – pore radius dependencies were evaluated for 1 mm sieved soils (powders) and 3–4 mm soil aggregates using water vapour desorption and mercury intrusion methods. Water vapour desorption curves did not depend on the form of the sample whereas mercury intrusion curves differed for 1 mm sieved and aggregate samples. The latter curves merged in low pore size range. The pore volumes measured in a common pore size range for both experimental methods were different (mercury intrusion pore volumes were usually lower) and practically these volumes did not correlate. It seems that the pore characteristics obtained with both methods are not complementary.

**Key words:** porosity, mercury intrusion, vapour water desorption.