

## ENERGETYCZNA I GEOMETRYCZNA POWIERZCHNI FAZY STAŁEJ MATERIAŁU GLEBOWEGO

*Z. Sokołowska\*, S. Sokołowski\*\**

\*Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Lublin, Polska

\*\*Zakład Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydział Chemii, UMCS, Lublin, Polska

**Streszczenie.** 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, jak również i niejednorodność geometryczna wyrażana wielkością powierzchniowego bądź objętościowego wymiaru fraktalnego, ma istotny wpływ nie tylko na przebieg szeregu procesów zachodzących w glebie, lecz może też być jedną z właściwości charakteryzujących materiał glebowy. W pracy dokonano krótkiego przeglądu publikacji z ostatnich lat, dotyczących wyznaczania niejednorodności geometrycznej i energetycznej materiału glebowego. Teoretyczne metody opisu niejednorodności powierzchni materiału glebowego są ostatnio coraz częściej stosowane do opisu zmian gleby pod wpływem zabiegów uprawowych, procesów degradacji, zmian ilościowych materii organicznej, odczynu i składników mineralnych, wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji jonów i gazów, struktury i degradacji gleby oraz retencji wody. Analizę fraktalną stosowano nie tylko do charakteryzowania geometrii materiałów, ale także do opisu zmienności przestrzennej niektórych właściwości gleby.

**Słowa kluczowe:** właściwości gleby, niejednorodność energetyczna i geometryczna powierzchni, energia adsorpcji, wymiar fraktalny

### WSTĘP

Współczesne gleboznawstwo postrzega glebę nie tylko jako układ fizyczny, chemiczny i biologiczny, lecz również i fizykochemiczny [21]. Szereg procesów fizycznych i chemicznych przebiega na powierzchni graniczących faz lub jest na nich inicjowanych, stąd też znajomość zjawisk powierzchniowych zachodzących na powierzchniach międzyfazowych ma często zasadnicze znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmów badanych procesów. Jednym z podstawowych zjawisk powierzchniowych jest zjawisko adsorpcji, a uogólniając - sorpcji. Sorpcja od-

grywa decydującą rolę w wielu procesach fizykochemicznych zachodzących w glebie, 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. Proces sorpcji leży u podstaw takich zjawisk jak zaskorupianie, erozja, zasolenie czy też szeroko rozumiana degradacja gleby.

Truizmem jest stwierdzenie, że gleba jest układem niejednorodnym, polidispersyjnym, 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 rozwinęta powierzchnia fazy stałej gleby. Niejednorodność powierzchni dotyczy nie tylko gleby jako całości, ale również poszczególnych składników fazy stałej gleby. Powierzchnie większości rzeczywistych adsorbentów są w wysokim stopniu niejednorodne. Niejednorodność energetyczna wyrażana poprzez funkcję rozkładu centrów adsorpcyjnych lub średnią energię adsorpcji, jak również i niejednorodność geometryczna wyrażana wielkością powierzchniowego bądź objętościowego wymiaru fraktalnego ma istotny wpływ nie tylko na przebieg wymienionych wcześniej procesów zachodzących w glebie, lecz może też być jedną z właściwości charakteryzujących materiał glebowy.

Niejednorodność powierzchni rozpatrywana jest w dwu aspektach: jako niejednorodność energetyczna oraz niejednorodność geometryczna. Oba te pojęcia istnieją w chemii, fizyce, matematyce, geologii, a teorie niejednorodności energetycznej i geometrycznej, matematyczny opis oraz metody wyznaczania energii adsorpcji i wymiaru fraktalnego są tematem licznych publikacji i monografii np. [3, 17, 23, 24, 26, 39, 40, 61, 62, 81]. Miarą wzrostu zainteresowania niejednorodnością, a głównie fraktalnym opisem procesów, w tym także zachodzących w glebach, są konferencje pod wspólnym tytułem "Fractals", konferencje pt. "Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids", wyodrębnienie problemu niejednorodności na 15-tym (w Acapulco 1994 r.) i na 16-tym Światowym Kongresie Gleboznawczym (w Montpellier we Francji w 1998 r.), specjalne wydania czasopism np. Geoderma czy Physica A, monografie (np. "Fractals and Disorder" [12], "Fractals in Physics"[18], "Fractals in Soil Science" [11], "Fractals and Beyond: Complexities in the Science" [45]) czy podjęcie tego

tematu przez Burrough'a w przeglądzie zatytułowanym "Zmienność gleby - pogląd końca 20-tego wieku" [15].

Charakterystyki niejednorodności energetycznej - tzn. funkcje rozkładu energii adsorpcji, i średnią energię adsorpcji, jak również charakterystyki niejednorodności geometrycznej tzn. wymiar fraktalny (D) oraz charakterystyki porowatości (funkcje rozkładu porów, objętość określonych rozmiarów porów) wyznaczyć można na podstawie analizy izoterm adsorpcji [3, 27, 28, 33, 35, 41-44, 57, 63]. Przy wyznaczaniu funkcji rozkładu energii adsorpcji w przypadku adsorpcji na powierzchni fraktalnej energetycznie niejednorodnej izoterma adsorpcji lokalnej powinna właśnie uwzględniać fraktalny charakter powierzchni [19, 37, 66-68].

### **Niejednorodność energetyczna - definicje**

Niejednorodności powierzchni została wprowadzona do teorii adsorpcji fizycznej w 1918 roku i ciągle jest przedmiotem badań wielu autorów. Pojęcie niejednorodności powierzchni dotyczy ciał stałych, zarówno krystalicznych jak również niekrystalicznych, porowatych i nieporowatych. Źródłem niejednorodności są różne płaszczyzny krystalograficzne, nieidealności struktury sieci krystalograficznej, naroża i krawędzie kryształu, istnienie na powierzchni atomów lub grup atomów, domieszek, a w przypadku mikroporowatych ciał stałych - ich porowata struktura. Powyższe źródła niejednorodności mogą być centrami adsorpcyjnymi dla cząsteczek adsorbentu, ale ich oddziaływanie z cząsteczką będą zależały też od natury chemicznej ciała stałego. Dlatego też dane charakteryzujące układ adsorbent-adsorbat, czyli doświadczalne dane wielkości adsorpcji, dają informację jedynie o względnej niejednorodności. Inaczej mówiąc dane adsorpcyjne dostarczają informacji o miejscach adsorpcyjnych "wykrywanych" przez cząsteczki adsorbentu podczas procesu adsorpcji.

Do obliczania niejednorodności stosuje się metody pośrednie, oparte na analizie danych adsorpcyjnych w układach ciało stałe-gaz oraz ciało stałe-ciecz. Tak szacowania ilościowa charakterystyka niejednorodności ciała stałego dotyczy całego układu adsorpcyjnego. Bardziej szczegółowa charakterystyka niejednorodności dotycząca np. chemicznej natury miejsc adsorpcyjnych czy ich rozłożenia (dystrybucji) na powierzchni wymaga innych, dodatkowych metod badawczych.

Potencjał adsorpcyjny jest jednym z parametrów charakteryzujących proces adsorpcji i najczęściej służy do określania niejednorodności względnej adsorbentu. Potencjał ten definiowany jest jako funkcja, która określa położenie zaadsorbowanej molekuly względem cząsteczek ciała stałego. Potencjał adsorpcyjny jest powszechnie stosowany do szacowania energetycznej niejednorodności ciał stałych. W miejsce pełnego, zależnego od współrzędnych cząsteczki adsorbentu potencjału adsorpcyjnego teorii adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych posługują się pojęciem "energii adsorpcji". Dla adsorpcji zlokalizowanej energia ta definiowana jest jako różnica pomiędzy energią potencjalną cząsteczek adsorbentu w fazie gazowej, a energią cząsteczek zaadsorbowanych na danym położeniu adsorpcyjnym. W przypadku adsorbentu niejednorodnego, poszczególne centra adsorpcyjne rozróżniane są wartościami ich energii adsorpcji. Rozłożenie centrów adsorpcyjnych na powierzchni zgodnie z ich energią adsorpcji, w odniesieniu do adsorbowanych cząsteczek, charakteryzuje niejednorodność energetyczną adsorbentów. Tak więc na powierzchni homogenicznej energia adsorpcji wszystkich centrów adsorpcyjnych jest identyczna. Natomiast na powierzchni heterogenicznej energia adsorpcji zaadsorbowanej molekuly zależy od jej położenia względem powierzchni. Niejednorodność energetyczną adsorbentu można wyliczyć z różnych danych adsorpcyjnych np. izoterm adsorpcji, danych kalorymetrycznych, chromatograficznych, kinetycznych czy termodesorpcji.

Całkowita izoterma adsorpcji na powierzchni niejednorodnej jest równa sumie izoterm adsorpcji na poszczególnych centrach adsorpcyjnych. W najbardziej ogólnym przypadku ma ona postać:

$$\theta_i(p) = \int_{\Delta} \theta_i(p, \varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \Delta = [\varepsilon_{min}, \varepsilon_{max}],$$

gdzie  $\theta_i$  jest całkowitą izotermą adsorpcji,  $\theta_i$  - równaniem izoterm lokalnej, opisującej równowagę adsorpcyjną na położeniach adsorpcyjnych o energii adsorpcji  $\varepsilon$ ,  $p$  - ciśnieniem równowagowym,  $\Delta$  - przedziałem całkowania,  $\varepsilon_{min}$  i  $\varepsilon_{max}$  są energiami adsorpcji na najsłabszych i najsilniejszych energetycznie położeniach adsorpcyjnych, zaś  $\chi(\varepsilon)$  jest funkcją opisującą rozłożenie centrów adsorpcyjnych wraz z energiami adsorpcji. Funkcja ta, tzw. funkcja rozkładu energii adsorpcji spełnia warunek normalizacji:

$$\int_{\Delta} \chi(\varepsilon) d\varepsilon = 1$$

Funkcja rozkładu otrzymana na podstawie danych adsorpcyjnych może mieć różny kształt - prostej funkcji ciągłej z pojedynczym pikiem, złożonej funkcji z kilkoma pikami oraz dyskretnej funkcji również z kilkoma pikami. Funkcja rozkładu  $\chi(\varepsilon)$  z jednym pikiem może być opisana równaniem z dwoma parametrami. Jeden z nich określa położenie krzywej rozkładu energii na osi energii i związany jest charakterem energii adsorpcji, natomiast drugi określa szerokość krzywej rozkładu energii. Kształt wyznaczonej krzywej rozkładu energii zależy od rodzaju założonej lokalnej izotermy adsorpcji. Jako lokalne izotermy adsorpcji najczęściej stosowane są trzy równania izoterm [25]. Są to:

1) równanie Langmuir'a zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej, bez oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami -  $\theta(p, \varepsilon) = K p / (1 + K p)$ ;

2) równanie Fowler'a-Guggenheim'a zlokalizowanej adsorpcji monowarstwowej, z oddziaływaniami pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami -  $\theta(p, \varepsilon) = K p \exp(\alpha \theta(p, \varepsilon)) / [1 + K p \exp(\alpha \theta)]$ ;

3) równanie Brunauer'a-Emmett'a-Teller'a (BET) zlokalizowanej adsorpcji wielowarstwowej, bez oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami -  $\theta(p, \varepsilon) = [1 / (1-x)] [C x / (1-x+C x)]$ ,

gdzie wyrażenie  $\theta(p, \varepsilon)$  oznacza stopień pokrycia jednorodnego płatu powierzchni adsorbentu,  $\alpha$  jest stałą charakteryzującą oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi na sąsiednich położeniach adsorpcyjnych,  $\varepsilon$  - energia adsorpcji,  $x = p/p_o$  - ciśnienie względne,  $p$  - ciśnienie,  $p_o$  - prężność pary nasyconej,  $K$  i  $C$  - stałe.

Metody analizowania i rozwiązań całkowego równania adsorpcji oraz metod doboru lokalnej izotermy adsorpcji są przedstawione w szeregu specjalistycznych monografiach i publikacjach [23-26, 39, 62, 63, 81].

Na poprawność wyznaczenia funkcji rozkładu energii adsorpcji  $\chi(\varepsilon)$  ma wpływ szereg czynników. Najważniejsze z nich to poprawny dobór modelu adsorpcji lokalnej oraz dokładność pomiarów doświadczalnej izotermy adsorpcji.

### Niejednorodność geometryczna - definicje

Słowo "fraktal" zostało zapożyczone od łacińskiego przymiotnika *fractus* - łamany, oznaczającego nieregularny kształt powierzchni tworzonej w wyniku kruszenia się skał. Klasyczna geometria euklidesowa traktuje nieregularności jako odchylenie od stanu idealnego. Natomiast geometria fraktalna (geometria chaosu)

traktuje nieregularności jako wewnętrzną właściwość obiektów. Fraktale są obiektami silnie nieuporządkowanymi tzn. ich nieuporządkowanie objawia się niezależnie od skali pomiarów. Według nieformalnej definicji Mandelbrota fraktal to taka figura, która składa się z części do niej podobnych lub mających "lekko zdeformowany" kształt całej figury. Mandelbrot odróżniał fraktale matematyczne, które definiowane są w sposób ścisły, od fraktali naturalnych występujących w przyrodzie. Istotną cechą fraktali jest powtarzalność takich samych struktur we wszystkich skalach rozmiarów, inaczej mówiąc powtarzalność struktury w strukturze tzw. samopodobieństwo. Drugą niezwykle cechą fraktali jest ich ułamkowy wymiar, a trzecią - nieróżniczkowalność krzywych i powierzchni fraktalnych.

Wielkością, która w sposób ilościowy charakteryzuje układ fraktalny jest wymiar fraktalny, oznaczany najczęściej symbolem  $D$ . Nie ma bezpośredniej metody szacowania i wyznaczania fraktalności materiałów naturalnych, a badania koncentrują się na poszukiwaniu takich właściwości, które mogą być wiązane z definicją i cechami fraktali naturalnych. Odnoszenie cech fraktali matematycznych do materiałów naturalnych bardzo często nie jest możliwe. Główną przyczyną jest fakt, że dla fraktali rzeczywistych istnieje zawsze górny i dolny zakres fraktalności ( $\epsilon$ ). Uznaje się, że dolny zakres ( $\epsilon_{min}$ ) jest co najmniej rzędu wielkości atomów, z których zbudowany jest obiekt, a górny ( $\epsilon_{max}$ ) odpowiada najwyższej wielkości badanego układu. Pfeifer [54] uważa, że iloraz  $\epsilon_{max}/\epsilon_{min}$  powinien przekraczać wartość  $2^{1/D}$ , aby stwierdzone doświadczalnie zachowanie obiektu uznać za fraktalne.

Metody wyznaczania wymiaru fraktalnego rzeczywistych obiektów opierają się zwykle na wynikach pomiarów takich wielkości, które w pośredni sposób mogą być wiązane z wymiarem fraktalnym tych obiektów. Szereg metod wyznaczania wymiaru fraktalnego przedstawiono w pracach [1, 3, 11, 33, 34, 40, 66, 72, 74]. Należą do nich: analiza obrazu obiektu (obraz zbierany jest za pomocą skanera lub kamery video i przetwarzany na dwuwymiarową tablicę pikseli); metody oparte na rozpraszaniu promieniowania świetlnego i promieni rentgenowskich (SAXS) lub neutronów (SANS); metody oparte na pomiarach adsorpcji cząstek o różnych rozmiarach; badanie adsorpcji na granulach ciała stałego o różnych rozmiarach; analiza rozkładu rozmiarów porów w materiałach porowatych; badanie przepływu gazu przez złożę adsorbentu; badanie przebiegu reakcji chemicznych, w których bierze udział powierzchnia; badanie retencji wody i przewodnictwa hydraulicznego; gęstości objętościowej i składu agregatowego itd.

Wymiar fraktalny powierzchni na podstawie danych porozymetrycznych wyznaczyć można dwiema metodami. Pierwsza metoda wykorzystuje wyprowadzoną przez Pfeifer'a i Avnir'a [55] zależność:  $-dV/dr \propto r^{2-D_s}$ , gdzie  $V$  jest objętością porów o rozmiarze  $r$ . Dla powierzchni fraktalnej wykres logarytmiczny tej zależności,  $\log dV/dr$  ( $\log r$ ), powinien być liniowy. Wymiar fraktalny powierzchni,  $D_s$ , wylicza się ze współczynnika nachylenia prostej ( $\beta$ ) według równania  $D_s = 2 - \beta$ . Druga metoda została zaproponowana przez Neimarka [42, 43] opiera się na zależności  $S(r) \propto r^{2-D_s}$ , gdzie  $S(r)$  jest polem powierzchni granicy faz. Wymiar fraktalny powierzchni,  $D_s$ , wylicza się wtedy z zależności  $D_s = 2 + [(d \log /_o^V PdV) / (d \log P)]$ , gdzie  $V$  jest objętością porów zajmowanych przez rtęć przy ciśnieniu  $P$ .

Wspomniana wyżej metoda zaproponowana przez Neimarka obejmuje także wyliczanie wymiaru fraktalnego z pomiarów adsorpcyjnych. Metoda ta polega na zastosowaniu równania Frenkel'a-Halsey'a-Hill'a (FHH) [5, 27, 29, 41, 56, 82]:

$$\ln \theta_t(x) = (1/m) \ln(-\ln(x)) + C,$$

gdzie  $C$  jest stałą, do opisu danych doświadczalnych w zakresie adsorpcji wielowarstwowej. Wielkość współczynnika  $1/m$  pozwala na określenie, czy mamy do czynienia z adsorpcją w porach, zachodzącą w wyniku kondensacji w porach o różnych rozmiarach, czy też z adsorpcją na zewnętrznej powierzchni adsorbentu. Jeśli adsorpcja zachodzi zgodnie z mechanizmem kondensacji, wartość współczynnika  $1/m$  spełnia nierówność:  $1/m > 1/3$  i wówczas wymiar fraktalny jest równy  $D=3-1/m$ . W przypadku adsorpcji na powierzchni zewnętrznej mamy  $1/m < 1/3$  oraz  $D=3(1-1/m)$ .

### **Zastosowanie teorii niejednorodności energetycznej i fraktalnego opisu w badaniach rolniczych**

Geometria fraktalna jest obecnie niezwykle popularna i znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach nauk przyrodniczych. Zagadnienia dotyczące niejednorodności energetycznej i geometrycznej adsorbentów są tematem bardzo licznych publikacji i monografii z różnych dziedzin nauki. Dokonanie szczegółowego przeglądu tak olbrzymiego materiału jest trudne, nie jest także celem niniejszej pracy. Tematem tego bardzo krótkiego przeglądu będą głównie prace, z ostatnich lat, dotyczące materiału glebowego. Teoretyczne metody opisu niejednorodności powierzchni materiału glebowego są ostatnio coraz częściej stosowane do opisu

zmian gleby pod wpływem zabiegów uprawowych, procesów degradacji, zmian ilościowych materii organicznej, odczynu i składników mineralnych, wyjaśnienia mechanizmu adsorpcji jonów i gazów, struktury i degradacji gleby oraz retencji wody [20, 22, 30-32, 36, 38, 47-53, 58, 66, 67, 69-73, 75-80]. Wyniki dotychczasowych badań pozwalają na stwierdzenie, że niejednorodność powierzchni materiału glebowego ma wpływ na procesy fizykochemiczne zachodzące w glebach i stanowi niezbędną bazę teoretyczną do pełniejszego zrozumienia i wyjaśnienia tych procesów. Pozwala również wysunąć hipotezę, iż niejednorodność powierzchniowa materiału glebowego wyrażona poprzez funkcję rozkładu energii i wymiar fraktalny może być pożyteczną charakterystyką materiału glebowego.

Dotychczasowe badania dotyczyły zagadnień związanych z wpływem niejednorodności energetycznej powierzchni gleb i jej składników na ich właściwości adsorpcyjne, adsorpcję anionów, gazów i pary wodnej [6, 51, 60, 67, 72, 75, 77-80], korelacji pomiędzy niejednorodnością energetyczną i geometryczną powierzchni, wprowadzeniem nowych równań do opisu adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych [19, 73, 75, 78], wpływu substancji organicznej [31, 48, 69, 70, 76] odczynu [30, 32, 70], wapnowania [71] czy procesów degradacji [30, 47-49].

Wielokrotnie donoszono o fraktalności powierzchni materiałów glebowych [4, 30, 33, 66, 67, 75, 78], a wymiar fraktalny powierzchni gleb wyznaczano, między innymi, na podstawie rozkładów rozmiarów porów [8-10]. Kompleksowy model fraktalny przedstawili Rieu i Sposito [61] wyprowadzając szereg zależności wiążących wymiar fraktalny gleby i jej porowatość, gęstość objętościową rozkład wielkości agregatów i właściwości wodne. Za pomocą geometrii fraktalnej opisywano również strukturę glebowej materii organicznej oraz niektórych jej składników [46, 59, 64, 65] czy degradację gleby [47]. Modelowe badania nad zachowaniem się minerałów ilastych i gleb w procesach zakwaszania i alkalizacji przeprowadzone przez Józefaciuka [30] wykazały, że indywidualny charakter danego minerału ilastego, a nie odczyn środowiska, decydują o zmianach charakteru fraktalnego powierzchni mezoporów. Badania fraktalności próbek glebowych z usuniętą rozpuszczalną substancją organiczną [32, 70] oraz modyfikowanego kwasem huminowym kaolinu [76] wskazują na znaczącą rolę substancji organicznej w tworzeniu struktury. Podejście fraktalne zastosowana także do opisu zmian gleby spowodowanych uprawą [3, 38, 47] oraz do opisu właściwości powierzchniowych gleb torfowych [68].



Analizę fraktalną stosowano nie tylko do opisu geometrii materiałów, ale także do opisu zmienności przestrzennej niektórych właściwości gleby. W tym przypadku wymiar fraktalny wyliczano na podstawie współczynnika nachylenia semiwariogramu, wykreślanego w logarytmicznym układzie współrzędnych. Pierwszymi były prace Burrough'a [13, 14], który wykorzystał koncepcje fraktalne do opisu zmienności przestrzennej składu mechanicznego gleby, zawartości potasu, sodu, fosforu, oporności elektrycznej, pH czy gęstości. Podobnie Culling [16] wykorzystał teorie fraktalne do opisu zmienności przestrzennej pH gleby, a Armstrong [2] do opisu danych wytrzymałości gleby. Również Perfect i współ. [52] wykorzystywali wymiar fraktalny do charakteryzowania zmienności przestrzennej wyników pomiarów penetrometrycznych. Bartoli i współ. [17] podjęli próbę powiązania przestrzennej zmienności frakcji koloidalnej z innymi wielkościami opisującymi erozję gleby.

#### Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego 5P06B 029 14 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

#### LITERATURA

1. **Anderson A. N., McBratney A. B., Crawford J. W.:** Applications of Fractals to Soil Science. *Advances in Agronomy*, 63, 2-76, 1998 (Ed. D. L. Sparks, Academic Press)
2. **Armstrong A. C.:** On the fractal dimensions of some transient soil properties. *J. Soil Sci.*, 37, 641-652, 1986.
3. **Avnir D.:** The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry. *Surfaces, Colloids, Polymers*. J. Wiley&Sons, Chichester, 1989.
4. **Avnir D., Farin D., Pfeifer P.:** A discussion of some aspects of surface fractality and its determination. *New J. Chem.*, 16, 439-449, 1992.
5. **Avnir, D., and Jaroniec, M.:** An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous material. *Langmuir* 5, 1431-1433, 1989.
6. **Balard H., Saada A., Papirer E., Siffert B.:** Energetic surface heterogeneity of illites and kaolinites. *Langmuir*, 13, 1256-1269, 1997.
7. **Bartoli F., Burtin G., Royer J. J., Gury M., Gomendy V., Phylippy R., Leviandier Th., Gafrej R.:** Spatial variability of topsoil characteristics within one silty soil type. Effects on clay migration. *Geoderma*, 68, 279-300, 1995.
8. **Bartoli F., Phylippy R., Burtin G.:** Poorly ordered hydrous Fe oxides, colloidal dispersion and aggregation. II. Modification of silty soil aggregation with Fe(II) polycations and model humic macromolecules. *J. Soil Sci.*, 43, 59-75, 1992.

9. **Bartoli F., Philippy R., Burtin G.:** Influence of organic matter aggregation in Oxisols rich in gibbsite or in goethite. I. Structures: the fractal approach. *Geoderma*, 54, 231-257, 1992.
10. **Bartoli F., Philippy R., Doirisse M., Niquet S., Dubuit M.:** Structure and self-similarity in silty and sandy soils: the fractal approach. *J. Soil Sci.*, 42, 167-185, 1991.
11. **Bavaye P., Parlange J.Y., Stewart B. A. (Ed.):** *Fractals in Soil Science*. CRC Press, 1998.
12. **Bunde A. (Ed.):** *Fractals and Disorder*. North-Holland, 1992.
13. **Burrough P. A.:** Fractal dimension of landscapes and other environmental data. *Nature*, 294, 240-242, 1981.
14. **Burrough P. A.:** Multiscale sources of spatial variability in soil. I. The application of fractal concepts to tested levels of soil variation. *J. Soil Sci.*, 34, 577-626, 1983.
15. **Burrough P. A.:** Soil variability: a late 20th century view. *Soils and Fertilizers*, 56, 529-554, 1993.
16. **Culling W. E. H.:** Highly erratic spatial variability of soil-pH on Iping Common, West Sussex. *Catena*, 13, 81-89, 1986.
17. **Feder J.:** *Fractals*. Plenum Press, N.Y. and London, 1988.
18. **Feder J., Aharony A. (Eds.):** *Fractals in Physics*. North-Holland, Elsevier, 1990.
19. **Giona M., Giustiniani M., Ludlow D. K.:** Influence of geometric and energetic heterogeneity on adsorption isotherms. *Fractals*, 3, 235-250, 1995.
20. **Gimenez D., Allmaras R. R., Huggins D. R., Nater E. A.:** Prediction of the hydraulic conductivity-porosity dependence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, 1285-1292, 1997.
21. *Gleboznawstwo. Praca zbiorowa. (Pod red. B. Dobrzańskiego i S. Zawadzkiego)*, Wyd. III poprawione, PWRiL, Warszawa, 1995.
22. **Haggerty R., Gorelick S. M.:** Modeling mass transfer processes in soil column with pore-scale heterogeneity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 62-74, 1998.
23. **Hill T. L.:** *An introduction to statistical thermodynamics*. Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., London, 1960.
24. **Jaroniec M.:** Physical adsorption on heterogeneous solids. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 18, 149-225, 1983.
25. **Jaroniec M., Braeuer P.:** Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. *Surface Science Reports*, 6, 65-117, 1986.
26. **Jaroniec M., Madey J.:** *Physical Adsorption on Heterogeneous Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
27. **Jaroniec, M.:** Evaluation of the fractal dimension from a single adsorption isotherm. *Langmuir*, 11, 2316-2317, 1995.
28. **Jaroniec M., Kruk M., Olivier J.:** Fractal analysis of composite adsorption isotherms obtained by using density functional theory data for argon in slitlike pores. *Langmuir*, 13, 1031-1035, 1997.
29. **Jarzębski, A.B., Lorenc, J., and Pająk, L.:** Surface fractal characteristics of silica aerogels. *Langmuir* 13, 1280-1285, 1997.
30. **Józefaciuk G.:** Zmiany właściwości powierzchniowych gleb i mineralów ilastych w procesach zakwaszania i alkalizacji. *Badania modelowe. Acta Agrophysica* 15, 1998.
31. **Józefaciuk G., Sokolowska Z., Hajnos M., Hoffmann C., Renger M.:** Effect of leaching of DOC on water adsorption properties of sandy soil. *Geoderma*, 74, 125-137, 1996.
32. **Józefaciuk G., Sokolowska Z., Sokolowski 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.

33. **Kozak E.**: Aspekty metodyczne wyznaczania rozkładu rozmiarów porów i wymiaru fraktalnego materiałów glebowych. Praca doktorska, Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 1994.
34. **Kozak E., Pachepsky Y.A., Sokolowski S., Sokolowska Z., Stępniewski W.**: A modified number-based method for estimating fragmentation fractal dimensions of soils. *Soil Sci. Am. J.*, 60, 1291-1297, 1996.
35. **Kozak E., Sokolowska Z., Sokolowski S., Wierchoś J.**: Surface fractal dimension of soil materials from pore size distribution data. I. A comparison of two methods of determination. *Polish J. Soil Sci.*, 28, 77-85, 1995.
36. **Kravchenko A., Zhang R.**: Estimating the soil water retention from particle-size distributions: a fractal approach. *Soil Sci.*, 163, 171-179, 1998.
37. **Kutarov V. V., Kats B. M.**: Determination of the fractal dimension of ion-exchange fibers from adsorption data. *Russ. J. Phys. Chem.*, 67, 1666-1668, 1993.
38. **Lipiec J., Hatano R., Słowińska-Jurkiewicz A.**: The fractal dimension of pore distribution patterns in variously-compacted soil. *Soil & Tillage Res.* 47, 61-66, 1998.
39. **Mamleev W. S., Zolotarev P. P., Głagyszew P. P.**: Neodnorodnost sorbentow: (fenomenologiczeskye modeli). Alma-Ata, Nauka, 1989.
40. **Mandelbrot B.**: The fractal geometry of nature. Freeman, San Francisco, 1982.
41. **Neimark, A.V.**: Determination of surface fractal dimension from the results of an adsorption experiment. *Russ. J. Phys. Chem.*, 64, 1398-1403, 1990.
42. **Neimark A. V.**: Calculating surface fractal dimensions of adsorbents. *Ads. Sci. Technol.* 7, 210-219, 1990.
43. **Neimark A. V.**: A new approach to determination of the surface fractal dimension of porous solids. *Physica A*, 191, 258-262, 1992.
44. **Neimark A.V.**: Fractal analysis of adsorption isotherms, *Phys. Rev. B* 50, 15435, 1994.
45. **Novak M. M. (Ed.)**: *Fractals and Beyond: Complexities in the Science*. World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1998.
46. **Oesterberg R., Szajdak L., Mortensen K.**: Temperature - dependent restructuring of fractal humic acids: a proton - dependent process. *Environ. Inter.*, 20, 77-80, 1994.
47. **Pachepsky Y.A., Korsumskaja L. P., Hajnos M.**: Fractal parameters of soil pore surface area under a developing crop. *Fractals*, 4, 97-104, 1996.
48. **Pachepsky Y.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokolowska Z.**: Parameters of surface heterogeneity from laboratory experiments on soil degradation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 410-417, 1995.
49. **Pachepsky Y.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Sokolowska Z., Józefaciuk G.**: Fractal parameters of pore surface area as influenced by simulated soil degradation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 68-75, 1995.
50. **Patrykiewicz A., Sokolowski S., Sokolowska Z.**: On the nonideality effects in adsorption of anions in soils. *Inter. Agrophys.*, 3, 165-176, 1987.
51. **Patrykiewicz A., Sokolowski S., Sokolowska Z.**: On the kinetics of phosphate sorption by soils. *Inter Agrophys.*, 5, 13-25, 1989.
52. **Perfect E., Groenevelt P. H., Kay B. D., Grant C. D.**: Spatial variability of soil penetrometer measurements at the mesoscopic scale. *Soil Till. Res.*, 16, 257-291, 1990.

53. **Perfect E., Kay B. D.:** Application of fractals in soil and tillage research: a review. *Soil & Tillage Res.* 36, 1-20, 1995.
54. **Pfeifer P.:** Fractal dimensions as working tool for surface - roughness problems. *Appl. Surf. Sci.*, 18, 146-164, 1984.
55. **Pfeifer P., Avnir D.:** Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. *J. Chem. Phys.*, 79, 3558-3565, 1983.
56. **Pfeifer P., Cole M. W.:** Fractals in surface science: scattering and thermodynamics of adsorbed films. *New. J. Chem.* 14, 221-232, 1990.
57. **Polubesova T.A., Pachepsky Y.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokolowska Z.:** Comparison of three techniques to assess surface heterogeneity of solids in soils. *Inter. Agrophys.* 11, 189-198, 1977.
58. **Rasiah V., Alymore A. G.:** Characterizing the changes in soil porosity by computed tomography and fractal dimension. *Soil Sci.*, 163, 203-211, 1998.
59. **Rice J. A., Lin J. S.:** Fractal dimension of humic materials. 6th Inter. Meeting IHSS, Abstracts of invited and volunteered papers, str. 44, 1992. (Ed. N. Senesi and T. M. Miano, Bari, Italy)
60. **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.
61. **Rieu M., Sposito G.:** Fractal fragmentation, soil porosity, and soil water properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1231-1244, 1991.
62. **Ross R., Olivier J. P.:** On physical adsorption, Interscience, New York, 1964.
63. **Rudziński W., Everett D.:** Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press, 1992.
64. **Senesi N.:** The fractal approach to the study of humic substances. 6th Inter. Meeting IHSS, Abstracts of invited and volunteered papers, str. 39-39a, 1992. (Ed. N. Senesi and T. M. Miano, Bari, Italy)
65. **Senesi N., Rizzi F. R., Dellino P., Acquafredda P., Maggipinto G., Lorusso G. F.:** The fractal morphology of soil humic acids. *Transactions, V. 3b*, 81-82, 15th World Congr. Soil Sci., Acapulco, Mexico, 1994.
66. **Sokolowska Z.:** Rola niejednorodności powierzchni w procesach adsorpcji zachodzących na glebach. *Problemy Agrofizyki* 58, 1989.
67. **Sokolowska Z.:** On the role of energetic and geometric heterogeneity in sorption of water vapour by soils. *Geoderma*, 45, 251-265, 1989.
68. **Sokolowska Z., Hajnos M., Borówko M., Sokolowski S.:** Adsorption of nitrogen on thermally treated peat soils: the role of energetic and geometric heterogeneity. *J. Coll. Inter. Sci.*, 219, 1-10, 1999.
69. **Sokolowska Z., Hajnos M., Józefaciuk G., Hoffmann C., Renger M.:** Influence of humic acid on water adsorption characteristics of kaolin and quartz. *Z. Pfl. u. Bodenk.*, 160, 327-331, 1997.
70. **Sokolowska Z., Hajnos M., Sokolowski S.:** Effect of leaching of dissolved organic carbon on fractal dimension of soils. 231-239, *W: Fractals and Beyond: Complexities in the Science.* Novak M. M. (Ed.), World Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1998.
71. **Sokolowska Z., Józefaciuk G., Sokolowski S., Renger M., Wilczyński A.:** Water vapour adsorption as related to liming of acidic sandy forest soils. *Z. Pfl. u. Bodenk.*, 156, 495-499, 1993.

72. Sokółowska Z., Józefaciuk G., Sokółowski 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, 1993.
73. Sokółowska Z., Patrykiewicz A., Sokółowski S.: Equation for describing anion sorption in soils with their heterogeneous surfaces. *Geoderma*, 41, 327-336, 1988.
74. Sokółowska Z., Sokółowski S.: Teorie fraktalne adsorpcji. *Problemy Agrofizyki* 55, 1988.
75. Sokółowska Z., Sokółowski S.: Water sorption in soils: The role of energetic and geometric heterogeneity. *Inter. Agrophys.*, 5, 247-254, 1989.
76. Sokółowska Z., Sokółowski S.: Influence of humic acid on surface fractal dimension of kaolin: analysis of mercury porosimetry and water adsorption data. *Geoderma* 88, 233-249, 1999.
77. Sokółowska Z., Sokółowski S., Stawiński J.: Adsorption of water vapour on montmorillonite saturated one- and bivalent cations. *Z. Probl. Postę. Nauk Roln.*, 398, 143-151, 1990.
78. Sokółowska Z., Stawiński J., Patrykiewicz A., Sokółowski S.: A note on fractal analysis of adsorption process by soils and soil minerals. *Inter. Agrophys.*, 5, 3-12, 1989.
79. Sokółowska Z., Stawiński J., Sokółowski S.: Surface heterogeneity effects in water vapour adsorption on clay minerals. *Inter. Agrophys.*, 6, 161-166, 1992.
80. Sokółowska Z., Szczypa J.: Adsorption isotherms for weak acid anions in soils. *Geoderma*, 24, 349-361, 1980.
81. Steele W. A.: The interaction of gases with solid surfaces. Pergamon Press, Oxford, 1974.
82. Yin, Y.: Adsorption isotherm on fractally porous material. *Langmuir* 7, 216-217, 1991.

## ENERGETICAL AND GEOMETRICAL SURFACE HETEROGENEITY OF SOIL SOLID PHASE

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27  
Department for the Modelling of Physico-Chemical Processes, Faculty of Chemistry,  
Maria Curie-Skłodowska University, 20-031 Lublin

Summary. Surface heterogeneity concerns not only a soil in its entirety, but also particular components of solid soil phase. Energetical heterogeneity, described by a distribution function giving the amount of adsorbing centers versus their energy, and, consequently, by the value of the average adsorption energy, as well as geometrical (or structural heterogeneity), described by surface or by mass fractal dimension, not only influence essentially several physico-chemical processes occurring in soils, but they can also be used as parameters characterizing soil materials. This work is concerned with a brief review of some recent publications concerning the problems of evaluation of the energetic and geometric heterogeneities of soil materials. Numerous theoretical methods of description of surface heterogeneity of soils are now frequently used to interpret soils' changeability due to their cultivation, due to their degradation and to describe soils transformations caused by the changes in the composition of organic matter, pH, content of minerals, as well as to explain mechanism of adsorption of vapors and ionic solutions by soils, degradation of soils and water retention in soils. Fractal concepts and fractal analysis have been applied not only to characterize soil materials, but also to describe spatial variability of some soil properties.

Keywords: soil properties, energetic and geometric surface heterogeneity, adsorption energy, fractal dimension