

## KLASY ODCZYNU I KATEGORIE AGRONOMICZNE GLEB A ICH WIDMA FOTOAKUSTYCZNE

Aleksandra Żurawska

*Katedra Fizyki, Politechnika Opolska*

Paweł Rochowski, Janusz Szurkowski

*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Gdański*

**Streszczenie.** W prezentowanej pracy wykorzystaliśmy spektroskopię fotoakustyczną do oceny możliwości rozróżnienia, przy jej pomocy, gleb należących do różnych klas odczynu. Do pomiarów zestawiliśmy klasyczny spektrometr fotoakustyczny z wysokociśnieniową lampą ksenonową jako źródłem światła, oraz zamkniętą komorą pomiarową. Otrzymane rezultaty wskazują na możliwość wykorzystania spektroskopii fotoakustycznej zarówno do badania składu chemicznego gleby, jak i przynależności do określonej kategorii agronomicznej.

**Słowa kluczowe:** spektroskopia fotoakustyczna, rozkład granulometryczny, odczyn gleb

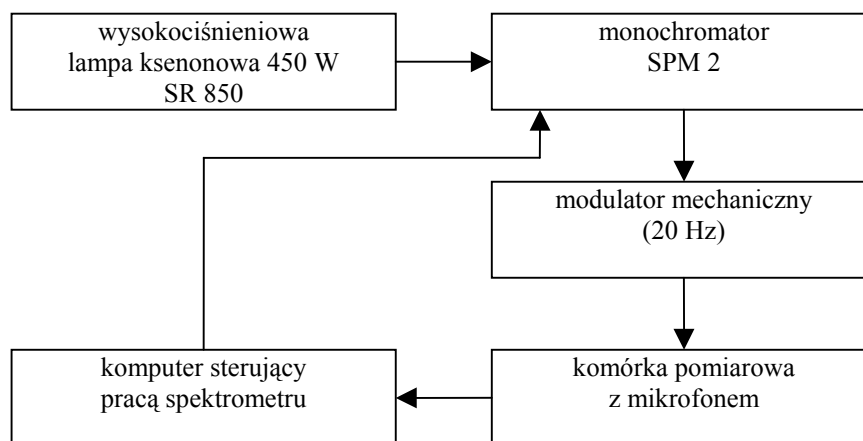
### Wstęp

Widma gleb w zakresie widzialnym zawierają szereg informacji o ich fizycznych i chemicznych własnościach. Są to informacje zarówno o stopniu nawożenia, stopniu polimeryzacji cząstek próchnicy, jak i składzie chemicznym. Zabarwienie gleby pochodzi najczęściej od ciał koloidalnych otaczających poszczególne ziarenka mniej lub bardziej szczelną warstewką. Na przykład zabarwienie szarozielone pochodzi od związków żelazowych i pirytu.

Do pomiaru widm gleb w różnym zakresie spektrum wykorzystuje się szereg technik pomiarowych. Ponieważ gleba należy do substancji nieprzejrzystych, bez specjalnego przygotowania możliwe jest zastosowanie technik odbiciowych lub fototermicznych. Pomiar spektrofotometryczny metodą odbiciową, w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, są bardziej popularne i znalazły zastosowanie w badaniach polowych, np. zawartości związków fosforu w glebie (kompaktowy spektrofotometr umieszcza się bezpośrednio na sprzęcie rolniczym) [Mouazen i in. 2009]. Spektroskopia fotoakustyczna (jedna z fototermicznych technik pomiarowych) została użyta w gleboznawstwie tylko parę razy; w grupie prof. Vargasa w badaniach składu gliny z Campos dos Goytacazes (Brazylia) [Alexandre i in. 1999; Manhaes i in. 2002], w dysertacji doktorskiej Bruccoleriego o fulwokwasach [Bruccoleri 2000] oraz w naszym zespole do pomiaru kinetyki parowania gleby [Żurawska i in. 2009]. W prezentowanej pracy badaliśmy, w widzialnym zakresie widma, własności spektralne gleb z różnych klas odczynu przy pomocy spektroskopii fotoakustycznej. Próbaliśmy porównać ze sobą różne metody opracowania uzyskanych wyników pomiarów.

## Materiały i metody

Pomiary widm fotoakustycznych wykonano przy pomocy, zestawionego na potrzeby badań, klasycznego spektrometru fotoakustycznego. Jako źródło światła wykorzystano wysokociśnieniową lampę ksenonową, o stosunkowo płaskiej charakterystyce widmowej, w interesującym nas zakresie 400-750 nm. Odpowiednia długość fali była wybierana przy pomocy monochromatora SPM2 wyposażonego w siatkę dyfrakcyjną. Modulację wiązki pomiarowej uzyskano przy pomocy modulatora mechanicznego, zapewniającego odpowiednią stabilność pracy, przy modulacji wiązki z częstotliwością 20 Hz. W pomiarach wykorzystaliśmy zamkniętą komorę fotoakustyczną wyposażoną w mikrofon pojemnościowy. Schemat zestawu pomiarowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat zestawionego na potrzeby pomiarów spektrometru fotoakustycznego  
 Fig. 1. Diagram of the photoacoustic spectrometer created for measurement purposes

Sygnal fotoakustyczny jest sumą składników o różnym źródle. Dla sygnału fotoakustycznego gleby musimy wziąć pod uwagę dwa składniki. Jedną składową to sygnał fototermiczny (część zaabsorbowanej energii wzbudzenia, która ulega dezaktywacji na drodze ciepła). Drugą składową to sygnał fotobaryczny, którego jest skutkiem zachodzącej pod wpływem światła wymiany gazowej pomiędzy próbką a gazem wypełniającym komorę pomiarową [Szurkowski 2004]. Ponieważ próbki gleb były powietrznie suche i nie zachodziła ewaporacja, składową fotobaryczną sygnału możemy pominąć w naszych rozważaniach.

Źródłem składowej fototermicznej sygnału fotoakustycznego jest część zaabsorbowanej energii wzbudzenia, która ulega dezaktywacji na drodze ciepła. Do opisu powstawania tego sygnału z reguły wystarcza model tłoka cieplnego („thermal piston model”) stworzony przez Rosencwaiga i Gersho [Rosencwaig 1978]. Zakłada się w nim, że światło jest absor-

bowane w próbce zgodnie z prawem Beera-Lamberta. Następnie z pewną wydajnością jest ono zamieniane na ciepło. Ciepło to, zgodnie z równaniem dyfuzji, dyfunduje do powierzchni próbki, gdzie ogrzewa cienką warstwę gazu przylegającą do próbki. Warstwa ta, działając jak tłok na pozostałą część gazu, powoduje, w przypadku oświetlenia próbki światłem modulowanym, powstawanie modulowanych z tą samą częstością zmian ciśnienia gazu.

Dla gleby która jest próbką nieprzezroczystą i termicznie grubą, amplitudę sygnału fototermicznego ( $S$ ) możemy (po wzięciu pod uwagę widma lampy ksenonowej oraz braku ewaporacji w komorze) przedstawić jako proporcjonalną do;

$$S \sim \alpha \mu_s \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) \quad (1)$$

gdzie:

- $\alpha$  – współczynnik pochłaniania światła [ $\text{m}^{-1}$ ],
- $\mu_s$  – droga dyfuzji cieplnej („thermal diffusion length”) [m]
- $k_s$  – współczynnik przewodnictwa cieplnego badanej próbki [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ].

Przez drogę dyfuzji cieplnej, w spektroskopii fotoakustycznej rozumiemy wielkość, którą możemy wyrazić wzorem:

$$\mu = \sqrt{\frac{2\beta}{\omega}}, \quad (2)$$

gdzie:

- $\beta$  – współczynnik dyfuzji ciepła [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]
- $\omega$  – częstość modulacji wiązki światła [ $\text{rad s}^{-1}$ ].

Współczynnik dyfuzji ciepła jest równy:

$$\beta = \frac{k}{\rho c}, \quad (3)$$

gdzie:

- $\rho$  – gęstość [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
- $c$  – ciepło właściwe [ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]. W trakcie pomiarów stosowano tylko jedną częstotliwość modulacji (20 Hz).

Możemy więc, w tym przypadku przyjąć, że zmiany sygnału fotoakustycznego ( $S$ ) są proporcjonalne do:

$$S \sim \alpha \mu_s \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) \sim \frac{\alpha}{\rho_s c_s}, \quad (4)$$

gdzie

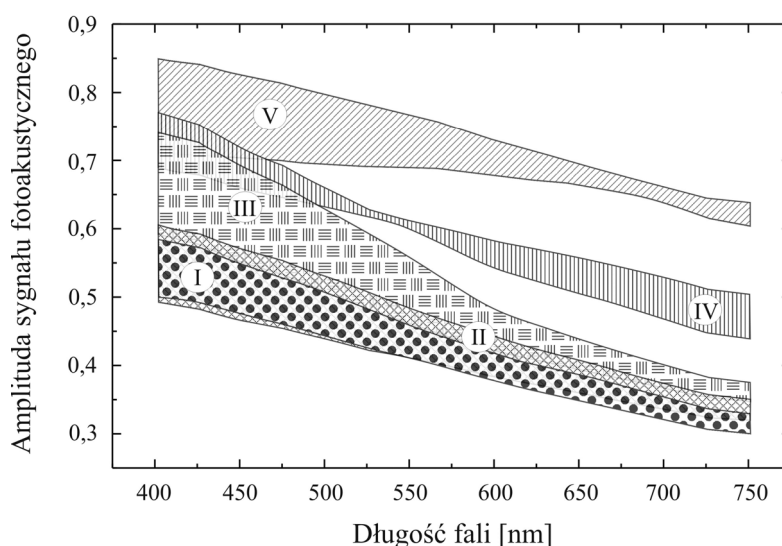
- $s$  – oznacza odpowiednie parametry badanych próbek.

Tak więc amplituda sygnału fotoakustycznego, dla danej długości fali, jest wprost proporcjonalna do współczynnika pochłaniania światła (dla tej długości fali) a odwrotnie proporcjonalna do gęstości próbki i jej ciepła właściwego.

Próbki otrzymaliśmy od Działu Laboratoryjnego Okręgowej Stacji Chemiczno-Rolniczej w Gdańsku. Przeszły one podstawową procedurę przygotowawczą do badań (były powietrznie suche oraz przesiane przez sита o średnicy 2mm). Próbki posiadały oznaczoną klasę odczynu. Każdą z klas (od I do V) reprezentowały trzy lub cztery próbki.

## Wyniki badań

Wyniki pomiarów widm fotoakustycznych zostały przedstawione na rysunku 2. Obszary charakteryzujące widma gleb z poszczególnych klas odczynu uzyskano uśredniając widma i biorąc pod uwagę odchylenie standardowe wielkości średniej, dla danej długości fali.



Rys. 2. Widma fotoakustyczne gleb należących do różnych klas odczynu  
 Fig. 2. Photoacoustic images of soils belonging to different reaction classes

Uzyskane wyniki wskazują na zależność pomiędzy klasą odczynu gleby a jej widmem fotoakustycznym. Dla klas I – III różnice są niewielkie, zwłaszcza w niebieskim zakresie widma, jednak większe niż niepewność pomiarów. Łatwiej rozdzielić widma poszczególnych klas dla fal dłuższych, powyżej 700 nm. Dla klas odczynu IV – V widma poszczególnych klas są dobrze rozdzielone już od około 500 nm. Interpretując widma fotoakustyczne gleb należy pamiętać o zależności amplitudy tego sygnału, zarówno od widm absorpcji substancji w niej występujących, jak i od gęstości oraz ciepła właściwego próbek.

Zajmijmy się pierwszym czynnikiem w relacji (4) czyli współczynnikiem pochłaniania światła ( $\alpha$ ). Istnieje parę standardowych sposobów interpretacji widm absorpcji gleb w widzialnym zakresie widma. Jednym z nich jest ocena „stromości” widma. W miarę „dojrzwania” próchnicy jej budowa staje się coraz bardziej skomplikowana. Stopień polimeryzacji cząstek próchnicy znajduje swoje odbicie w barwie. Im próchnica jest bardziej „dojrzała”, tym wyższe są współczynniki ekstynkcji, a krzywe są bardziej strome. Frakcje próchnicy słabo spolimeryzowanej dają krzywe płaskie.

Podobnym parametrem jest stosunek amplitud widma absorpcji zmierzonych dla 465 i 665nm ( $E_4/E_6$ ) [Chin i in. 1994]. Jest on bezpośrednio związany z ciężarem molekularnym badanej substancji. Uznaje się go za miarę humifikacji gleby. Stosunek ten jest też skorelowany, choć słabiej, z aromatycznością kwasów humusowych. Jego wartość dla próbek pochodzących z różnych miejsc waha się najczęściej pomiędzy 4 a 21. W tabeli 1 zebrano, opisane powyżej, parametry dla widm fotoakustycznych z rysunku 3.

Tabela 1. Zależność parametrów widm fotoakustycznych od klasy odczynu mierzonych gleb  
Table 1. Dependence of parameters of photoacoustic images in the class of reaction of measured soils

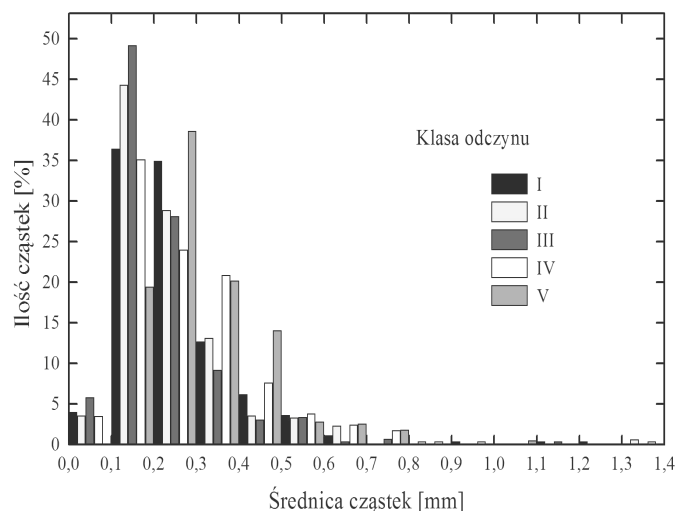
Klasa odczynu	$E_4/E_6$	Współczynnik korelacji liniowej	Średni współczynnik kierunkowy
I	$1,73 \pm 0,10$	0,997	$0,83 \pm 0,09$
II	$1,68 \pm 0,08$	0,997	$0,82 \pm 0,11$
III	$1,85 \pm 0,11$	0,991	$1,06 \pm 0,16$
IV	$1,56 \pm 0,13$	0,992	$1,05 \pm 0,13$
V	$1,41 \pm 0,09$	0,984	$0,99 \pm 0,16$

*Źródło: obliczenia własne autora*

Trudno mówić o charakterystycznej strukturze tych widm, ze względu na klasę odczynu badanej gleby, skoro wszystkie posiadają charakter liniowy. Współczynnik korelacji liniowej tych zależności waha się pomiędzy 0,984 a 0,997. Trudno również dyskutować o różnicach w ich „stromości” skoro, zarówno stosunek amplitudy sygnałów mierzonych dla 465 i 665nm ( $E_4/E_6$ ), jak i średni współczynnik kierunkowy (obliczony przy założeniu liniowego charakteru zależności), praktycznie nie zależą od klasy odczynu gleby. Ich wartości wskazują na niski poziom humifikacji badanych gleb.

Drugi z czynników w relacji (4), od którego zależy amplituda sygnału fotoakustycznego to ( $\rho$ ) gęstość. Im gęstość próbki mniejsza tym sygnał fotoakustyczny powinien być większy. Na rysunku 3 przedstawiony został, wyznaczony przy pomocy mikroskopu, rozkład granulometryczny badanych próbek.

Widoczne są różnice pomiędzy rozkładem granulometrycznym próbek należących do poszczególnych klas odczynu. Zwłaszcza w próbkach gleb należących do IV i V klasy występuje znacznie więcej większych cząstek. Oznacza to mniejszą gęstość (chwilową gęstość objętościową) - przy założeniu braku istotnych różnic w składzie chemicznym. Mniejsza gęstość oznacza zaś większą amplitudę sygnału, co zaobserwowaliśmy właśnie dla próbek gleb należących do klasy odczynu IV i V (rysunek 2).



Rys. 3. Rozkład granulometryczny badanych próbek według klas odczynu  
 Fig. 3. Granulometric distribution of tested samples according to reaction classes

Ostatni z czynników w równaniu (4) to (c) ciepło właściwe. Ciepło właściwe ciał stałych i cieczy jest jednak niezmienną cechą, zależną tylko od struktury chemicznej tych ciał i nie zależy od ich kształtu. Przy przyjętym powyżej założeniu, o braku istotnych różnic chemicznych pomiędzy próbkami, parametr ten nie powinien mieć wpływu na amplitudę sygnału fotoakustycznego.

## Podsumowanie

1. Istnieje zależność pomiędzy klasą odczynu gleby a jej widmem fotoakustycznym. Najłatwiej widma należące do poszczególnych klas, w badanym zakresie widma, rozdzielić w paśmie 700 – 750 nm.
2. Spektroskopia fotoakustyczna pozwala na pomiar „dojrzałości” próchnicy poprzez pomiar „stromości” widm. Badane próbki gleb wykazały niski poziom humifikacji.
3. Silna zależność amplitudy sygnału fotoakustycznego od rozkładu granulometrycznego próbek, powinna pozwolić na określanie tą metodą przynależności badanej gleby do określonej kategorii agronomicznej.
4. Zależność amplitudy sygnału od współczynnika pochłaniania światła powinna pozwolić na detekcję jonów chromoforowych w badanych próbkach.

## Bibliografia

- Alexandre J., Saboya F., Marques B.C., Ribeiro M.L.P., Salles C., da Silva M.G., Sthel M.S., Auler L.T., Vargas H.** 2000. Photoacoustic thermal characterization of kaolinite clays, *Analyst* (124) s. 1209-1214.
- Bruccoleri A. G.** 2000. Time resolved pulsed photoacoustic spectroscopy, *Praca doktorska*, The University of Calgary, Calgary, Kanada s. 76-80.
- Chin Y.P., Alken G., O'Loughlin E.** 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.* (28) s. 1853-1858.
- Manhaes R.S.T., Auler L.T., Sthel M.S., Alexandre J., Massunaga M.S.O., Carrio J.G., dos Santos D.R., da Silva E.C., Garcia-Quiroz A., Vargas H.** 2002. Soil characterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance, *Appl. Clay Sci.* (21) s. 303-311.
- Mouazen A.M., Maleki M.R., Cockx L., Van Merivenne M., Van Holm L.H.J., Merckx R., De Baerdemaeker J., Ramon H.** 2009 Optimum three-point linkage set up for improving the quality of soil spectra and the accuracy of soil phosphorus measured using an on-line visible and near infrared sensor, *Soil & Tillage Research* (103) s. 144-152.
- Rosencwaig A.** 1978. Photoacoustic Spectroscopy. *Advances in Electronics and Electron Physics* (46) s. 207-311.
- Szurkowski J.** 2004. Wpływ stopnia zanieczyszczenia środowiska na sygnał fotoakustyczny roślin, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk ISBN 83-7326-263-6.
- Żurawska A., Rochowski P., Szurkowski J.** 2009 Próba oceny dynamiki uwalniania wody z gleby przy pomocy spektroskopii fotoakustycznej, *Inżynieria Rolnicza* (5) s. 329-335.

## REACTION CLASSES AND AGRONOMIC CATEGORIES OF SOILS AND THEIR PHOTOACOUSTIC IMAGES

**Abstract.** In this work, we used photoacoustic spectroscopy for evaluation of the possibility of distinguishing between soils belonging to different reaction classes by means of this technology. For our measurements we used a classic photoacoustic spectrometer together with a high-pressure xenon lamp as a light source and a closed measuring chamber. The received results indicate the possibility of use of photoacoustic spectroscopy for examining the chemical constitution of soil as well as its affinity to a certain agronomical category.

**Key words:** photoacoustic spectroscopy, granulometric distribution, soil reaction

**Adres do korespondencji:**

Aleksandra Żurawska; e-mail: a.zurawska@po.opole.pl  
Katedra Fizyki  
Politechnika Opolska  
ul. Ozimska 75  
45-370 Opole