

WPLYW KATIONÓW POWIERZCHNIOWYCH NA ZAWARTOŚĆ WODY SILNIE ZWIĄZANEJ W MADACH

Zofia Sokołowska, Piotr Bańka

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

Streszczenie. Badano wpływ kationów powierzchniowych, K, Na, Ca i Mg na zawartość wody silnie związanej. Pomiary sorpcji pary wodnej prowadzono na próbkach mad naturalnych oraz ich monojonowych formach. Wyniki sorpcji pary wodnej przedstawiono w postaci izoterm sorpcji. Z izoterm wyznaczono zawartość wody związanej siłami molekularnymi. Maksymalna higroskopijność (Mh) mad w formie jonowej zawierała się w przedziale od około 0,2 do 10%. Dla monojonowych form mad lekkich, średnich i ciężkich średnia Mh była najwyższa dla form wapniowych i magnezowych, a najniższa dla form potasowych i sodowych. Pomimo tego, że kationy są centrami adsorpcyjnymi dla molekuł wody to ilość wody niedostępnej związanej była słabo z energią hydratacji kationów. Dla gleb w formach jonowych istnieje zależność pomiędzy maksymalną higroskopijnością (Mh) i wodą związaną (W_{nizo}), a pojemnością wymienną (PWK) i zawartością frakcji spławianej ($<0,02$ mm) mad.

Słowa kluczowe: mady, adsorpcja wody, kationy powierzchniowe, maksymalna higroskopijność, woda niedostępna dla roślin

WSTĘP

Zawartość wody adsorpcyjnej związanej z fazą stałą gleby zależy od ilości i rodzajów koloidów glebowych, składu mineralnego i chemicznego. Wśród jonów występujących w glebie najważniejsze to Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Pierwiastki te wchodzi w skład kompleksu sorpcyjnego, spełniając szereg bardzo ważnych funkcji w glebie jak i oddziałując na rośliny (Bakker i Emerson 1973, Prost i Yaron 2001). Kationy wymienne modyfikują powierzchnie stałych cząstek gleby i jej składników, co w efekcie powoduje zróżnicowanie powinowactwa powierzchni gleby do wody (Sokołowska 1989, Keren 1991, Gleboznawstwo 1999, Dontsova i Norton 2002, Dontsova i in. 2004, Zang i Horton 2002, Sudnit-

syn 2006). Woda molekularna jest to woda związana z cząstkami glebowymi, między innymi siłami van der Waalsa oraz w procesie hydratacji kationów wymiennych kompleksu sorpcyjnego. W obrębie wody molekularnej wyróżnia się wodę higroskopową i błonkową. Oba te rodzaje wody związanej są niedostępne dla roślin. Zdolność gleb do wiązania wody z pary wodnej określa się jako higroskopijność. Maksymalna ilość wody jaką gleba, w warunkach równowagi, jest w stanie pochłonać z atmosfery nasyconej parą wodną określa się jako maksymalną higroskopijność (Mh). Z rolniczego punktu widzenia ilość wody silnie związanej z glebą jest szczególnie ważna, gdyż możliwości poboru wody przez rośliny uwarunkowane są ilością i siłą wiązania wody w glebie (Hillel 1998). Zdolność retencjonowania wody trudno dostępnej zależy od ilości mikroporów glebowych i zawartości frakcji pyłowych oraz od rodzaju i ilości kationów powierzchniowych, które ulegają hydratacji (Leah Bendel-Young i Pick 1997, Bigorre i in. 2000). Mapy retencyjności wody trudno dostępnej dla roślin (Walczak i in. 2002) wykazują, że jej zasoby są bardziej zróżnicowane niż w przypadku wody łatwo dostępnej. Ogólne ich zróżnicowanie mieści się w granicach 3-21% objętościowych w warstwie ornej oraz 0-10% objętościowych w warstwie podornej. Największe zasoby wody trudno dostępnej w warstwie ornej mogą gromadzić gleby lessowe, lessowate i górskie.

Zawartość wody w glebie zdefiniowana jako maksymalna higroskopijność (Mh) odpowiada potencjałowi wody glebowej $pF = 4,7$, a zawartość wody w tzw. punkcie wędnięcia odpowiada potencjałowi $pF = 4,2$ (Gleboznawstwo 1998, Gleboznawstwo 1999). Wyznaczanie wodnych pojemności gleb, a szczególnie wilgotności trwałego wędnięcia ($pF = 4,2$) i maksymalnej higroskopijności ($pF = 4,7$) jest dość trudne i pracochłonne. Podejmowano więc próby wyznaczenia pojemności wodnej gleb na podstawie zawartości substancji organicznej, rozkładu wielkości cząstek glebowych (Trzecki 1973) lub wielkości powierzchni właściwej (Walczak 1984). Według Hajnosa i in. 2004 (dane niepublikowane) możliwe jest oszacowanie zawartości wody przy $pF = 4,2$ i $4,7$ z izoterm sorpcji pary wodnej. Promienie porów glebowych związane są, poprzez równanie Kelvina, z wartościami ciśnień względnych (pp_0^{-1}), a także z wartościami potencjału wody (pF), poprzez równanie Laplace'a. Na podstawie tych równań można obliczyć odpowiadające sobie wartości względnych prężności pary wodnej (pp_0^{-1}) i potencjałów wody (pF). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że zawartości wody dla $pF = 4,7$ (tj. maksymalnej higroskopijności, Mh) odpowiada wartość $pp_0^{-1} = 0,964$, a punktowi wędnięcia tj. $pF = 4,2$ odpowiada $pp_0^{-1} = 0,99$.

Celem pracy było zbadanie wpływu kationów powierzchniowych na sorpcję pary wodnej oraz zawartość wody silnie związanej w madach, w oparciu o izotermę sorpcji pary wodnej.

MATERIAŁ I METODA

Badania prowadzono na madach rzecznych (Eutric Fluvisols, FAO 1974), reprezentujących mady brunatne. Badany materiał zawierał mady lekkie, średnie ciężkie. Próbkę używane do badań były w stanie powietrznie suchym, przesiane przez sito o średnicy oczek 1mm. Podstawowe charakterystyki fizyko-chemiczne badanych gleb wykonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie. W tabeli 1 zamieszczono dane tylko dla poziomów wierzchnich (5-20 cm).

Tabela 1. Charakterystyka fizyko-chemiczna poziomów powierzchniowych badanych mad
Table 1. Physicochemical properties of upper layer of investigated alluvial soils

Nr No	Zawartość frakcji Content of fraction (mm)			OM %	pH		PWK cmol·kg ⁻¹	S m ² ·g ⁻¹	
	a	b	c		H ₂ O	KCl		N ₂	H ₂ O
mady lekkie – light alluvial soils									
1	74	15	11	1,79	6,1	5,0	8,20	6,2	8,9
2	32	57	11	1,30	5,0	4,3	6,29	6,1	11,8
3	68	17	15	3,25	7,1	6,6	17,99	10,5	10,7
4	53	31	16	2,27	5,1	4,5	9,12	5,2	21,9
5	78	12	10	2,11	5,0	4,3	9,12	14,2	14,8
mady średnie – medium alluvial soils									
1	27	46	27	9,63	8,0	7,1	26,04	8,0	38,0
2	19	47	34	2,11	7,3	6,4	13,56	18,0	28,4
3	26	44	30	2,32	5,5	4,5	9,14	10,5	21,8
4	17	53	30	2,27	7,2	6,3	12,50	16,1	23,6
5	27	40	33	5,17	6,5	5,5	23,70	29,4	53,2
mady ciężkie – heavy alluvial soils									
1	8	42	50	2,28	7,1	5,9	18,27	30,5	36,3
2	9	39	52	2,23	7,8	6,5	19,80	18,6	33,6
3	31	23	46	1,92	6,0	5,2	14,54	18,8	41,4
4	45	15	40	2,40	8,0	6,7	20,22	19,2	14,1
5	15	32	53	3,47	6,0	5,1	23,77	19,0	66,1
6	28	36	36	3,73	5,7	4,8	16,69	10,3	24,2

Objaśnienia: Nr – numer próbki glebowej; a – 1,0-0,1 mm, b – 0,1-0,02 mm, c – <0,02 mm; OM – węgiel organiczny; PWK – pojemność wymienna kationów; S – powierzchnia właściwa.

Explanations: No – number of soil sample; a – 1,0-0,1 mm, b – 0,1-0,02 mm, c – <0,02 mm; OM – organic carbon; PWK – cation exchange capacity; S – specific surface area.

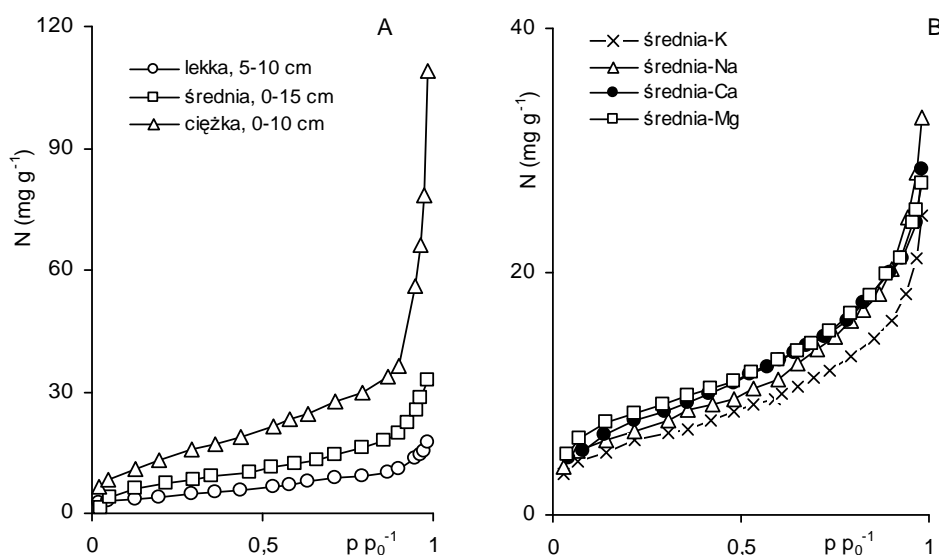
Formy monojonowe mad otrzymano przez wysycenie próbek gleb 1 M roztworami azotanów odpowiednich kationów (K, Na, Ca i Mg), wytrząsanie suspensji przez 10 min, odwirowanie i ponowne zalanie roztworem azotanu, zgodnie ze sposobem podanym przez Tarasevich'a i Ovscharenko (1975). Stosunek gleby do roztworu wynosił jak 1:5. Nasycanie próbek kationami prowadzono 4-krotnie. Po ostatnim odwirowaniu, glebę zalano najpierw 0,1 M, a potem 0,01M roztworem azotanu, wytrząsano i odwirowano. Następnie próbkę zalewano pięciokrotnie wodą destylowaną, w celu odmycia nadmiaru soli i jonów azotanowych. Ostanie przemywanie robiono roztworem alkoholu etylowego, aby usunąć wolną wodę z próbki. Glebę w formie monojonowej przenoszono na szalkę Petriego i suszono w suszarce w temperaturze 30°C, w celu usunięcia z niej resztek wolnej wody i doprowadzenia próbki do stanu powietrznie suchego. Podczas suszenia próbkę kilkakrotnie delikatnie mieszano i rozcierano tworzącą się skorupkę.

Pomiary adsorpcji pary wodnej prowadzono metodą statyczną. Próbki wstępnie osuszano nad stężonym kwasem siarkowym ($d = 1,83$). Próbkę ważono kilkakrotnie, co 24 godz., aż do osiągnięcia stałej wagi, a następnie wykonywano pomiary adsorpcyjne. Próbki, w ilości ok. 2 g umieszczano w naczynkach wagowych i pozostawiano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego o różnej gęstości. Równowagowa prężność pary wodnej w komorze (p/p_0) była związana z gęstością roztworów kwasu siarkowego. Próbki ważono po ustaleniu się równowagi tj. po 48 godzinach. Ilość zasorbowanej pary wodnej obliczano jako różnicę wagi próbki z zasorbowaną parą wodną i próbki suszonej w temperaturze 105°C. Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze 20°C w trzech powtórzeniach. Błąd pomiaru nie przekraczał $\pm 5\%$ przy niskich oraz $\pm 1\%$ przy wyższych prężnościach pary wodnej. Pomiary adsorpcji pary wodnej i wyliczenia powierzchni właściwej całkowitej wykonano zgodnie z Polską Normą PN-Z-19010-1 (1997).

WYNIKI I DYSKUSJA

Izoterma sorpcji gazu lub pary na ciele stałym jest graficznym przedstawieniem relacji ciało stałe-gaz lub para w stałych warunkach temperatury. Dla materiałów charakteryzujących się powinowactwem do wody w postaci pary wodnej izoterma sorpcji odzwierciedla ilościową zależność pomiędzy prężnością pary wodnej otoczenia, a jej ilością "pobraną" przez glebę. Przedział prężności względnej pary wodnej zawiera się od 0 do 1, co odpowiada bardzo niskim wartościom uwilgotnienia gleby. Na rysunku 1A przedstawiono przykładowe izotermy sorpcji pary wodnej dla poziomów powierzchniowych, wybranych niezmodyfikowanych mad. Ilość zasorbowanej pary wodnej była zróżnicowana i zależała od gatunku mady. Najwyższą sorpcją pary wodnej charakteryzowały się mady ciężkie, a najniższą mady lekkie. Maksymalna ilość zasorbowanej pary wodnej

wynosiła ok. $120 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dla mąd ciężkich, $30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dla średnich i około $18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dla lekkich. Wpływ jonów powierzchniowych na sorpcję pary wodnej przedstawiono przykładowo, dla poziomu powierzchniowego monojonowych form mady średniej (rys. 1B). Ilość sorbowanej pary wodnej była najniższa dla formy potasowej, a najwyższa dla formy wapniowej i magnezowej. W przypadku minerałów ilastych pospolite jest zjawisko stabilizacji jonu K^+ (wiązanie w sposób nieodwracalny) w przestrzeniach międzypakietowych i związane z tym utrudnienia w dostępie molekuł wody do centrów adsorpcyjnych (Stoch 1974, Tarasevich i Ovsharenko 1975). Analiza statystyczna przeprowadzona przez Dontsovą i in. (2004) wykazała podobny wpływ kationów wymiennych na zawartość sorbowanej wody przez frakcję koloidalną gleb wytworzonych z glin. Jak wynika z rysunku 1A i 1B otrzymane izotermie można zaliczyć do typu II według klasyfikacji BET (Gregg i Sing 1978, Ościk 1979).

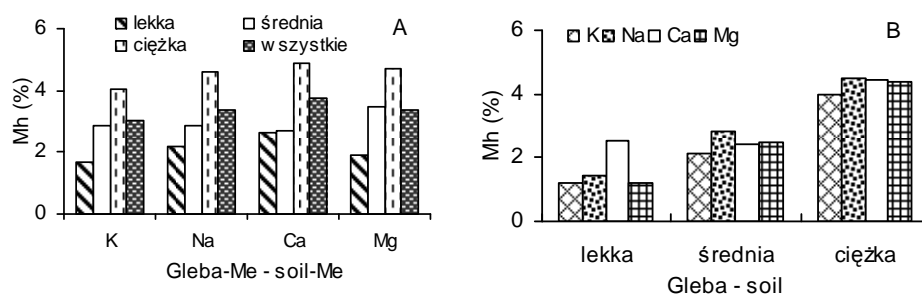


Rys. 1. Izotermie sorpcji pary wodnej dla poziomów powierzchniowych badanych mąd (A) oraz monojonowych form poziomu powierzchniowego mady średniej (B). Objaśnienia: pp_0^{-1} – względna prężność pary wodnej; N – ilość zasorbowanej pary wodnej

Fig. 1. Sorption isotherms of water vapour sorption on upper layer of investigated alluvial soils (A) and homoionic upper layer of medium alluvial soil (B). Abbreviations: pp_0^{-1} – relative water pressure; N – amount of sorbed water vapour

W gleboznawstwie Mh mierzona jest metodą adsorpcyjną, poprzez umieszczenie próbki w eksykatorze nad 10% roztworem kwasu siarkowego lub 15% roztworem siarczany potasowego (Gleboznawstwo, 1998). Naszym zdaniem, Mh może więc być odczytana z izoterm sorpcji pary wodnej. Proste obliczenia poka-

zują, że względna prężność pary wodnej nad 10% H_2SO_4 wynosi 0,9645, a dane do obliczeń można znaleźć w literaturze (Poradnik fizykochemiczny 1974). Na rysunku 2 przedstawiono średnią maksymalną higroskopijność (Mh) dla wybranych gleb w formach monojonowych.



Rys. 2. Maksymalna higroskopijność (Mh) mad lekkich, średnich i ciężkich w formach monojonowych: (A) – średnia Mh mad, (B) – Mh w poziomach powierzchniowych mad, Me – kationy (K, Na, Ca i Mg)

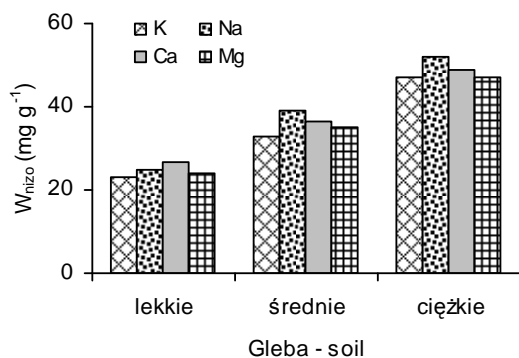
Fig. 2. Maximum hygroscopicity (Mh) of homoionic forms of light, medium and heavy alluvial soil: (A) – average value of Mh, (B) – Mh for upper horizons, Me – cations (K, Na, Ca i Mg)

Maksymalna higroskopijność (Mh) wszystkich badanych mad w formach monojonowych zawierała się w przedziale od około 0,2 do 10%, a średnia Mh w przedziale od 3 do 3,7%. Średnia Mh była najwyższa dla mad w formie wapniowej (3,7%), podobna dla pozostałych form jonowych (rys. 2A), a uszeregowanie było następujące: $K < Na \approx Mg < Ca$. Najwyższą średnią maksymalną higroskopijność stwierdzono dla mad ciężkich i dotyczyło to wszystkich form monojonowych. Średnia Mh dla próbek monojonowych mad zmieniała się następująco: $K < Mg < Na < Ca$, $K \approx Na \approx Ca < Mg$ oraz $K < Na < Ca \approx Mg$, odpowiednio dla mad lekkich, średnich i ciężkich. Podobne szeregi znaleziono dla ilości zasorbowanej wody przez frakcje koloidalne gleb wytworzonych z glin w formach monojonowych (Dontsova i Norton 2002, Dontsova i in. 2004). Dontsova i in. (2004) stwierdzili również, że ilość zasorbowanej wody zależała od minerału ilastego dominującego w składzie mineralogicznym. Również badania Karathanasis'a i Evangelou (1987) nad wpływem dehydratacji monojonowych frakcji koloidalnej gleb wykazały większą pojemność sorpcyjną wody ilów montmorylonitowych niż kaolinitowych. Ponadto szeregi pojemności sorpcyjnej wody monojonowych form frakcji koloidalnej minerałów ilastych zależały od względnej prężności pary wodnej, przy wyższych i średnich prężnościach pary wodnej były inne od szeregów przy niskiej wilgotności (Mooney i in. 1952). Rysunek 2B przedstawia średnie wartości Mh dla poziomów powierzchniowych mad. Również i w tym przypadku maksymalną higroskopijnością

charakteryzowały się próbki mad ciężkich, bez względu na rodzaj kationu powierzchniowego. Największe różnice w Mh występowały dla poziomu powierzchniowego monojonowych form mad lekkich. Otrzymane wyniki korespondują z wynikami niejednorodności energetycznej monojonowych form mad (Sokołowska i in. 1992). W porównaniu do gleb naturalnych, dla próbek gleb w formie sodowej i wapniowej stwierdzono pogorszenie właściwości adsorpcyjnych i mniejszą powierzchnię właściwą. Natomiast dla gleb w formie wapniowej i magnezowej zauważono wzrost średniej energii adsorpcji. W przypadku adsorpcji pary wodnej na madach naturalnych średnia energia adsorpcji była najniższa dla mad lekkich, a najwyższa dla mad ciężkich (Sokołowska i Sokołowski 2001).

Zawartości wody w glebie dla potencjału $pF = 4,2$ i $pF = 4,7$ określa się jako wodę niedostępną dla roślin. Zawartości wody dla $pF = 4,7$ (tj. maksymalnej higroskopijności, Mh) odpowiada wartość $pp_0^{-1} = 0,964$, a punktowi wędnięcia tj. $pF = 4,2$ odpowiada $pp_0^{-1} = 0,99$ (Gleboznawstwo 1989, Gleboznawstwo 1999).

Zawartość wody niedostępnej dla roślin (W_{nizo}) odczytano więc z izoterm sorpcji pary wodnej dla prężności względnej $pp_0^{-1} = 0,99$. Na rysunku 3 przedstawiono średnią zawartość w glebach wody niedostępnej (W_{nizo}) w badanych madach. Jak wynika z rys. 3 o zawartości wody niedostępnej dla roślin (W_{nizo}) wyraźnie decydował gatunek mady, a mady lekkie charakteryzowały się najniższą jej zawartością.



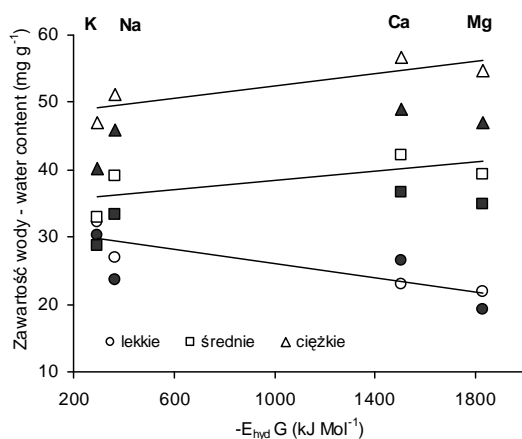
Rys. 3. Średnia zawartość wody niedostępnej dla roślin (W_{nizo}) w madach w formach jonowych

Fig. 3. Average value of unavailable water for plants (W_{nizo}) in homoionic form of alluvial soils

Zawartość W_{nizo} oraz średnia $^{aver}W_{nizo}$ w madach zależała, w mniejszym stopniu, od rodzaju kationu powierzchniowego. W_{nizo} wynosiła od 0,3 do 8,2% dla formy K, od 0,3 do 10 % dla formy Na, od 0,4 do 9,8% dla formy Ca oraz od 0,3 do 9,4% dla formy Mg. Otrzymane wyniki były zgodne z wynikami otrzymanymi przez Blokhina i in. (2002), dla równowagowej zawartości wody przy $pF 4,5$ do $4,75$ z krzywych retencji wody oraz Dnontsova i in. (2004) z izoterm sorpcji. Należy zaznaczyć (Hajnos i in. 2004, wyniki niepublikowane), że wartości mak-

symalnej adsorpcji pary wodnej leżą znacznie poniżej zawartości wilgotności oznaczonych metodą pomiaru retencji wody dla $pF = 4,2$ oraz podkreślić wysoki współczynnik korelacji pomiędzy wielkością zasorbowanej pary wodnej przy $pp_0 \approx 1$, a zawartością wody dla $pF = 4,2$ ($R^2 = 0,818$).

Dla gleb w formach jonowych zarówno maksymalna higroskopijność (Mh) jak i woda niedostępna dla roślin (W_{nizo}) były słabo związane z energią hydratacji ($-E_{hydr}G$) odpowiednich kationów. Energia hydratacji (Marcus 1994) jest najniższa dla jonu potasowego (295 kJ M^{-1}), a najwyższa dla jonu magnezowego (1830 kJ M^{-1}). Na rysunku 4 przedstawiono zależność średniej Mh i średniej W_{nizo} od energii hydratacji.

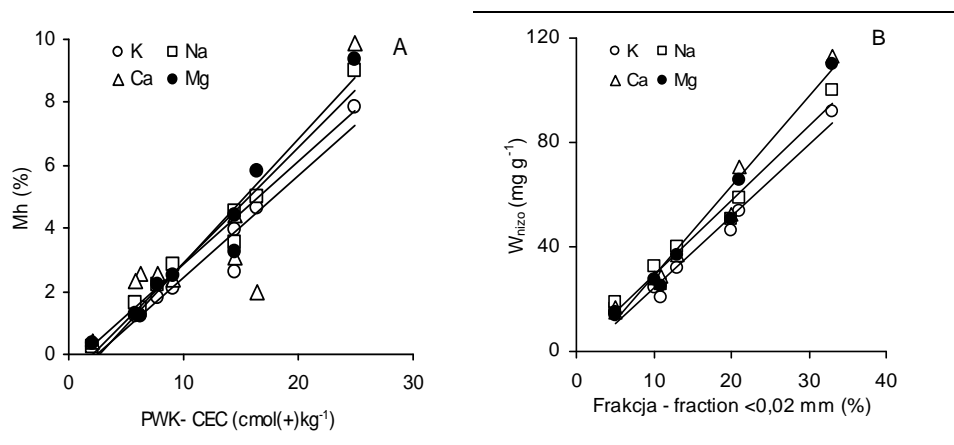


Rys. 4. Zależność pomiędzy maksymalną higroskopijnością (Mh, białe znaki) mad i wodą niedostępną dla roślin (W_{nizo} , czarne znaki) a energią hydratacji ($-E_{hydr}G$) kationów.

Fig. 4. Maximum hygroscopicity (Mh, white signs) of alluvial soils and water unavailable for plants (W_{nizo} , black signs) vs. energy of hydration of cations ($-E_{hydr}G$)

W obu przypadkach widoczne były słabe prostoliniowe zależności, co potwierdzały współczynniki korelacji R^2 . Wyniki analizy statystycznej (t-test) dla korelacji liniowej pomiędzy W_{nizo} i $-E_{hydr}G$ wykazały istnienie zależności jedynie dla mad lekkich w formie potasowej $R^2=0,956$. Dla mad średnich i ciężkich R^2 wynosił odpowiednio 0,461 i 0,76. Podobnie wyniki otrzymano dla korelacji pomiędzy Mh i $-E_{hydr}G$. Dla tej korelacji odpowiednie wartości R^2 były następujące: 0,381, 0,609 i 0,546. Ponadto dla obu zależności błąd standardowy współczynnika kierunkowego wynosił od 4 do 33%, a stałej od 12 do 40%.

Możliwości poboru wody przez roślinę uwarunkowane są ilością i siłą wiązania wody w objętości gleby obejmującej system korzeniowy. Ilość wody w glebie zależy od jej składu granulometrycznego, mineralnego i chemicznego oraz zawartości substancji organicznej, porowatości i składu jonowego kompleksu sorpcyjnego (Hillel 1998). Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe zależności pomiędzy wodą związaną w monojonowych formach mad, a ich pojemnością wymienną (PWK) i zawartością frakcji spławianej ($<0,02 \text{ mm}$).



Rys. 5. Zależność pomiędzy zawartością wody związanej a pojemnością wymienną kationów (PWK) i zawartością frakcji <0,02 mm w madach: (A) – średnia maksymalna higroskopijność (Mh), (B) – woda niedostępna dla roślin odczytana z izotermi (W_{nizo}), K, Na, Ca, Mg – kationy wymienne

Fig. 5. Amount of bound water vs. CEC and content of soil fraction <0,02 mm for alluvial soils: (A) – average maximum hygroscopicity (Mh), (B) – water unavailable for plants obtained from isotherm (W_{nizo}) K, Na, Ca, Mg –exchangeable cations

Korelacja pomiędzy maksymalną higroskopijnością, ilością wody niedostępnej a pojemnością sorpcyjną kationów i zawartością frakcji spławianej była bardzo wyraźna (rys. 5A i B) i opisywały ją wysokie współczynniki R^2 . Wyniki analizy statystycznej (t-test) dla korelacji liniowej pomiędzy średnią Mh i PWK wykazały, że współczynniki R^2 wynosiły 0,999; 0,969; 0,902 i 0,932 odpowiednio dla formy K, Na, Ca i Mg. W przypadku wody związanej (W_{nizo}) i pojemności wymiennej odpowiednie wartości R^2 były następujące: 0,956; 0,969; 0,941 i 0,951. Ponadto dla tych zależności błąd standardowy współczynnika kierunkowego wynosił dla zależności $Mh = f(PWK)$ od 6 do 8%, a stałej od 20 do 40%, a dla zależności $W_{nizo} = f(PWK)$ odpowiednio 6-10% i 27-48%. Analiza statystyczna dla zależności $W_{nizo} = f(\text{frakcji } <0,02 \text{ mm})$ wykazała, że współczynniki R^2 wynosiły 0,977, 0,966, 0,906 i 0,974 odpowiednio dla formy K, Na, Ca i Mg. Również błąd standardowy współczynnika kierunkowego wynosił 5-11%, a stałej 20-38%. Według Dontsova i in. (2004) korelacja (na poziomie 95%) pomiędzy zawartością zasorbowanej wody i pojemnością sorpcyjną wskazuje na hydratację wymiennych kationów, jako decydującą siłę w sorpcji wody przez frakcję koloidalną badanych przez nich gleb i potwierdza większe powinowactwo wody do kationów niż powierzchniowych grup siloksanowych w minerałach typu 2:1. To ostatnie spostrzeżenie potwierdzają także badania Chiou i Rutherforda (1997) dla frakcji koloidalnej bogatej w montmorylonit. Podobne korelacje występowały pomię-

dzy zawartością frakcji koloidalnej, pojemnością sorpcyjną a powierzchniowym wymiarem fraktalnym oraz średnią energią adsorpcji pary wodnej i azotu na madach naturalnych (Sokołowska i in. 2002).

Należy pamiętać, że na powierzchni gleby centrami adsorpcyjnymi dla pary wodnej są ulegające hydratacji kationy powierzchniowe, polarne grupy funkcyjne pochodzące od glebowych związków organicznych, glinokrzemianów i tlenków, a także ładunki obecne na płaszczyznach i krawędziach cząsteczek minerałów ilastych. Ponadto para wodna jest adsorbentem polarnym, a cząsteczki wody mają duży moment dipolowy i tworzą silne wiązania wodorowe z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi, a obecne w glebie jony łatwo ulegają hydratacji. Właściwości kationów oraz właściwości organicznych i mineralnych składników gleby decydują o ilości i stopniu wiązania wody glebowej. Minerale ilaste zawierające jako kationy wymienne Li, Na, Ba, Cu hydratyzują w dwu etapach: najpierw tworzy się jedna warstewka monomolekularna, a potem, przy wyższych prężnościach pary wodnej, formuje się druga warstwa wody. Natomiast hydratacja minerałów ilastych, zawierających jako kationy wymienne Ca, Mg, H, jest jednoetapowa - od razu formuje się podwójna warstewka wody związanej (Stoch 1974, Tarasevich i Ovscharenko 1975). Nowsze doniesienia dotyczące oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach wodnych sugerują „pasmowy” charakter hydratacji kationów (Stangret 2000).

WNIOSKI

1. Maksymalna higroskopijność (Mh) mad w formach monojonowych zawierała się w przedziale od około 0,2 do 10%.
2. Najwyższą średnią maksymalną higroskopijność stwierdzono dla mad ciężkich i dotyczyło to wszystkich form monojonowych.
3. Średnia Mh dla próbek monojonowych mad zmieniała się następująco: $K < Mg < Na < Ca$, $K \approx Na \approx Ca < Mg$ oraz $K < Na < Ca \approx Mg$, odpowiednio dla mad lekkich, średnich i ciężkich.
4. Dla gleb w formach jonowych istnieje zależność pomiędzy maksymalną higroskopijnością (Mh) i wodą związaną (W_{nizo}), a pojemnością wymienną kationów (PWK) i zawartością frakcji spławianej ($< 0,02$ mm) mad.

PIŚMIENNICTWO

- Bakker A.C., Emerson W.W., 1973. The comparative effects of exchangeable calcium, magnesium and sodium on some physical properties of red-brown earth subsoils. *Aust. J. Soil Res.*, 11, 159-165.
- Bigorre F., Tessier D., Pedro G., 2000. Significance of CEC and surface area of soils. How clay and organic matter distribute to water retention properties. *Earth and Planetary Sci.*, 330, 245-250.
- Blokhina S.Yu., Zotov K.V., Usyarov O.G., 2002. Determination of the equilibrium soil water content upon studying the water retention capacity. *Eurasian Soil Sci.*, 35, 509-513.

- Chiou C.T., Rutherford D.W., 1997. Effects of exchangeable cation and layer charge on sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clay. *Clays Clay Miner.*, 45, 867-880.
- Dontsova, K.M., Norton, L.D., 2002. Clay dispersion, infiltration, and erosion as influenced by exchangeable Ca and Mg. *Soil Science*, 167, 184-193.
- Dontsova K.M., Norton L.D., Johnston C.T., Bigham J.M., 2004. Influence of exchangeable cations on water adsorption by soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 1218-1227.
- FAO-UNESCO Soil Map of the World, 1:5.000.000, 1974. Vol. I, UNESCO, Paris, 1-59.
- Gleboznawstwo. Ćwiczenia dla studentów wydziałów rolniczych, 1998. Praca zbiorowa pod red. R. Turskiego. Wyd. AR w Lublinie, 123-125.
- Gleboznawstwo. Praca zbiorowa pod red. S. Zawadzkiego, 1999. Wyd. IV. PWRiL, Warszawa.
- Gregg S. J., Sing K. S. W., 1978. Adsorption, Surface Area and Porosity. Acad. Press.
- Hajnos M., Sokołowska Z., Walczak R., 2004. Wpływ właściwości powierzchniowych fazy stałej materiału glebowego na wiązanie wody przy niskim uwilgotnieniu. Sprawozdanie merytoryczne z projektu badawczego nr 6P06H06420 (2001-2004).
- Hillel D., 1998. Environmental Soil Physics. Acad. Press.
- Karathanasis D.D., Evangelou V.P., 1987. Low temperature dehydration kinetics of aluminum- and calcium-saturated soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1072-1078.
- Keren R., 1991. Specific effect of magnesium on soil erosion and water infiltration. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 55, 783-787.
- Leah Bendel-Young, Pick F.R., 1997. Base cation composition of pore water, peat and pool water of fifteen Ontario peatlands: implications for peatland acidification. *Water, Air, and Soil Pollution*, 96, 155-173.
- Marcus Y., 1994. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophysical Chemistry*, 51, 111-127.
- Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A., 1952. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1371-1374.
- Norma PN-Z-19010-1. Jakość gleby. Oznaczanie powierzchni właściwej gleb metodą sorpcji pary wodnej (BET), 1997. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- Ościk J., 1979. Adsorpcja. PWN, Warszawa.
- Poradnik fizykochemiczny. Praca zbiorowa. 1974. WNT, Warszawa.
- Prost R., Yaron B., 2001. Use of modified clays for controlling soil environmental quality. *Soil Sci.* 166, 880-895.
- Sokołowska Z., 1989. Rola niejednorodności powierzchni w procesach adsorpcji zachodzących na glebach. *Problemy Agrofizyki*, 58.
- Sokołowska Z., Borówko M., Reszko-Zygmunt J., Sokołowski S., 2002. Adsorption of nitrogen and water vapor by alluvial soils. *Geoderma*, 107, 33-54.
- Sokołowska Z., Sokołowski S., 2001. Niejednorodność energetyczna powierzchni mad brunatnych. *Acta Agrophysica*, 57, 101-112.
- Sokołowska Z., Sokołowski S., Ganey S., Arsova A., 1992. Adsorption of water vapour on Eutric Fluvisols as governed by energetic heterogeneity of soil samples. *Geoderma*, 52, 59-72.
- Stangret J., 2000. oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach wodnych na podstawie oscylacyjnych widm różnicowych. *Z. Nauk. Politechniki Gdańskiej. Chemia*, 45 (578), 3-78.
- Stoch L., 1974. Minerale ilaste. Wyd. Geolog., Warszawa.
- Sudnitsyn I.I., 2006. The role of exchangeable cations in the decrease soil moisture energy (pressure), *Euroasian Soil Sci.*, 39, 492-497.
- Tarasevich Y.I., Ovscharenko F.D., 1975. Adsorbpcja na gliniastych minerałach. *Naukova Dumka*, Kijev.

- Trzecki S., 1973. Możliwość wyznaczania niektórych wodnych pojemności gleb na podstawie ich składu mechanicznego i zawartości próchnicy. *Problemy Agrofizyki*, 10, 88-94.
- Walczak R., 1984. Modelowe badania zależności retencji wodnej od parametrów fazy stałej gleby. *Problemy Agrofizyki*, 41, 5-69.
- Walczak R., Ostrowski J., Witkowska-Walczak B., Sławiński C., 2002. Hydrofizyczne charakterystyki mineralnych gleb omych Polski. *Acta Agrophysica*, 79.
- Zang X.C., Horton L.D., 2002. Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, disaggregation and clay dispersion of disturbed soils. *J. Hydrol.*, 260, 194-205.

EFFECT OF SURFACE CATIONS ON STRONGLY BOUND WATER IN ALLUVIAL SOILS

Zofia Sokołowska, Piotr Bańka

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin
e-mail: zosia@maja.ipan.lublin.pl

Abstract. In this paper we report on the results of investigations of adsorption of water on natural and modified alluvial soils, the latter with adsorbed K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . The results are presented as sorption isotherms. All the isotherms belong to type II, according to the BET classification. The maximum hygroscopicity (M_h) and the water unavailable for plants (W_n) of natural and homoionic alluvial soils are estimated. The maximum hygroscopicity is equal to the amount of sorbed water at the relative pressure, $p/p_0^{-1} \approx 0.965$. The water unavailable for plants is obtained from the results of the maximum hygroscopicity. Correlations between M_h , W_n and the energy of hydration of cations are calculated and relationships with some physicochemical soil characteristics, such as percentage of clay fraction and the cation exchange capacity, are found.

Keywords: alluvial soil, water vapour sorption, surface cations, maximum hygroscopicity, water unavailable for plants