

**Instytut Agrofizyki
im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
w Lublinie**

ACTA AGROPHYSICA

15

Grzegorz Józefaciuk

**ZMIANY WŁASNOŚCI POWIERZCHNIOWYCH
GLEB I MINERAŁÓW ILASTYCH
W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI
BADANIA MODELOWE**

Lublin 1998

Komitet redakcyjny

prof. dr hab. Jan Gliński, czł. koresp. PAN

prof. dr hab. Krystyna Konstankiewicz

doc. dr hab. Ryszard Dębicki

Opiniował do druku

prof. dr hab. Andrzej Dąbrowski

prof. dr hab. Tadeusz Filipek

Adres redakcji

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN

ul. Doświadczalna 4, P.O. Box 201, 20-290 Lublin 27

tel. (0-81) 744-50-61

Publikacja indeksowana przez

Polish Scientific Journals Contents - Agric. & Biol. Sci.

w sieci Internet pod adresem <http://saturn.ci.uw.edu.pl/psjc/>

lub <http://ciuw.warman.net.pl/alf/psjc/>

Znaczną część pracy wykonano w ramach projektu badawczego nr 6 P04G 033 12
finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1997-1998

Druk częściowo sponsorował

P.P.P.-H INTERTECH S.C. "Skoda Serwis"

20-446 Lublin, ul. Świętochowskiego 154

© Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 1998

ISBN 83-87385-17-4

ISSN 1234-4125

Wydanie I. Nakład 100 egz. Ark. wyd. 8,3

Skład komputerowy: Irena Kulawiak

Druk: "Tekst", ul. 1 Maja 51, 20-410 Lublin

SPIS TREŚCI

WSTĘP I CEL PRACY	6
MATERIAŁ BADAWCZY	10
OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA REAKCJI FAZY STAŁEJ MINERAŁÓW I GLEB NA ZAKWASZANIE I ALKALIZACJĘ Roztwarzanie materiału, pojemność wymienna kationów, właściwości mineralogiczne, zawartość materii organicznej	12
WŁASNOŚCI ENERGETYCZNE I GEOMETRYCZNE POWIERZCHNI MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI Powierzchnia właściwa, rozkład energii adsorpcji, średnia energia adsorpcji, rozkład rozmiarów i średni promień porów, wymiar fraktalny powierzchni, określane na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej	32
CHARAKTERYSTYKA GEOMETRYCZNA MEZOPORÓW MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI Porowatość całkowita, rozkład rozmiarów, średni promień oraz wymiar fraktalny powierzchni porów określane na podstawie pomiarów porozymetrii rtęciowej	59
CHARAKTERYSTYKA ZMIENNEGO ŁADUNKU POWIERZCHNIOWEGO MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI Wielkość ładunku zmiennego, wartości średnie oraz rozkłady powierzchniowych stałych dysocjacji, określane na podstawie krzywych miareczkowania	77
ZMIANY WŁASNOŚCI POWIERZCHNIOWYCH MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI Podsumowanie i wnioski	92
LITERATURA	99
SUMMARY	116

LISTA SYMBOLI

a	[kg kg ⁻¹]	ilość substancji zaadsorbowanej
a_i	[kg kg ⁻¹]	ilość zaadsorbowana na danych centrach adsorpcyjnych rodzaju i
a_m	[kg kg ⁻¹]	pojemność monowarstwy adsorbenta
$a_{m,i}$	[kg kg ⁻¹]	pojemność monowarstwy i -tych centrów adsorpcyjnych
C		stała energetyczna w równaniach adsorpcji
CEC	[mol kg ⁻¹]	pojemność wymienna kationów
D		wymiar fraktalny powierzchni mezoporów (z porozymetrii rtęciowej)
D_s		wymiar fraktalny powierzchni (z desorpcji pary wodnej)
E_a	[J mol ⁻¹]	energia adsorpcji
E_{av}	[J mol ⁻¹]	średnia energia adsorpcji,
E_c	[J mol ⁻¹]	energią kondensacji adsorbentu,
E_i	[J mol ⁻¹]	średnia energia adsorpcji danych centrów adsorpcyjnych
$f(A_i)$		frakcja i -tych centrów powierzchniowych obliczana względem wielkości A ($A = E, r, Kapp$)
F	[C mol ⁻¹]	stała Faradaya
K		stała dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych
$Kapp$		pozorna stała dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych
L	[mol ⁻¹]	liczba Avogadro
M	[kg mol ⁻¹]	masa cząsteczkowa
N_i		ilość i -tych powierzchniowych grup funkcyjnych
N_{sol}	[mol]	ilość zasady zużytej do miareczkowania roztworu równowagowego
N_{susp}	[mol]	ilość zasady zużytej do miareczkowania zawiesiny
N_i	[mol kg ⁻¹]	całkowita ilość wszystkich grup powierzchniowych.
p	[N m ⁻²]	ciśnienie parcjalne adsorbentu
p_o	[N m ⁻²]	ciśnienie pary nasyconej adsorbentu
Q_{ini}	[mol kg ⁻¹]	wielkość ładunku powierzchniowego na początku miareczkowania.
$Qvar$	[mol kg ⁻¹]	wielkość zmiennego ładunku powierzchniowego
r	[m]	promień poru
r_{av}	[m]	średni promień poru
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	uniwersalna stała gazowa
S	[m ² kg ⁻¹]	powierzchnia właściwa
SOH	[mol kg ⁻¹]	ilość niezdisocjowanych grup powierzchniowych
SO ⁻	[mol kg ⁻¹]	aktualna wielkość ładunku powierzchniowego
SO ⁻ _{ini}	[mol kg ⁻¹]	początkowa wielkość ładunku powierzchniowego

T	[K]	temperatura
TCV	[m ³ kg ⁻¹]	całkowita objętość mezoporów (ilość wtłoczonej rtęci podczas pomiarów porozymetrycznych)
x		iloraz p/p_o
v	[m ³ kg ⁻¹]	objętość porów
α		stopień dysocjacji
α_i		stopień dysocjacji i -tych grup powierzchniowych
α_m	[deg]	kąt zwilżania powierzchni przez rtęć
α_w	[deg]	kąt zwilżania powierzchni przez wodę
Θ_τ		całkowity stopień pokrycia powierzchni (izoterma całkowita)
Θ_i		izoterma lokalna dla i -tych centrów adsorpcyjnych
Ξ		całkowita izoterma kondensacji w porach
Ξ_i		izoterma kondensacji w i -tych porach
σ_m	[J m. ⁻¹]	napięcie powierzchniowe rtęci
σ_w	[J m. ⁻¹]	napięcie powierzchniowe wody
Ψ_s	[V]	potencjał powierzchniowy
ω	[m ²]	powierzchnia pojedynczej cząsteczki adsorbentu
$()$	[mol m ⁻³]	aktywność jonów

WSTĘP I CEL PRACY

Odczyn uważany jest za jeden z podstawowych czynników decydujących o żyzności i stanie fizykochemicznym gleby [19,73,156]. Poznanie wpływu odczynu na środowisko glebowe pozwoliło na wyjaśnienie szeregu problemów związanych z żyznością gleb, mineralnym odżywianiem roślin, zachowaniem się nawozów i rodzimych glebowych składników pokarmowych, toksycznością jonów, transportem zanieczyszczeń, rozwojem organizmów glebowych, aktywnością biologiczną i enzymatyczną gleby, jej stanem mikroagregacyjnym i agregacyjnym, potencjałem oksydoredukcyjnym, pojemnością jonowymienną [4,5,29,46,68,69, 73,74,136,166,185,267,268] oraz pozwoliło na opracowanie metod racjonalnego regulowania odczynu gleby [15,17,162,265].

W ostatnich latach obserwuje się ciągły wzrost zainteresowania procesami zakwaszania gleb, związanymi z imisją zanieczyszczeń przemysłowych oraz intensyfikacją rolnictwa [44,50,51,250,257,262]. W pracach dotyczących powyższego zagadnienia poruszany jest ogromny zakres problemów - od szczegółowych, jak odporność gleby na zakwaszanie, kinetyka roztrawiania i trwałość poszczególnych grup minerałów glebowych, wpływ zakwaszania na właściwości sorpcyjne, skład roztworu glebowego, garnitur mikrobiologiczny [16,50,51,70,71,137,256,268], aż do szeroko pojętych zagadnień ekologicznych jak wymieranie lasów czy też zatrucie wód gruntowych oraz cieków i zbiorników wodnych [44,50,197,250].

Zmiany, jakim podlegają minerały w środowisku kwaśnym są również intensywnie badane pod kątem procesów fizykochemicznego wietrzenia [56,64,70,96,202,264,271,276], tworzenia nowych faz (*hydroxy interlayered clays, pillared clays*) [11, 131,201,211,235], jak też w związku z produkcją naturalnych sorbentów [107,191, 212]. Sorbenty takie, otrzymane w wyniku kwaśnej aktywacji minerałów, tzw. białe węgle aktywne (*white carbon black*) są z powodzeniem stosowane w przemyśle (oczyszczanie i immobilizacja odpadów) czy też ochronie środowiska [28,78,107,189,241].

Problemy alkalizacji gleb nie zajmują wiele miejsca w piśmiennictwie dotyczącym gleb naszego klimatu. Porusza się je prawie wyłącznie w związku z zagadnieniem nadmiernego wapnowania [265]. Wiele miejsca natomiast poświęca się alkalizacji gleb stref klimatycznych o przewadze parowania nad opadami, głównie jednak z punktu widzenia melioracji gleb [160,236,240,263]. Znaczną uwagę autorów zwracają procesy i mechanizmy wpływu środowiska alkalicznego na warunki genezy i syntezę minerałów [38,39,62,92,210,238,248].

Bardzo aktualnym zagadnieniem związanym ze zmianami odczynu jest wymywanie rozpuszczalnej materii organicznej (DOC) [3,14]. Podstawowym parametrem, kontrolującym ten proces jest pH gleby. Nawet niewielki wzrost pH powoduje znaczne zwiększenie ilości DOC, natomiast wpływ zakwaszenia może być zarówno dodatni, jak i ujemny [121,145]. Najbardziej widoczne efekty związane z wymywaniem materii orga-

nicznej obserwowane są w glebach lekkich, których górne poziomy, ubogie w minerały ilaste, mają niewielką zdolność jej zatrzymywania. Uruchamianie i migracja materii organicznej wpływa na przebieg wielu procesów w glebie: wietrzenia minerałów, przemieszczenia składników pokarmowych, metali ciężkich, zanieczyszczeń organicznych, zmian aktywności mikrobiologicznej, równowag kwasowo-zasadowych [61,121,203,255, 256,268].

Pomimo, iż badania mechanizmów procesów glebowych powodowanych zmianami odczynu prowadzone są bardzo intensywnie, zjawiska te nadal są nie w pełni wyjaśnione. Główną tego przyczyną jest fakt, że gleba jest układem wysoce niejednorodnym: polidispersyjnym, wieloskładnikowym, wielofazowym oraz znajduje się w stanie termodynamicznej nierównowagi. Mechanizmy procesów zachodzących w dobrze zdefiniowanych chemicznie układach składników glebowych jak minerały, tlenki żelaza, glinu i krzemu, kwasy humusowe są znacznie lepiej poznane [88,91,159,174,223-226,228,237]. Stanowią one niezbędną podstawę do zrozumienia natury procesów glebowych [216].

W zdecydowanej większości procesów glebowych bierze udział rozwinięta powierzchnia fazy stałej gleby [216]. W dotychczasowej literaturze dotyczącej wpływu odczynu na właściwości powierzchniowe gleby najbardziej intensywnie zajmowano się mechanizmami generowania ładunku powierzchniowego i zmianami jego wielkości (pojemności wymiennej kationów i anionów) oraz kwasowością glebową [75,104,113-115,123-126,231,243]. Wiele uwagi poświęcono również zmianom elektrostatycznych potencjałów międzyfazowych i związanym z nimi procesom mikroagregacji, zmianom powierzchni właściwej, adsorpcji anionów i substancji organicznych [48,124,237,269]. Podobne zagadnienia dominują w pracach dotyczących właściwości powierzchniowych minerałów [22,40,70,71,76,77,88,91,127,129,174,190,205,213,223-226,247].

Powierzchnia fazy stałej gleb i minerałów jest wyraźnie niejednorodna [216]. Istnieje wiele metod teoretycznego opisu takich powierzchni: od strony niejednorodności energetycznej [83-85,89,100-102,206,207], niejednorodności ładunku powierzchniowego [24,31,65,252,253], czy też niejednorodności geometrycznej [8,23,157,170]. Powyższe metody teoretyczne udowodniły swą przydatność również do opisu niejednorodności powierzchni minerałów oraz tworzywa glebowego i znalazły już należne im miejsce w literaturze [12,49,86,199,200,217,221,235,266]. Ostatnio coraz częściej wykorzystuje się je do opisu zmian gleby pod wpływem zabiegów uprawowych, procesów degradacji, zmian ilościowych materii organicznej i składników mineralnych, zmian składu jonowego powierzchni [31,63,178-181,187,213,219,220,258], do charakterystyki powierzchniowej czystych minerałów [28,275], adsorbentów pochodzenia mineralnego [10,107, 246,266,273] i minerałów modyfikowanych chemicznie stosowanych jako katalizatory [208,212,273,274]. Wpływ zmian odczynu na zmiany niejednorodności powierzchniowej gleby nie jest dotychczas dokładnie poznany. Pierwsze doniesienia dotyczące tego zagadnienia zawarte są w niewielu pracach [121,122]. Interesujące wydaje się również bardziej kompleksowe zbadanie wpływu zmian odczynu na właściwości powierzchniowe czystych minerałów. Dostępne autorowi pozycje literaturowe wskazują na to, że powyższy problem opracowany jest głównie pod kątem właściwości adsorpcyjnych smektytów po obróbce kwaśnej w wysokich temperaturach [91,107,204].

Niniejsza rozprawa miała za cel bardziej dokładne poznanie wpływu zmian odczynu na własności powierzchniowe tworzywa glebowego oraz najczęściej występujących minerałów glebowych, ze szczególnym uwzględnieniem zmian niejednorodności powierzchni.

Jest ona próbą znalezienia odpowiedzi na dwa podstawowe pytania: jakie są wielkości i tendencje zmian powierzchniowych w procesach zmian odczynu oraz jakie własności składników fazy stałej materiałów glebowych są za nie odpowiedzialne.

Stanowi ona kontynuację badań, wynikających z zainteresowania autora problemami fizykochemii zmian odczynu gleby, które sprawozdano w pracach [108,109,113-115,121-126]. Podstawą rozprawy są dotychczas niepublikowane wyniki badań wpływu zmian odczynu na energetykę adsorpcji pary wodnej, rozkład powierzchniowych stałych dysocjacji oraz geometrię powierzchni porów w wybranych glebach i minerałach.

Niejednorodność energetyczna powierzchni może być określona doświadczalnie poprzez pomiary adsorpcyjne, termograwimetryczne, kalorymetryczne, chromatograficzne [90,140,153,155,177,207,216]. W niniejszej pracy określano ją poprzez pomiary adsorpcji pary wodnej. Wybrano tę metodę, gdyż daje ona możliwość uzyskania dodatkowych informacji o innych ważnych właściwościach powierzchniowych jak ciepło adsorpcji, ciśnienie wodnego filmu powierzchniowego, siły oddziaływań w cienkich warstwach powierzchniowych, wymiar fraktalny powierzchni adsorbentów [53,106,130,170,177,217,228]. Należy zaznaczyć, że niejednorodność energetyczna określana na podstawie izoterm adsorpcji daje informację raczej o rozkładzie energii oddziaływania adsorbentu z powierzchnią, a nie o rozkładzie energii samej, "czystej" powierzchni [216].

Niejednorodność geometryczną danego układu określa tak zwany wymiar fraktalny [141,157,188]. Charakteryzuje on w sposób globalny powtarzalność struktury badanego układu przy zmianie skali pomiarów. Gdy badanym układem jest powierzchnia, jej niejednorodność geometryczną określa wymiar fraktalny powierzchni. Wymiar fraktalny powierzchni można obliczyć na podstawie izoterm adsorpcji na danym materiale kilku adsorbatów o jednakowym charakterze oddziaływań z powierzchnią i różnych frakcjach granulometrycznych danego adsorbentu, pod warunkiem, iż są one jednorodne chemicznie [170,171,218], bądź też z pojedynczej izoterm desorpcji w zakresie obecności swobodnego filmu powierzchniowego [147]. Z uwagi na jej prostotę oraz możliwość zastosowania izoterm desorpcji do innych obliczeń (np. rozkładu rozmiarów mikroporów, powierzchni właściwej [177]), posłużono się ostatnią z metod. Dla znacznie większej skali niejednorodności, wymiar fraktalny powierzchni można określić na podstawie analizy obrazu [260] lub z pomiarów porozymetrycznych [141,142], na podstawie których można dodatkowo określić rozkład rozmiarów mezoporów i porowatość całkowitą badanego układu [138,152,167]. Ponieważ te ostatnie wielkości mogą też ulegać zmianie pod wpływem zakwaszania i alkalizacji, w niniejszej pracy przeprowadzono również pomiary porozymetryczne.

Niejednorodność ładunku powierzchniowego może być określona z pomiarów elektrokinetycznych, adsorpcji jonów bądź krzywych miareczkowania [9,58-60,63,158,169,222,225]. Tak jak i dla izoterm adsorpcji pary wodnej, pomiary adsorpcji jonów (w tym krzywa miareczkowania traktowana jako izoterma adsorpcji protonów) dają infor-

mację raczej o rozkładzie energii oddziaływania danych jonów z powierzchnią, a nie o energii samej powierzchni. Krzywe miareczkowania pozwalają jednak na bardziej bezpośrednią interpretację ładunku powierzchniowego, gdyż jony wodorowe są jonami generującymi zmienny ładunek powierzchni poprzez reakcje asocjacji / dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych [6,49,58,59,159,186]. Alternatywnie zatem, na bazie krzywych miareczkowania można określić rozkłady stałych dysocjacji tych grup [58, 118,139,168]. Z tego względu w niniejszej pracy wybrano metodę miareczkową.

Dodatkowo, dla wybranych próbek, badano zmiany mineralogiczne oraz ogólne zmiany fizykochemiczne powodowane zmianami odczynu. Pomimo, iż takie zmiany są dobrze opisane w literaturze [16,35,38,39,62,70,128,148,149,175], stanowią niezbędną bazę do prawidłowego zrozumienia zmian powierzchniowych.

Ze wstępnych badań autora wynikało, że aby, w rozsądnym czasie, można było doświadczeniu laboratoryjnym zaobserwować wyraźne zmiany powierzchniowe gleb i minerałów, muszą one być poddane obróbce kwasem i zasadą w dość drastycznych warunkach. Pomiędzy autorami prac związanych z problemami zmian odczynu gleb, trwa wciąż żywa dyskusja czy badania w warunkach zbyt oddalonych od naturalnych mają odniesienie do procesów zachodzących w glebach [44]. Naturalne procesy prowadzące do wyraźnych zmian odczynu gleby są z reguły bardzo powolne [43], stąd eksperymenty polowe, wykrywające takie zmiany w drodze rutynowego monitoringu muszą być prowadzone przez wiele lat [45]. Rezultaty obserwacji polowych prowadzonych w różnych miejscach są bardzo trudne do porównania, gdyż obejmują zbyt wiele zmiennych, wpływających w istotny sposób na badane procesy [81]. Trudne w interpretacji i długotrwałe są również badania laboratoryjne wykorzystujące naturalne wycinki gleby i stężenia substancji zbliżone do tych, występujących w naturalnych procesach zakwaszania i alkalizacji. Jeden z bardziej skomplikowanych eksperymentów „laboratoryjnych” prowadzony jest w Risdalsheia w południowej Norwegii. Pieczołowicie skonstruowana minizlewnia, wystarczająco duża aby zawierać żywe, w pełni rozwinięte drzewa, pokryta jest szklanym dachem, pod którym umieszczone są deszczownice i armatki śnieżne, produkujące osady kwaśne o precyzyjnie kontrolowanym składzie [270]. Problemy interpretacyjne i techniczne, związane z prowadzeniem powyższych badań są nieistotne w doświadczeniach modelowych, gdzie większość zmiennych środowiskowych może być pominięta, parametry badanych procesów ściśle kontrolowane, a powtórzenia badań nie stanowią problemu. Z konieczności zwiększa się tu bądź stężenie reagentów, bądź ich objętość czy też szybkość przepływu [41,132,251]. Większość wiedzy na temat wpływu zakwaszania i alkalizacji na środowisko glebowe pochodzi właśnie z modelowych badań symulacyjnych [122,239]. Ogólnie panuje pogląd, że takie badania są bardzo wartościowe w badaniu mechanizmów procesów, jednak mają ograniczone zastosowanie do przewidywania przebiegu procesów naturalnych w skali wieloletniej [144,214], jakkolwiek, w skali kilkuletniej wyniki ich stosuje się z powodzeniem [150,175].

MATERIAŁ BADAWCZY

Badany materiał obejmował próbki siedmiu minerałów ilastych:

1. Bentonitu z Chmielnika (Polska), otrzymanego z Banku Mineralów AGH w Krakowie, nr kat. 1076 [40,268];
2. Biotytu z Chongyang (Korea), bank próbek Narodowego Instytutu Nauki i Technologii Rolniczej, NASTI, w Suweon;
3. Illitu (Węgry), tzw. *hungarian illite* [40,173,174], bank próbek Instytutu Agrochemii i Gleboznawstwa w Budapeszcie oraz illitu z Yongdong (Korea), NASTI;
4. Kaolinitu z Vimianzo (Hiszpania) [40,113,268], Instytut Gleboznawstwa i Biologii Roślin w Madrycie oraz kaolinitu z Sanchong (Korea), NASTI
5. Muskowitu z Ponghwa (Korea), NASTI;
6. Vermikulitu z Lovec (Bułgaria), bank próbek Instytutu Gleboznawstwa i Agroekologii w Sofii;
7. Zeolitu z Wolsong (Korea), NASTI;

oraz próbek poziomów próchnicznych dziewięciu gleb: sześciu gleb polskich [1,98,99, 231,232,268], otrzymanych z Banku Gleb IAPAN:

1. Gleby brunatnej kwaśnej, wytworzonej z fliszu, Typic Dystrochrept, pochodzącej z Bukowiny Tatrzańskiej;
2. Rędziny czarnoziemnej, Typic Rendoll, z Machnowa;
3. Gleby brunatnej biellicowanej, Typic Dystrochrept, z Rogóżna;
4. Gleby brunatnej wyługowanej, Dystric Eutrochrept, z Rudnika;
5. Gleby brunatnej właściwej, Typic Eutrochrept, z Tarnawki ;
6. Czarnoziem zdegradowanego, Typic Hapludoll, z Werbkowic;

i trzech gleb koreańskich, otrzymanych z NASTI:

7. Gleby żółto-czerwonej, wytworzonej ze starych osadów aluwialnych, zlokalizowanej na stoku o 10% nachyleniu, Typic Hapludalf, z Hajeong;
8. Gleby żółto-czerwonej, wytworzonej ze starych osadów aluwialnych, zlokalizowanej w dolinie górskiej, Aquic Hapludalf, z Yongsu;
9. Gleby żółto-czerwonej wytworzonej z nanosów lessowych, na podłożu granitowym, Typic Hapludult, z Jingog.

Szczegółowe informacje dotyczące wyjściowego materiału badawczego znajdują się w cytowanej obok niego literaturze jak również w następnych rozdziałach niniejszej pracy. Podstawowe dane dla badanych gleb zawarte są w tabeli 1.

Tab. 1. Podstawowa charakterystyka fizykochemiczna badanych gleb.

Nr	pH H ₂ O	CEC	OM %	S %	M %	K+C %	piasek %	pył %	il %
1	5,1	28,3	4,1	obecny wermikulit			40	28	32
2	7,1	21,5	3,2	30	52	18	11	73	16
3	6,3	19,3	2,1	obecny wermikulit			16	75	9
4	5,6	20,6	1,3	74	17	9	23	41	36
5	5,8	10,4	1,9	27	55	18	20	70	10
6	7,0	21,2	3,6	22	52	26	41	48	11
7	5,8	29,9	1,5	obecny wermikulit			14	49	37
8	5,4	36,1	5,4	obecny wermikulit			25	33	42
9	5,2	41,0	1,1	4	48	48	9	40	51

Oznaczenia: CEC -pojemność wymienna przy pH 8,2, cmol kg⁻¹; OM -zawartość materii organicznej; S, M, K+C -kolejno: zawartość smektytów, miki i kaolinitu + chlorytu we frakcji ilastej; frakcje granulometryczne : piasek >0,05mm; pył 0,05-0,002mm; il <0,002mm

Numerы gleb są zgodne z tekstem na poprzedniej stronie.

Poddane homogenizacji próbki minerałów oraz gleb traktowano kwasem solnym i zasadą sodową o stężeniach 0,001; 0,01; 0,1 oraz 1,0 mol dm⁻³ przy stosunku fazy stałej do cieplej równym 1:10, przez okres czterech tygodni. W celu utrzymania względnie stałej wartości pH oraz uniknięcia nasycenia roztworu i reakcji strącania, roztwory kwasu i zasady wymieniano odpowiednio co drugi dzień (dwa najniższe stężenia reagentów), co czwarty dzień oraz raz w tygodniu. Dodatkowo, pomiędzy etapami wymiany roztworu, próbki traktowane roztworami o stężeniach 0,001 mol dm⁻³, doprowadzano jednokrotnie do odpowiednich wartości pH. Ponieważ właściwości powierzchniowe gleb i minerałów w wyraźny sposób zależą od składu jonowego powierzchni [18,36,82,98,99,106,130, 131,173,209], aby utrzymać jednakowe warunki eksperymentalne, wszystkie próbki (w tym też kontrolne) przeprowadzono w monojonowe formy sodowe oraz wapniowe [241], doprowadzono do pH pomiędzy 6,5 a 7,0 oraz przemyto do zaniku jonów chlorkowych (reakcja z AgNO₃) w roztworze nad osadem. Tak otrzymane próbki, wysuszone w temperaturze pokojowej, używano do dalszych badań.

Niektóre próbki poddawano dodatkowo obróbce przez inne okresy czasu i przy innych stężeniach reagentów. Informacje na ten temat podane są w odpowiednich miejscach w tekście pracy.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA REAKCJI FAZY STAŁEJ MINERAŁÓW I GLEB NA ZAKWASZANIE I ALKALIZACJĘ.

Roztworzenie materiału, pojemność wymienna kationów, właściwości mineralogiczne, zawartość materii organicznej.

PROCEDURY POMIAROWE

Wybrane próbki badanych materiałów poddano reakcji z roztworami kwasu i zasady przy stosunku fazy stałej do ciekłej jak 1:40, przez okres czterech tygodni. Zawiesiny codziennie wytrząsano, a te, traktowane roztworami o stężeniach mniejszych niż $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ doprowadzano codziennie do odpowiednich wartości pH stężonymi roztworami kwasu i zasady. Ilości pierwiastków, będących głównymi komponentami mineralnymi fazy stałej badanych materiałów, roztworzonych podczas procedury zakwaszania i alkalizacji, oznaczano metodą plazmowej spektrometrii emisyjnej w odwirowanych roztworach. Różnice dla trzech powtórzeń nie przekraczały 6%. Jedynie w powyższym eksperymencie, ze względów technicznych, nie wymieniano roztworów kwasu i zasady. Pozostałe badania, opisane w bieżącym rozdziale, wykonano na formach wapniowych próbek, przygotowanych w sposób opisany w rozdziale poprzednim.

Straty materii organicznej podczas procedury zakwaszania i alkalizacji gleb, określano na podstawie jej ilości w materiale pozostałym po obróbce. Oznaczenia wykonano metodą spalania na mokro roztworem dwuchromianu potasu w kwasie siarkowym w temperaturze wrzenia, w trzech powtórzeniach. Ilość materii organicznej określano z ilości wydzielonego dwutlenku węgla. Rozrzut wyników wynosił do 8%.

Widma rentgenowskie [184] rejestrowano z pomocą aparatu DRON-3 (ZSRR). Analizy dla materiału glebowego przeprowadzano na frakcjach ilastych, wydzielonych z gleb metodą dekantacji, po zastosowaniu standardowych procedur obróbki: usunięcie materii organicznej na gorąco $10\% \text{ H}_2\text{O}_2$, związków żelaza dwutlenkiem sodu w buforze cytrynianowym w temperaturze 353K i amorficznych związków glinu i krzemu $0,5\text{N NaOH}$ na gorąco [146]. Wydzielone frakcje ilaste oraz pozostałość ważono, skąd określano zawartość tychże frakcji po zakwaszeniu i alkalizacji badanych gleb. Analizę jakościową minerałów przeprowadzono na podstawie rentgenogramów dla próbek w formie magnezowej, po obróbce glikolem etylenowym oraz po ogrzaniu w temperaturze 623 i 923K [244]. Skład ilościowy określano ze spektrów próbek wysyconych glikolem etylenowym według metody Biscaya [13].

Wybrane próbki poddano w trzech powtórzeniach badaniom podatności magnetycznej [1,261] przy użyciu aparatu Kappabridge KLY-2 (Czechy). Wyniki powtórzeń były zgodne w granicach 4%.

Dla zakwaszanych próbek bentonitu przeprowadzono też pomiary widm Mossbauera [33,79,80,97], przy użyciu aparatu MS-10 (ZSRR).

Pomiary pojemności wymiennej kationów przeprowadzono przy pH=7,24 i mocy jonowej 1,0 przez oznaczenia adsorpcji wymiennej jonów wapniowych z roztworu octanu wapnia według metodyki opracowanej przez autora [109] na podstawie prac [110-112]. Różnice dla trzech powtórzeń nie przekraczały 6%.

WYNIKI I Dyskusja

Ilości pierwiastków rozтворzonych podczas zakwaszania i alkalizacji wybranych minerałów i gleb koreańskich przedstawione są w tabelach 2 i 3. Ilości te, z uwagi na fakt, iż przez cały okres równowagi nie wymieniano roztworów, mogą być mniejsze niż te, które przeszły do roztworu w trakcie przygotowania próbek do pozostałych badań. W tym ostatnim przypadku roztwory kwasu i zasady często wymieniano. Niemniej jednak, przedstawione wyniki pokazują ogólną dynamikę badanych procesów. Podobne dane dla niektórych badanych w obecnej pracy gleb polskich znajdują się w pracach [232,233]. Tabele zawierają również wyniki oznaczeń pojemności jonowymiennej badanych materiałów (po ich obróbce z wymianą roztworów).

Tab. 2. Roztworzenie wybranych minerałów i zmiany pojemności jonowymiennej.

Materiał	pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si	MR,%	CEC
	0	7,03	17,85	4,23	7,74	2,77	6,82	7,76	63,75
	1	1,27	13,51	1,26	1,89	1,47	4,98	3,97	66,11
	2	0,25	1,98	0,029	0,53	0,14	1,32	0,74	76,15
Bentonit	N	0,011	1,43	0,0004	1,25	0,11	0,29	0,51	79,68
	12	0	0,56	0,024	0,17	0,02	3,46	0,86	81,21
	13	0,308	0,14	0,011	0,92	0	12,6	2,94	78,97
	14	1,88	0,12	0,059	1,63	0	35,7	8,32	77,28
	0	22,12	10,0	27,12	24,6	45,15	4,72	22,46	35,73
	1	6,39	9,6	8,54	9,59	13,44	6,46	9,14	26,52
	2	0,09	3,19	1,01	3,85	1,08	0,81	1,66	21,78
Biotyt	N	0,001	1,42	0,0005	6,23	0,021	0,031	1,34	19,60
	12	0,025	0,071	0,016	0,54	0,039	0,29	0,19	24,31
	13	0,102	0,21	0,013	1,02	0,066	1,00	0,47	24,78
	14	1,02	0,83	0,042	3,81	0,032	12,56	3,71	28,07
	0	1,36	1,02	4,41	0,098	0,042	1,19	1,31	17,70
	1	0,88	0,84	1,45	0	0,004	0,64	0,63	16,84
	2	0,52	0,85	0,37	0,069	0,005	0,37	0,37	16,02
Illit, Korea	N	0,002	0,57	0,001	0,777	0,004	0,04	0,23	16,2
	12	0,40	0,03	0,014	0,325	0,032	0,51	0,26	16,22
	13	0,84	0,04	0,038	0,494	0,077	1,54	0,60	16,17
	14	2,34	0,13	0,077	1,765	0,035	15,6	4,15	16,81

Oznaczenia: na końcu tabeli

Tab. 2. c.d.

Material	pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si	MR,%	CEC
	0	8,15	4,93	1,904	0,595	0,93	3,12	3,44	12,61
	1	3,64	3,57	0,577	0,158	0,35	3,09	2,02	11,77
	2	0,81	2,44	0,023	0,059	0,10	1,70	0,89	11,19
Kaolin,Korea	N	0,007	1,13	0,0002	0,738	0,015	0,06	0,31	12,11
	12	0,808	0,049	0,008	0,434	0,034	1,02	0,47	13,90
	13	2,99	0,048	0,013	0,987	0,079	3,99	1,62	13,74
	14	16,03	0,199	0,042	2,74	0,047	19,7	7,80	12,68
	0	2,05	6,86	0,507	0,45	0,19	1,50	1,86	5,76
	1	1,57	6,64	0,145	0,10	0,04	1,33	1,56	6,13
	2	1,04	3,78	0,056	0,08	0,04	0,77	0,92	6,88
Muskowit	N	0	0,50	0,0003	0,03	0,01	0,03	0,09	7,13
	12	0,43	0,06	0,0059	0,22	0,04	0,63	0,28	6,44
	13	0,75	0,12	0,0105	0,28	0,08	1,96	0,65	6,54
	14	1,62	0,34	0,056	1,44	0,03	3,37	1,35	5,70
	0	28,61	28,71	18,25	11,21	22,43	12,58	20,49	34,04
	1	4,97	24,36	1,75	1,51	15,82	5,27	8,63	88,90
	2	0,18	3,81	0,006	0,50	0,83	0,72	0,95	92,58
Wermikulit	N	0,015	0	0,0003	0,05	0,42	0,058	0,43	87,02
	12	0,108	0,34	0,0031	0,70	0,039	0,82	0,38	75,03
	13	0,239	0,27	0,025	0,86	0,016	2,33	0,61	60,65
	14	0,955	0,58	0,045	0,79	0	15,71	3,78	74,93
	0	17,78	14,56	5,91	4,93	1,95	3,62	8,24	36,96
	1	11,34	11,55	1,96	1,24	1,21	2,06	4,91	39,42
	2	0,24	6,31	0,06	0,14	0,17	0,82	1,17	40,49
Zeolit	N	0	2,85	0,001	0,09	0,0	0,22	0,72	38,83
	12	0	0,41	0,007	0,44	0,01	2,59	0,70	40,18
	13	0,68	0,17	0,004	0,74	0	4,18	1,18	44,00
	14	5,88	0,53	0,056	3,05	0	40,95	10,51	55,61

Oznaczenia: N- pH naturalne; pierwiastki -całkowita ilość rozpuszczona, mg g⁻¹;

MR,%- ilość rozpuszczonego materiału w procentach;

CEC - pojemność wymienna kationów przy pH=7,24, cmol kg⁻¹.

Spośród badanych minerałów najbardziej wyraźnie ulegają rozpuszczeniu biotyt i wermikulit a następnie zeolit i bentonit. Najmniej rozpuszczonego materiału daje muskowit i illit. Z reguły, badane minerały ulegają większemu rozpuszczeniu w środowisku kwaśnym, jakkolwiek w środowisku silnie zasadowym z powodu rozpuszczania znacznych ilości krzemu ilość rozpuszczonego materiału często przekracza tę, rozpuszczoną w środowisku silnie kwaśnym.

Największą pojemność jonowymienną mają bentonit i wermikulit. CEC wermikulitu najpierw lekko wzrasta, a następnie bardzo silnie spada przy obniżeniu pH środowiska, natomiast zmiany pojemności wymiennej bentonitu są mniejsze. Biotyt wykazuje dość znaczny wzrost CEC po zakwaszeniu i alkalizacji. W znacznie mniejszym stopniu

zjawisko to dotyczy illitu i kaolinu. Po alkalizacji, obserwuje się wyraźny wzrost pojemności kationowymiennej zeolitu.

Bez względu na ilość roztworzonego materiału glebowego dla badanych gleb koreańskich po zakwaszeniu i alkalizacji (tabela 3) mieszczą się w tym samym przedziale wartości, co minerały.

Tab. 3. Roztworzenie materiału oraz zmiany pojemności wymiennej gleb koreańskich podczas obróbki kwasem i zasadą.

Gleba	pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si	MR,%	CEC
	0	14,77	2,15	17,5	0,777	2,73	2,28	6,64	21,01
	1	3,86	1,44	2,27	0,187	0,434	0,915	1,55	20,43
Typic	2	1,07	1,02	0,45	0,0775	0,3	0,76	0,63	20,03
Hapludalf	N	0	1,00	0,007	0,03	0,098	0,284	0,28	19,18
Hajeong	12	1,16	0,13	0,0087	0,0046	0,02	0,644	0,38	24,74
	13	4	0,05	0,0141	0,001	0,0465	2,795	1,37	27,23
	14	7,3	0,033	0,063	0,4075	0,001	7,3	3,01	30,06
	0	35	1,275	33,355	2,02	5,32	3,29	13,52	34,73
	1	17,29	0,568	4,179	1,15	0,826	1,43	4,60	34,96
Aquic	2	13,05	0,52	0,073	0,84	0,605	0,966	3,01	28,90
Hapludalf	N	0,302	0,223	0,008	0	0,123	0,173	0,15	26,12
Yongsu	12	11,3	0,238	0,547	0,637	0,1421	0,938	2,59	32,10
	13	16,1	0,325	0,382	0,7	0	1,86	3,67	33,21
	14	27,51	0,5565	0,217	0,71	0,2065	14,35	8,54	39,87
	0	13,26	6,3	30,76	1,13	4,16	1,207	8,94	28,51
	1	4,58	5,81	2,254	0	1,064	0,613	2,31	29,55
Typic	2	2,96	5,18	0,81	0	0,921	0,5845	1,68	30,49
Hapludult	N	0,2	0,57	0,031	0	0,687	0,143	0,28	30,11
Jingog	12	0,5145	0,2257	0,0017	0	0	0,0175	0,13	38,82
	13	2,27	0,0399	0,0283	0	0	2,961	1,07	37,88
	14	6,3	0,119	0,077	0,183	0,0035	9,05	3,19	41,69

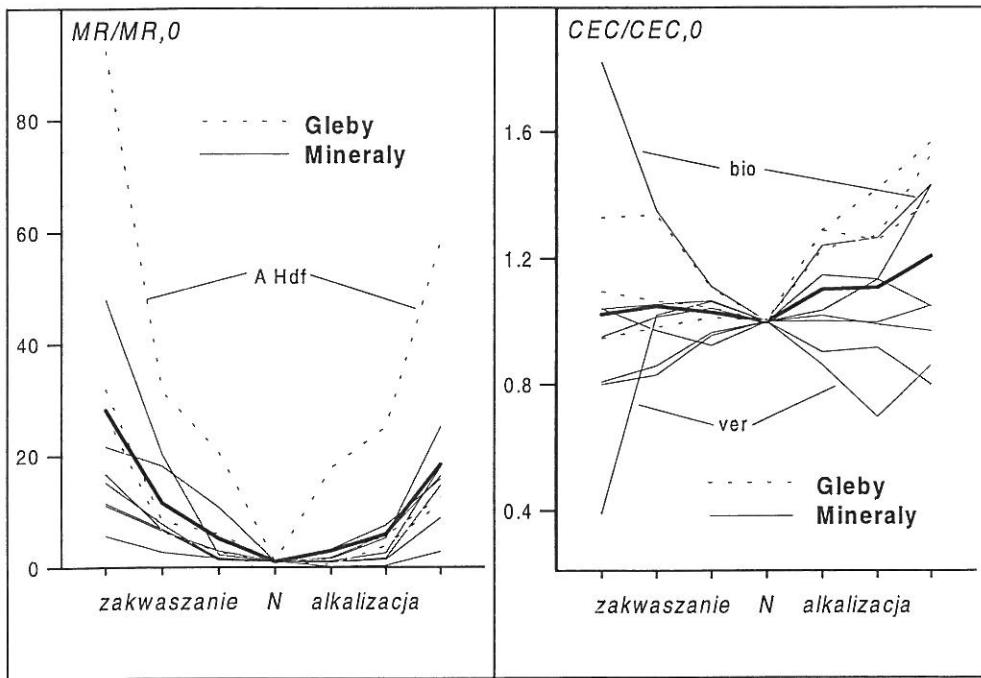
Oznaczenia: jak w tabeli 2.

Nieoczekiwanym efektem jest zaobserwowany wzrost CEC gleb koreańskich po ich obróbce zasadą. Intuicyjnie spodziewano się obniżenia pojemności wymiennej kationów w związku z wymywaniem glebowej materii organicznej, posiadającej bardzo znaczny ładunek ujemny [268,269]. W badanych glebach, oprócz efektów związanych ze wzrostem CEC składników mineralnych, można spodziewać się również odblokowywania ładunku materii organicznej pozostałej w próbkach, który może być silnie blokowany przez polikationy glinu i żelaza [114,123,131,195].

W ogólnej ilości roztworzonego materiału (por. tabele 2 i 3), przy niskich pH dominują związki glinu i żelaza, znaczna też jest ilość roztworzonego magnezu i wapnia, natomiast przy wysokich pH, roztwarzają się głównie związki glinu i krzemu. Z danych literaturowych wynika, iż zależności ilości glinu, krzemu i żelaza w roztworze glebowym

od pH mają charakter zbliżony do paraboli, natomiast ilość magnezu i wapnia wzrasta w środowisku kwaśnym wraz ze spadkiem pH i maleje ze wzrostem pH w środowisku alkalicznym [231,232]. Otrzymane wyniki są zgodne z powyższymi zależnościami. W poszczególnych przypadkach widoczne są istotne różnice pomiędzy roztworzonymi ilościami minerałów (różna jest ich trwałość [271]) oraz tworzywa glebowego (wpływ procesów glebotwórczych i składu gleby [70,71,254]).

Dane zaprezentowane w tabelach 2 i 3, dotyczące zmian całkowitej ilości roztworzonego materiału oraz zmian pojemności wymiennej kationów, podsumowane są w postaci rysunku 1. Rysunek przedstawia względne zmiany badanych wielkości od pH: dane na osiach rzędnych są stosunkami mierzonych wielkości po obróbce materiału przy danej wartości pH do tych przy pH naturalnym.



Rys. 1. Względna ilość roztworzonego materiału MR [mg g^{-1}] w zależności od pH oraz względne wartości CEC badanych materiałów po obróbce kwasem i zasadą.

Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie dla wszystkich próbek. Na osiach rzędnych: MR i $MR,0$ to ilość roztworzonego materiału odpowiednio w trakcie zakwaszania i alkaliczacji oraz dla form naturalnych; podobnie pojemność wymienna kationów (CEC)

Fakt, iż ilość roztworzonego materiału glebowego jest porównywalna z ilością roztworzonych minerałów jest zastanawiający. W glebie winno znajdować się więcej łatwo rozpuszczalnych składników amorficznych czy też połączeń organomineralnych.

Minerały glebowe są również mniej trwałe niż dobrze wykrystalizowane czyste minerały [29,95,122,271], a obecność materii organicznej powoduje nieraz kilkukrotne zwiększenie szybkości roztwarzania składników mineralnych [64,154,196].

Względne zmiany pojemności wymiennej badanych materiałów pod wpływem obróbki kwasem i zasadą sięgają 70%, choć w większości zachodzą one w granicach do 20%. Wpływ odczynu na wielkość CEC nie jest jednoznaczny. Po obróbce, pojemność wymienna kationów dla pewnych materiałów maleje, dla innych natomiast rośnie, co świadczy o ich indywidualnym zróżnicowaniu. Fakt, iż nawet po obróbce badanych minerałów przy ekstremalnym stężeniu kwasu, wielkość CEC ulega, w większości przypadków, tylko stosunkowo niewielkiemu spadkowi, może świadczyć o tym, że roztwarzanie minerałów zachodzi kongruentnie, bądź też, że efekty destrukcji sieci krystalicznej i obniżenia ładunku sieciowego kompensowane są przez wzrost ładunku zmiennego pozostałych w próbkach produktów rozkładu (głównie amorficznych tlenków krzemu bądź tlenków mieszanych glinu i krzemu [56,95]). Wysoki odczyn środowiska wpływa na ogół znacznie łagodniej na ładunek minerałów niż niskie pH. Wzrost CEC niektórych minerałów po obróbce zasadą może być spowodowany oczyszczaniem ich powierzchni z amorficznych pokryw tlenkowych bądź usuwaniem hydroksytlenków z przestrzeni międzywarstwowych, a więc odblokowywaniem ładunku stałego. Inne mechanizmy nie są oczywiście wykluczone.

Zmiany zawartości frakcji ilastej podczas zakwaszania i alkalizacji badanych gleb przedstawione są w tabeli 4. Zarówno procesy zakwaszania jak i alkalizacji prowadzą do zmniejszenia zawartości frakcji ilastej. Z pewnością, frakcja ta ze względu na duży stopień dyspersji jest najbardziej podatna na roztwarzanie i większość materiału, który przechodzi do roztworu przy zmianie odczynu środowiska, pochodzi z roztworzenia tejsze frakcji. Zmniejszenie zawartości frakcji ilastej pod wpływem zakwaszania jest większe niż pod wpływem alkalizacji i przy obróbce w najniższym pH sięga 50% jej początkowej ilości. Najmniejszym zmianom ilościowym uległa frakcja ilasta gleby brunatnej kwaśnej z Bukowiny. Możliwe jest, iż składniki mineralne tej gleby są odporne na zmiany odczynu bądź też, że w trakcie zmian pH część frakcji grubszych ulega dyspersji.

Tab. 4. Zawartość frakcji ilastej w glebach (formy wapniowe) po zakwaszeniu i alkalizacji.

pH	Buk.	Mach.	Rog.	Rud.	Tar.	Werb.	Haj.	Yong.	Jing.
0	22,5	7,7	3,9	17,4	6,5	6,4	22,9	19,2	33,4
1	24,0	11,9	5,7	28,2	8,0	10,1	35,3	29,4	49,1
2	25,9	13,3	6,6	32,2	9,1	13,3	42,0	33,2	56,4
N	26,7	13,3	6,8	33,6	10,2	14,0	41,6	35,1	58,8
12	25,3	12,5	6,4	33,1	9,8	13,3	40,0	34,0	57,5
13	24,3	10,9	6,2	28,9	8,8	11,1	36,6	31,7	53,4
14	23,2	9,6	6,0	25,5	8,7	10,4	28,7	25,8	41,0

Oznaczenia: górny wiersz, zawiera skróty nazw miejsc pochodzenia gleb.

Uwaga: zawartość ilu, %, oznaczana wagowo, po obróbce jak do analizy rentgenowskiej

Jak wspomniano wcześniej, ilość roztworzonego materiału w warunkach bez wymiany roztworu może być niższa niż przy ich wymianie. Jest tak w istocie, o czym świadczy większy spadek zawartości frakcji ilastej po obróbce materiału glebowego w trakcie przygotowania próbek do badań, aniżeli całkowita ilość materiału roztworzonego. Porównując dane z tabeli 3 oraz 4 dla gleb koreańskich, widoczne jest, że spadek samej tylko zawartości frakcji ilastej przekracza ilość roztworzonego materiału (ΣMeO) w warunkach zakwaszania i alkalizacji bez wymiany roztworów reagentów.

Straty materii organicznej w procesach zakwaszania i alkalizacji można ocenić na podstawie jej ilości pozostałej w badanych próbkach, co pokazane jest w tabeli 5. Dla wszystkich gleb, spadek zawartości materii organicznej jest o wiele bardziej intensywny w warunkach zasadowych, gdyż materia organiczna ulega w znacznie większym stopniu peptyzacji ze względu na wzrost jej ładunku powierzchniowego przy wzroście pH, niż z powodu wymiany jonów wielowartościowych na protony przy przemywaniu kwasem [124]. Preparatyka form wapniowych (etap odmywania nadmiaru soli) prowadzi również do wymycia części materii organicznej (por. tabela 1).

Tab. 5. Zawartość materii organicznej w glebach (formy wapniowe) po zakwaszaniu i alkalizacji.

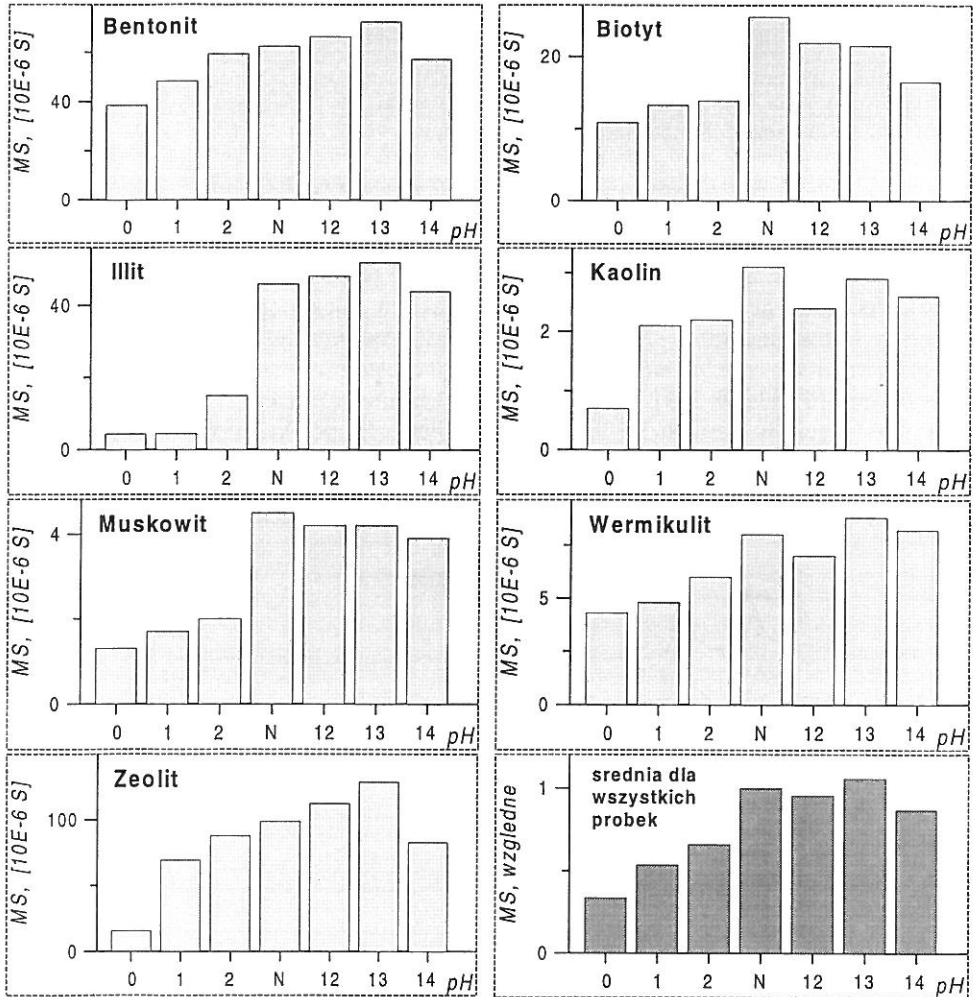
pH	Buk.	Mach.	Rog.	Rud.	Tar.	Werb.	Haj.	Yong.	Jing.
1	2,38	2,39	1,68	0,98	1,66	2,92	1,35	4,32	0,85
2	2,47	2,45	1,71	1,07	1,59	2,86	1,35	4,88	0,99
3	2,50	2,41	1,75	0,99	1,67	3,09	1,44	4,92	1,03
N	3,16	2,98	1,89	1,14	1,72	3,25	1,41	5,12	1,01
12	1,95	2,02	1,06	0,88	1,03	2,06	0,97	4,01	0,71
13	1,73	1,83	0,75	0,69	0,89	1,52	0,72	3,78	0,54
14	1,34	1,68	0,67	0,44	0,70	1,14	0,50	3,16	0,47

Oznaczenia: jak w tabeli 4. Dane w %.

W miarę wymycia coraz to większych ilości materii organicznej, ta pozostała w próbkach winna mieć coraz większy stopień humifikacji [121]. Glebowe związki organiczne o mniejszej masie cząsteczkowej łatwiej przechodzą do roztworu, jak również są one słabiej adsorbowane przez mineralne składniki gleby [255,256].

Wpływ odczynu na roztwarzanie związków żelaza może być również zaobserwowany na podstawie pomiarów podatności magnetycznej (MS), która związana jest z obecnością faz o własnościach ferromagnetycznych. W badanych materiałach są to głównie krystaliczne tlenki żelaza [1,261]. Wyniki takich pomiarów dla badanych minerałów przedstawione są na rysunku 2. Indywidualne wartości MS dla poszczególnych próbek świadczą o różnej zawartości krystalicznych tlenków żelaza, materiałów stanowiących zanieczyszczenia minerałów. Najwięcej tlenków żelaza posiada zeolit, następnie bentonit oraz illit. Spadek MS ze wzrostem zakwaszenia świadczy o ich roztwarzaniu, tym wyraźniejszym, im tlenki żelaza są drobniej krystaliczne. Największy spadek ilości tlenków żelaza obserwowany jest w illicie po obróbce kwasem. Obserwowany wzrost

podatności magnetycznej po obróbce zasadą może być związany z faktem, iż tlenki krystaliczne są względnie stabilne w środowisku alkalicznym i pozostają jako faza stała, podczas, gdy inne jej składniki ulegają roztworzeniu (w tym również amorficzne formy tlenków żelaza). W najwyższym pH tlenki krystaliczne również zaczynają roztworzać się w widocznym stopniu.



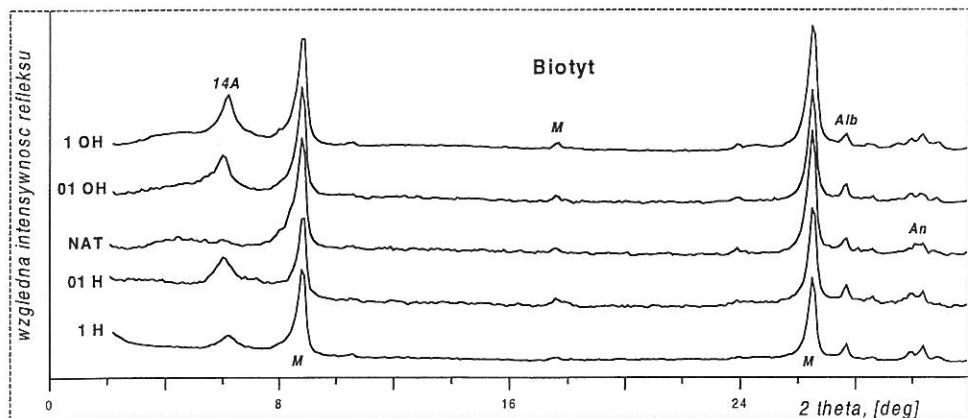
Rys. 2. Podatność magnetyczna, MS , wybranych mineralów po obróbce kwasem i zasadą.

MS , względne = MS dla próbki po obróbce / MS próbki naturalnej

Krystaliczne tlenki żelaza rozwarzają się zdecydowanie silniej w środowisku kwaśnym niż zasadowym.

Roztworzeniu fazy stałej towarzyszą zmiany sieci krystalicznej minerałów. Mogą one następować poprzez preferencyjne roztwarzanie płaszczyzn licowych bądź krawędzi bocznych [194,271]. Procesy te związane mogą być z usuwaniem kationów niewymiennych i zastępowaniem ich kationami uwodnionymi [67,165,198], a w środowisku kwaśnym również polikationami glinu [11,20] lub też z włączaniem protonów do sieci krystalicznej (reakcja z zewnętrznymi atomami tlenu i ich konwersja na grupy hydroksylowe [193]). Obserwowana jest również znaczna destrukcja warstw oktaedrycznych, której pozostałością jest amorficzna krzemionka reliktowa [56]. Procesom wietrzenia chemicznego towarzyszą zmiany ładunku sieciowego [22,35,55,131,195,198,201,264]. Efekty zmian sieci krystalicznej można zaobserwować na podstawie widm rentgenowskich, które dla badanych materiałów pokazane są na rysunkach 3-6 oraz 8-19.

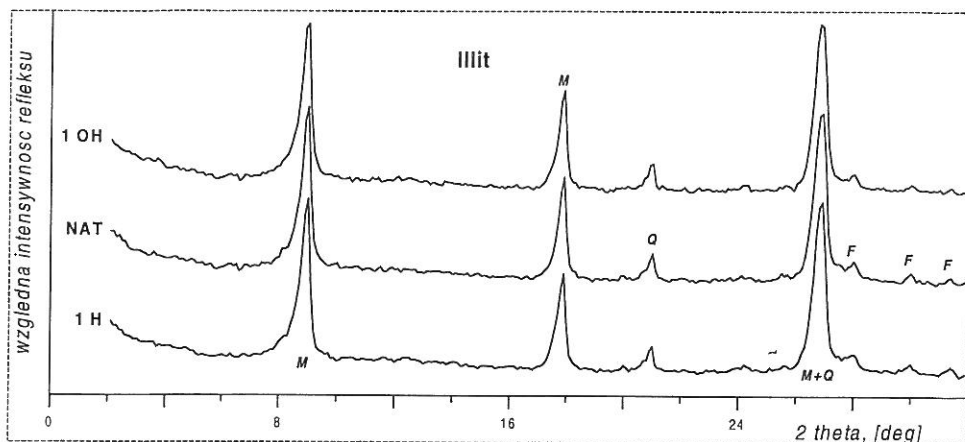
Pierwsze trzy rysunki przedstawiają rentgenogramy minerałów z grupy miki: biotyty, illitu i muskowitu. Piki biotyty (rysunek 3) ulegają zmniejszeniu, głównie po obróbce kwaśnej, co świadczy o destrukcji sieci krystalicznej minerału. W widmach biotyty po obróbce kwasem i zasadą pojawiają się piki w zakresie około 14-16 Angstrémów (**14A**). Pochodzą one z nowo utworzonego materiału smektytopodobnego, prawdopodobnie w wyniku usuwania niewymiennego potasu. Powstawanie podobnych faz (*interstratified mica-smectite* lub *mica-vermiculite*), jest często obserwowane w cyklu wietrzeniowym mik [67,93,198,259]. Przy obróbce większymi stężeniami reagentów, piki ulegają przesunięciu w kierunku większych kątów. Przy obróbce kwasem o stężeniu 1 mol dm^{-3} , pik **14A** wyraźnie maleje.



Rys. 3. Rentgenogramy biotyty po zakwaszeniu i alkalizacji.

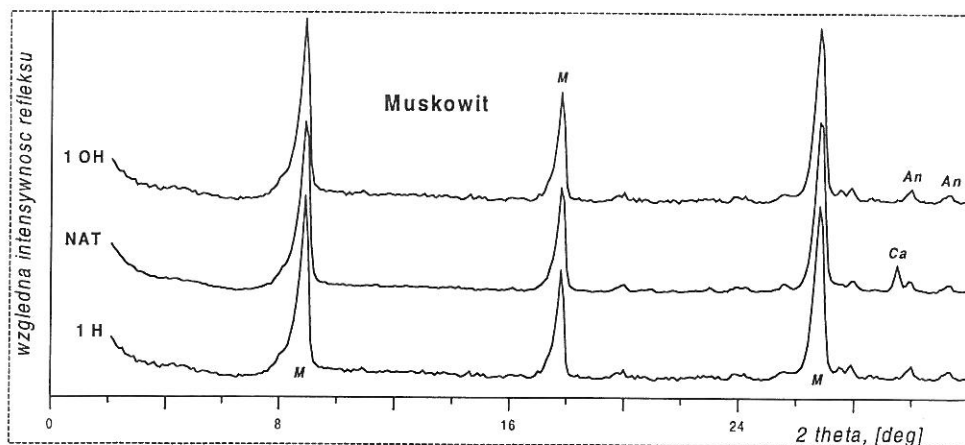
Oznaczenia: **Alb**-albit, **An**-anortyt, **M**-mika, **14A**- pik około 14 Angstrémów
NAT- minerał naturalny; **1H**, **1OH** itp.: obróbka 1N HCl, 1N NaOH itp.

Charakter widm rentgenowskich illitu oraz muskowitu (rysunki 4 i 5) praktycznie (oprócz zaniku węglanów) nie ulega zmianom nawet po obróbce kwasem i zasadą o maksymalnych stosowanych stężeniach.



Rys. 4. Rentgenogramy illitu węgierskiego po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *F*-szpaty polne, *M*-mika, *Q*-kwarc,
NAT- minerał naturalny; *1H* i *1OH*: obróbka 1N HCl i 1N NaOH.

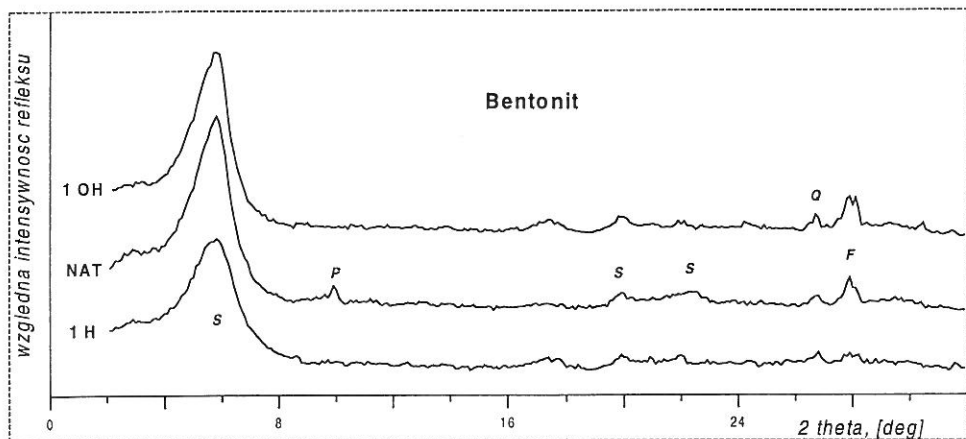


Rys.5. Rentgenogramy muskowitu po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *An*-anortyt, *Ca*-węglany, *M*-mika,
NAT- minerał naturalny; *1H* i *1OH*: obróbka 1N HCl i 1N NaOH.

Reakcja badanych mik na zmianę odczynu środowiska spełnia ogólne kryteria transformacji minerałów pierwotnych podczas wietrzenia chemicznego, według których im wyższa jest temperatura magmy, w której zachodzi tworzenie minerału, tym mniejsza jest jego odporność na wietrzenie [163]. Dlatego wysokotemperaturowe miki trioktaedryczne (biotyt) są mniej stabilne, niż dioktaedryczne (illit, muskowit), które tworzyły się w stygnącej magmie [67].

Następnym z badanych minerałów był bentonit, minerał z grupy smektytów, które ze względu na znaczny ładunek i powierzchnię właściwą odgrywają znaczną rolę w kształtowaniu fizykochemicznych właściwości gleb [2]. W glebach, ze względu na ich niską stabilność, smektyty występują najczęściej w postaci faz o mieszanej sieci krystalicznej (*interstratified mica-smectite* lub *kaolinite-smectite*) [20]. Przy niskich stężeniach roztworu (przemycanie), smektyty łatwo ulegają wietrzeniu chemicznemu do kaolinitu lub chlorytu [11,20]. Przy wysokich stężeniach (przy dostatecznej zawartości Si i Mg), smektyty są względnie stabilne nawet przy pH=3.6 [128]. W środowisku kwaśnym pomiędzy płaszczyznami minerału tworzą się warstewki hydroksytlenków (*hydroxy interlayered clays*), blokując sieciowy ładunek ujemny [131]. W warunkach laboratoryjnych smektyty roztwarzają się poprzez hydrolizę [72,151], przy pH 3, czas, po którym połowa minerału ulega roztworzeniu wynosi około 2000 h [20], jednak, w niesprzyjających warunkach glebowych, czas ten może być znacznie niższy [202].



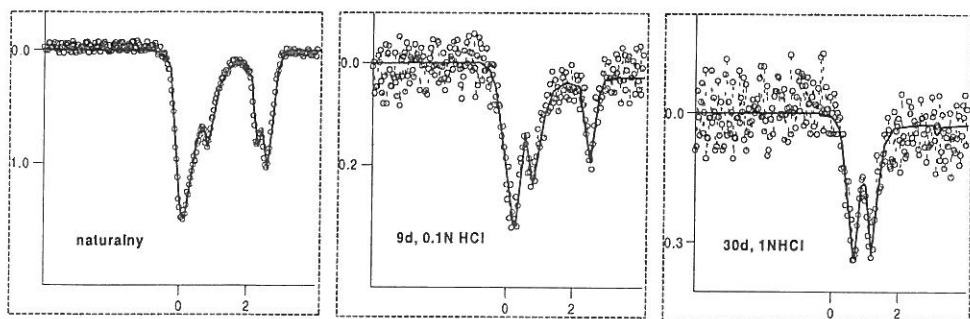
Rys. 6. Rentgenogramy bentonitu po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *F*-szpaty polne, *P*-paragonit, *Q*-kwarc, *S*-smektyt, NAT- minerał naturalny; **1H** i **1OH**: obróbka 1N HCl i 1N NaOH.

Rysunek 6 pokazuje widma rentgenowskie dla bentonitu po obróbce kwaśnej i alkalicznej. Widoczna jest destrukcja sieci krystalicznej (obniżenie wysokości pików). Zdecydowanie silniej minerał degradowany jest w środowisku kwaśnym, gdzie również roztworzeniu ulegają praktycznie wszystkie minerały domieszkowe (paragonit, szpaty).

Ponieważ wszystkie smektyty zawierają żelazo [20], pożytecznym narzędziem w badaniu ich struktury krystalicznej jest spektroskopia Mossbauera [33,80]. Promieniowanie γ , emitowane przez ^{57}Co może w pewnych warunkach być absorbowane przez naturalny izotop żelaza ^{57}Fe . Wielkość absorpcji promieniowania zależy od ruchu źródła promieniowania względem atomu Fe oraz od elektronowego otoczenia jądra Fe. Nieznaczne zmiany ruchu źródła dają zmiany długości fali (efekt Dopplera), które są wystarczające aby zaobserwować różnice w absorpcji promieniowania w porównaniu do źródła

stacjonarnego [97]. Przykłady widm Mossbauera, dla bentonitu w formie naturalnej oraz po obróbce kwasem, przedstawia rysunek 7. Zarejestrowane spektra obrazują destrukcję badanego materiału (zmniejszenie absorpcji i zwiększenie szerokości pasma).



Rys. 7. Przykłady widm Mossbauera dla bentonitu traktowanego kwasem solnym.

Oznaczenia: na osi x względna prędkość, mm s^{-1} ; na osi y względna absorpcja;
d - czas obróbki, dni; obok - stężenie kwasu

Widoczne na rysunku 7 efekty podziału linii widma na kilka pików (przesunięcie izomeryczne) mogą być zastosowane w celu jakościowej analizy materiału [33]. Dla związków żelaza, stosunkowo proste jest określenie względnej ilości żelaza trój- i dwuwartościowego. Ponieważ w badanym mineralu FeII znajduje się jedynie wewnątrz sieci krystalicznej, informacja o zmianach jego zawartości w próbce daje obraz efektów destrukcji sieci. Dane takie, otrzymane według procedury [57] przedstawia tabela 6.

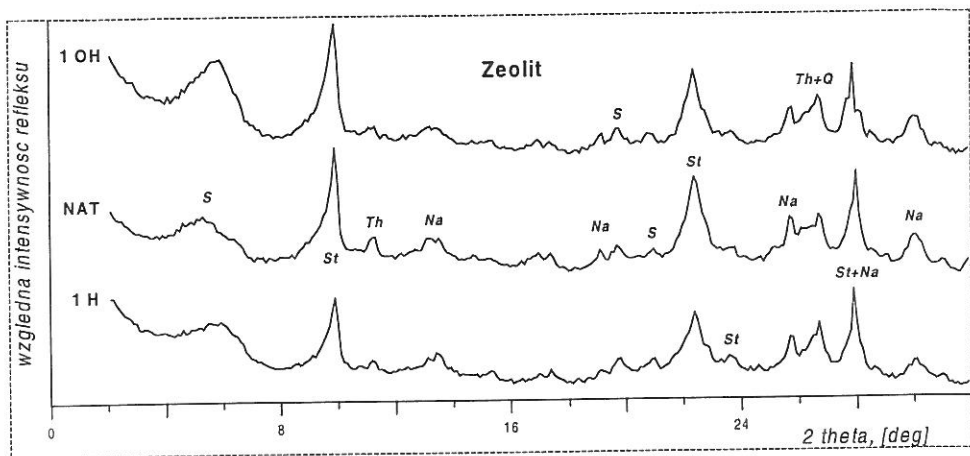
Tab. 6. Względna zawartość i wartościowość żelaza w próbkach bentonitu po obróbce HCl.

BENTONIT	czas obróbki kwasem (dni)							
	1		3		9		30	
stężenie HCl	Fe tot.	FeII, %	Fe tot.	FeII, %	Fe tot.	FeII, %	Fe tot.	FeII, %
0	1,8	50	1,8	50	1,8	50	1,8	50
0,05 N			1,6	46			0,6	29
0,1 N					0,4	31		
0,5 N	0,9	41	0,6	28	0,5	17		
1,0 N	0,9	37			0,5	14	0,3	<5

Oznaczenia: Fe tot - Fe całkowite [jednostki względne]; FeII -zawartość Fe^{+2} w Fe tot.

Zarówno całkowita ilość Fe, jak i względna ilość FeII znacznie maleją po obróbce kwaśnej. W warunkach ekstremalnych, całkowita ilość Fe maleje sześciokrotnie, natomiast FeII dziesięciokrotnie. Przedstawione dane wskazują wyraźnie na destrukcję sieci krystalicznej minerału. Destrukcja sieci jest tym większa, im większy jest czas reakcji i stężenie użytego kwasu.

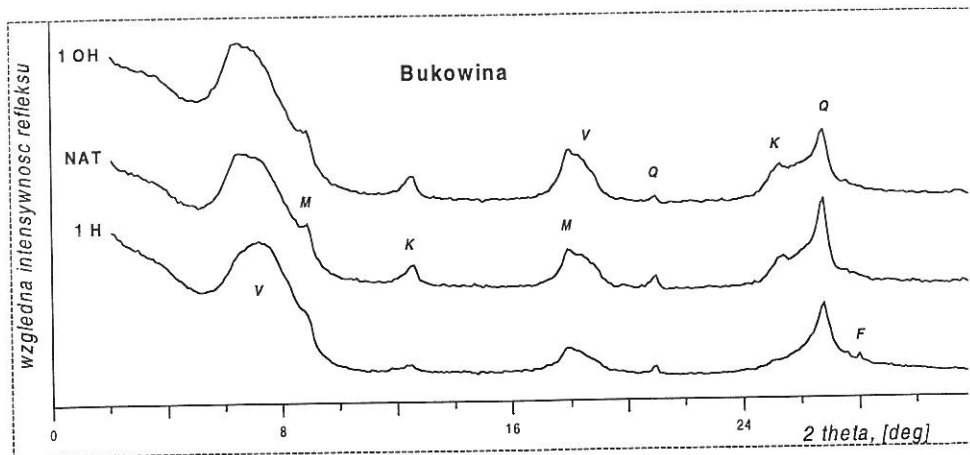
mniej - natrolitu. Obecny w próbce smektyt daje bardziej wyraźny pik po obróbce zasadą, natomiast intensywność jego refleksu maleje po obróbce kwasem.



Rys. 10. Rentgenogramy zeolitu po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *Na*-natrolit, *Q*-kwarc, *St*-stylbit, *Th*-tomsonit, NAT- minerał naturalny; 1H i 1OH: obróbka 1N HCl i 1N NaOH.

Widma rentgenowskie dla frakcji ilastych wydzielonych z badanych gleb przed i po ich obróbce kwasem i zasadą przedstawiają rysunki 11-19. Pierwsze cztery rysunki przedstawiają dyfraktogramy gleb zawierających minerały grupy wermikulitu.

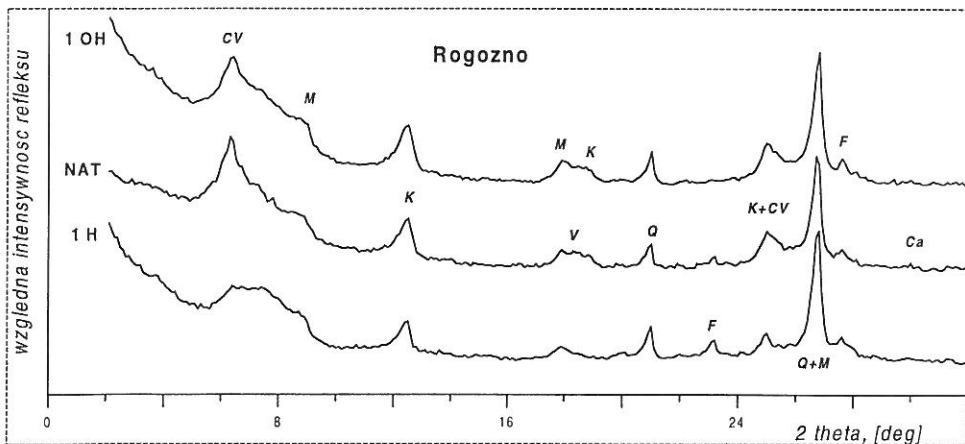


Rys. 11. Rentgenogramy ilu gleby z Bukowiny po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *Q*-kwarc, *V*-wermikulit, NAT -gleba naturalna; 1H i 1OH: obróbka 1N HCl i 1N NaOH

Rysunek 11 przedstawia dyfraktogramy frakcji ilastej gleby z Bukowiny. Głównym składnikiem frakcji ilastej tej gleby jest wermikulit dioktaedryczny, lekko pęczniący po obróbce w glikolu etylenowym (smektytopodobny). Po obróbce zasadą, za wyjątkiem niewielkiego spadku ilości krzemionki (*Q*), charakter pików minerałów pozostaje taki, jak w próbce naturalnej. Po obróbce kwaśnej pojawiają się nieznaczne ilości szpatów, które prawdopodobnie przechodzą do frakcji ilastej w wyniku dyspersji cząstek o większych rozmiarach. Obecny w glebie kaolinit jest znacznie mniej stabilny przy niskich pH niż inne minerały (w tym wermikulit) i jego piki praktycznie zanikają po obróbce gleby kwasem. Po zakwaszeniu, pik wermikulitu ulega przesunięciu w stronę wyższych kątów.

Następne trzy z badanych gleb (rysunki 12-14) zawierają fazę mieszaną: chlorytowany wermikulit. Faza ta w środowisku kwaśnym wydaje się bardzo nietrwała, co jest szczególnie widoczne na rentgenogramach gleb koreańskich: pik *CV* drastycznie maleje dla pierwszej z nich i zanika dla drugiej. Chlorytowany wermikulit nie jest również zbyt stabilny w środowisku alkalicznym. Po obróbce zasadą odpowiadające mu piki ulegają wyraźnemu zmniejszeniu.

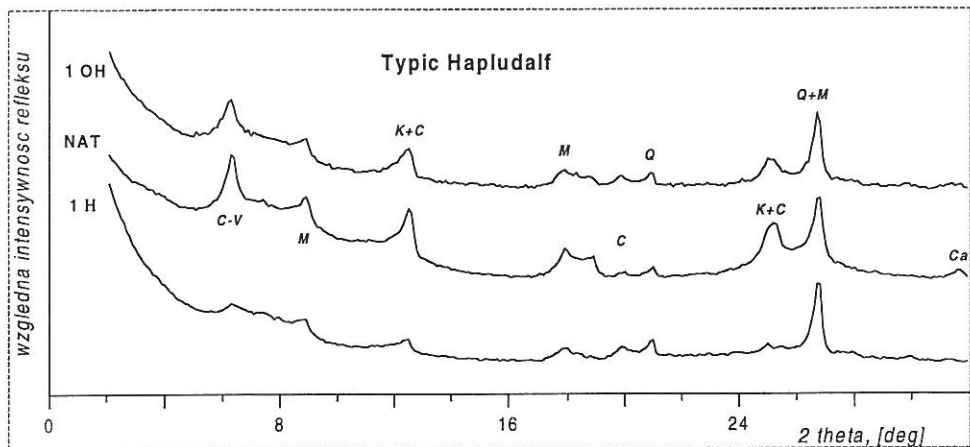


Rys. 12. Rentgenogramy itu gleby z Rogoźna po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *Ca*-węglany, *CV*-chlorytowany wermikulit, *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *NAT* -gleba naturalna; *1H* i *1OH*: obróbka 1N HCl i 1N NaOH

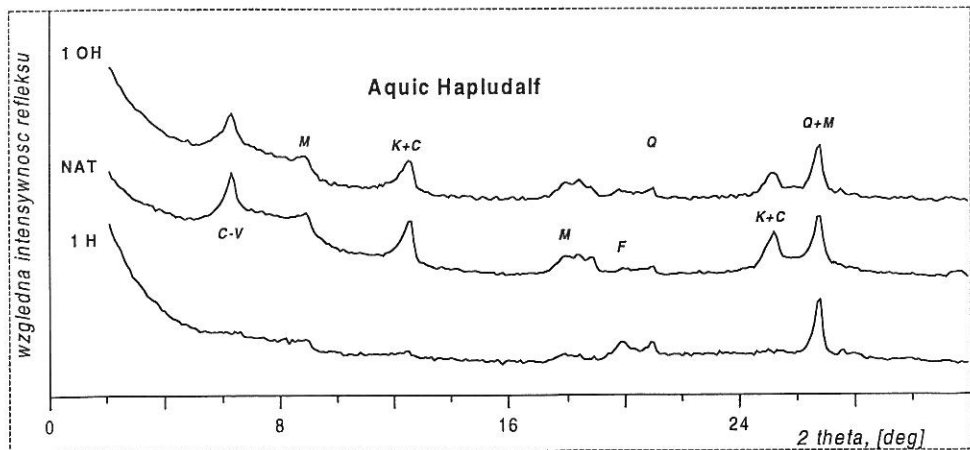
Frakcja ilasta gleby z Rogoźna (rysunek 12) po obróbce zasadowej ma (z wyjątkiem zmniejszenia ilości wermikulitu) praktycznie ten sam skład mineralogiczny, co gleba naturalna. Po zakwaszeniu gleby częściowej destrukcji ulegają kaolinit i mika, natomiast rośnie zawartość krzemionki oraz szpatów. Jak wspomniano wcześniej, drobnodispersyjne szpaty mogą być pozostałościami cząstek większych po ich częściowym roztworzeniu.

Obecne (poza wermikulitem) w glebach z Hajeong i Yongsu mika, kaolinit i chloryt są również zdecydowanie bardziej odporne na wzrost pH środowiska, niż na jego obniżenie (rysunki 13 i 14). Po zakwaszeniu, w glebie z Hajeong pozostaje część tych minerałów, przy czym miki wydają się bardziej stabilne niż kaolinit i chloryt. W glebie z Yongsu znikają praktycznie piki kaolinitu, pozostają ślady miki, natomiast dodatkowo pojawiają się drobnodispersyjne szpaty i wzrasta ilość krzemionki.



Rys. 13. Rentgenogramy iltu gleby z Hajeong po zakwaszeniu i alkalizacji.

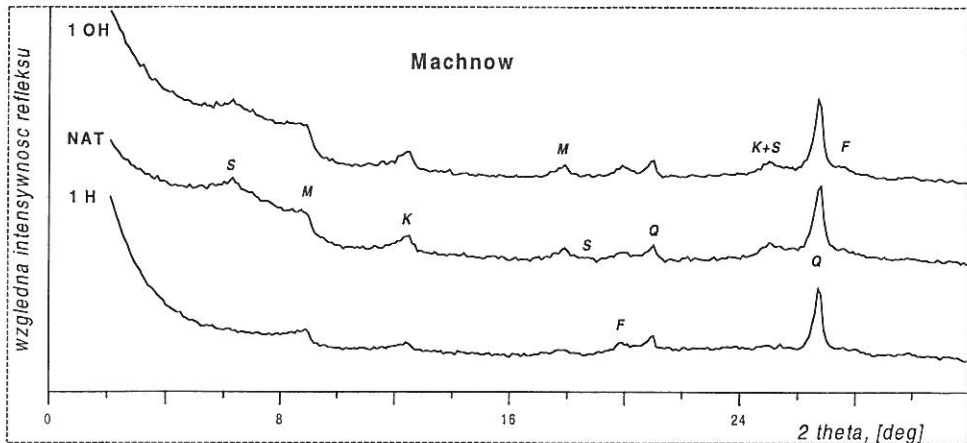
Oznaczenia: C-chloryt, Ca-węglany F-szpáty polne, K-kaolinit, M-mika, Q-kwarc, V-wermikulit, NAT -gleba naturalna; 1H i 1OH: obróbka 1N HCl i 1N NaOH



Rys. 14. Rentgenogramy iltu gleby z Yongsu po zakwaszeniu i alkalizacji.

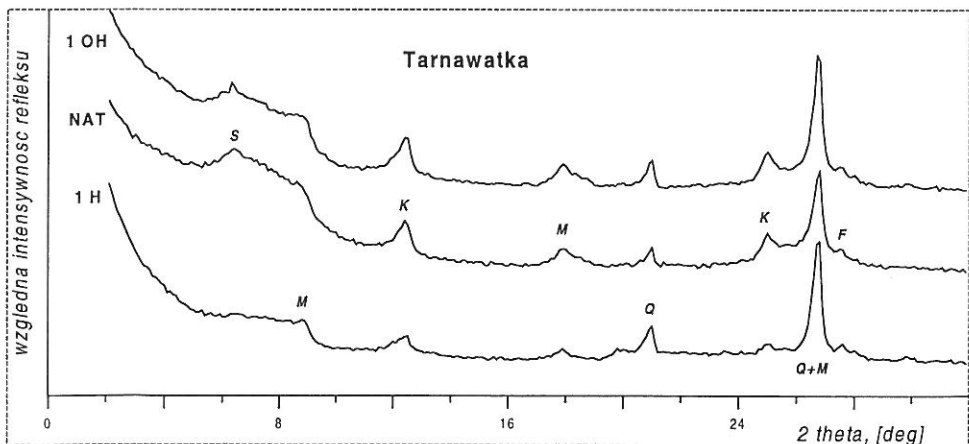
Oznaczenia: C-chloryt F-szpáty polne, K-kaolinit, M-mika, Q-kwarc, V-wermikulit, NAT -gleba naturalna; 1H i 1OH: obróbka 1N HCl i 1N NaOH

Rentgenogramy przedstawione poniżej (rysunki 15-19) pokazują zmiany mineralogiczne zachodzące podczas procesów zakwaszania i alkalizacji w glebach zawierających smektyty. Minerale grup miki i kaolinitu obecne w tych glebach, są wyraźnie bardziej odporne na zmiany warunków środowiska niż smektyty.



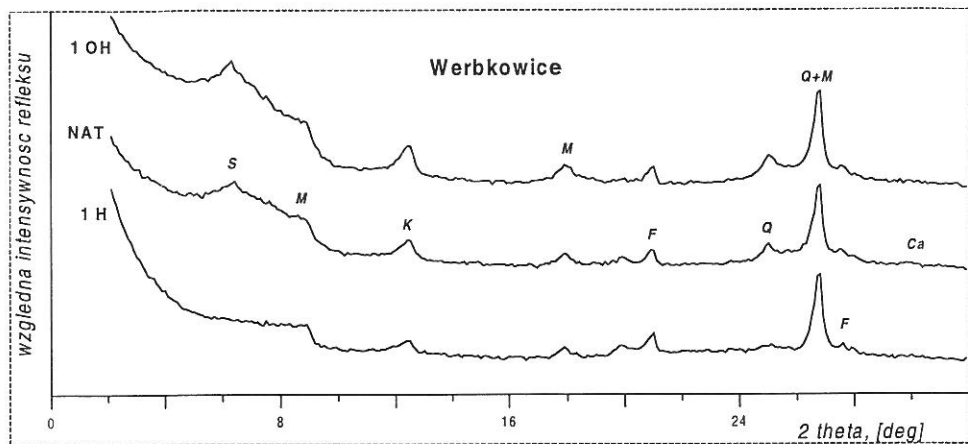
Rys. 15. Rentgenogramy iłu gleby z Machnowa po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *Q*-kwarc, *S*-smektyt, NAT -gleba naturalna; 1H i 1OH: obróbka 1N HCl i 1N NaOH



Rys. 16. Rentgenogramy iłu gleby z Tarnawatki po zakwaszeniu i alkalizacji.

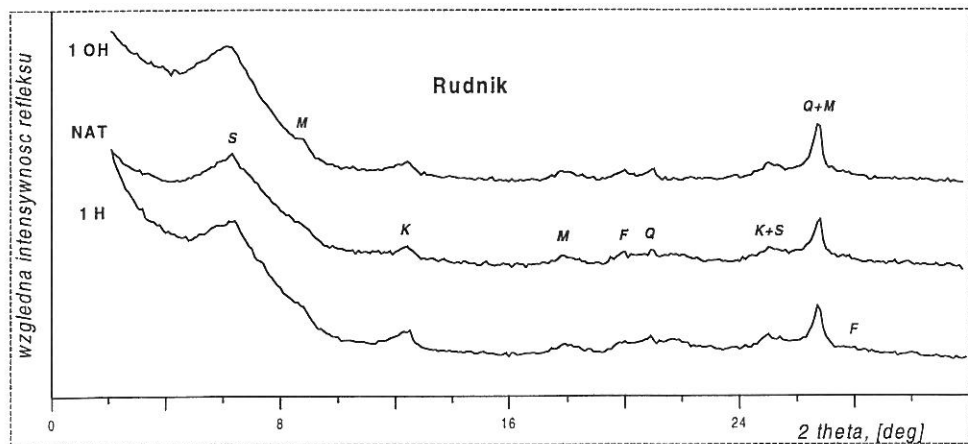
Oznaczenia: *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *Q*-kwarc, *S*-smektyt, NAT -gleba naturalna; 1H i 1OH: obróbka 1N HCl i 1N NaOH



Rys. 17. Rentgenogramy iłu gleby z Werbkowic po zakwaszeniu i alkalizacji.

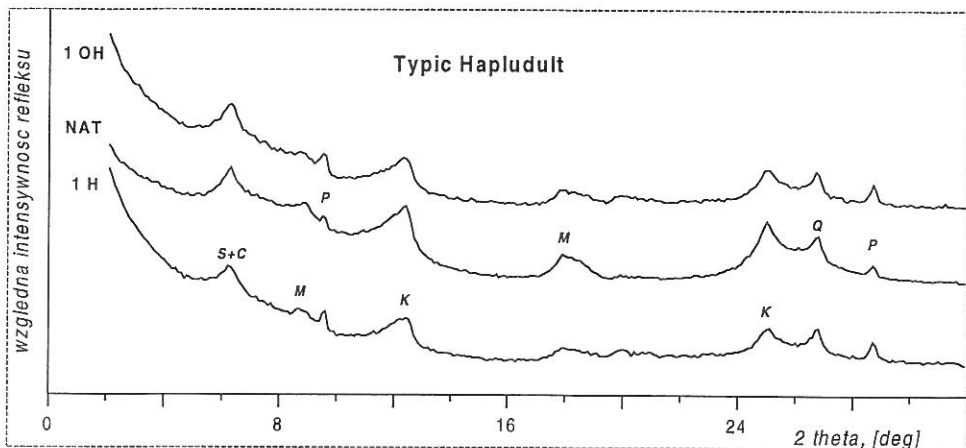
Oznaczenia: *Ca*-węglany, *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *Q*-kwarc, *S*-smektyt, *NAT* -gleba naturalna; *1H* i *1OH*: obróbka 1N HCl i 1N NaOH

W glebach z Machnowa, Tarnawatki i Werbkowic (rysunki 15-17), smektyty znikają całkowicie w wyniku obróbki kwaśnej, pozostają natomiast w glebach z Rudnika i Jingog (rysunki 18 i 19), pomimo iż znaczna ilość frakcji ilastej, uległa rozтворzeniu (por. tabela 3). Może to świadczyć o tym, iż w powyższych dwóch przypadkach smektyty są bardziej stabilne, rozтворяją się kongruentnie, bądź też, iż czas obróbki był niewystarczający do ich całkowitej destrukcji.



Rys. 18. Rentgenogramy iłu gleby z Rudnika po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *Q*-kwarc, *S*-smektyt, *NAT* -gleba naturalna; *1H* i *1OH*: obróbka 1N HCl i 1N NaOH



Rys. 19. Rentgenogramy itu gleby z Jingog po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: *C*-chloryt, *F*-szpaty polne, *K*-kaolinit, *M*-mika, *P*-paragonit, *Q*-kwarc, *S*-smektyt, *NAT*-gleba naturalna; *1H* i *1OH*: obróbka 1N HCl i 1N NaOH

Podsumowanie

Ogólnie należy stwierdzić, że w warunkach przeprowadzonego doświadczenia, środowisko alkaliczne zdecydowanie łagodniej zmienia skład mineralogiczny badanych materiałów oraz mniej niszczy ich sieć krystaliczną aniżeli środowisko kwaśne. Podobne fakty są, oczywiście, powszechnie znane [2]. Stabilność badanych czystych minerałów jest większa niż minerałów glebowych. Indywidualne różnice w stabilności minerałów glebowych mogą mieć związek z warunkami procesu glebotwórczego - na przykład z długotrwałym wpływem procesów zakwaszania czy przemywania. Mogą one też zależeć od własności buforowych gleby, zawartości i składu frakcji ilastej, czy też od charakterystyki glebowej materii organicznej, która z jednej strony przyspiesza procesy destrukcji minerałów, z drugiej jednak zdolna jest je hamować (poprzez agregację bądź tworzenie płaszczyków ochronnych zabezpieczających przed bezpośrednim atakiem protonów [135,215,242]).

Zmianom chemicznym i mineralogicznym fazy stałej gleb i minerałów, towarzyszącym procesom ich roztwarzania przy zmianie odczynu środowiska, towarzyszą zmiany ich właściwości powierzchniowych [121,122]. Szczegółowe prześledzenie tych zmian na przykładzie badanych materiałów było przedmiotem badań, opisanych w następnych rozdziałach niniejszej pracy.

WŁASNOŚCI ENERGETYCZNE I GEOMETRYCZNE POWIERZCHNI MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI

Powierzchnia właściwa, rozkład energii adsorpcji, średnia energia adsorpcji, rozkład rozmiarów i średni promień porów, wymiar fraktalny powierzchni, określane na podstawie pomiarów izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej.

METODY POMIAROWE I OBLICZENIA

Pomiary izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej przeprowadzano metodą standardową (Polska Norma PN-Z-19010-1), w temperaturze 298 ± 0.1 K, w trzech powtórzeniach. Badane próbki w monojonowych formach wapniowych umieszczano w komorze próżniowej nad roztworami kwasu siarkowego o kolejno malejącej (adsorpcja) a następnie o kolejno rosnącej gęstości (desorpcja). Po 48h pobytu w komorze, określano masę wilgotnych próbek poprzez ważenie, oraz równowagową 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 dla minerałów nie przekraczał 1% a dla gleb 4%.

Powierzchnię właściwą określano z danych eksperymentalnych desorpcji na podstawie równania Aranowicza [7]:

$$a = a_m C x [(1 + Cx)(1 - x)^{1/2}]^{-1}, \quad (1)$$

gdzie a jest ilością zaadsorbowanej pary przy $p/p_o = x$, a_m jest pojemnością monowarstwy, $C = \exp[(E_a - E_c)/RT]$, E_a jest energią adsorpcji, E_c energią kondensacji adsorbantu, R uniwersalną stałą gazową, a T temperaturą. Równanie to wyprowadzone jest w oparciu o model adsorpcji zlokalizowanej na powierzchni homogenicznej, przy uwzględnieniu możliwości tworzenia wakatów w warstwie adsorpcyjnej. Najczęściej dotychczas używany model BET [30] zakłada tworzenie się wielocząsteczkowych warstw adsorpcyjnych bez wakatów. Równanie (1) obejmuje szerszy zakres względnych ciśnień adsorbantu (do 0.8) niż równanie BET (do 0.35) oraz dobrze stosuje się do opisu adsorpcji pary wodnej na adsorbentach glebowych [119].

Dane doświadczalne desorpcji pary wodnej z przedziału względnych ciśnień pomiędzy $0.05 < p/p_o < 0.65$ aproksymowano do postaci liniowej równania Aranowicza:

$$x/[a(1-x)^{1/2}] = 1/(a_m C) + x/a_m, \quad (2)$$

gdzie a_m jest statystyczną pojemnością monowarstwy, którą to obliczano na podstawie nachylenia otrzymanej prostej. W niewielu przypadkach (wermikulit, biotyt), gdy współczynnik korelacji danych eksperymentalnych z krzywą teoretyczną był niższy niż 0.96, statystyczną pojemność monowarstwy przyjmowano jako równą [120]:

$$a_m = \max\{a_i(1-x_i)^{1/2}\}. \quad (3)$$

Na podstawie otrzymanych wartości a_m , powierzchnię właściwą, S , obliczano ze wzoru:

$$S = L\omega a_m / M, \quad (4)$$

gdzie $\omega = 10.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą molekułę wody (powierzchnią siadania) [176], L liczbą Avogadro, a M masą cząsteczkową wody.

Niejednorodność energetyczną badanych adsorbentów określano z danych eksperymentalnych adsorpcji na podstawie teorii adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych [89,90,100-102,216,217], w sposób przedstawiony w pracy [120].

Adsorpcję na powierzchni niejednorodnej przy danym ciśnieniu pary, $a(p)$, przedstawiano jako sumę adsorpcji a_i na poszczególnych lokalnych centrach adsorpcyjnych rodzaju i o energiach $E_i = (E_{a,i} - E_c)$, gdzie $E_{a,i}$ jest energią adsorpcji na i -tych centrach adsorpcyjnych, a E_c jest energią kondensacji adsorbentu:

$$a(p) = \sum_{i=1}^n a_i(p, E_i), \quad (5)$$

a izotermę adsorpcji całkowitej, $\Theta_i(p)$, jako sumę efektów lokalnych, $\Theta_i(p, E_i)$, ważonych przez udziały i -tych centrów adsorpcyjnych w całkowitej powierzchni adsorbenta, $f(E_i)$:

$$\Theta_i(p) = a(p)/a_m = \sum_{i=1}^n a_i(p, E_i)/a_{m,i}(a_{m,i}/a_m) = \sum_{i=1}^n \Theta_i(p, E_i)f(E_i), \quad (6)$$

gdzie $a_{m,i}$ jest statystyczną pojemnością monowarstwy centrów rodzaju i , a wartości $f(E_i)$ spełniają warunek normalizacji:

$$\sum_{i=1}^n f(E_i) = 1. \quad (7)$$

Aby znaleźć zależność $f(E_i)$ od E_i na podstawie równania (6), jako formułę analityczną dla opisu adsorpcji lokalnej przyjęto izotermę Aranowicza (1), zatem:

$$\Theta_i(p) = (1-x)^{1/2} \sum_{i=1}^n C_i x / (1 - C_i x) f(E_i), \quad (8)$$

gdzie C_i jest wartością stałej C dla i -tych centrów adsorpcyjnych. Równanie (8) rozwiązywano stosując przybliżenie kondensacyjne [89,140]. Rzeczywistą izotermę adsorpcji lokalnej zdefiniowaną dla zmiennej energetycznej: $\Theta_i(p) = \Theta_i(p, E_i) = \Theta_i(E_i)$, zastępowano funkcją schodkową, której przypisywano taką wartość energii adsorpcji dla której wielkość adsorpcji równała się połowie adsorpcji na danych centrach przy energii nieskończenie wielkiej [37,178]:

$$\Theta_i(p, E_i) = 1/2. \quad (9)$$

Przybliżenie kondensacyjne daje tym lepszy obraz rzeczywistego rozkładu energii, im mniejsze są różnice energii adsorpcji poszczególnych centrów (im większa jest ich różnorodność). Dodatkową zaletą tego podejścia jest niewielka wrażliwość na błędy eksperymentalne. W metodach bardziej dokładnych istnieje znaczna możliwość interpretacji niedokładności pomiarów jako niejednorodności powierzchni. Korzystając z przybliżenia kondensacyjnego, wartości $f(E_i)$ obliczono ze wzoru:

$$f(E_i) = [(1-x_{i+1})^{1/2} \Theta_r(E_{i+1}) - (1-x_i)^{1/2} \Theta_r(E_i)] / (E_{i+1} - E_i), \quad (10)$$

Na podstawie otrzymanych wartości $f(E_i)$ obliczano średnią energię adsorpcji, E_{av} :

$$E_{av} = \sum_{i=1}^n E_i f(E_i). \quad (11)$$

Do obliczeń używano danych eksperymentalnych adsorpcji w przedziale $p/p_{o,\min} < p/p_o \leq \sim 0.6$, interpolowanych liniowo do wartości odpowiadających skalowanym energiom adsorpcji, E_i/RT , różniącym się kolejno o wartość 1. Wartość minimalną $p/p_{o,\min}$ dobrano tak, aby nie była ona dużo niższa od wartości dla pierwszego punktu pomiarowego oraz odpowiadała całkowitej wartości $E_i(p/p_{o,\min})/RT$. Założono również, że $E_i(p/p_{o,\min})$ jest maksymalną wartością energii adsorpcji, $E_{i,\max}$, dla całego adsorbenta.

Rozkład rozmiarów porów określano zakładając, iż cząsteczki adsorbentu przy danym ciśnieniu pary p podlegają kondensacji kapilarnej w porach cylindrycznych o promieniach $r_i(p)$, a zależność promienia porów (promienia krzywizny hemisferycznego menisku cieczy, będącej w równowadze z parą) od ciśnienia spełnia równanie Kelvina [177]:

$$RT \ln(p/p_o) = 2V_M \sigma_w \cos \alpha_w / r(p), \quad (12)$$

gdzie V_M jest objętością molową adsorbentu (wody), σ_w jego napięciem powierzchniowym, a α_w kątem zwilżania powierzchni fazy stałej przez wodę.

Objętość kondensatu przy danej prężności pary, $v(p/p_o)$, traktowano jako sumę objętości cieczy znajdującej się w porach o promieniach $r_i \leq r_i(p)$:

$$v(p/p_o) = \sum_{i=1}^n v_i(r_i). \quad (13)$$

Całkowita izoterma kondensacji w porach, $\Xi_r(p/p_o)$, jest zatem sumą efektów lokalnych, $\Xi_i(p/p_o, r_i)$, ważonych przez frakcje poszczególnych porów, $f(r_i)$:

$$\Xi_r(p/p_o) = v(p/p_o) / v_t = \sum_{i=1}^n v_i(r_i) / v_t = \sum_{i=1}^n \Xi_i(p/p_o, r_i) f(r_i), \quad (14)$$

gdzie v_t jest całkowitą objętością porów.

Ponieważ zakres badanych promieni porów obejmował kilka rzędów wielkości, funkcje rozkładu rozmiarów porów obliczano względem logarytmu z promienia, stosując przybliżenie kondensacyjne:

$$f(\log r_i) = [\Xi_r(r_{i+1}) - \Xi_r(r_i)] / (\log r_{i+1} - \log r_i), \quad (15)$$

Do obliczeń, przy założeniu, że $\alpha_w=0$, używano danych eksperymentalnych desorpcji z zakresu $0,35 \leq p/p_o \leq 0,98$, który podzielono w skali logarytmicznej na cztery jednakowe przedziały. Wielkości adsorpcji (objętości kondensatu) interpolowano liniowo do wartości p/p_o na krańcach przedziałów. Przyjęta wartość minimalna $p/p_o = 0,35$ odpowiada w przybliżeniu prężności pary, poniżej której można przyjąć, iż adsorpcja zachodzi w monowarstwie, a więc trudno jest ją interpretować jako proces kondensacji w porach. Jako całkowitą objętość porów przyjmowano zatem wartość $v_i = v(p/p_{o,max}) - v(p/p_o = 0,35)$. Średnią wielkość promienia porów w badanym zakresie rozmiarów, r_{av} , obliczano ze wzoru:

$$r_{av} = 1/(2v_i) \sum_{i=1}^n (r_i + r_{i+1}) (v_{i+1} - v_i), \quad (16)$$

Do obliczeń wzięto wszystkie dane desorpcji w zakresie $0,35 \leq p/p_o \leq 0,98$.

Do określenia niejednorodności geometrycznej powierzchni badanych materiałów [170,171,172,179,217,218], stosowano model adsorpcji na powierzchniach fraktalnych, opracowany przez Avnira i Jarońca [103]. Model ten wyprowadzony jest przy użyciu izotermy Dubinina-Raduszkiewicza do opisu izotermy adsorpcji lokalnej w mikroporach o promieniu r , przy założeniu, że rozkład porów $f(r)$ podlega skalowaniu fraktalnemu:

$$f(r) = const (r)^{(2-Ds)}, \quad (17)$$

gdzie Ds jest wymiarem fraktalnym powierzchni i $2 \leq Ds \leq 3$. Ostateczne równanie adsorpcji, przy założeniu braku zmian gęstości adsorbentu w zależności od odległości od powierzchni (objętość adsorbentu jest więc proporcjonalna do ilości zaadsorbowanej), ma we współrzędnych logarytmicznych postać:

$$\ln[a(p)] = const + (Ds - 3) \ln[RT \ln(p_o/p)]. \quad (18)$$

Dla powierzchni o charakterze fraktalnym, wykres logarytmiczny powyższej zależności ma być liniowy. Wymiar fraktalny powierzchni można zatem obliczyć ze wzoru:

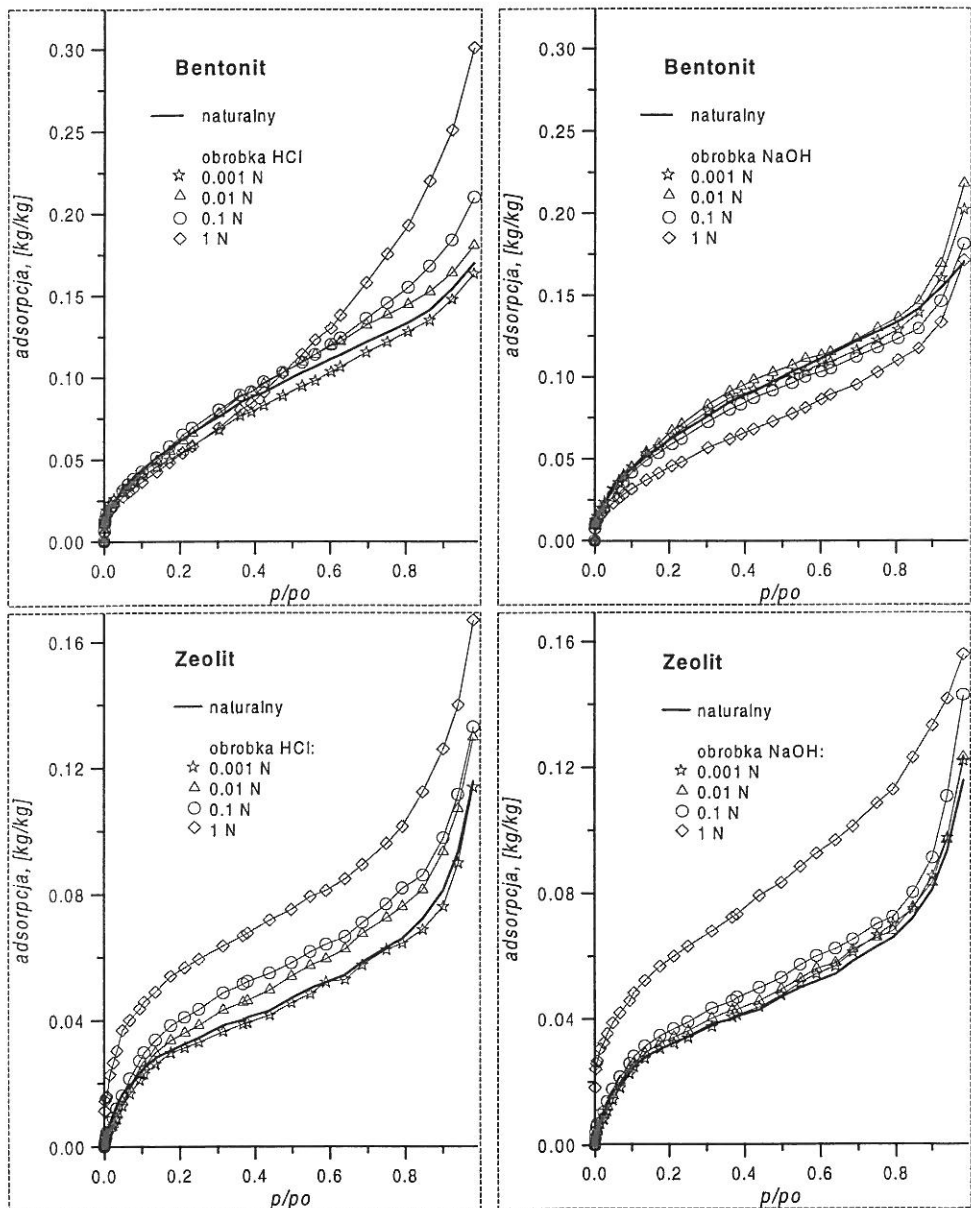
$$Ds = 3 + d[\ln a(p/p_o)]/d[\ln(-\ln(p/p_o))]. \quad (19)$$

Wartości Ds obliczano z danych desorpcji w zakresie około $0.6 < p/p_o < 0.95$.

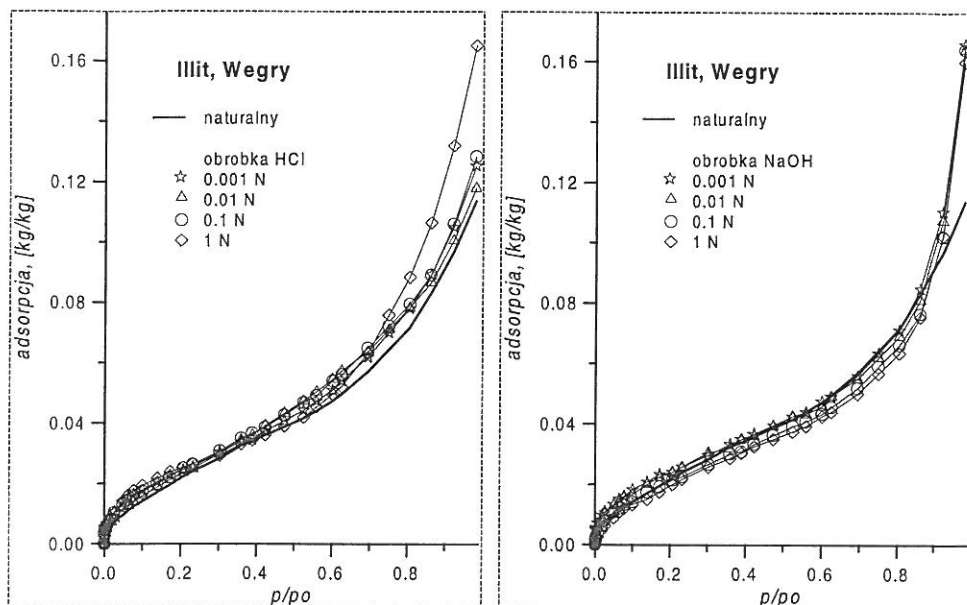
WYNIKI I DYSKUSJA

Dla większości badanych materiałów pętle histerezy adsorpcji-desorpcji były niewielkie. Zjawisko histerezy zaczynało występować przy wartościach p/p_o około 0,4-0,45. Ponieważ do większości obliczeń wykorzystywano dane eksperymentalne desorpcji, w celu zachowania przejrzystości rysunków, pokazano tylko te dane. Przykładowe izotermie desorpcji pary wodnej dla badanych materiałów po ich zakwaszeniu i alkalizacji przedstawione są na rysunkach 20-24. Aby uwidocznić względne zmiany adsorpcji dla obróbki danego materiału kwasem i zasadą, obie obróbki zilustrowane są oddzielnie, przy zachowaniu jednakowej skali na osiach adsorpcji. Za wyjątkiem biotyту i wermikulitu, izotermie adsorpcji-desorpcji dla badanych minerałów są izotermami II typu według

klasyfikacji Brunauera [177]. Na rysunkach 20-22 pokazano przykładowo typowe izotermie desorpcji minerałów oraz ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji próbek.



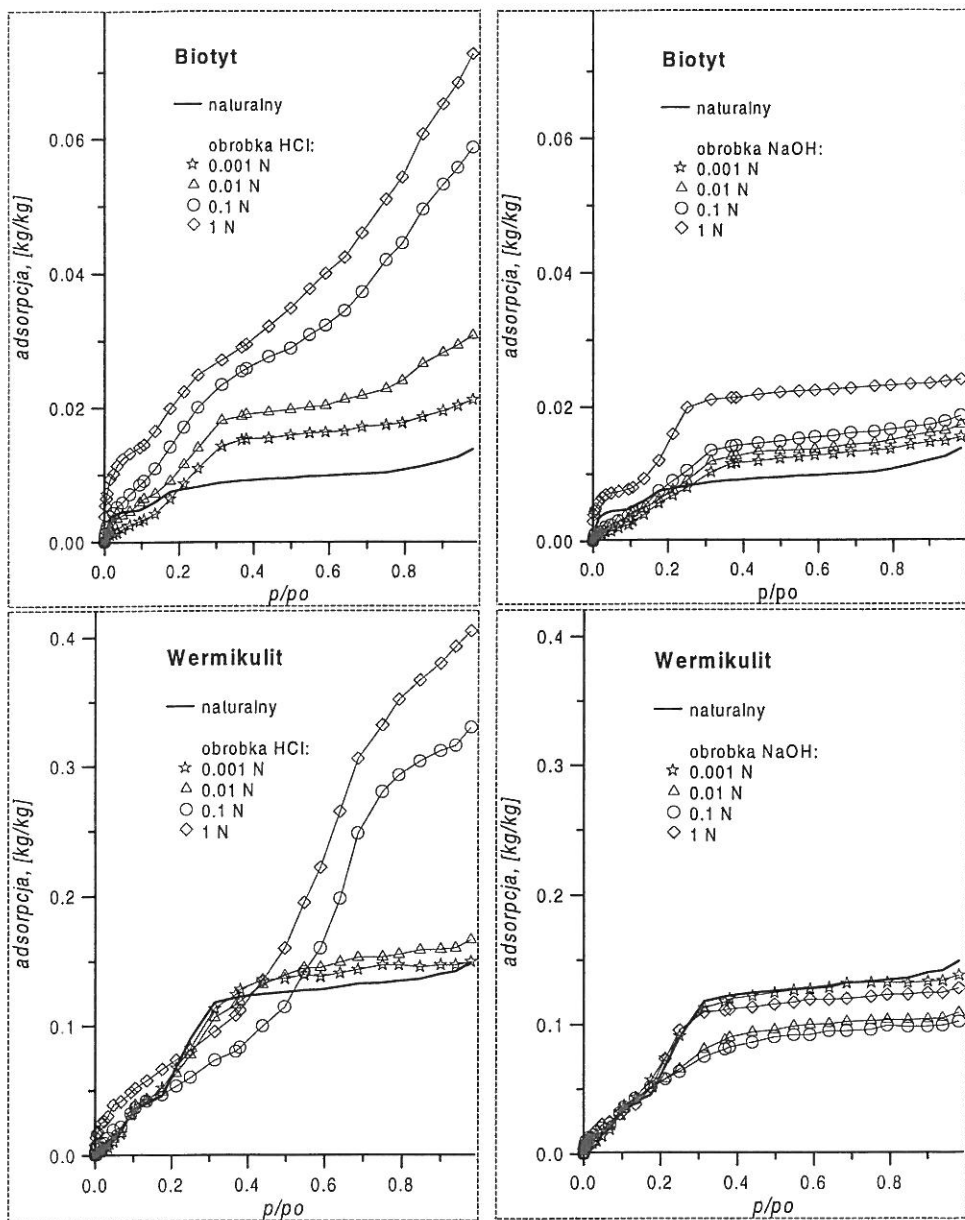
Rys. 20. Izotermie desorpcji pary wodnej dla bentonitu i zeolitu po obróbce kwasem i zasadą.



Rys. 21. Izoterm desorpcji pary wodnej dla illitu po obróbce kwasem i zasadą.

Po obróbce kwasem o stężeniach niższych od 1 mol dm^{-3} , wielkość adsorpcji w przedziale do $p/p_0 < 0,5$ nieznacznie maleje (w granicach około 20%) dla bentonitu, illitu koreańskiego i kaolinu z Hiszpanii, natomiast nieznacznie rośnie dla pozostałych minerałów z omawianej grupy. Po obróbce najbardziej stężonym kwasem, adsorpcja w powyższym przedziale nieznacznie rośnie dla bentonitu i obu kaolinów, zdecydowanie maleje dla illitu z Korei oraz wyraźnie wzrasta dla muskowitu i zeolitu. W przedziale względnej prężności pary powyżej około 0,5, wielkość adsorpcji rośnie we wszystkich przypadkach, tym więcej, im niższe jest pH środowiska. Obróbka zasadą o stężeniach mniejszych od 1 mol dm^{-3} prowadzi do niewielkich zmian adsorpcji w zakresie p/p_0 poniżej około 0,9 dla wszystkich minerałów, natomiast powyżej tej wartości, ilość zaadsorbowana lekko wzrasta dla bentonitu, illitu węgierskiego i kaolinu z Hiszpanii. Obróbka najbardziej stężoną zasadą prowadzi do wyraźnego spadku adsorpcji w całym przedziale względnych prężności pary dla illitu koreańskiego i bentonitu, natomiast do jej wzrostu dla obu kaolinów, muskowitu i zeolitu. Spośród badanych minerałów najmniejsza zmiany adsorpcji po zakwaszeniu i alkalizacji obserwuje się dla illitu z Węgier.

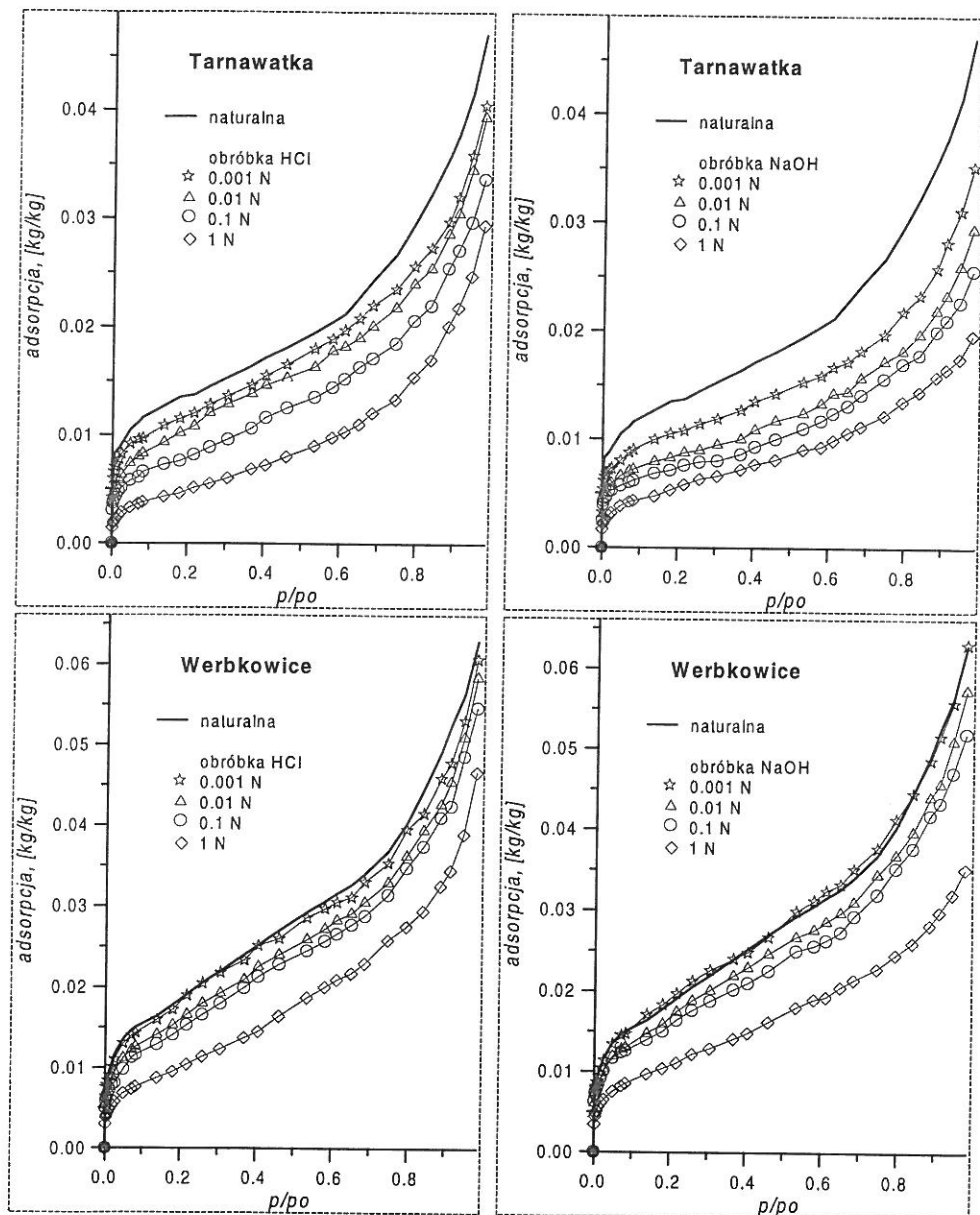
Izoterm desorpcji biotyту oraz wermikulitu (rysunek 22) mogą być uznane za izoterm IV typu, odzwierciedlające zjawiska kondensacji kapilarnej, bądź też za superpozycję dwóch izoterm Langmuira dla dwóch powierzchni o zdecydowanie różnych energiach adsorpcji. Zmiany izoterm adsorpcji biotyту i wermikulitu po obróbce kwasem i zasadą są bardzo podobne. Obróbka dużymi stężeniami kwasu prowadzi do zdecydowanego wzrostu adsorpcji pary wodnej w całym przedziale p/p_0 , natomiast obróbka zasadą jest bardziej łagodna.



Rys. 22. Izoterm desorpcji pary wodnej dla biotytu i wermikulitu po obróbce kwasem i zasadą.

Dla wszystkich badanych minerałów, procesy alkaliczacji zdecydowanie słabiej wpływają na zmiany adsorpcji pary wodnej, niż procesy zakwaszania, co może być związane z różnicami mechanizmów ich reakcji powierzchniowych z kwasem i zasadą.

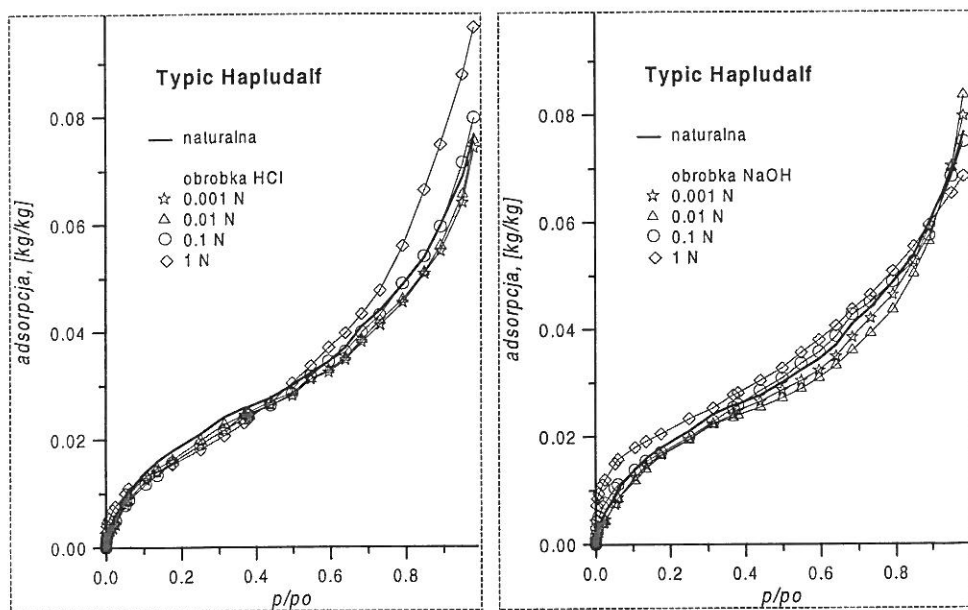
Wszystkie izotermny adsorpcji-desorpcji pary wodnej dla badanych gleb są również izotermami II typu. Przykładowe izotermny dla gleb polskich przedstawione są na rysunku 23.



Rys. 23. Izotermny desorpcji pary wodnej dla gleby brunatnej wylugowanej (u góry) oraz czarnoziemiu zdegradowanego (na dole) po obróbce kwasem i zasadą.

Wszystkie gleby polskie wykazują jednakowe tendencje spadku adsorpcji w wyniku zarówno zakwaszania jak i alkalizacji. W miarę wzrostu stężenia kwasu i zasady adsorpcja stopniowo maleje w całym zakresie względnych prężności pary wodnej. Tendencja ta jest wyraźniej widoczna dla gleb o mniejszej zawartości materii organicznej. Dla rędziny czarnoziemnej oraz czarnoziemiu znaczne różnice w adsorpcji pojawiają się dopiero po obróbce reagentami o maksymalnych stężeniach. Dla gleby Aquic Hapludalf z Yongsu, adsorpcja w zakresie niskich prężności pary jest również mniejsza po zakwaszeniu i alkalizacji jednak rośnie ona w zakresie $p/p_0 > 0,5$.

Nieco inne zależności adsorpcji od zmian odczynu środowiska obserwowane są dla pozostałych dwóch gleb koreańskich, których typowe zachowanie przedstawia rysunek 24. Dla tych gleb, lekkie zakwaszenie ma niewielki wpływ na adsorpcję, dopiero po silnym zakwaszeniu, następuje jej wyraźny wzrost przy wyższych prężnościach pary. W warunkach alkalizacji, przy wyższych stężeniach zasady adsorpcja w zakresie niskich p/p_0 wzrasta, natomiast w zakresie wysokich p/p_0 maleje.



Rys. 24. Izotermi desorpcji pary wodnej dla gleby z Hajeong po obróbce kwasem i zasadą.

Zmiany adsorpcji zachodzące w glebach w procesach zakwaszenia i alkalizacji wykazują zdecydowanie bardziej podobne tendencje niż badane minerały. Prawdopodobnie, indywidualny charakter poszczególnych minerałów jest wyraźniej widoczny w minerałach czystych. W glebach może być on maskowany poprzez składniki pokrywające powierzchnie minerałów, bądź też "ujednorodniony" przez wpływ procesów glebotwórczych, które mogą upodabniać do siebie powierzchnie minerałów glebowych.

Ilościowe różnice w adsorpcji pomiędzy poszczególnymi adsorbentami mogą być dobrze charakteryzowane poprzez wielkość ich powierzchni właściwej, określanej przy użyciu tego samego adsorbentu [177]. Wielkości powierzchni właściwej, S , dla badanych materiałów i jej zmiany w procesach zakwaszania i alkalizacji przedstawione są w tabelach 7 i 8.

Tab. 7. Powierzchnia właściwa badanych minerałów i jej zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji.

pH	$S, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	315,87	93,31	24,49	143,51	57,38	74,23	12,52	620,72	194,59
1	274,84	76,02	40,91	129,55	41,98	59,79	9,87	506,80	150,16
2	273,74	54,21	36,43	127,15	35,48	46,88	7,14	357,36	139,58
3	237,81	43,74	38,37	124,37	33,85	45,12	7,55	366,68	120,53
NAT	256,73	26,40	37,36	114,16	37,10	45,92	5,53	353,25	121,87
11	252,98	33,23	38,31	113,62	35,84	40,55	6,36	342,05	125,86
12	269,48	36,38	39,72	110,02	35,70	47,10	5,63	256,49	129,80
13	240,12	40,63	40,68	105,39	30,95	46,51	6,49	234,90	139,41
14	197,03	63,26	18,30	103,56	51,38	82,91	8,25	328,31	215,51

Oznaczenia: Nazwy próbek są skrótami nazw materiału bądź miejsc jego pochodzenia.

Tab. 8. Powierzchnia właściwa badanych gleb i jej zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji.

pH	$S, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdpf	A Hpdpf	T Hpdt
0	71,55	49,47	16,92	104,43	25,24	48,15	93,40	119,29	160,50
1	88,27	54,46	22,61	119,72	35,91	61,23	81,25	81,51	119,94
2	103,06	59,82	27,13	134,91	41,76	64,24	78,71	90,99	121,64
3	107,20	67,32	29,69	147,30	45,52	70,99	77,50	96,85	125,56
NAT	115,34	72,27	36,36	154,41	49,57	72,98	83,52	97,89	127,43
11	113,52	69,44	28,24	142,59	38,76	74,39	78,71	98,63	119,00
12	93,64	66,13	24,57	135,66	32,29	66,69	73,46	93,60	124,73
13	92,31	61,97	22,24	123,59	29,26	62,08	87,05	93,87	124,40
14	82,13	34,07	13,09	110,33	23,22	44,66	89,07	98,59	132,27

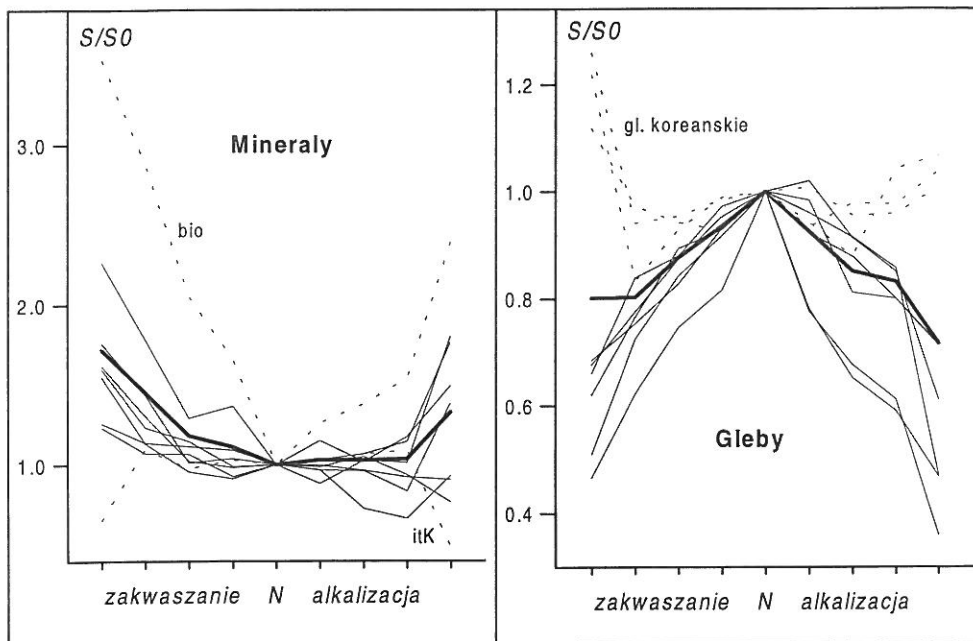
Oznaczenia: Nazwy próbek są skrótami nazw materiału bądź miejsc jego pochodzenia.

Największą powierzchnię właściwą spośród badanych minerałów mają wermikulit i bentonit a następnie zeolit i illit węgierski. Minerale grupy zeolitu posiadają największą powierzchnię właściwą wśród minerałów naturalnych [164,191]. Ich powierzchnia obliczana z izoterm adsorpcji pary wodnej metodą BET wynosi 400-600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [191], a więc obliczona na podstawie stosowanego w niniejszej pracy równania Aranowicza, winna być jeszcze większa [119]. Stosunkowo mała powierzchnia badanego zeolitu może mieć związek ze względnie dużą ilością zanieczyszczeń obecnych w badanej próbce

(por. rysunek 10). Oba badane kaoliny mają zbliżone wielkości powierzchni właściwej, natomiast powierzchnia właściwa illitu koreańskiego jest około trzykrotnie mniejsza niż illitu z Węgier. Najmniejszą powierzchnię właściwą posiada muskowit.

Powierzchnia właściwa badanych gleb mieści się w zakresie od 36 do 155 m²g⁻¹. Najmniejszą powierzchnię ma gleba płowa z Rogóźna, największą - gleba brunatna z Rudnika, o znacznej zawartości frakcji ilastej oraz smektytu.

Procesy zakwaszania i alkalizacji prowadzą do wyraźnych zmian powierzchni właściwej badanych minerałów i gleb. Względne zmiany wielkości powierzchni właściwej pod wpływem zmian odczynu przedstawione są na rysunku 25.



Rys. 25. Względne zmiany powierzchni właściwej minerałów i gleb po zakwaszeniu i alkalizacji
Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie

Dla badanych minerałów, największe zmiany powierzchni właściwej obserwuje się dla biotytu. Wartość S wyraźnie wzrasta po obróbce minerału kwasem oraz zasadą. Tak znaczny wzrost powierzchni może być spowodowany transformacją sieci krystalicznej biotytu podczas obróbki, prowadzącą do powstania materiału smektytopodobnego (por rysunek 3). Podobny wzrost wielkości S w zakresie kwaśnym i zasadowym obserwuje się u zeolitu. Powierzchnia pozostałych minerałów za wyjątkiem illitu z Korei zachowuje tendencje wzrostowe w miarę obniżania pH podczas zakwaszania. Związane to może być z tworzeniem amorficznej krzemionki, o dużej powierzchni, w procesach kwaśnej destrukcji minerałów. Wraz ze wzrostem pH w środowisku alkalicznym, powierzchnia właściwa lekko maleje dla bentonitu i illitu z Węgier. Dla illitu z Korei początkowo

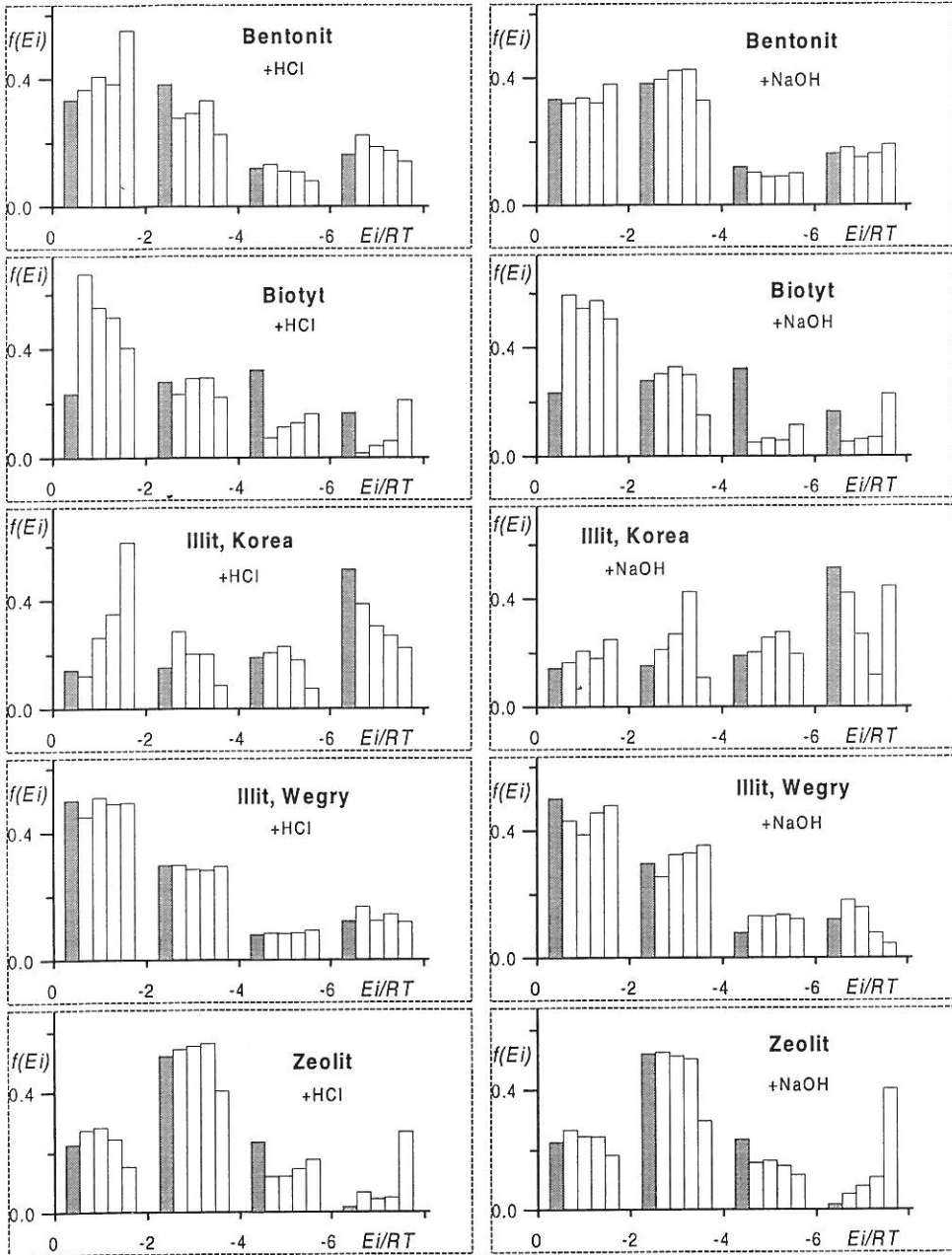
rośnie, a przy najwyższym pH wyraźnie maleje. Po obróbce najbardziej stężoną zasadą, powierzchnia właściwa kaolinów zdecydowanie rośnie. Zmiany powierzchni minerałów w środowisku zasadowym mogą być, oprócz zmian fizykochemicznych i geometrycznych samej powierzchni, powodowane usuwaniem tlenków amorficznych i związanym z tym zmniejszeniem S bądź też wzrostem stopnia dyspersji cząstek minerałów, który prowadziłby w efekcie do wzrostu powierzchni właściwej.

W badanych glebach polskich zarówno spadek pH podczas zakwaszania, jak i jego wzrost podczas alkalizacji prowadzą do spadku wielkości powierzchni właściwej. Tendencja ta widoczna jest dla gleb koreańskich podczas obróbki niskimi stężeniami reagentów, natomiast po obróbce maksymalnymi stężeniami kwasu i zasady, powierzchnia właściwa tych gleb wyraźnie wzrasta.

Ogólną tendencją dla minerałów (rysunek 25) jest wzrost ich powierzchni właściwej w miarę oddalania się odczynu od warunków naturalnych, natomiast dla gleb tendencja jest odwrotna. Z pewnością znaczny wpływ na zmiany powierzchni właściwej dla gleb mają procesy związane z usuwaniem materii organicznej przy zmianach odczynu, jak również reakcje amorficznych mineralnych składników gleby: roztwarzanie obecnych w glebie związków amorficznych przeważa nad ich tworzeniem w wyniku destrukcji minerałów.

Zakwaszenie i alkalizacja powodują wyraźne zmiany charakteru energetycznego powierzchni badanych materiałów. Przykładowe funkcje rozkładu energii adsorpcji dla badanych minerałów w formach naturalnych oraz po ich zakwaszeniu i alkalizacji przedstawione są na rysunku 26. Spośród badanych minerałów w formach naturalnych, najbardziej heterogeniczną powierzchnię posiada biotyt: ilość poszczególnych centrów energetycznych tego minerału w formie naturalnej ma najszersze spektrum. Najmniej energetyczną powierzchnię posiadają illit z Węgier muskowitz, oraz wermikulit (zdecydowana przewaga centrów o najniższych energiach adsorpcji). W illicie koreańskim dominują centra wysokoenergetyczne, natomiast w zeolicie te o energiach pośrednich. W bentonicie i kaolinach dominują centra adsorpcyjne o energiach niskich i średnich.

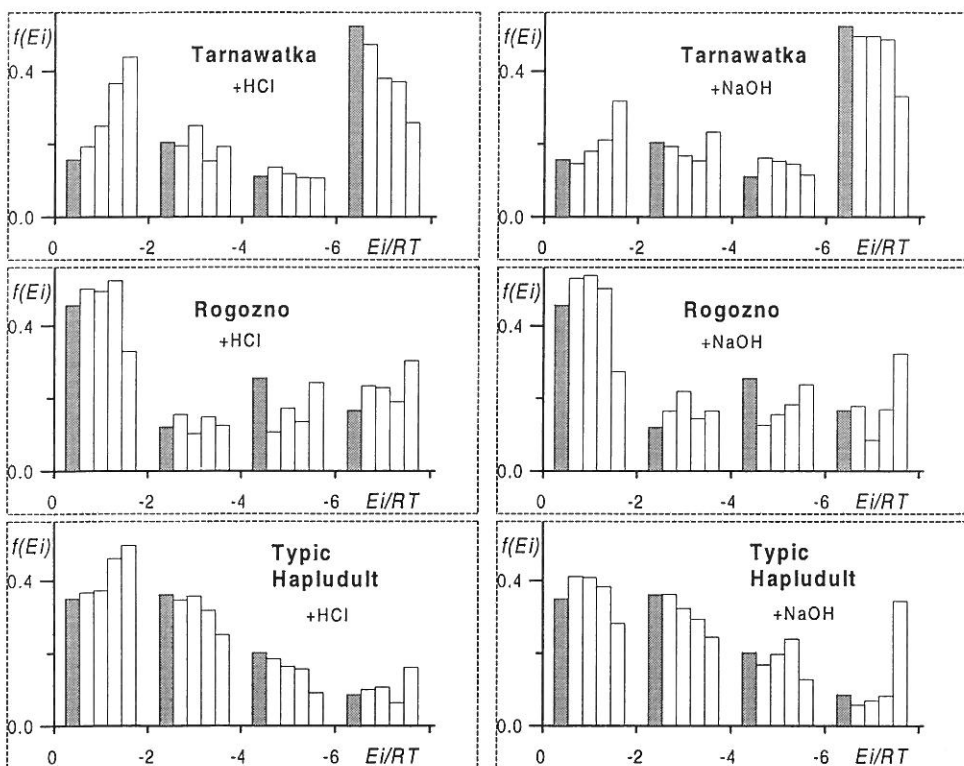
Pokazane na rysunku 26 rozkłady energii adsorpcji przedstawione są dla tych minerałów, dla których zarówno funkcje rozkładu energii adsorpcji jak i zmiany charakteru energetycznego powierzchni podczas zmian odczynu są najbardziej charakterystyczne. Zarówno po zakwaszeniu i alkalizacji, powierzchnia biotyту staje się wyraźnie mniej energetyczna, jakkolwiek w miarę wzrostu stężeń reagentów, względna ilość centrów o wysokiej energii, rośnie, natomiast tych o niskiej energii maleje. Również powierzchnia illitu koreańskiego staje się mniej energetyczna po zakwaszeniu i alkalizacji, jednak tutaj w miarę wzrostu stężeń tendencje względnych zmian ilościowych centrów nisko i wysokoenergetycznych są odwrotne niż dla biotyту. Wyraźny wzrost ilości centrów wysokoenergetycznych podczas zakwaszania i alkalizacji następuje dla zeolitu, co przy jednoczesnym spadku ilości centrów niżej energetycznych prowadzi do ogólnego wzrostu energii adsorpcji dla całej powierzchni. Podobne zmiany występują w przypadku wermikulitu i muskowitzu. Spadek energetyki adsorpcji po zakwaszeniu występuje dla bentonitu i kaolinów, natomiast w wyniku alkalizacji funkcja rozkładu dla bentonitu zmienia się jedynie nieznacznie, a dla kaolinów ilość centrów niskoenergetycznych lekko spada. Zakwaszanie i alkalizacja najmniej wpływa na energetykę powierzchni illitu węgierskiego, chociaż w miarę alkalizacji widoczny jest spadek ilości centrów o wysokiej energii.



Rys 26. Wybrane rozkłady energii adsorpcji badanych mineralów po zakwaszeniu i alkalizacji. na osi x: energia adsorpcji w jednostkach RT ; na osi y: udziały centrów o energiach adsorpcji z przedziałów $E_i/RT = 0:-2; -2:-4$ itd.; dla słupków w danym przedziale energii, od lewej do prawej wzrasta stężenie reagenta (słupki zaciemnione-próbki naturalne)

Znalezienie ogólnych tendencji dla ilościowych zmian centrów adsorpcyjnych o różnych energiach pod wpływem zmian odczynu jest dla badanych minerałów rzeczą trudną. Poszczególne minerały w formach naturalnych charakteryzują się znacznymi różnicami charakteru energetycznego powierzchni. Ponieważ funkcja rozkładu energii opisuje powierzchnię w sposób globalny, trudne jest ustalenie jakim związkom czy też grupom chemicznym odpowiadają poszczególne centra adsorpcyjne, a więc i przyporządkowanie zmian energetycznych powierzchni zmianom chemicznym czy mineralogicznym substratów podczas zakwaszania i alkalizacji. Znaczną rolę mogą też odgrywać różnice mechanizmów reakcji poszczególnych minerałów z kwasem i zasadą, jak też procesy adsorpcji na zanieczyszczeniach minerałów.

Bardziej jednoznaczny jest natomiast wpływ zakwaszania i alkalizacji na zmiany energetyczne powierzchni badanych gleb. Typowe przykłady zmian funkcji rozkładu energii adsorpcji gleb pod wpływem zmian odczynu przedstawiono na rysunku 27.



Rys. 27. Wybrane rozkłady energii adsorpcji badanych gleb po zakwaszeniu i alkalizacji.

Oznaczenia: jak na Rys. 26

Badane gleby w formach naturalnych, z wyjątkiem gleb Typic Hapludalf i Typic Hapludult oraz gleby z Rudnika, posiadają podobne rozkłady energii adsorpcji: dominu-

jącymi są centra wysokoenergetyczne a następnie te o energiach średnio wysokich. Trzy wymienione wyżej gleby mają przewagę niskoenergetycznych centrów adsorpcyjnych. Za wyjątkiem gleby brunatnej z Rudnika, oraz dwóch wspomnianych gleb koreańskich dla wszystkich badanych gleb, ilość centrów wysokoenergetycznych maleje, natomiast niskoenergetycznych rośnie wraz ze wzrostem stężenia kwasu i zasady, czego typowym przykładem jest gleba brunatna z Tarnawatki. W glebie z Rudnika, rozkład energii adsorpcji praktycznie nie zmienia się w wyniku zakwaszania i alkalizacji za wyjątkiem obróbki 1N kwasem, gdzie ilość centrów niskoenergetycznych wzrasta, natomiast ilość centrów wysokoenergetycznych maleje. Dla dwóch wspomnianych gleb koreańskich, w warunkach zakwaszania i alkalizacji ilość centrów wysokoenergetycznych rośnie ze wzrostem stężenia reagentów. W warunkach alkalizacji następuje początkowy wzrost a następnie spadek ilości centrów niskoenergetycznych, a warunkach zakwaszania -wzrost.

Wartości średnich energii adsorpcji dla badanych materiałów oraz ich zmian w procesach zakwaszania i alkalizacji przedstawione są w tabelach 9 i 10.

Tab. 9. Średnie energie adsorpcji pary wodnej badanych minerałów w funkcji pH

pH	<i>E_{av}/RT</i>								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	-2,61	-3,54	-2,70	-2,59	-2,92	-2,18	-3,22	-1,94	-4,33
1	-3,25	-2,63	-3,86	-2,84	-2,95	-2,47	-1,38	-1,54	-3,01
2	-3,27	-2,52	-4,87	-2,69	-3,10	-2,61	-1,49	-2,04	-2,85
3	-3,58	-2,13	-4,31	-3,04	-3,67	-2,33	-1,55	-2,01	-2,95
NAT	-3,31	-3,92	-5,39	-2,68	-3,47	-3,68	-1,67	-2,06	-3,05
11	-3,53	-2,34	-4,91	-3,34	-3,39	-3,56	-2,05	-2,30	-2,97
12	-3,30	-2,54	-4,34	-3,25	-3,49	-3,09	-1,79	-2,71	-3,17
13	-3,33	-2,50	-3,74	-2,74	-3,52	-4,05	-2,48	-2,95	-3,26
14	-3,34	-3,49	-4,85	-2,47	-4,71	-3,59	-4,70	-2,48	-4,77

Oznaczenia: skróty nazw materiałów jak w tabelach 8 i 9.

Tab. 10. Średnie energie adsorpcji pary wodnej badanych gleb w funkcji pH

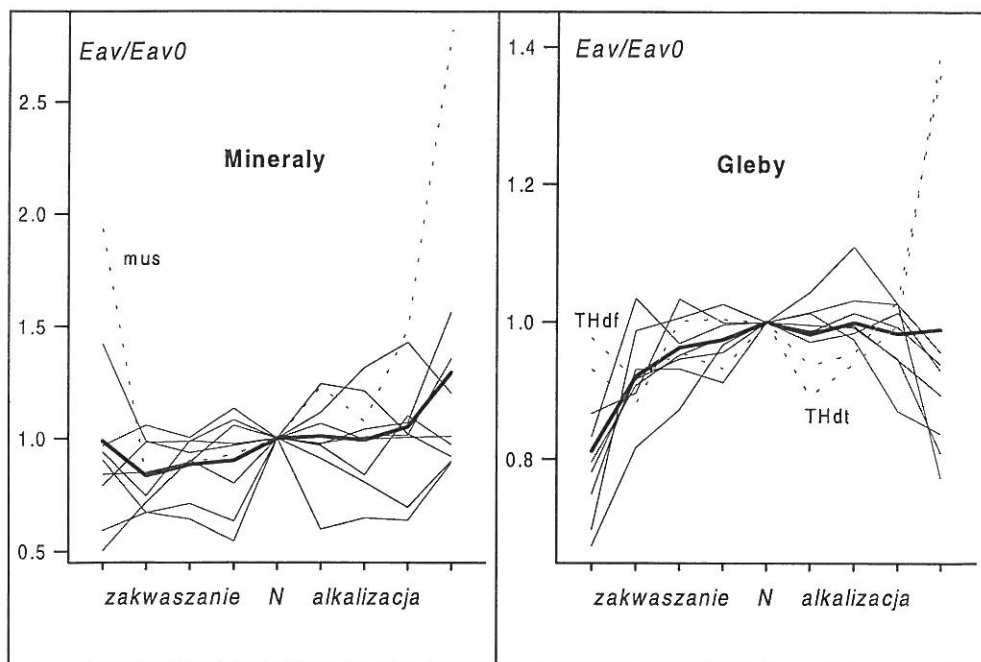
pH	<i>E_{av}/RT</i>								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdf	A Hpdf	T Hpdt
0	-4,06	-3,13	-4,31	-3,02	-3,57	-3,80	-2,89	-2,97	-2,87
1	-4,76	-4,42	-5,36	-3,75	-4,32	-4,33	-2,71	-3,07	-2,71
2	-4,91	-4,50	-5,02	-3,75	-4,62	-4,55	-2,83	-3,54	-3,09
3	-4,96	-4,59	-5,16	-3,67	-5,12	-4,67	-2,76	-3,42	-3,10
NAT	-5,19	-4,47	-5,18	-4,03	-5,29	-4,78	-2,96	-3,43	-3,08
11	-5,13	-4,41	-5,41	-4,09	-5,27	-4,64	-2,77	-3,47	-2,75
12	-5,17	-4,53	-5,75	-4,16	-5,25	-4,70	-2,82	-3,34	-2,90
13	-4,91	-4,44	-5,32	-4,14	-5,01	-4,84	-3,05	-2,98	-3,07
14	-4,64	-4,20	-4,00	-3,85	-4,28	-4,43	-4,05	-2,87	-4,32

Oznaczenia: skróty nazw materiałów jak w tabelach 8 i 9.

Średnia energia adsorpcji dla form naturalnych badanych minerałów mieści się w granicach około $-1,7$: $-5,4$ jednostek względnych, czyli odpowiada zakresowi około -48 : -57 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Największą średnią energię adsorpcji ma illit koreański, najniższą muskowit. Energia adsorpcji illitu węgierskiego ma wartość pośrednią. Te trzy minerały są mikami dioktaedrycznymi, o prawie identycznej budowie krystalograficznej (por. rysunki 4 i 5). Zarówno przedstawione wcześniej różnice w ich powierzchniach właściwych jak i różnice właściwości energetycznych ich powierzchni mogą wynikać z różnic wielkości cząstek, bądź ewentualnie z obecności zanieczyszczeń. Wartości średnich energii adsorpcji bentonitu i kaolinów są podobne, mniejsze są energie adsorpcji zeolitu i wermikulitu, a większą ma biotyt.

Średnie energie adsorpcji gleb polskich są wyższe niż gleb koreańskich.

Zmiany średnich energii adsorpcji podczas zakwaszania i alkalizacji wynikają ze względnych zmian ilościowych poszczególnych centrów adsorpcyjnych. Zmiany te, przedstawione w tabelach 9 i 10, są podsumowane na rysunku 28, pokazującym względne zmiany E_{av} w trakcie zmian odczynu. Dla minerałów ogólną tendencją jest lekki spadek a następnie wzrost energii adsorpcji ze wzrostem stężenia reagentów, natomiast dla gleb - wyłącznie spadek. Charakter powyższych zależności jest nieco zdeformowany przez udział w krzywej średniej próbek wykazujących zmiany ekstremalne.



Rys. 28. Względne zmiany średniej energii adsorpcji badanych materiałów po zakwaszeniu i alkalizacji

Krzywe pogrubione poprowadzone są przez wartości średnie

Zmiany powierzchniowe badanych materiałów w procesach zakwaszania i alkaliczacji obejmują również geometryczne zmiany powierzchni. Jedną z podstawowych charakterystyk geometrycznych adsorbentów jest ich porowatość. Podstawową ilościową charakterystyką porowatości może być całkowita objętość porów powierzchniowych. Dla badanych materiałów, na podstawie otrzymanych izoterm desorpcji, określano całkowitą objętość porów w zakresie od 0.7 do 53 nm. Pory w tym zakresie rozmiarów nazywane będą mikroporami. Tabela 11 pokazuje zmiany całkowitej objętości mikroporów, V_{por} , badanych minerałów w trakcie zakwaszania i alkaliczacji. Największe objętości mikroporów spośród badanych minerałów posiadają bentonit i zeolit, najmniejsze - biotyt i muskowit. Podczas zakwaszania, dla większości minerałów objętość mikroporów wzrasta. Początkowy spadek a następnie wzrost objętości mikroporów obserwuje się dla illitu i kaolinu z Korei oraz zeolitu. Podczas alkaliczacji, zmiany objętości mikroporów są mniejsze i mniej regularne. W większości badanych próbek, objętość mikroporów maleje po obróbce zasadą. Dla kaolinu z Hiszpanii, wzrost V_{por} po obróbce zasadą jest większy, niż po obróbce kwasem. Dla illitu węgierskiego następuje od razu silny wzrost objętości porów do praktycznie stałej wielkości, utrzymującej się w całym zakresie wysokich pH.

Tab. 11. Całkowita objętość mikroporów badanych minerałów przed i po zakwaszeniu i alkaliczacji

pH	V_{por} [$\mu\text{l g}^{-1}$]								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka His	Ka Kor	Mus	Ver	Ze
0	222,90	44,33	28,32	132,66	70,68	54,73	17,31	301,20	101,30
1	122,58	33,97	28,29	94,24	50,06	41,49	13,92	252,53	82,35
2	94,44	12,31	24,00	84,31	33,73	39,16	10,91	53,45	84,89
3	88,31	6,31	26,08	92,09	32,86	37,06	11,27	28,98	75,92
N	86,69	4,80	27,14	81,94	30,66	39,57	9,13	28,59	76,29
11	116,42	4,38	25,64	133,13	62,01	38,74	9,40	22,09	82,41
12	128,40	4,91	29,44	132,27	79,71	39,75	9,08	23,39	81,21
13	102,33	4,74	27,63	134,59	66,64	27,42	9,07	23,21	98,03
14	109,92	2,80	13,17	131,90	111,19	18,17	7,29	17,43	85,07

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw minerałów

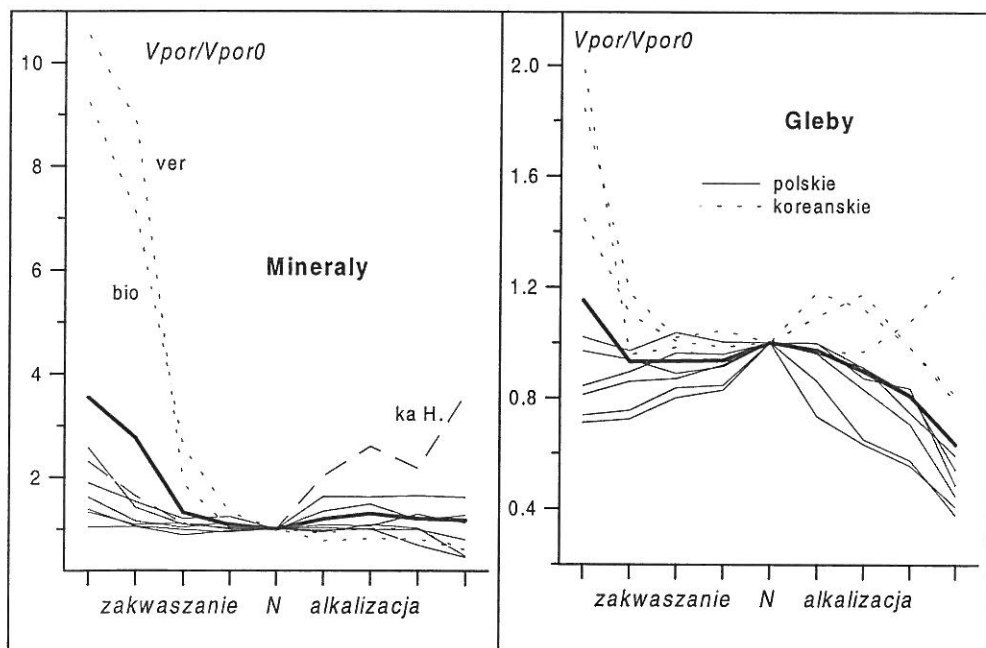
Objętości mikroporów dla badanych gleb przedstawione są w tabeli 12. Największą porowatość ma gleba z Rudnika, o znacznej ilości smektytów i frakcji ilastej. Dużą porowatość mają też gleby koreańskie i gleba z Bukowiny. Najmniejszą ma gleba z Rogóżna, o małej zawartości łu. Dla większości gleb polskich, wielkość V_{por} maleje po obróbce kwasem. Dla rędziny z Machnowa po początkowym spadku, objętość porów rośnie. Podobne, jednak zdecydowanie bardziej wyraźne efekty obserwuje się w glebie Typic Hapludult z Korei. Dla gleby z Bukowiny V_{por} rośnie, maleje i znów rośnie w trakcie obniżania pH podczas zakwaszania. Dla dwóch pozostałych gleb koreańskich, występuje wzrost objętości porów podczas zakwaszania. W trakcie alkaliczacji, we wszystkich glebach polskich, objętość mikroporów maleje. Podobna tendencja, po początkowym wzroście V_{por} występuje dla gleb Typic Hapludult i Typic Hapludalf. Dla gleby Aquic Hapludalf, po początkowym spadku, objętość porów rośnie w trakcie alkaliczacji.

Tab. 12. Całkowita objętość mikroporów badanych gleb przed i po zakwaszeniu i alkalizacji

PH	V_{por} [$\mu\text{l g}^{-1}$]								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T.Hdf	A.Hdf	T.Hdt
0	60,92	36,37	14,09	81,27	22,80	33,30	74,40	99,97	138,1
1	58,01	35,23	14,34	86,13	23,34	35,34	56,62	48,14	88,24
2	61,89	33,34	15,87	87,13	25,87	38,01	51,61	49,52	76,34
3	59,93	34,30	16,43	92,12	26,16	37,82	50,56	46,53	78,18
N	59,76	37,53	19,82	100,2	30,92	39,49	51,38	50,36	74,90
11	57,47	37,49	17,09	96,19	22,70	39,42	56,18	48,42	88,54
12	54,50	32,71	12,88	83,21	19,54	35,93	60,44	48,72	83,98
13	44,63	31,29	11,39	70,64	17,17	32,17	50,46	54,26	73,59
14	35,36	18,16	7,46	44,69	12,57	21,34	41,60	62,90	58,83

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw bądź miejsc pochodzenia gleb

Omówione powyżej zależności podsumowane są w postaci rysunku 29, pokazującego względne zmiany objętości mikroporów w procesach zakwaszania i alkalizacji. Ogólną tendencją dla minerałów jest wzrost porowatości po zakwaszeniu i brak większych zmian po alkalizacji. W glebach, z wyjątkiem gleb koreańskich, zarówno wzrost jak i spadek pH powodują zmniejszenie porowatości.

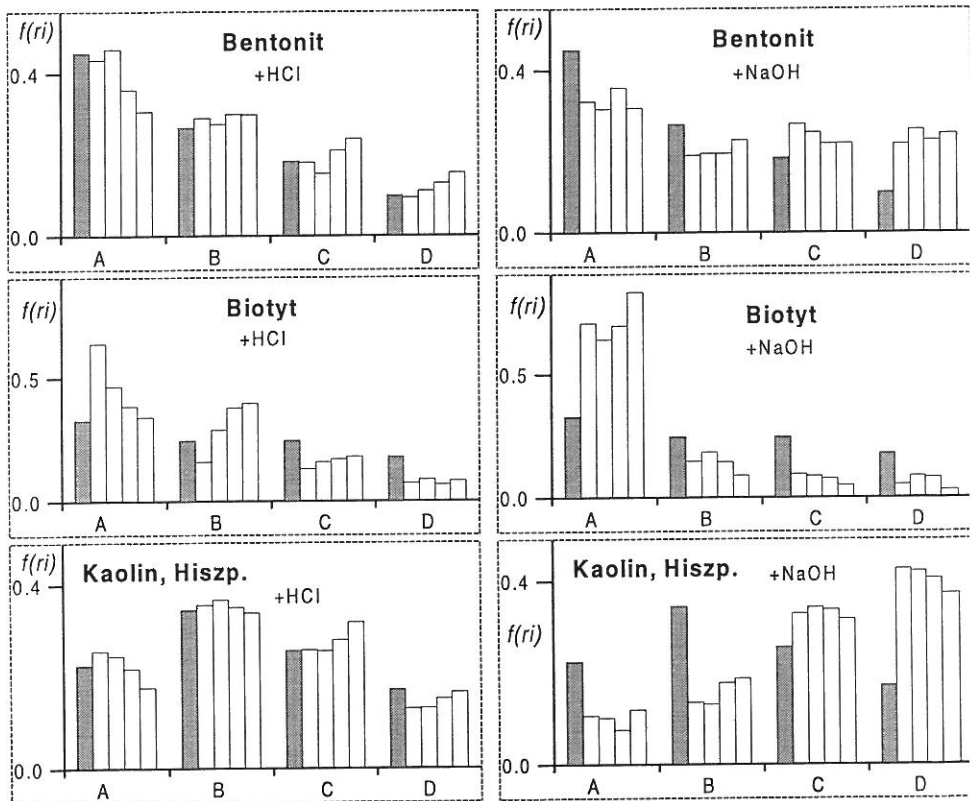


Rys. 29. Względne zmiany objętości mikroporów po zakwaszeniu i alkalizacji
 Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie
 Wartości na osi y to stosunki V_{por} przed i po obróbce

Bardziej dokładną charakterystykę zmian porowatości gleb i minerałów w procesach zakwaszania i alkalizacji można otrzymać poprzez określenie rozkładów rozmiarów porów oraz ich średnich promieni.

Przykładowe rozkłady rozmiarów porów dla badanych materiałów w zakresie mierzonym z izoterm desorpcji (promienie pomiędzy 0.7 i 53 nm) pokazane są na rysunkach 30 i 31.

Badane minerały w formach naturalnych (por. rysunek 30) mają istotnie różne funkcje rozkładu. W bentonicie i, szczególnie, w wermikulicie dominują pory o małych rozmiarach. Muskowit, kaolin i illit koreański oraz zeolit mają natomiast przewagę porów o rozmiarach dużych. W ilicie z Węgier oraz kaolinie z Hiszpanii dominują pory o rozmiarach średnich.

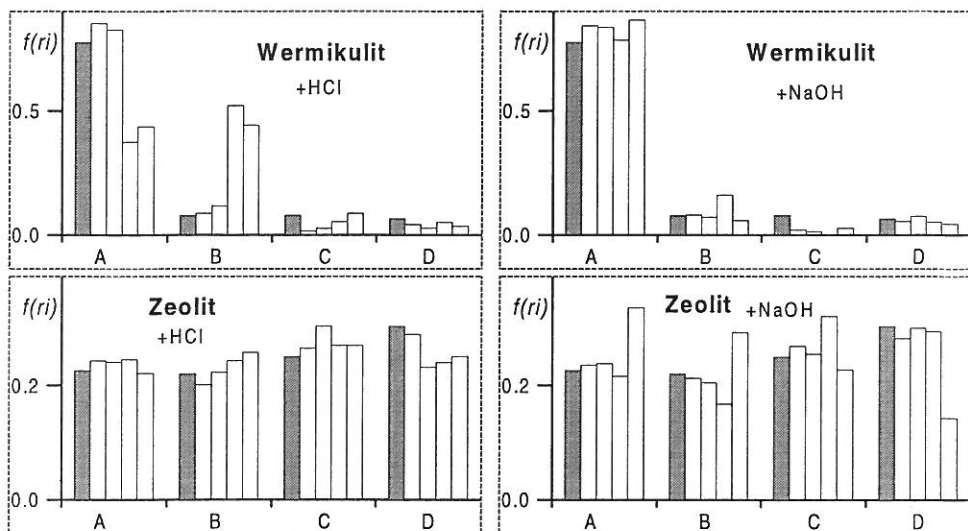


Rys. 30. Rozkłady rozmiarów porów dla minerałów i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji

Oznaczenia: na osi y udziały porów o promieniach [nm] odpowiednio:

A: <0,66-1,97>; B: <1,97-5,92>; C: <5,92-17,95>; D: <17,95-53,24>

dla słupków w danym przedziale promieni, od lewej do prawej wzrasta stężenie reagenta
słupki zaciemnione - próbki naturalne

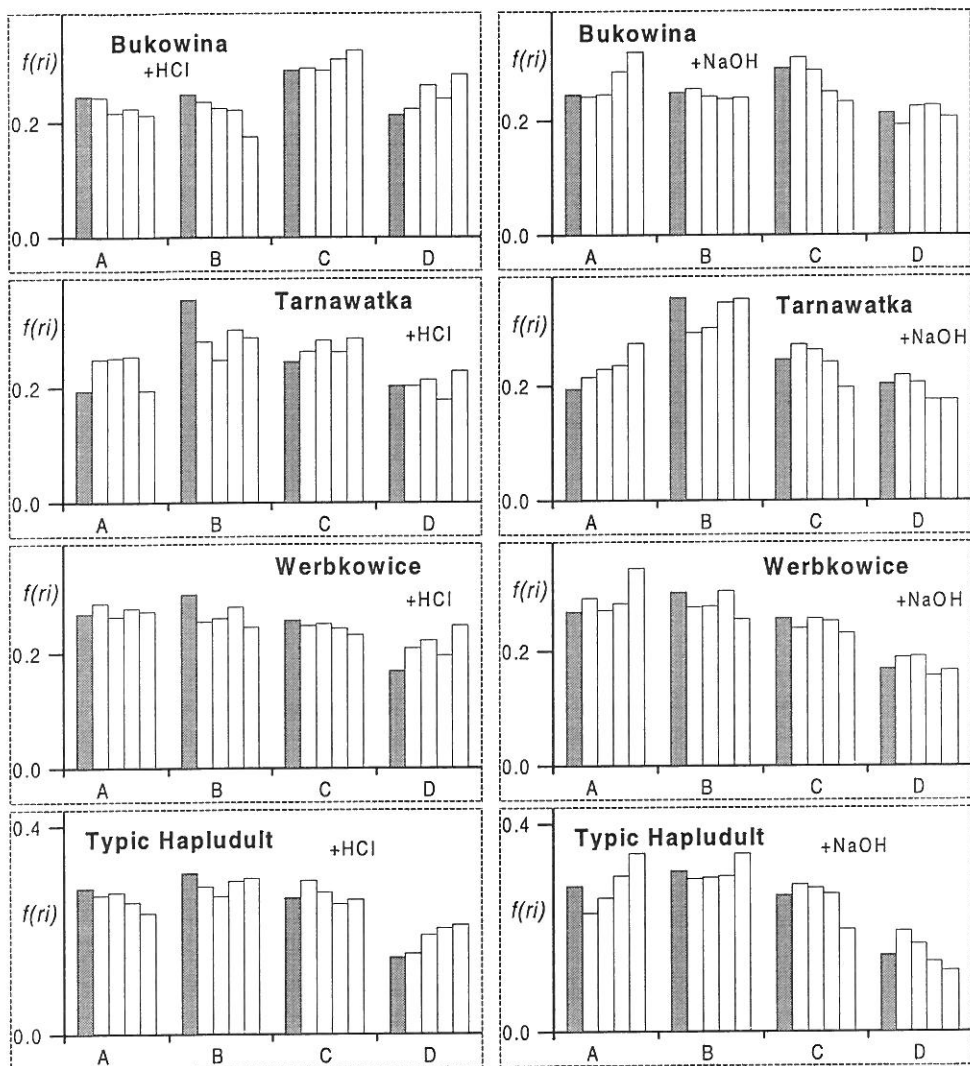


Rys. 30 c.d.. Rozkłady rozmiarów porów dla mineralów i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji
Oznaczenia: jak pod pierwszą częścią rysunku.

Wpływ zmian odczynu na udziały poszczególnych porów jest różny dla różnych mineralów. Dla bentonitu, kaolinu hiszpańskiego w miarę zakwaszania, udziały porów o małych promieniach maleją, natomiast rośnie ilość porów o rozmiarach większych. Procesy alkalizacji prowadzą do wyraźnego wzrostu ilości porów większych oraz spadku tych o rozmiarach małych. W przypadku biotyту, w miarę zakwaszania ilość porów o małych rozmiarach początkowo wyraźnie rośnie a następnie maleje na korzyść porów o rozmiarach średnich. Po alkalizacji zdecydowanie rośnie ilość porów małych. Środowisko zasadowe oraz lekko kwaśne praktycznie nie wpływa na porowatość powierzchni wermikulitu. Po obróbce kwasem o wysokich stężeniach, istotnie maleje ilość porów małych a rośnie ilość porów o promieniach średnich. W przypadku zeolitu, jedynie obróbka zasadą o maksymalnym stężeniu zmienia rozkład rozmiarów porów. Zmiana ta jest wyraźna: rozkład porów po obróbce jest lustrzanym odbiciem rozkładów pozostałych. Illit oraz kaolin koreański reagują wyraźnie dopiero w ekstremalnych warunkach odczynu. Ilości porów o dużych rozmiarach maleją, natomiast rosną udziały porów o rozmiarach małych. W przypadku muskowitu obserwuje się lekki spadek porów dużych i wzrost średnich w miarę zakwaszania i alkalizacji.

Tak jak i zmiany energetyki adsorpcji, zmiany rozkładu rozmiarów porów mineralów w procesach zakwaszania i alkalizacji są trudne w interpretacji.

Przykładowe rozkłady rozmiarów porów badanych gleb przed i po zakwaszeniu i alkalizacji przedstawione są na rysunku 31. W próbkach form naturalnych gleb przeważają pory o rozmiarach średnich. Rozkłady rozmiarów porów są również bardziej jednorodne niż te dla mineralów. Zmiany rozkładu porów po reakcji z kwasem i zasadą są mniej wyraźne niż w minerałach. Obserwuje się nieznaczne, lecz zachowujące tendencje spadkowe lub wzrostowe, zmiany ilości porów w różnych zakresach rozmiarów.



Rys. 31. Rozkłady rozmiarów porów dla gleb i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji

Oznaczenia: jak na rysunku 29.

Zmiany ilości porów o różnych rozmiarach odzwierciedlone są w zmianach średnich promieni porów. Dla badanych materiałów, wartości średnich promieni porów oraz ich zmiany w procesach zakwaszenia i alkalizacji przedstawione są w tabelach 13 i 14.

Średnie promienie porów dla form naturalnych badanych minerałów mieszczą się w granicach od 8,9 nm dla bentonitu do 19,9 nm dla muskowitu. Średnie pory w glebach naturalnych obejmują mniejszy zakres: od 10,9 nm (Typic Hapludalf) do 14,5 nm (gleba brunatna z Rogóźna).

Tab. 13. Wartości średniego promienia porów badanych minerałów w funkcji pH

pH	rav, [nm]								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	10,33	7,55	13,09	11,31	13,63	11,41	16,19	4,52	14,00
1	9,96	7,43	11,25	10,70	15,73	10,89	16,52	4,73	13,98
2	8,61	9,09	16,16	9,72	17,73	9,55	18,25	6,41	14,13
3	8,69	10,18	11,50	10,43	18,33	9,44	17,96	5,17	15,70
NAT	8,95	13,51	16,72	10,22	18,01	11,05	19,91	12,64	14,87
11	14,61	8,83	15,80	16,26	16,83	20,74	18,19	9,28	14,85
12	15,31	10,44	17,32	16,54	18,93	21,86	18,79	8,84	15,87
13	13,84	10,40	14,72	17,39	16,86	20,00	17,72	6,88	16,42
14	14,45	7,52	11,86	16,53	10,58	19,14	12,65	9,46	10,17

Nazwy próbek to skróty nazw minerałów

Tab. 14. Wartości średniego promienia porów badanych gleb w funkcji pH

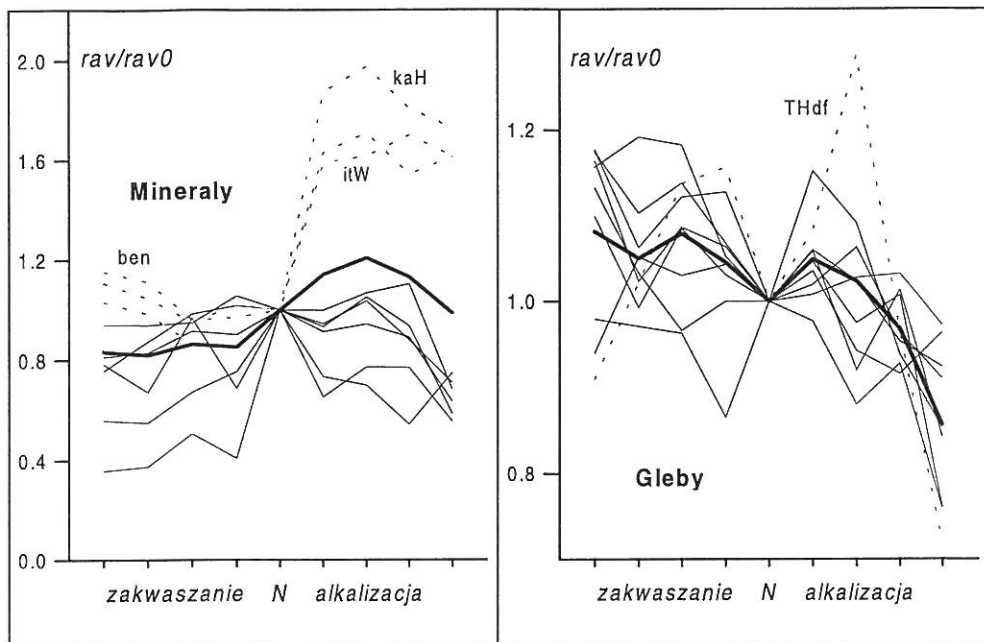
pH	rav, [nm]								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdt	A Hpdt	T Hpdt
0	15,56	12,50	16,93	14,45	12,96	13,56	9,92	10,96	12,20
1	14,61	12,39	14,88	13,18	11,71	12,24	11,14	12,26	12,57
2	15,07	12,28	15,80	12,34	12,79	12,92	12,4	12,01	12,47
3	14,14	11,04	15,46	12,76	12,15	12,98	12,61	12,15	11,10
NAT	13,25	12,76	14,54	12,76	11,79	11,52	10,90	11,66	10,55
11	13,35	13,50	15,06	12,47	12,49	11,74	11,81	12,19	12,15
12	13,61	11,73	13,70	11,24	12,07	12,24	14,05	11,36	11,51
13	13,67	12,93	13,32	11,84	11,24	11,09	10,50	11,74	9,89
14	12,88	10,76	14,01	9,71	10,89	10,49	7,86	8,89	9,00

Nazwy próbek to skróty nazw gleb lub miejsc ich pochodzenia

Średni promień porów badanych materiałów ulega zmianom w procesach zakwaszania i alkalizacji. Dla bentonitu, illitu węgierskiego oraz kaolinu hiszpańskiego rośnie on w trakcie obu obróbek, jednak zdecydowanie bardziej w wyniku obróbki zasadą. Dla biotyту, illitu i kaolinu z Korei muskowitzu oraz wermikulitu obserwuje się spadek wielkości średniego promienia porów po zakwaszaniu i alkalizacji. W przypadku zeolitu występuje niewielki spadek średniej wielkości promienia porów po zakwaszeniu oraz niewielki wzrost w trakcie alkalizacji do momentu osiągnięcia najwyższego stężenia zasady, gdzie średni promień porów zdecydowanie maleje.

W glebach podczas zakwaszania obserwowany jest z reguły niewielki wzrost średniego promienia porów. Jedynie dla rędziny czarnoziemnej z Machnowa średni promień po zakwaszaniu nieznacznie maleje. Po ekstremalnym zakwaszeniu maleje też średni promień dla dwóch gleb koreańskich Typic i Aquic Hapludalf. W wyniku alkalizacji, wartość średniego promienia porów dla gleb z reguły nieznacznie maleje.

Opisane zależności przedstawione są na rysunku 32, przedstawiającym względne zmiany średniego promienia porów badanych materiałów w funkcji zmian odczynu.



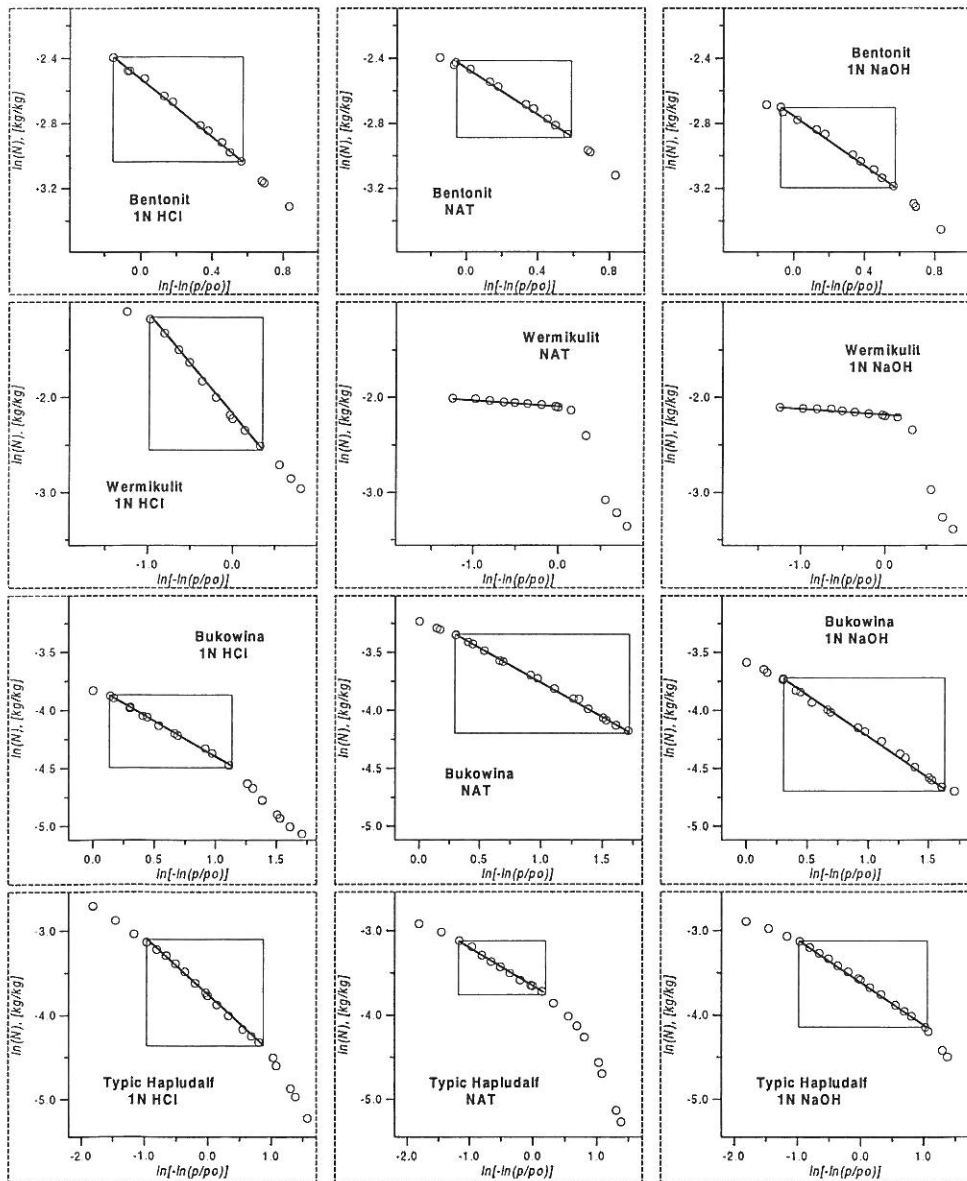
Rys. 32. Względne zmiany średniego promienia porów po zakwaszaniu i alkalizacji.

Zmiany względnych wielkości promieni porów w zakresie 0,7 do 53 nm winny być raczej spowodowane zmianami geometrii powierzchni adsorbentów: tworzeniem lub zanikiem wżerów, szczelin i innych nieregularności powierzchni po reakcji z kwasem lub zasadą. Można też dopatrzeć się tu wpływu zmian stopnia dyspersji cząstek (zmiany systemu mikropilarnego), jak też zmian chemicznych badanych materiałów.

Względny wzrost średniego promienia porów dla bentonitu, illitu węgierskiego i kaolinu hiszpańskiego po zakwaszaniu i alkalizacji może być spowodowany roztworzeniem najdrobniejszych cząstek. Minerale powyższe wydają się mieć cząstki o najwyższym stopniu dyspersji spośród wszystkich badanych minerałów. Odwrotny proces - globalny wzrost stopnia dyspersji mógłby tłumaczyć spadek rozmiarów porów innych minerałów, za wyjątkiem biotyty i wermikulitu, dla których po zakwaszeniu i alkalizacji, nawet gołym okiem, obserwuje się wzrost rozmiarów cząstek. W dwóch ostatnich przypadkach odpowiedzialne mogą być zmiany sieci krystalicznej.

Wzrost średniego promienia porów w trakcie procesów zakwaszania gleb może być efektem usuwania zarówno drobnodispersyjnych cząstek minerałów glebowych, jak również amorficznych składników mineralnych gleb. Cząstki tych ostatnich mają zdecydowanie małe rozmiary. W warunkach naturalnych powodują one również cementację cząstek większych i ich usunięcie prowadzi do rozluźnienia struktury gleby: wzrostu ilości wolnych przestrzeni międzyziarnowych, a więc i do wzrostu średniego promienia porów. Podczas alkalizacji gleb, spadek średniego promienia może być związany ze zmianami struktury materii organicznej pozostającej w próbkach. Możliwe jest również, że reakcja z zasadą prowadzi do wzrostu stopnia dyspersji cząstek składników gleby.

Jak wspomniano wcześniej, obok funkcji rozkładu rozmiarów porów, następną charakterystyką geometrycznych własności powierzchni jest wymiar fraktalny. Na rysunku 33 pokazane są na kilku przykładach zakresy liniowości równania (18) w obszarze adsorpcji wielowarstwowej, czyli zakresy fraktalności powierzchni badanych materiałów.



Rys. 33. Wykresy logarytmiczne równania (18) pokazujące fraktalność powierzchni

Zakresy liniowości równania (18) pokrywają się w znacznym stopniu dla wszystkich badanych materiałów, dlatego też obliczone na ich podstawie wartości wymiarów fraktalnych powierzchni, D_s , można ze sobą porównać. Zmiany wymiaru fraktalnego dla badanych adsorbentów w procesach zakwaszania i alkalizacji, określają w sposób globalny zmiany niejednorodności geometrycznej ich powierzchni. Wartości D_s , obliczone z równania (19) przedstawione są w tabelach 15 i 16.

Tab. 15. Wymiar fraktalny powierzchni badanych minerałów w funkcji zmian odczynu

pH	D_s								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	2,32	2,52	2,27	2,35	2,32	2,37	2,33	1,91	2,71
1	2,58	2,62	2,47	2,39	2,34	2,49	2,23	1,86	2,67
2	2,61	2,85	2,67	2,40	2,40	2,52	2,27	2,73	2,60
3	2,59	2,89	2,63	2,39	2,31	2,63	2,28	2,87	2,59
NAT	2,64	2,89	2,69	2,45	2,57	2,60	2,22	2,92	2,61
11	2,72	2,86	2,64	2,51	2,54	2,53	2,37	2,90	2,57
12	2,72	2,88	2,70	2,53	2,57	2,57	2,10	2,85	2,61
13	2,68	2,87	2,64	2,46	2,57	2,62	2,38	2,83	2,63
14	2,60	2,93	2,48	2,49	2,56	2,68	2,43	2,92	2,65

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw minerałów.

Tab. 16. Wymiar fraktalny powierzchni badanych gleb w funkcji zmian odczynu

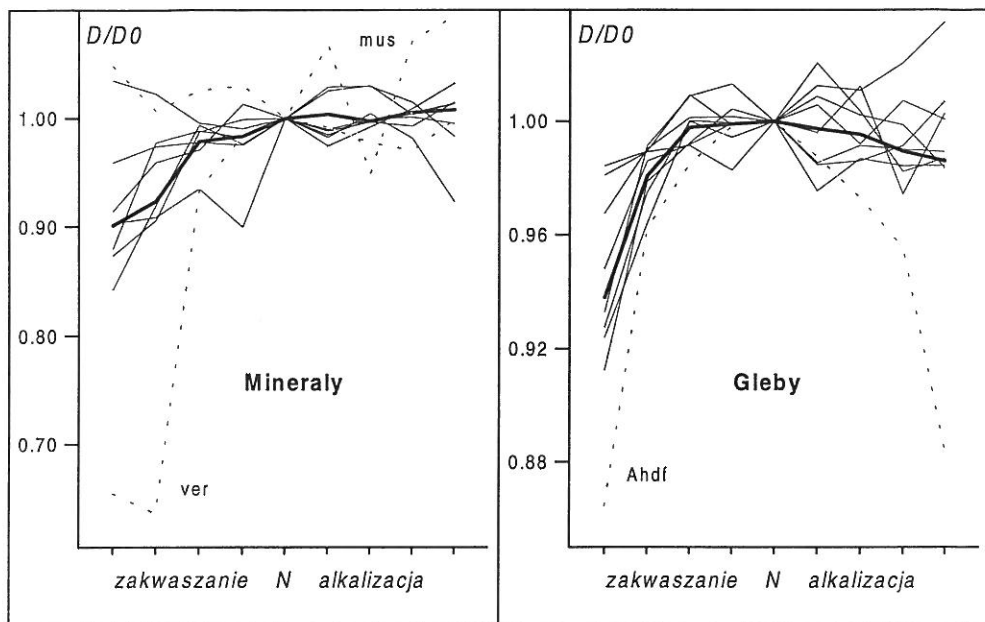
pH	D_s								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdf	A Hpdf	T Hpdt
0	2,63	2,42	2,66	2,53	2,43	2,55	2,34	2,31	2,34
1	2,69	2,60	2,67	2,55	2,58	2,65	2,46	2,57	2,44
2	2,72	2,63	2,73	2,56	2,63	2,66	2,52	2,63	2,53
3	2,72	2,67	2,70	2,53	2,64	2,68	2,51	2,66	2,53
NAT	2,72	2,65	2,70	2,58	2,60	2,69	2,52	2,67	2,53
11	2,73	2,68	2,63	2,61	2,66	2,65	2,51	2,64	2,49
12	2,69	2,66	2,66	2,61	2,61	2,66	2,55	2,60	2,49
13	2,74	2,65	2,66	2,63	2,56	2,66	2,46	2,55	2,51
14	2,72	2,61	2,66	2,67	2,57	2,66	2,53	2,36	2,55

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw bądź miejsc pochodzenia gleb.

Wartości wymiarów fraktalnych form naturalnych badanych minerałów mieszczą się w granicach od 2,22 dla muskowitu do 2,92 dla wermikulitu. Powierzchnia muskowitu jest najbardziej "dwuwymiarowa", płaska, podczas gdy w wermikulicie adsorpcja na powierzchni przypomina adsorpcję objętościową. Dużą wartość wymiaru fraktalnego ma również biotyt, natomiast pozostałe minerały oscylują pomiędzy wartościami 2,45 a 2,7.

Badane gleby w formach naturalnych posiadają wymiary fraktalne w węższych granicach: od 2,52 dla gleby Typic Hapludalf do 2,72 dla gleby brunatnej kwaśnej z Bukowiny.

Dane przedstawione w tabelach 15 i 16 podsumowane są na rysunku 34, pokazującym względne zmiany wartości wymiaru fraktalnego badanych materiałów w procesach zakwaszania i alkalizacji.



Rys. 34. Względne zmiany wymiaru fraktalnego w funkcji zmian odczynu.
Krzywe pogrubione poprowadzone są przez wartości średnie.

Podczas procesów zakwaszania, wartość wymiaru fraktalnego dla większości badanych materiałów maleje, w stopniu podobnym dla gleb i minerałów (z wyłączeniem wermikulitu). Oznacza to, że w trakcie zakwaszania powierzchnie badanych materiałów stają się bardziej jednorodnie geometrycznie. Ponieważ wymiary fraktalne obliczane są dla zakresu adsorpcji wielowarstwowej w zakresie odpowiadającym porom o promieniach w zakresie od około 1 nm do około 40 nm, odwrotne zmiany powierzchni w zakresie innych rozmiarów nie są wykluczone. Lekki wzrost wymiaru fraktalnego po zakwaszeniu obserwuje się dla zeolitu i muskowitu. W procesach alkalizacji wymiar fraktalny badanych materiałów zmienia się w niewielkim stopniu. Wyjątkiem jest gleba Aquic Hapludalf, dla której maleje on wyraźnie. Obserwowane "wygładzanie" powierzchni adsorbentów może być związane z usuwaniem zanieczyszczeń powierzchniowych (pokryć tlenkowych) i frakcji drobnodispersyjnych, jak również amorficznych składników mineralnych. Usunięcie glebowej materii organicznej podczas alkalizacji nie wpływa widocznie na zmianę wymiaru fraktalnego.

Podsumowanie

Najbardziej ogólne spojrzenie na otrzymane wyniki prowadzi do wniosku, że zarówno procesy zakwaszania jak i alkalizacji powodują wzrost powierzchni właściwej czystych minerałów oraz jej spadek dla gleb. Ogólną regułą jest, że im większa jest powierzchnia właściwa adsorbentów naturalnych, tym większą mają one energię adsorpcji [216]. W procesach zakwaszania i alkalizacji należałoby spodziewać się więc zmian energii adsorpcji skorelowanych dodatnio ze zmianami wielkości powierzchni właściwej. Powyższa korelacja nie jest spełniona dla zmian powierzchni i energii adsorpcji minerałów podczas zakwaszania: wyraźnemu wzrostowi powierzchni właściwej towarzyszy niewielki spadek energii adsorpcji. Prawdopodobnie spowodowane jest to tworzeniem amorficznej krzemionki, która ma bardzo rozbudowaną lecz niskoenergetyczną powierzchnię. Istotne mogą tu być również różnice pomiędzy właściwościami produktów destrukcji sieci krystalicznej poszczególnych minerałów [272].

Zakwaszanie i alkalizacja powodują zmiany względnych ilości porów o różnych promieniach. Zmiany te są różne dla poszczególnych minerałów, natomiast dla gleb ilość porów szerszych z reguły rośnie po zakwaszeniu, natomiast po alkalizacji rośnie z reguły ilość porów węższych (z badanego zakresu).

Wielkość średniego promienia porów dla minerałów maleje w środowisku zasadowym i kwaśnym za wyjątkiem tych o dużym stopniu dyspersji. Możliwe jest, że zmiany średniego promienia poru zależą od stopnia rozdrobnienia materiału wyjściowego. W glebach zakwaszanych, średni promień poru rośnie, w alkalizowanych zaś maleje, za zmiany te odpowiadać może usuwanie materiału amorficznego i materii organicznej oraz reakcje powierzchniowe w procesach zakwaszania i alkalizacji, które w wyniku powodują zmiany porowatości powierzchni.

Wymiar fraktalny dla wszystkich badanych materiałów w środowisku kwaśnym maleje (powierzchnia ulega "wygładzeniu"), natomiast praktycznie nie zmienia się w środowisku zasadowym. Za powyższe zmiany mogą być odpowiedzialne procesy usuwania zanieczyszczeń powierzchniowych (pokryć tlenkowych), czy też najdrobniejszych cząstek, ulegających roztworzeniu w największym stopniu.

Opisane powyżej zależności wydają się nie podlegać ściśle określonym regułom ogólnym. O ile w indywidualnych przypadkach można rozsądnie wytłumaczyć zmiany powierzchni adsorbentów zachodzące pod wpływem zmian odczynu, to dla wybranych podzbiorów próbek zmiany te są przeciwstawne. Należy spodziewać się, że za zmiany właściwości adsorpcyjnych badanych materiałów pod wpływem zakwaszania i alkalizacji odpowiadają te procesy, które w poszczególnych przypadkach dominują. Nie są to procesy te same dla wszystkich materiałów. Istotny wpływ na różnice własności powierzchniowych badanych materiałów po zakwaszeniu i alkalizacji winien mieć indywidualny charakter produktów destrukcji sieci krystalicznej minerałów, a w glebach dodatkowo charakter pozostałej w próbkach materii organicznej.

Biorąc pod uwagę różnice zachowania badanych materiałów po obu obróbkach, należy stwierdzić, że mechanizmy reakcji powierzchniowych są inne w warunkach zakwaszania niż w warunkach alkalizacji.

CHARAKTERYSTYKA GEOMETRYCZNA MEZOPORÓW MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI

Porowatość całkowita, rozkład rozmiarów, średni promień oraz wymiar fraktalny powierzchni porów, określane na podstawie pomiarów porozymetrii rtęciowej.

METODY POMIAROWE I OBLICZENIA

Badany materiał w monojonowej formie wapniowej, nasycano wodą i z otrzymanej pasty formowano ręcznie agregaty, które poddano kilku cyklom uwilgotnienia-osuszania w temperaturze pokojowej (stabilizacja struktury), wysuszono w 378K i poddano badaniom porozymetrycznym. Gdy agregat nie dawał formować się (biotyt i wermikulit), badaniom poddawano proszek. 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% odchyłeń. Wyniki w postaci danych cyfrowych zależności sumarycznej objętości wtłoczonej rtęci od ciśnienia, zarejestrowane przez aparat, poddawano bezpośrednio dalszej obróbce numerycznej. Metoda porozymetrii rtęciowej wykrywa pory o promieniach w zakresie około 0,0045-10 μ m. W celu odróżnienia ich od porów o mniejszych rozmiarach, obliczanych na podstawie izoterm adsorpcji, będą one nazywane mezoporami.

W celu określenia zależności promienia porów, r , od ciśnienia rtęci, p_m , zakładano, iż wielkości te wiążą się ze sobą poprzez równanie Washburna [141]:

$$p_m = 2\sigma_m \cos\alpha_m / r, \quad (20)$$

gdzie σ_m jest napięciem powierzchniowym rtęci, α_m jest kątem zwilżania badanego materiału przez rtęć (przyjmowanym dla wszystkich próbek jako równy 140° [143,152,227]).

Rozkład rozmiarów porów, $f(r_i)$, określano zakładając cylindryczny kształt porów. Z uwagi na to, iż zakres badanych promieni porów obejmował kilka rzędów wielkości, funkcję rozkładu obliczano względem logarytmu z promienia:

$$f(\log r_i) = 1/v_i [v(r_{i+1}) - v(r_i)] / [\log(r_i) - \log(r_{i+1})], \quad (21)$$

gdzie $v(r_i)$ jest objętością porów o promieniu mniejszym lub równym r_i , natomiast v_i jest objętością porów mierzoną przy maksymalnym ciśnieniu rtęci: $v_i = v(r_{min})$. Do obliczeń

używano danych eksperymentalnych objętości wtłoczonej rtęci interpolowanych liniowo do wartości logarytmów promieni porów od $\log(r_0) = 1,0$ co $0,2$ do $\log(r_{min})$.

Średnią wielkość promienia porów w badanym zakresie rozmiarów, r_{av} , oblicza się ze wzoru:

$$r_{av} = 1/(2v_t) \sum_{i=1}^n (r_i + r_{i+1}) (v_{i+1} - v_i). \quad (22)$$

Do obliczeń wzięto wszystkie dane eksperymentalne $r_i(p_{m,i})$ oraz $v_i(p_{m,i})$.

Do określenia niejednorodności geometrycznej powierzchni mezoporów stosowano standardowe podejście według którego zależność objętości porów o powierzchni fraktalnej od promienia spełnia warunek [8,12,157,179]:

$$dv/dr \sim r^{2-D}, \quad (23)$$

gdzie D jest wymiarem fraktalnym powierzchni porów i $2 \leq D \leq 3$. Dla powierzchni porów o charakterze fraktalnym, wykres logarymiczny powyższej zależności ma być liniowy a wymiar fraktalny powierzchni porów można obliczyć ze wzoru:

$$D = 2 - d \log[dv(r)/dr] / d \log r. \quad (24)$$

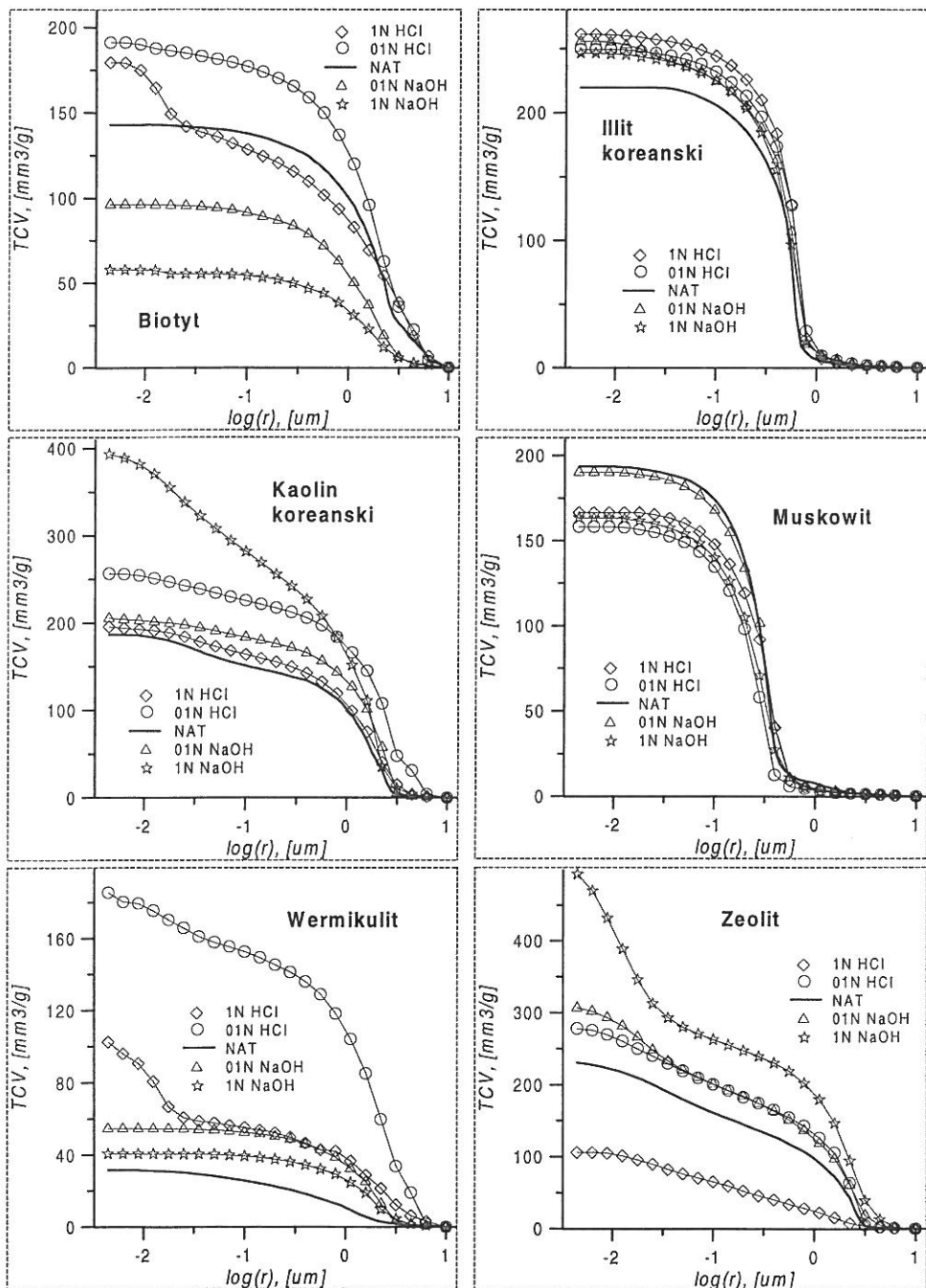
Pory z zakresu pomiarowego metody porozymetrii rtęciowej mogą posiadać kilka przedziałów fraktalności, $\langle r_{min}, r_{max} \rangle [179,180]$, przy czym stosunek r_{min}/r_{max} winien być nie mniejszy niż $2^{1/D}$ [141]. Dla każdego z przedziałów spełniona jest zależność (34) przy różnych wartościach D .

Do obliczeń wymiaru fraktalnego używano danych eksperymentalnych objętości wtłoczonej rtęci interpolowanych liniowo do wartości odpowiadających logarytmom promieni porów od $0,0$ co $0,1$ do $\log(r_{min})$.

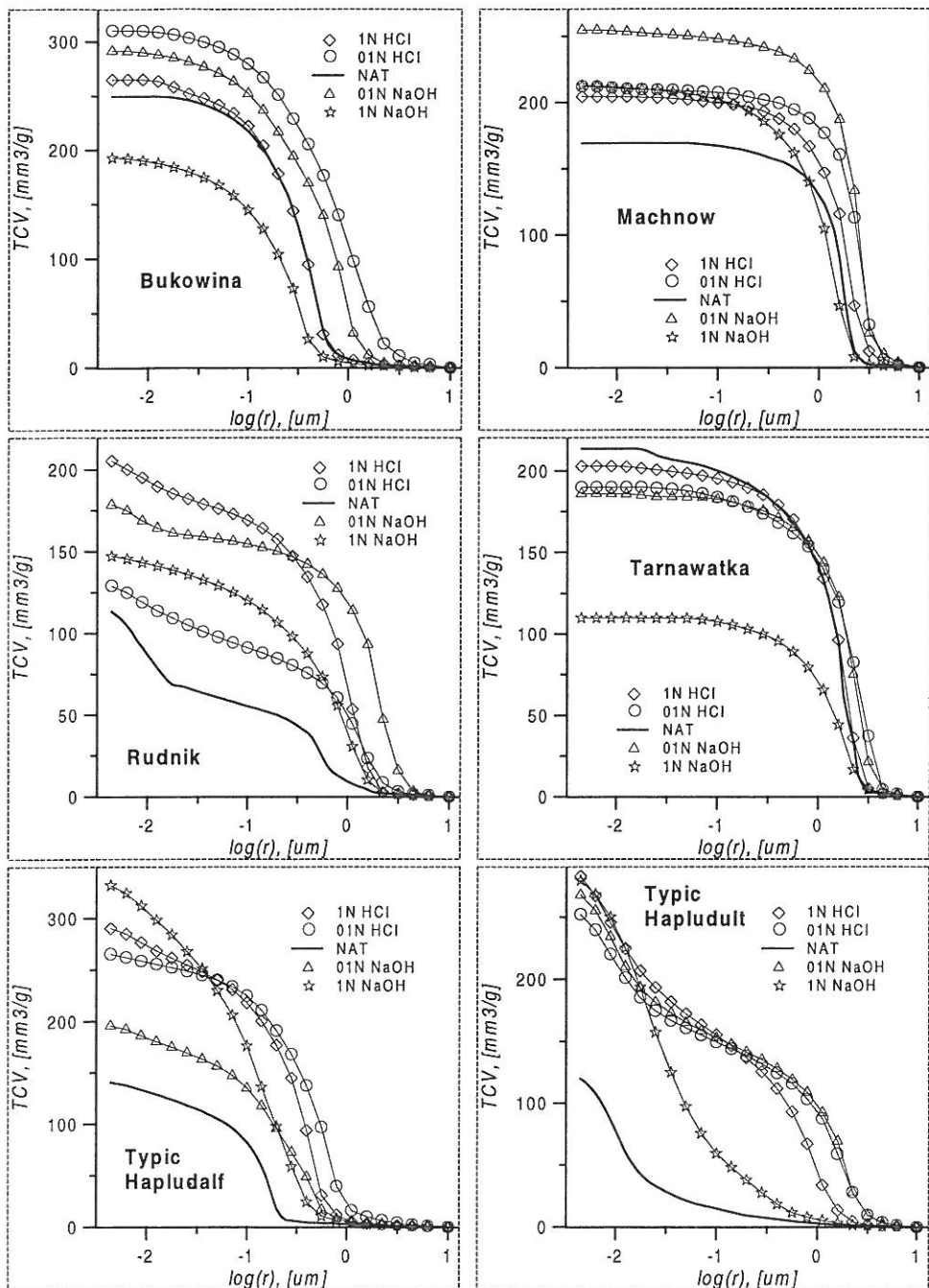
WYNIKI I DYSKUSJA

Przykładowe krzywe porozymetryczne zależności objętości wtłoczonej rtęci od logarytmu z promienia porów przedstawione są na rysunkach 35 i 36. Pomiar porozymetryczne, ze względu na niebezpieczeństwo prac z rtęcią przeprowadzono dla próbek traktowanych kwasem i zasadą o dwóch najwyższych stężeniach. W pomiarach wstępnych stwierdzono również, że obróbka reagentami o stężeniach niższych ma niewielki wpływ na przebieg krzywych.

Najprawdopodobniej, na zmiany charakterystyk porów w zakresie pomiarowym porozymetrii rtęciowej w procesach zakwaszania i alkalizacji, dominujący wpływ mają zmiany składu granulometrycznego badanych materiałów oraz zmiany ich struktury, wynikające ze zmian składu granulometrycznego i stopnia agregacji cząstek. Prawdopodobieństwo znacznych zmian kąta zwilżania badanych materiałów przez rtęć wydaje się niewielkie.



Rys. 35. Krzywe porozymetryczne dla minerałów i ich zmiany w zależności od odczynu



Rys. 36. Krzywe porozymetryczne dla gleb i ich zmiany w zależności od odczynu

W większości przypadków, zmiany przebiegu krzywych porozymetrycznych badanych minerałów po zakwaszeniu i alkalizacji są znaczne. Oprócz zmian bardziej "ilościowych", jak w przypadku illitu z Korei czy muskowitu, obserwowane są często zmiany "jakościowe" stopnia nachylenia krzywych w różnych zakresach promieni porów.

Dla większości badanych gleb po zakwaszeniu i alkalizacji obserwuje się głównie zmiany "ilościowe". Wyraźne zmiany "jakościowe" krzywych porozymetrycznych zachodzą w glebie brunatnej z Rudnika oraz w dwóch glebach koreańskich Typic Hapludult i Typic Hapludalf.

Całkowitą objętość wtłoczonej rtęci podczas pomiaru porozymetrycznego (TCV) można traktować jako sumaryczną objętość porów w zakresie 0,0045:10 μ m. Wielkość tę dla badanych próbek przedstawiono w tabelach 17 i 18.

Tab. 17. Objętość mezoporów badanych minerałów i jej zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji

pH	TCV, [mm ³ g ⁻¹]								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	179,5	225,46	261,29	112,89	195,64	455,84	166,48	102,43	105,75
1	191,15	142,08	249,53	97,01	256,39	251,05	158,08	185,54	277,66
NAT	142,79	88,77	219,69	123,97	186,45	245,96	193,51	47,43	230,35
13	96,39	114,83	255,56	144,55	205,41	269,08	190,16	54,46	306,59
14	57,95	136,37	246,45	154,57	393,4	624,54	163,33	40,44	493,43

Nazwy próbek to skróty nazw minerałów

Tab. 18. Objętość mezoporów badanych gleb i jej zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji

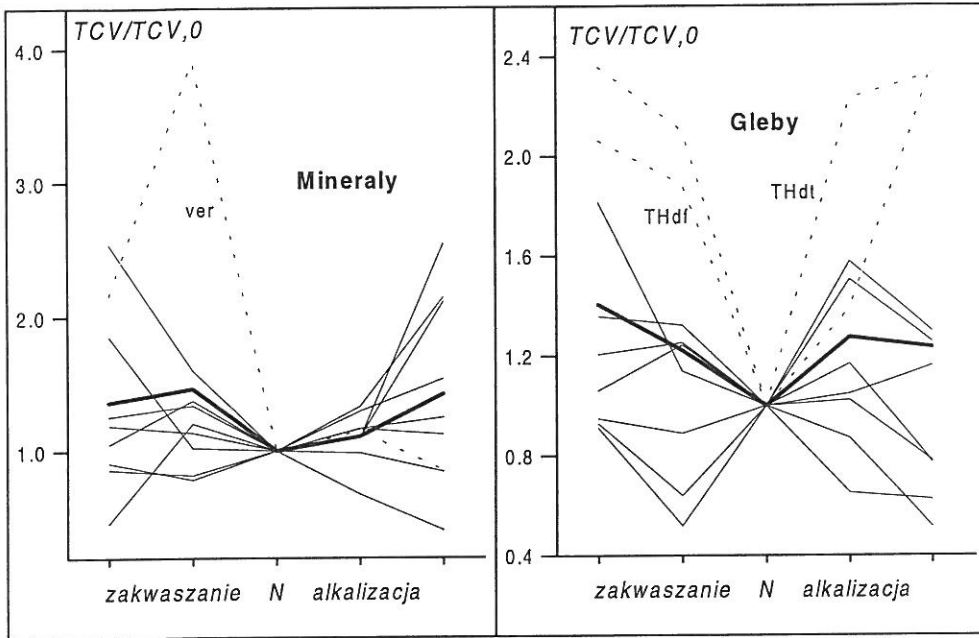
pH	TCV, [mm ³ g ⁻¹]								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdt	A Hpdt	T Hpdt
0	265,13	204,32	223,77	205,47	202,93	235,15	290,06	391,64	283,1
1	310,32	212,13	154,12	129,05	189,96	158,92	265,12	381,39	252,29
NAT	249,5	169,29	240,95	113,27	213,72	133,24	140,64	288,36	120,04
13	291,57	254,72	246,41	178,55	185,94	167,98	195,67	302,39	267,92
14	192,87	212,73	187,59	147,03	109,87	161,15	331,83	334,9	279,61

Nazwy próbek to skróty miejsc pochodzenia bądź nazw gleb

Wzrost objętości mezoporów w trakcie zakwaszenia i alkalizacji obserwuje się u biotyту, illitu z Węgier i kaolinu z Hiszpanii. Początkowy wzrost i następujący po nim spadek występuje dla bentonitu i wermikulitu. Kaolin z Korei oraz zeolit w trakcie obróbki zasadą zwiększają objętość mezoporów, natomiast obróbka kwasem prowadzi do początkowego wzrostu a następnie spadku TCV.

W glebie brunatnej kwaśnej z Bukowiny oraz rędzinie czarnoziemnej z Machnowa wielkość TCV w trakcie zakwaszenia i alkalizacji początkowo rośnie, a następnie maleje. Ten sam efekt obserwuje się po obróbce zasadą w pozostałych glebach polskich, w których obróbka kwasem prowadzi do wzrostu objętości porów. Wzrost objętości porów po obu obróbkach obserwuje się w glebach koreańskich.

Dane przedstawione w tabelach 15 i 16 podsumowane są w postaci rysunku 37, przedstawiającego względne zmiany objętości mezoporów dla badanych minerałów i gleb pod wpływem obróbki kwasem i zasadą.

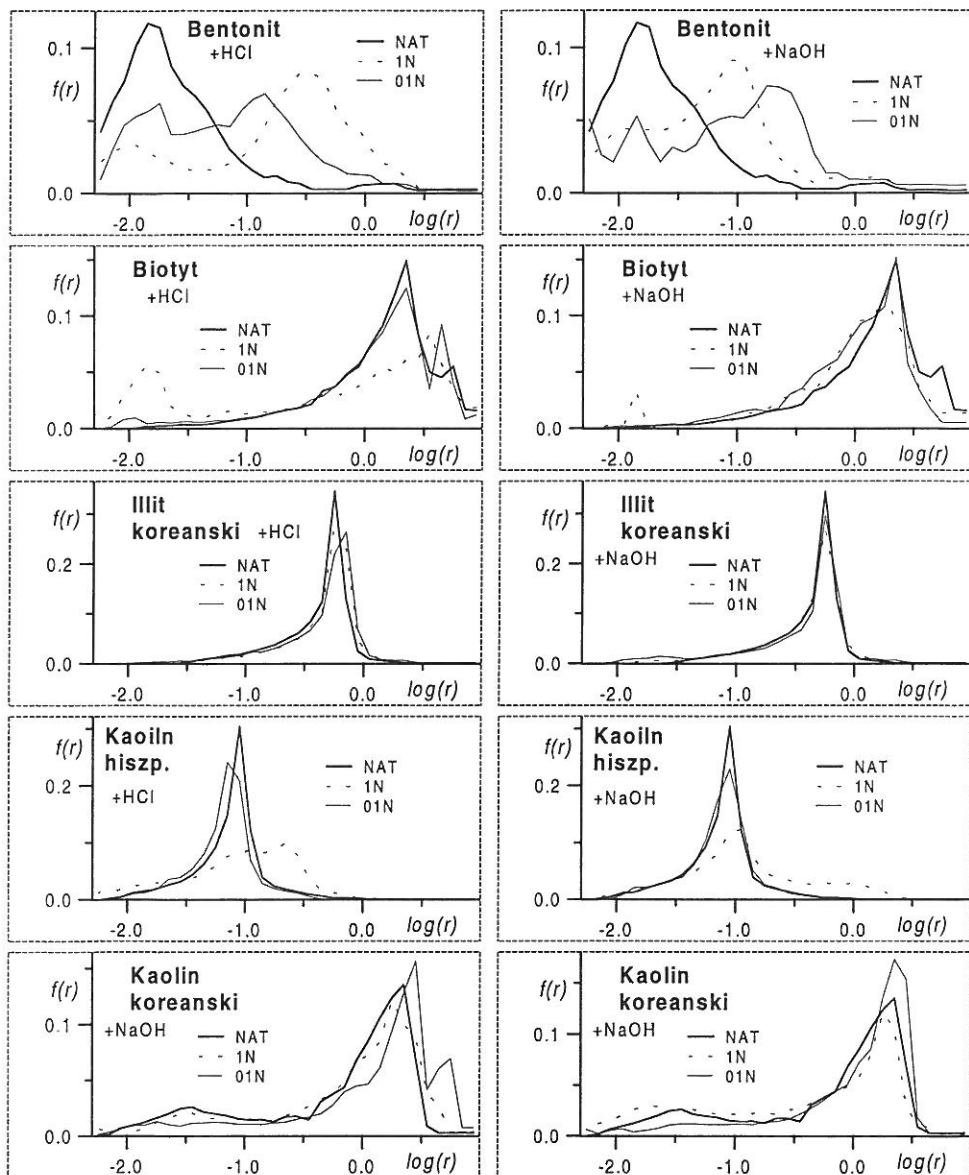


Rys. 37. Względne zmiany objętości mezoporów dla badanych minerałów i gleb w procesach zakwaszania i alkalizacji.

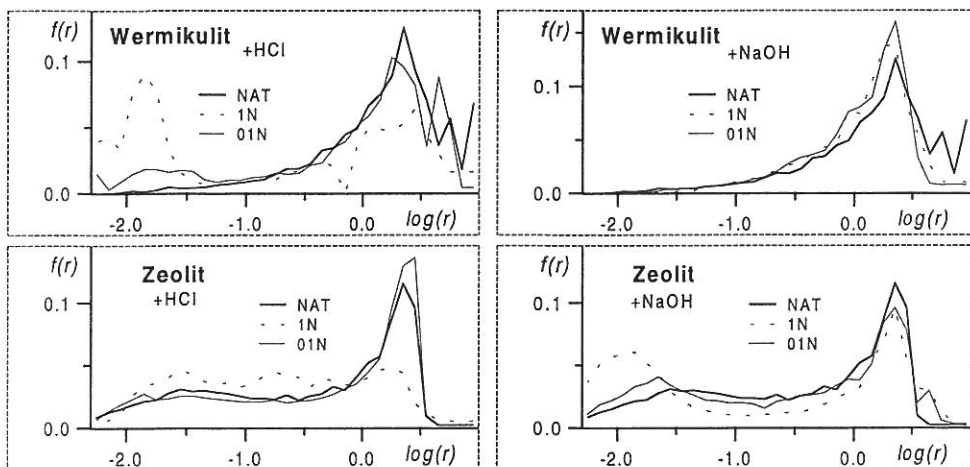
Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie.

Całkowita objętość mezoporów wydaje się nie podlegać wyraźnym tendencjom ogólnym. Najbardziej jednoznaczne są zmiany objętości mezoporów badanych minerałów pod wpływem alkalizacji, gdzie, w większości przypadków obserwuje się wzrost TCV ze spadkiem pH. Skomplikowany charakter zmian właściwości porowatych badanych materiałów może wynikać z faktu, że na strukturę (i objętość) mezoporów wpływa jednocześnie wiele czynników, spośród których najbardziej istotnymi są skład granulometryczny oraz sposób połączeń cząstek w agregaty. Usuwanie mineralnych składników amorficznych, powodujących cementację cząstek większych w określone konfiguracje może powodować istotne zmiany struktury agregatów. Zmiany takie mogą również wynikać z bardziej selektywnego roztwarzania poszczególnych "składników strukturotwórczych" w określonym środowisku (na przykład tlenków glinu i żelaza przy niskich wartościach pH czy też tlenków krzemu przy wysokich wartościach pH). Przy dość wysokich stężeniach reagentów występują też z pewnością dość znaczne zmiany składu granulometrycznego, szczególnie cząstek najdrobniejszych. Gdy przeważa roztwarzanie cząstek drobnych, winien następować wzrost objętości mezoporów. Gdy natomiast przeważają procesy dyspersji cząstek grubszych - spadek.

Oprócz zmian objętości mezoporów, w większości badanych minerałów i gleb wyraźnym zmianom ulegają ich rozmiary. Przykłady funkcji rozkładu rozmiarów mezoporów dla badanych materiałów i ich zmiany pod wpływem zmian odczynu pokazane są na rysunkach 38 i 39.



Rys. 38. Rozkłady rozmiarów mezoporów badanych minerałów oraz ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji

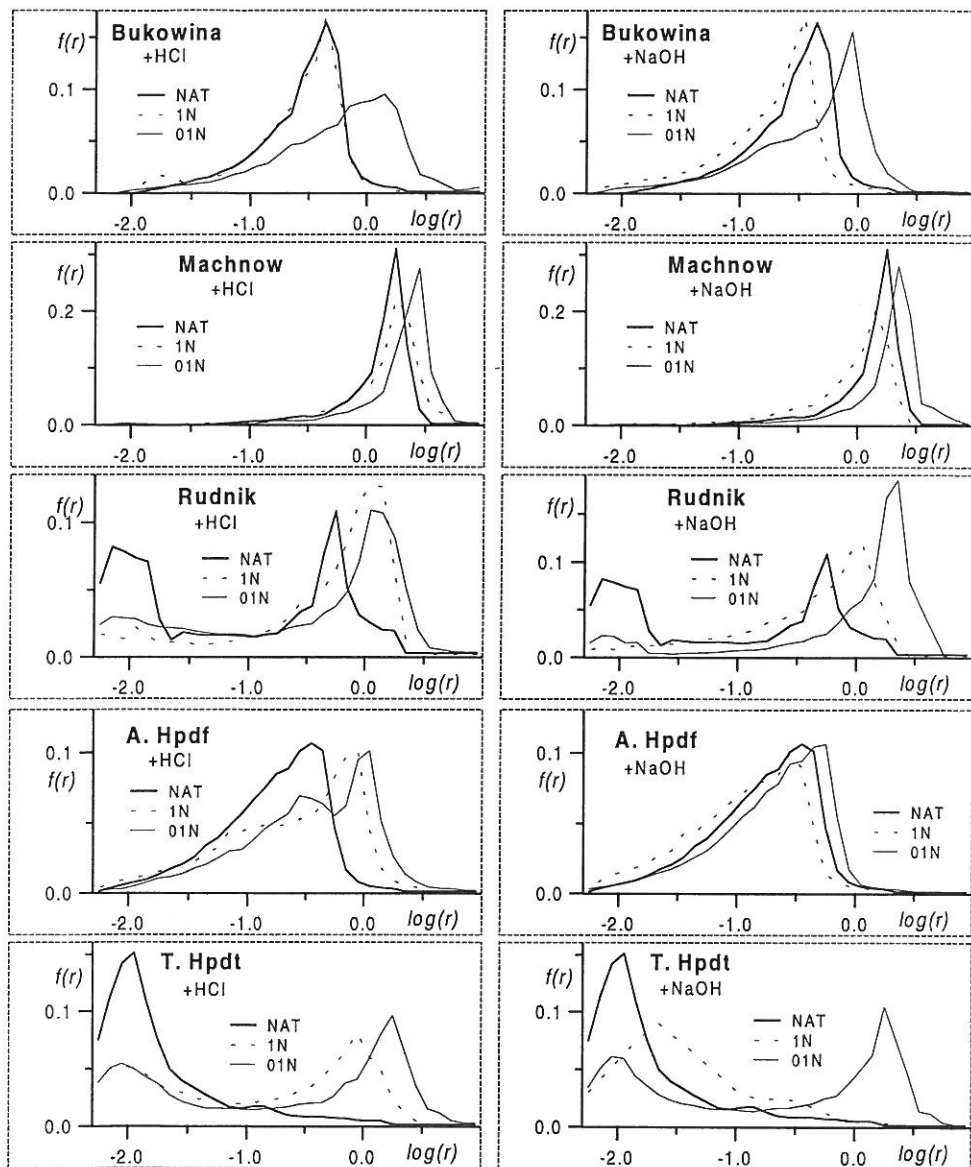


Rys. 38 c.d. Rozkłady rozmiarów mezoporów badanych minerałów oraz ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji

W bentonicie w formie naturalnej dominują pory o rozmiarach 0,03-0,01 μ m. Zarówno zakwaszenie jak i alkalizacja powodują wzrost ilości porów o większych rozmiarach oraz wyraźny spadek ilości porów małych. W biotycie, który w formie naturalnej jest materiałem szerokoporowatym, dopiero po obróbce maksymalnymi stężeniami kwasu i zasady pojawiają się pory o małych rozmiarach. Illit węgierski w formie naturalnej posiada większość porów w granicach 0,01-0,03 μ m a illit koreański oraz muskowit w granicach 1-0,3 μ m. Zakwaszenie i alkalizacja bardzo nieznacznie wpływają na rozkłady rozmiarów ich porów, czego typowym przykładem jest zilustrowany illit koreański. Badany kaolin z Hiszpanii jest minerałem o cząstkach mniejszych niż kaolin z Korei i jest materiałem drobniej porowatym. Po reakcji z kwasem i zasadą wzrasta w nim ilość porów o większych rozmiarach, natomiast w Kaolinie z Korei - tych o rozmiarach mniejszych. Vermikulit po alkalizacji zachowuje ten sam rozkład porów co próbka w formie naturalnej, natomiast po zakwaszeniu wyraźnie wzrasta ilość porów drobnych. W zeolicie, obróbka kwasem i zasadą prowadzi do wzrostu ilości porów drobnych.

W badanych glebach po zakwaszeniu i alkalizacji zmianom ulega zakres rozmiarów porów dominujących. Gleba brunatna kwaśna z Bukowiny ma w formie naturalnej pory o rozmiarach pomiędzy 1 a 0,1 μ m. Po obróbce 0,1 N kwasem zakres rozmiarów porów przesuwają się w stronę większych promieni, natomiast po obróbce kwasem 1 N, pojawiają się dodatkowe pory o promieniach około 0,02 μ m. Obróbka zasadą prowadzi początkowo do wzrostu, a następnie do spadku rozmiaru porów dominujących. W glebach z Machnowa, Tarnawatki, Rogóżna oraz gleb Koreańskich Typic Hapludalf oraz Aquic Hapludalf, rozkłady rozmiarów porów po zakwaszeniu i alkalizacji są podobne do rozkładów dla form naturalnych i ulegają jedynie lekkim przesunięciom w stronę niższych lub wyższych wartości położenia maksimum pików na osi promieni. Piki w glebie z

Rogóżna oraz w glebie Typic Hapludalf po obróbce 1 N zasada ulegają spłaszczeniu i rozszerzeniu. W glebie Aquic Hapludalf zakwaszenie powoduje lewostronne spłaszczenie piku przy jednoczesnym przesunięciu jego maksimum w stronę większych promieni porów. W glebie Typic Hapludult oraz glebie brunatnej z Rudnika po zakwaszeniu i alkalizacji zanikają pory drobne.



Rys. 39. Rozkłady mezoporów w glebach przed i po zakwaszeniu i alkalizacji.

Zmiany rozkładów rozmiarów mezoporów badanych materiałów w procesach zakwaszania i alkalizacji odzwierciedlone są w zmianach średnich promieni mezoporów, które pokazane są w tabelach 19 i 20.

Tab. 19. Średnie promienie mezoporów badanych minerałów po zakwaszeniu i alkalizacji

pH	<i>r,av</i> [μm.]								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	0,422	1,692	0,556	0,227	1,371	0,184	0,361	1,204	0,698
1	0,269	1,995	0,583	0,177	2,081	0,116	0,299	1,792	1,177
NAT	0,136	2,106	0,514	0,202	1,221	0,124	0,358	2,497	1,049
13	0,367	1,45	0,527	0,138	1,539	0,15	0,351	1,609	1,112
14	0,203	1,612	0,526	0,157	0,977	0,287	0,325	1,715	1,044

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw minerałów

Tab. 20. Średnie promienie mezoporów badanych gleb po zakwaszeniu i alkalizacji

pH	<i>r,av</i> [μm.]								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdf	A Hpdf	T Hpdt
0	0,387	1,736	1,85	0,782	1,493	1,717	0,339	0,468	0,465
1	0,967	2,263	1,86	0,899	2,006	2,535	0,55	0,647	0,893
NAT	0,404	1,499	1,147	0,389	1,392	2,086	0,195	0,289	0,123
13	0,621	2,19	2,299	1,617	2,033	2,363	0,319	0,347	0,885
14	0,286	1,118	1,683	0,703	1,455	1,559	0,191	0,223	0,133

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty miejsc pochodzenia bądź nazw gleb

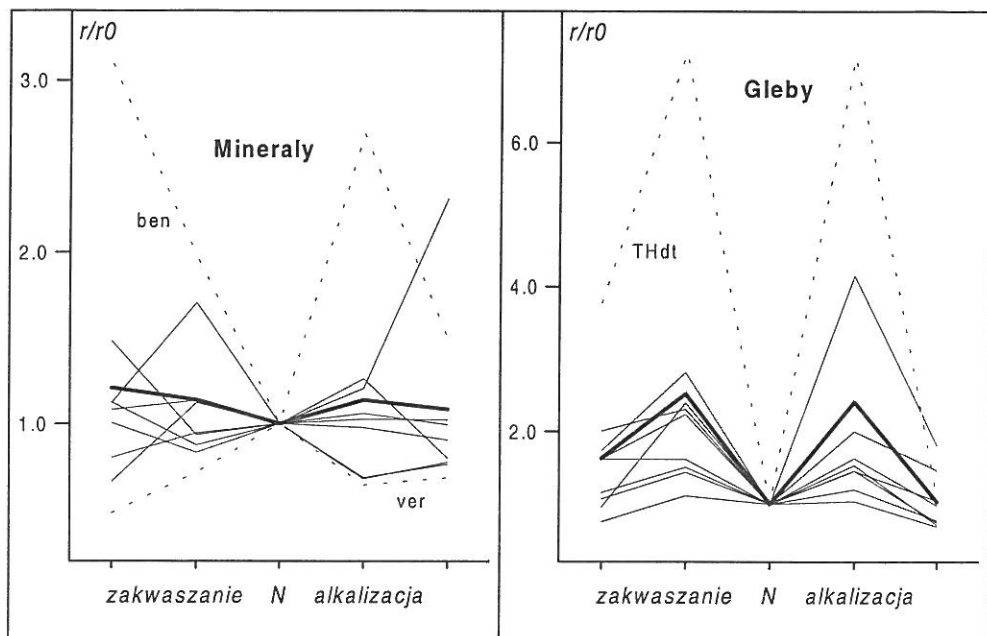
Spośród badanych minerałów, najmniejsze wielkości średniego promienia porów mają kaolin z Hiszpanii, bentonit oraz illit węgierski. Wynika to z faktu, że minerały powyższe posiadają cząstki o najwyższym stopniu dyspersji. Zawiesiny tych minerałów w wodzie nie podlegają sedymentacji nawet po kilku dniach, w przeciwieństwie do pozostałych minerałów, które osiadają w tym samym lub mniejszym czasie częściowo lub całkowicie. Największe średnie promienie mezoporów mają biotyt i wermikulit. Cząstki tych minerałów są rozróżnialne nawet gołym okiem.

Największe wielkości średniego promienia mezoporów posiadają gleby o najmniejszej zawartości frakcji ilastej. Gleby o znacznej zawartości tejże frakcji mają mezopory o mniejszych promieniach.

Powyższe porównanie wskazuje na to, że głównym czynnikiem determinującym charakter mezoporów winien być skład granulometryczny badanego materiału.

Dla większości badanych materiałów (wszystkie gleby i część minerałów), średni promień wzrasta po obróbce 0,1 N roztworami kwasu i zasady i następnie maleje po obróbce 1 N roztworami. Początkowy spadek a następnie wzrost średniego promienia obserwowany jest w warunkach alkalizacji w biotycie i wermikulicie, a podczas zakwaszania w muskowiecie i kaolinie z Hiszpanii. Spadek wartości średniego promienia występuje w warunkach zakwaszania u biotyту, a wzrost u bentonitu.

Dane przedstawione w tabelach 19 i 20 podsumowane są w postaci rysunku 40, przedstawiającego względne zmiany średniego promienia mezoporów dla badanych próbek po zakwaszeniu i alkalizacji.



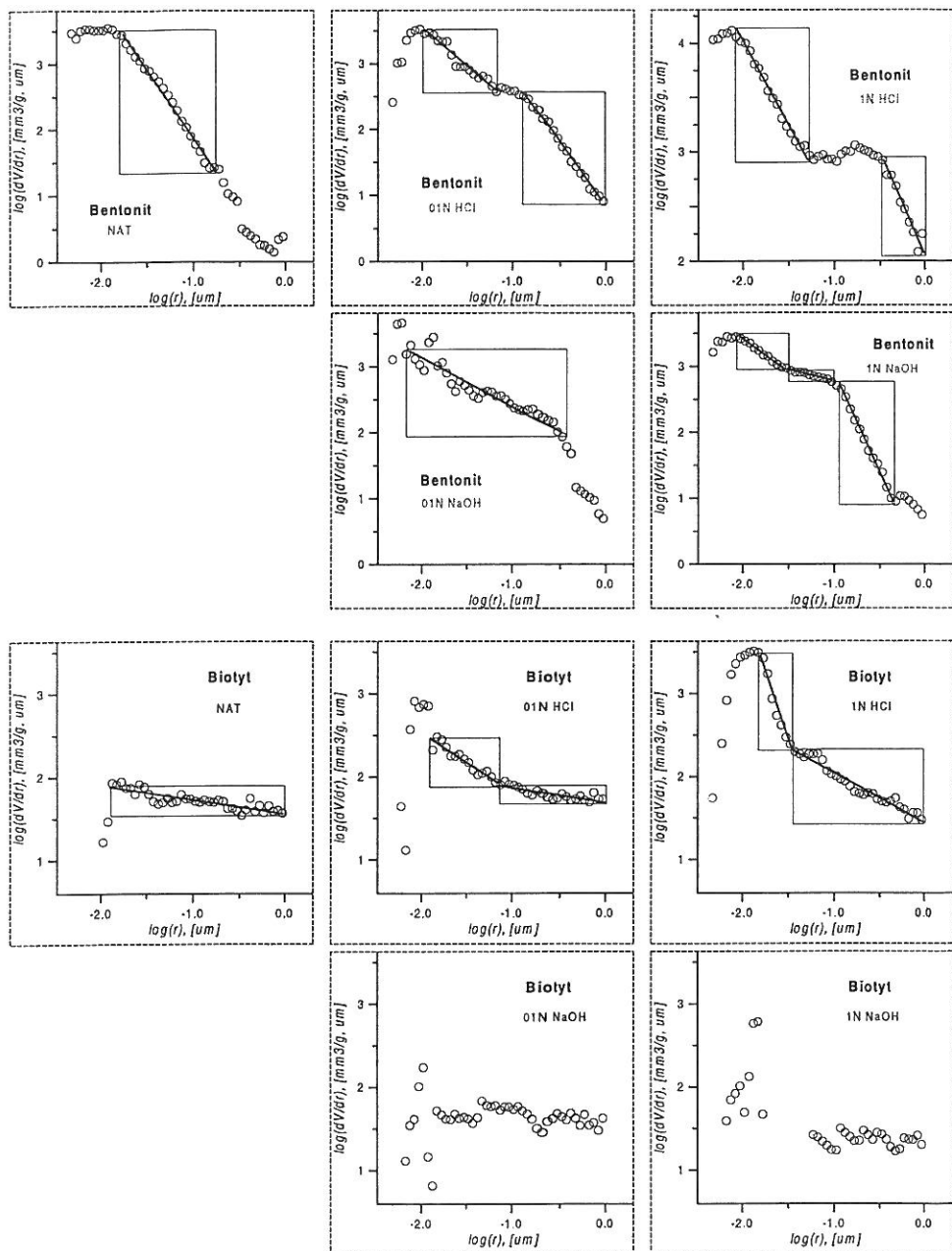
Rys. 40. Względne zmiany średniego promienia mezoporów dla badanych minerałów i gleb w procesach zakwaszenia i alkalizacji.

Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie.

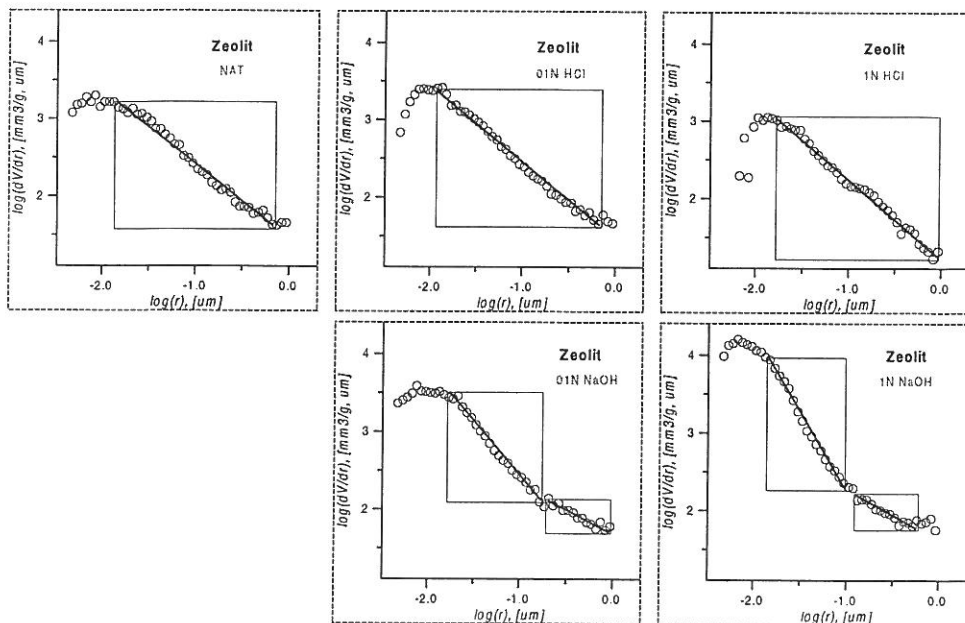
Zmiany wielkości średniego promienia mezoporów w trakcie zakwaszenia i alkalizacji zachodzą w przypadku minerałów w różnych kierunkach, natomiast dla gleb zależności te są jednakowe. Można spodziewać się, że w glebach na początku procesów zmian odczynu zachodzi rozluźnienie struktury w związku z usuwaniem składników amorficznych i materii organicznej, a dalsze zmiany porowatości związane są ze zmianami składu granulometrycznego. W minerałach zmiany te są bardziej skomplikowane, jednak, ze względu na o wiele bardziej jednorodny charakter chemiczny minerałów, prawdopodobnie spowodowane są one głównie przez zmiany wielkości cząstek. Kierunki tych zmian zależą mogą od wyjściowego składu materiału, jak również od tworzenia produktów rozkładu sieci krystalicznej minerałów, które mogą mieć różne własności porowate.

Tak jak porowata powierzchnia adsorpcyjna, tak i powierzchnia mezoporów badanych materiałów wykazuje cechy samopowtarzalności ze zmianą skali pomiarów, co można stwierdzić na podstawie analizy zależności opisanych równaniami (23) i (24).

Przykłady wykresów logarytmicznych równania (23) pokazują rysunki 41 i 42.



Rys. 41. Wykresy logarytmiczne równania (23) dla bentonitu i biolytu.



Rys. 41 c.d. Wykresy logarytmiczne równania (23) dla zeolitu.

Przedziały liniowości wykresów oraz wartości wymiarów fraktalnych powierzchni mezoporów badanych minerałów obliczone z ich nachyleń, podane są w tabeli 21.

Tab. 21. Wymiary fraktalne powierzchni mezoporów, D , i zakresy fraktalności dla minerałów

	OBRÓBKA					Zakres Wspólny
	1N HCl	0,1N HCl	NAT	0,1N NaOH	1N NaOH	
BENTONIT						
Zakres frak.	0,42: -0,47	0,42: -0,87	-0,17: -1,97	0,33: -0,72	0,28: -0,87	-0,17: -0,47
D	4,18	3,95	4,08	4,08	3,51	
Zakres frak.	-1,27: -2,02	-1,22: -2,02	-0,17: -1,97	-0,92: -2,32	-1,07: -2,12	-1,27: -1,97
D	3,44	3,16	4,08	2,79	2,66	
BIOTYT						
Zakres frak.	0,33: -1,12	0,33: -0,87	0,33: -1,52	0,33: -1,87	0,33: -1,27	0,33: -0,87
D	2,49	2,10	2,09	2,11	2,13	
Zakres frak.	-1,45: -1,85	-1,02: -2,12				
D	5,47	2,91				
ILLIT KOREAŃSKI						
Zakres frak.	-0,62: -2,17	-0,37: -2,02	-0,47: -1,42	-0,37: -1,07	-0,57: -1,72	-0,62: -1,07
D	2,01	2,00	1,96	1,85	2,02	
Zakres frak.	-0,62: -2,17	-0,37: -2,02	-0,47: -1,42	-1,22: -1,97	-0,57: -1,72	-1,22: -1,42
D	2,01	2,00	1,96	2,94	2,02	

Uwagi: na końcu tabeli

Tab. 21 c.d. Wymiary fraktalne powierzchni mezoporów, D , i zakresy fraktalności dla minerałów

	OBRÓBKA					Zakres wspólny
	1N HCl	0,1N HCl	NAT	0,1N NaOH	1N NaOH	
ILLIT WĘGIERSKI						
Zakres frak.	0,38:-0,52	-0,12:-0,72	0,38:-0,42	-0,42:-0,82	0,33:-0,67	-0,42:-0,52
D	3,28	3,12	3,06	3,00	3,08	
Zakres frak.	-0,67:-1,92	-0,82:-1,92	-0,57:-1,62	-0,67:-1,52	-0,77:-1,52	-0,82:-1,52
D	3,75	3,54	4,12	4,56	4,58	
Zakres frak.	-0,67:-1,92	-0,82:-1,92	-1,77:-1,92	-1,62:-1,87	-1,67:-1,87	-1,67:-1,87
D	3,75	3,54	3,22	2,44	2,55	
KAOLIN HISZPAŃSKI						
Zakres frak.	0,33:-0,67	0,33:-0,47	0,33:-0,32	0,33:-0,47	0,33:-0,87	0,33:-0,32
D	5,03	3,00	4,09	3,86	3,61	
Zakres frak.	-0,77:-2,32	-0,57:-1,22	-0,32:-1,17	-0,57:-1,17		-0,77:-1,17
D	2,38	5,42	5,23	5,54		
KAOLIN KOREAŃSKI						
Zakres frak.	0,28:-0,77	0,28:-0,52	0,28:-0,42	0,13:-0,72	0,28:-0,67	0,13:-0,42
D	2,13	2,01	2,00	2,01	2,2	
Zakres frak.	-0,92:-1,72	-0,62:-2,02	-0,52:-1,62	-0,87:-2,02	-0,82:-1,87	-0,92:-1,62
D	3,13	2,95	3,22	3,04	3,15	
WERMIKULIT						
Zakres frak.	0,33:-0,12	0,18:-1,12	0,28:-1,57	0,28:-1,52	0,23:-1,82	0,18:-0,12
D	2,66	2,27	2,22	2,11	2,13	
Zakres frak.	-0,27:-1,52	-1,27:-1,82	0,28:-1,57	0,28:-1,52	0,23:-1,82	-1,27:-1,52
D	2,37	3,64	2,22	2,11	2,13	
Zakres frak.	-1,62:-1,87					
D	5,88					
ZEOLIT						
Zakres frak.	0,28:-1,87	0,03:-1,97	-0,12:-2,32	0,03:-0,72	0,28:-0,57	-0,12:-0,57
D	2,98	2,94	2,96	2,60	2,00	
Zakres frak.	0,28:-1,87	0,03:-1,97	-0,12:-2,32	-0,82:-1,77	-0,77:-2,07	-0,82:-1,77
D	2,98	2,94	2,96	3,40	3,76	

Uwagi: Zakresy fraktalności podane są w jednostkach $\log(r)$.

Ostatnia kolumna podaje przedziały wspólne zakresów fraktalności.

Wartości pisane pochyło przepisane są z wierszy wyższych, gdyż mają szersze przedziały fraktalności, obejmujące również zakresy porów drobniejszych

Wymiary fraktalne obliczano jedynie na podstawie tych danych $\log(r)$ i $\log(dV/dr)$, dla których współczynnik korelacji był nie mniejszy niż 0,95.

Badane minerały, za wyjątkiem muskowitu, wykazują fraktalny charakter powierzchni mezoporów, który jest różny dla poszczególnych minerałów. Trzy spośród badanych minerałów: bentonit, illit węgierski i kaolin hiszpański, posiadające cząstki o najwyższym stopniu dyspersji, mają pory o wymiarach fraktalnych znacznie przekraczających 3. Są to wartości teoretycznie niedopuszczalne. Występowanie takich wymiarów fraktalnych może być związane z faktem, iż badana próbki zawierają pory o kształcie

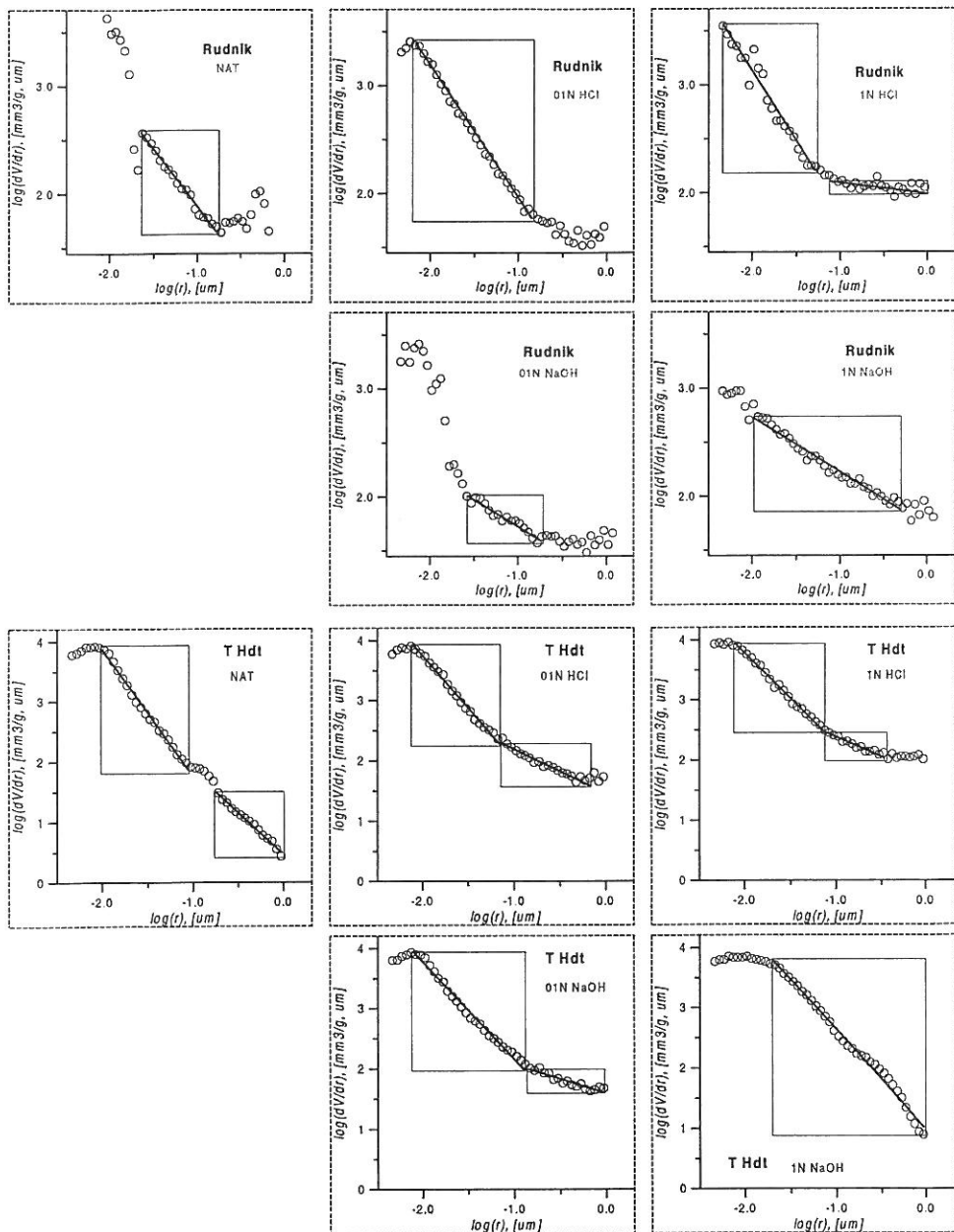
większych przestrzeni połączonych przewężeniami. Promieniowi przewężenia, traktowanemu jako promień poru odpowiada tu cała objętość przestrzeni. Wtedy również wartość dv/dr będzie znacznie większa, niż w przypadku poru cylindrycznego (modelu kształtu porów stosowanym w obliczeniach. Zastanawiające jest, że minerały o większych rozmiarach cząstek (i dużych porach międzyziarnowych) dobrze opisuje cylindryczny model porów, natomiast te o cząstkach małych temu modelowi nie podlegają), gdyż właśnie w ośrodkach granularnych, o dużych rozmiarach ziaren winny występować pory o charakterystyce zbliżonej do omawianej [47]. Dla wszystkich próbek muskowitu, można wyróżnić dość szeroki zakres liniowości wykresów logarytmicznych, jednak nachylenie linii jest dodatnie i obliczone wartości wymiarów fraktalnych byłyby niższe od 2 (około 1,8), czyli również teoretycznie niedopuszczalne. W tym przypadku jednak interpretacja powyższych zależności w kategoriach fraktalnych (znalezienie rozsądnej przyczyny takiego skalowania fraktalnego) wydaje się niestuszną.

Po zakwaszeniu i alkalizacji, zmienia się zarówno nachylenie jak i szerokość przedziałów liniowości, czyli przedziały fraktalności powierzchni mezoporów i wartości wymiarów fraktalnych. Należy zauważyć, że mezopory badanych materiałów po obróbce kwasem i zasadą, pomimo zmian rozmiarów zachowują charakter fraktalny. Dotyczy to również nowych porów pojawiających się po obróbce. W przypadku bentonitu, zakwaszenie i alkalizacja wpływa w mniejszym stopniu na wymiar fraktalny powierzchni porów o rozmiarach większych, niż tych o rozmiarach mniejszych. Dopiero obróbka 1N zasadą prowadzi do zmniejszenia wymiaru fraktalnego powierzchni porów grubszych, podczas gdy obie obróbki (szczególnie alkalizacja) prowadzą do wyraźnego spadku wartości D dla porów drobniejszych. Alkalizacja z kolei nie ma większego wpływu na wymiar fraktalny mezoporów biotyту, natomiast po obróbce 1N kwasem, wartość D dla porów grubszych wzrasta. Również pory o mniejszych rozmiarach, tworzące się w trakcie zakwaszenia mają wysokie wymiary fraktalne. Zmiany odczynu mają niewielki wpływ na charakter fraktalny mezoporów illitu i kaolinu z Korei. Wymiary fraktalne najszerszych mezoporów illitu z Węgier po obu obróbkach są praktycznie nie zmienione, w środkowym zakresie rozmiarów mezoporów, wartości D maleją po zakwaszeniu i rosną po alkalizacji, natomiast dla porów najdrobniejszych, wpływ zmian odczynu jest odwrotny. Dla kaolinu hiszpańskiego po obróbce 1N roztworami kwasu i zasady wyraźnie maleje wymiar fraktalny porów drobnych. Mezopory wermikulitu zachowują wymiary fraktalne po obróbce zasadą, natomiast zakwaszenie powoduje wzrost ich wymiarów fraktalnych. Zakwaszenie nie powoduje zmian charakteru fraktalnego porów zeolitu. Podczas alkalizacji wymiar fraktalny porów grubszych maleje, a porów drobnych rośnie.

Przedstawione dane sugerują, że indywidualny charakter danego minerału a nie odczyn środowiska decydują o zmianach charakteru fraktalnego powierzchni mezoporów w procesach zakwaszania i alkalizacji. Większe zmiany wymiaru fraktalnego, tak jak i porowatości obserwuje się częściej w środowisku kwaśnym niż zasadowym.

Przykładowe wykresy pokazujące zachowanie fraktalne badanych gleb przedstawia rysunek 42. Badane gleby wykazują również fraktalność powierzchni mezoporów. Gleby polskie w formach naturalnych posiadają jeden zakres fraktalności. Po ekstremalnym zakwaszeniu, w glebach z Rudnika, Tarnawatki i Werbkowic występują dwa przedziały porów o charakterze fraktalnym. W glebach z Korei mamy do czynienia z jednym

szerokim lub dwoma węższymi zakresami fraktalności mezoporów, zarówno przed, jak i po zakwaszeniu i alkalizacji



Rys. 42. Wykresy logarytmiczne równania (23) dla wybranych gleb

Przedziały liniowości wykresów oraz wartości wymiarów fraktalnych powierzchni mezoporów badanych gleb obliczone z ich nachyleń, podane są w tabeli 22.

Tab. 22. Wymiary fraktalne powierzchni mezoporów, D , i zakresy fraktalności dla gleb

	OBRÓBKA					Zakres wspólny
	1N HCl	0,1N HCl	NAT	0,1N NaOH	1N NaOH	
BUKOWINA						
Zakres frak.	-0,37:-1,67	-0,27:-1,97	-0,32:-1,57	-0,32:-2,07	-0,47:-2,17	-0,47:-1,57
D	2,00	2,24	2,01	2,29	2,2	
MACHNÓW						
Zakres frak.	-0,82:-1,37	-0,97:-1,47	-1,57:-2,02	-1,02:-2,02	-0,82:-1,77	brak
D	2,85	2,99	3,00	2,86	2,18	
ROGÓZNO						
Zakres frak.	-0,12:-0,87	-0,57:-1,12	-0,22:-1,57	-0,17:-1,27	-0,12:-1,37	-0,57:-0,87
D	2,21	2,98	2,00	2,24	2,14	
Zakres frak.	-1,22:-1,62					
D	2,98					
RUDNIK						
Zakres frak.	-0,12:-1,22	-0,97:-2,17	-0,77:-1,67	-0,75:-1,57	-0,30:-1,97	-0,97:-1,22
D	2,10	3,25	3,05	2,50	2,53	
Zakres frak.	-1,37:-2,32					
D	3,34					
TARNAWATKA						
Zakres frak.	-0,37:-1,07	-0,22:-1,32	-0,17:-1,47	-0,12:-1,22	-0,12:-1,27	-0,37:-1,07
D	2,07	2,38	2,27	2,10	2,07	
Zakres frak.	-1,27:-1,82					
D	2,73					
WERBKOWICE						
Zakres frak.	-0,32:-1,97	-0,82:-1,87	-0,82:-2,02	-0,57:-1,92	-0,62:-1,72	-0,82:-1,72
D	2,27	2,66	2,88	2,34	2,34	
TYPIC HAPLUDALF						
Zakres frak.	-0,57:-1,37	-0,17:-1,02	-0,32:-2,22	-0,47:-1,47	-0,47:-0,97	-0,57:-1,02
D	2,1	2,21	2,69	2,13	3,18	
Zakres frak.	-1,52:-1,97	-1,32:-2,07	-0,32:-2,22	-1,57:-2,17	-1,22:-2,17	-1,57:-1,97
D	3,11	2,67	2,69	3,11	2,7	
AQUIC HAPLUDALF						
Zakres frak.	-0,37:-1,07	-0,22:-0,67	-0,37:-0,82	-0,77:-1,87	-0,52:-2,12	-0,52:-0,67
D	2,82	3,26	2,77	2,21	2,43	
Zakres frak.	-1,22:-2,12	-0,77:-1,82	-0,97:-1,67	-0,77:-1,87	-0,52:-2,12	-1,22:-1,67
D	2,32	2,29	2,17	2,21	2,43	
TYPIC HAPLUDULT						
Zakres frak.	-0,17:-0,72	-0,27:-1,12	-0,17:-0,77	-0,12:-0,77	-0,07:-0,52	-0,27:-0,52
D	2,2	2,69	3,3	2,6	4,41	
Zakres frak.	-0,97:-2,12	-1,22:-2,12	-1,07:-2,07	-0,87:-2,07	-0,77:-1,72	-1,22:-1,72
D	3,43	3,73	4,09	3,58	3,69	

Uwagi: jak dla Tab. 21.

Tak jak i dla minerałów, tak i dla badanych gleb wymiary fraktalne obliczono jedynie na podstawie tych danych $\log(r)$ i $\log(dV/dr)$, dla których współczynnik korelacji był nie mniejszy niż 0,95.

Większość badanych próbek glebowych posiada wartości wymiaru fraktalnego powierzchni porów mieszczące się w przedziale od 2 do 3. W niewielu przypadkach wymiary fraktalne są większe od 3, co jest szczególnie widoczne dla mezoporów o mniejszych rozmiarach w próbkach gleby Typic Hapludult. Zarówno obróbka kwasem jak i zasada prowadzi do zdecydowanie mniejszych zmian wartości wymiaru fraktalnego w badanych glebach niż w minerałach. Wzrost a następnie spadek wartości D dla porów szerszych podczas zakwaszania obserwuje się w glebie z Bukowiny, Rogóźna, Rudnika, Tarnawatki i Yongsu (Aquic Hapludalf), w pozostałych glebach wymiar fraktalny maleje w trakcie zakwaszania. Dla gleb z Bukowiny i Rogóźna, wartość D rośnie po alkalizacji, dla pozostałych gleb polskich - maleje. Mezopory węższe mają wymiary fraktalne z reguły większe niż mezopory szersze, co dotyczy również tych, które tworzą się w wyniku zakwaszenia bądź alkalizacji gleb. Odwrotna zależność obserwowana jest dla gleby Aquic Hapludalf.

Na podstawie otrzymanych wyników, nie da się jednoznacznie wskazać określonych tendencji zmian charakteru fraktalnego badanych gleb pod wpływem zakwaszania i alkalizacji.

Podsumowanie

Ogólnie można stwierdzić, że w większości badanych minerałów i gleb zmiany struktury mezoporów pod wpływem zmian odczynu są wyraźne. Najbardziej jednoznaczne są zmiany średniego promienia mezoporów badanych gleb. Średni promień dla wszystkich gleb podczas zakwaszania i alkalizacji początkowo wzrasta (rozluźnienie struktury) a następnie maleje. Zarówno całkowita objętość mezoporów jak i wymiary fraktalne ich powierzchni nie zmieniają się w tym samym kierunku dla różnych próbek. Istotną obserwacją wydaje się być to, że nowo utworzone (w niektórych materiałach) pory w wyniku zakwaszania bądź alkalizacji mają również charakter fraktalny.

Zmiany porowatości pod wpływem zmian odczynu są w przypadku badanych minerałów i gleb trudne w interpretacji. Może to wynikać z wpływu indywidualnych cech badanych materiałów na badane zależności, jak również z niedostatecznego zakresu wykonanych badań, głównie z ograniczonej ilości próbek (badanych jedynie dla dwóch różnych stężeń kwasu i zasady).

Do znalezienia ogólnych tendencji powyższych zmian oraz powiązania ich z innymi właściwościami minerałów czy gleb niezbędne byłoby znaczne rozszerzenie skali pomiarów oraz uzupełnienie badań co najmniej o dokładne pomiary rozkładów wielkości cząstek o promieniu rzędu $10\mu\text{m}$ i mniejszym oraz ich zmian w trakcie zakwaszania i alkalizacji, bądź też o badania mikroskopowe przy znacznych powiększeniach.

CHARAKTERYSTYKA ZMIENNEGO ŁADUNKU POWIERZCHNIOWEGO MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI

Wielkość ładunku zmiennego oraz wartości średnie i rozkłady powierzchniowych stałych dysocjacji, określane na podstawie krzywych miareczkowania.

METODY POMIAROWE I OBLICZENIA

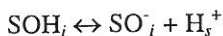
Badane próbki w monojonowych formach sodowych zadawano 1N roztworem NaCl i po 24 h doprowadzano do $\text{pH} = 2,9$ tak, aby nie zmieniało się ono przez 5 min., wirowano i odrzucano roztwór z nad osadu. Procedurę od momentu doprowadzania do $\text{pH} = 2,9$ powtarzano dwukrotnie. Po ostatnim wirowaniu odbierano połowę roztworu z nad osadu (ważenie) i oddzielnie miareczkowano pozostałą zawiesinę oraz roztwór 0.1N zasadą sodową sporządzoną na bazie 1N NaCl. Pomiary wykonywano przy użyciu automatycznego titratora (Radiometer Copenhagen), przy najniższej szybkości dodawania titranta (0.5ml/min) według metodyki podanej w pracy [117]. Punkty eksperymentalne krzywych miareczkowania rejestrowano automatycznie co 0,195 jednostki pH w przedziale $3,0 \leq \text{pH} \leq 8,3$. Rozrzut wyników dla trzech powtórzeń nie przekraczał 5%. Zastosowana metoda pomiaru zapewnia stałość stężenia soli neutralnej podczas miareczkowania (wielkość ładunku zmiennego zależy od stężenia soli), nieobecność jonów wymiennych o charakterze kwaśnym, które zostały wyrugowane podczas preparatyki form sodowych próbek (kwasowość wymienna mogłaby być uznana za ładunek powierzchni) oraz rozwinięcie ładunku zmiennego (wzrost ładunku ze wzrostem stężenia soli). Wysokie stężenie soli neutralnej zapewnia również minimalizację efektu suspensji [108,234]

Jeżeli od krzywej miareczkowania zawiesiny odejmiemy krzywą miareczkowania jej roztworu równowagowego, to dostaniemy "krzywą miareczkowania fazy stałej", pokazującą zależność zmian ładunku powierzchniowego od pH [58,59,168,222]. Dla dowolnej wartości pH mamy:

$$\Delta \text{SO}^-(\text{pH}) = \text{SO}^-(\text{pH}) - \text{SO}^-_{\text{ini}} = N_{\text{susp}} - N_{\text{sol}} \quad (25)$$

gdzie $\Delta \text{SO}^-(\text{pH})$ jest zmianą ładunku powierzchni w trakcie miareczkowania, wynikającą ze zmian stopnia dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych SOH; $\text{SO}^-(\text{pH})$ i SO^-_{ini} są kolejno aktualną i początkową wielkością ładunku powierzchniowego a N_{susp} i N_{sol} są odpowiednio ilościami moli zasady zużytej do miareczkowania zawiesiny i jej roztworu

równowagowego. Załóżmy, że faza stała zawiesiny posiada i rodzajów powierzchniowych grup funkcyjnych, SOH_i , których reakcje dysocjacji są opisane równaniami:



Stałe równowagi powyższych reakcji (stałe dysocjacji) wynoszą odpowiednio:

$$K_i = (\text{SO}^-_i)(\text{H}_s^+)/(\text{SOH}_i) \quad (26)$$

gdzie () oznaczają aktywności powierzchniowe. Aktywność powierzchniowa protonów, (H_s^+) , związana jest z ich aktywnością w roztworze, (H^+) , równaniem [223,224]:

$$(\text{H}_s^+) = (\text{H}^+) \exp(-F\Psi_s/RT), \quad (27)$$

gdzie F jest stałą Faradaya a Ψ_s potencjałem powierzchniowym (ściślej: potencjałem w płaszczyźnie dysocjacji).

Stopień dysocjacji i -tych grup przy danej wartości pH, $\alpha_i(K_i, \text{pH})$, wynosi:

$$\alpha_i(K_i, \text{pH}) = (\text{SO}^-_i)/(\text{SOH}_{i,0}) = K_i/[K_i + (\text{H}_s^+)]^{-1}, \quad (28)$$

gdzie a $(\text{SOH}_{i,0})$ oznacza całkowitą aktywność powierzchniową grup rodzaju i . Ilość ładunku powierzchniowego pochodzącego z dysocjacji wszystkich grup powierzchniowych przy danej wartości pH, $\text{SO}^-(\text{pH})$, jest równa:

$$\text{SO}^-(\text{pH}) = \sum_{i=1}^n N_i \alpha_i(K_i, \text{pH}) \quad (29)$$

gdzie N_i jest ilością grup rodzaju i . Jeśli N_i jest całkowitą ilością wszystkich grup funkcyjnych, to równanie (23) można teraz napisać jako:

$$\text{SO}^-(\text{pH})/N_i = \alpha_i(\text{pH}) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(K_i, \text{pH}) N_i/N_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i(K_i, \text{pH}) f(K_i), \quad (30)$$

czyli całkowity stopień dysocjacji powierzchni jest sumą stopni dysocjacji poszczególnych grup powierzchniowych, ważonych przez ich frakcje, $f(K_i)$.

Dla dowolnej wartości pH w trakcie miareczkowania mamy zatem:

$$[\Delta \text{SO}^-(\text{pH}) + \text{SO}^-_{\text{ini}}]/N_i = \sum_{i=1}^n \alpha_i(K_i, \text{pH}) f(K_i). \quad (31)$$

Korzystając z przybliżenia kondensacyjnego [168, 169] mamy:

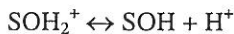
$$f(K) = 1/N_i \Delta[\Delta \text{SO}^-(\text{pH}) + \text{SO}^-_{\text{ini}}]/\Delta K, \quad (32)$$

gdzie z warunku $\alpha_i(K, \text{pH}) = 1/2$ mamy $K = (\text{H}_s^+)$ oraz dla skali logarymicznej:

$$f(pK) = 1/N_i \Delta[\Delta SO^-(pH)]/\Delta pK, \quad (33)$$

gdzie $pK = -\log K$, a $pH_s = pK$.

Fracje powierzchniowych grup funkcyjnych o danej wartości K (bądź pK) można zatem obliczyć z krzywych miareczkowania jeżeli znana jest wielkość N_i oraz zależność pH_s od pH . Dla prostych układów (np. półtoratlenków) istnieją równania opisujące zależność potencjału powierzchniowego od pH [88,223,224]. Dla innych, (np. kwasów humusowych) potencjał powierzchniowy oblicza się ze znajomości aktualnego ładunku powierzchni (np. z pomiarów pojemności jonowymiennej), przy założeniu odpowiedniego kształtu cząstek [66,159,168,245]. W drodze symulacji numerycznych łatwo jest znaleźć krzywe miareczkowania układów wieloskładnikowych, których składniki różnią się potencjałami powierzchniowymi, jednak zastosowanie procedur numerycznych do analizy doświadczalnych krzywych miareczkowania (w odwrotną stronę) jest obecnie praktycznie niemożliwe [252,253]. Stosuje się tu bardzo uproszczone założenie, że dla wszystkich składników jednocześnie występuje ta sama wielkość potencjału powierzchniowego "rozsmarowana" równomiernie po całej powierzchni. W układach glebowych przy niskich wartościach pH (już poniżej $pH = 8.2$ dla krawędzi bocznych niektórych minerałów ilastych [73] obok stałego i zmiennego ładunku ujemnego istnieje dość znaczna ilość powierzchni obdarzonych ładunkiem dodatnim [115,182]. W takim przypadku ujednoczenie wartości potencjału dla całej powierzchni nie ma sensu fizycznego. Również należy rozszerzyć pojęcie kwaśnej dysocjacji grup powierzchniowych tak, aby obejmowało ono grupy o ładunku dodatnim. Reakcje dysocjacji tych grup mogą być napisane w sposób:



Towarzyszące neutralizacji tych grup zasadą obniżenie wielkości ładunku dodatniego jest (matematycznie) równoważne wzrostowi ładunku ujemnego.

Często, określenie całkowitej ilości powierzchniowych grup funkcyjnych N_i , jest również bardzo trudne, jeśli nie niemożliwe. Wielkość ta jednak wpływa tylko na wartości liczbowe f_i a nie na ich stosunki (charakter funkcji rozkładu). Jeżeli wartości N_i oraz pH_s nie są znane, zakłada się, że wielkość N_i jest równa maksymalnemu mierzonemu przyrostowi ładunku zmiennego, N_{max} , oraz, że $pH_s = pH$. Fracje powierzchniowych grup funkcyjnych określa się wtedy względem wartości pozornych stałych dysocjacji, K_{app} :

$$f_i(pK_{app,i}) = 1/N_{max} [\Delta SO^-(pH_{i+1}) - \Delta SO^-(pH_i)] / (pK_{app,i+1} - pK_{app,i}) \quad (34)$$

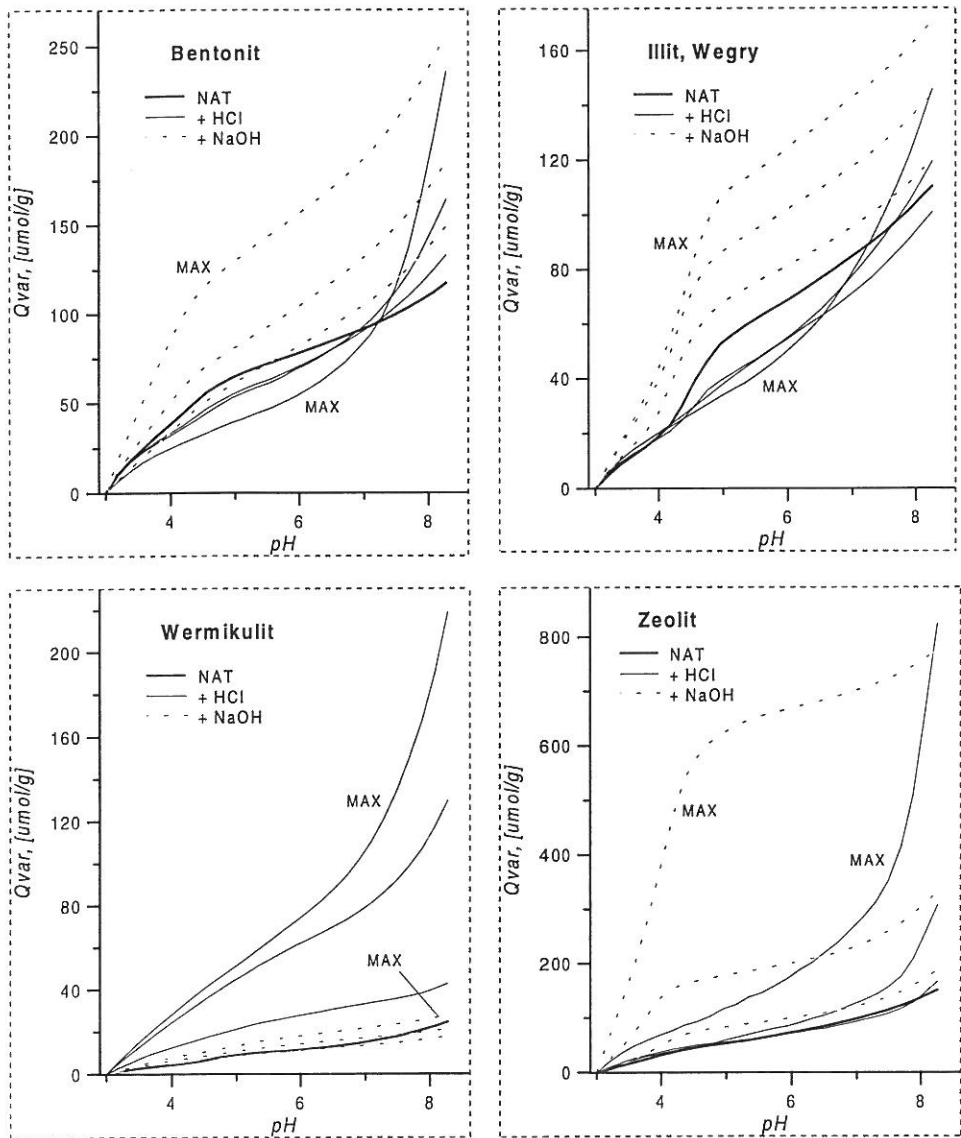
gdzie $pK_{app} = pH$. Na podstawie znajomości wielkości odpowiednich frakcji, oblicza się średnie wartości pK_{app} dla badanego zakresu, $pK_{app,av}$:

$$pK_{app,av} = \sum_{i=1}^n pK_{i,app} f_i(pK_{app}). \quad (35)$$

Dla celów porównawczych, tak otrzymane wyniki autor uznał za wystarczające.

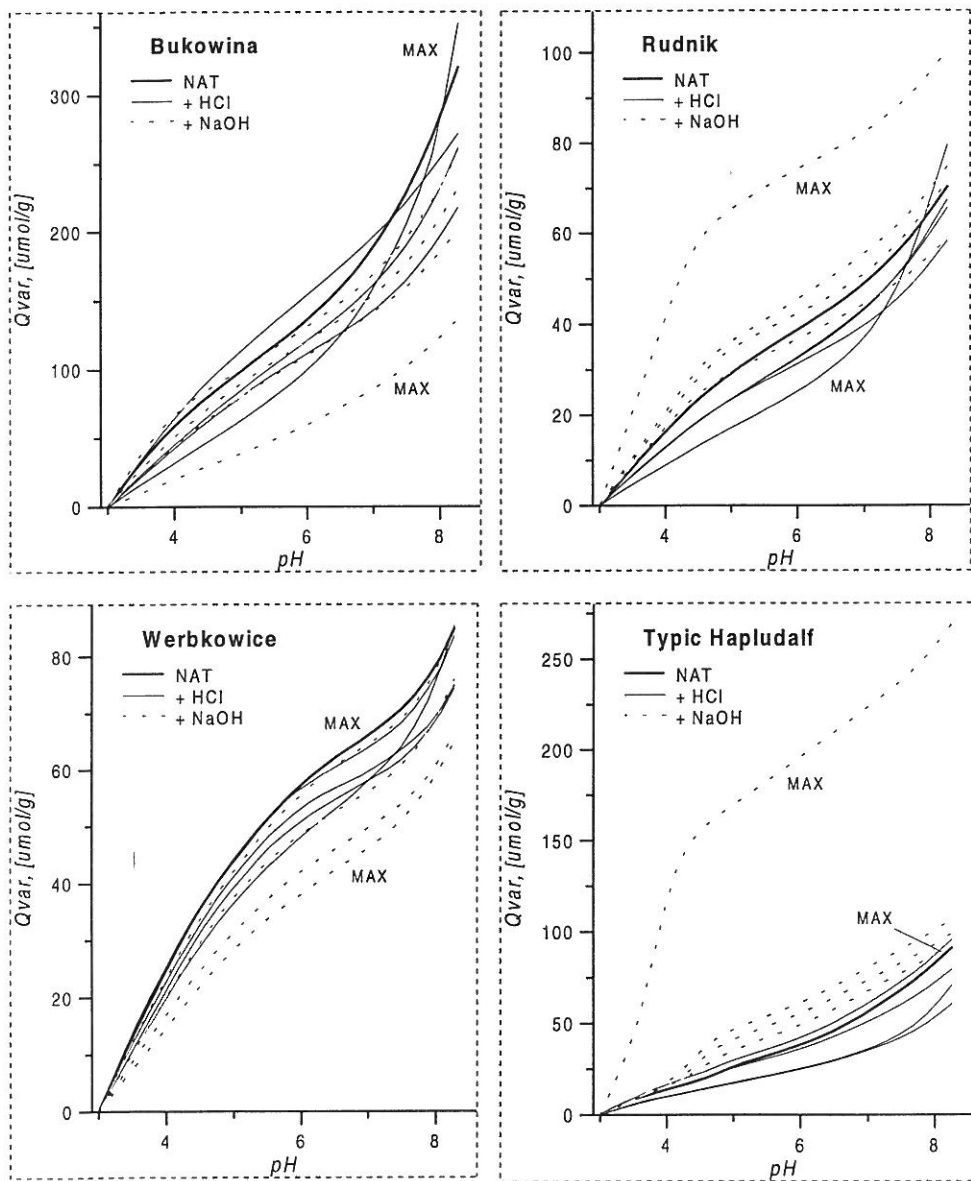
WYNIKI I Dyskusja

Przykładowe krzywe miareczkowania fazy stałej badanych minerałów pokazane są na rysunku 43.



Rys. 43. Krzywe miareczkowania fazy stałej wybranych minerałów po zakwaszeniu i alkalizacji

Przykładowe krzywe miareczkowania fazy stałej badanych gleb pokazuje rysunek 44.



Rys. 44. Krzywe miareczkowania fazy stałej wybranych gleb po zakwaszeniu i alkalizacji

Na obu powyższych rysunkach osie x i y znajdują się w odwrotnym położeniu, niż jest to zwykle stosowane, aby wyeksponować zależność wielkości ładunku zmiennego od pH.

Ilości moli zasady skonsumowanej w reakcji z powierzchnią podane są zatem na osi y jako wielkości przyrostu ładunku zmiennego od $\text{pH} = 3$ do danej wartości pH . Ponieważ krzywe miareczkowania próbek poddanych obróbce kwasem i zasadą układają się względem krzywych dla próbek naturalnych z zachowaniem kolejności odpowiadającej stężeniu użytego reagenta, w celu utrzymania przejrzystości rysunków, krzywe zróżnicowano jedynie pod kątem rodzaju obróbki, przy czym dodatkowo zaznaczono maksymalne stężenie reagentów.

Poszczególne krzywe miareczkowania zarówno dla materiałów naturalnych, jak i tych po zakwaszeniu i alkalizacji różnią się pod względem ilościowym jak i jakościowym (różnice w wartościach ładunku i w przebiegu krzywych). Wielkości całkowitego zmiennego ładunku powierzchni, Q_{var} , (ściśle: N_{max}) przedstawione są w tabelach 23 i 24.

Tab. 23. Całkowity ładunek zmienny minerałów po zakwaszeniu i alkalizacji

pH	Q_{var} , [$\mu\text{mol g}^{-1}$]								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	235,76	108,8	52,75	145,76	94,89	81,82	74,87	219,15	824,2
1	164,27	57,02	46,92	119,33	64,68	60,48	60,12	129,71	307,1
2	133,06	25,90	30,95	100,85	46,35	40,28	43,00	42,76	166,4
NAT	117,19	26,26	24,81	110,27	39,13	42,01	48,84	24,53	150,9
12	149,22	26,27	31,15	119,74	54,65	66,19	41,32	17,60	187,5
13	185,16	26,27	42,32	143,54	73,62	90,63	45,63	21,37	331,2
14	257,09	29,36	51,71	170,37	229,95	154,97	72,36	27,82	775,0

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw minerałów

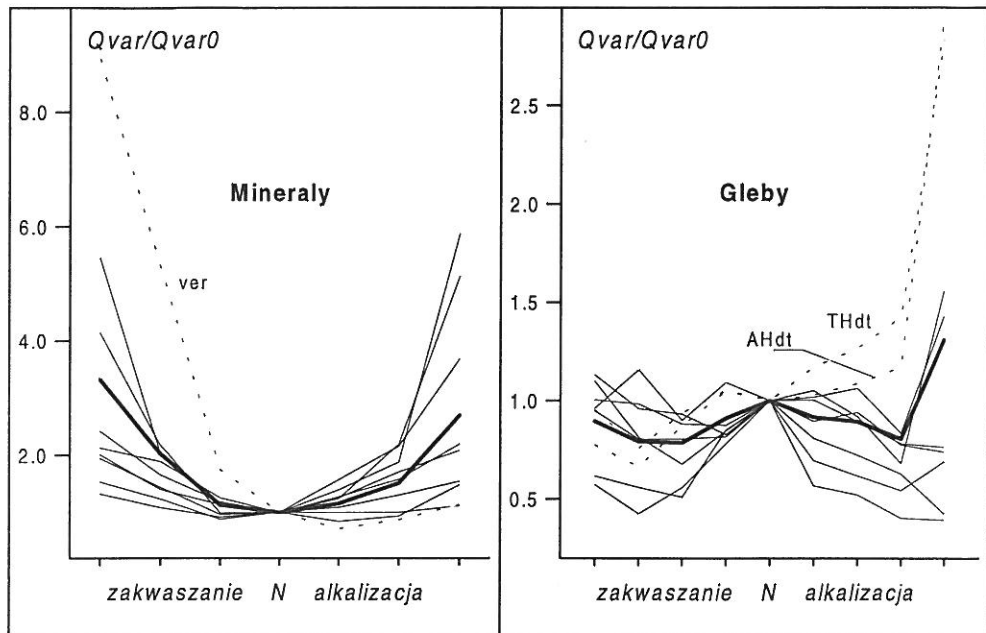
Tab. 24. Całkowity ładunek zmienny gleb po zakwaszeniu i alkalizacji

pH	Q_{var} , [$\mu\text{mol g}^{-1}$]								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdf	A Hpdf	T Hpdt
0	352,44	70,8	60,5	94,37	92,26	41,74	79,59	39,34	85,34
1	261,16	60,7	72,9	75,19	78,31	30,89	67,42	35,66	83,57
2	217,53	79,6	56,6	92,93	78,23	40,51	65,56	32,45	74,87
3	271,88	95,8	68,8	104,43	79,33	56,75	58,25	54,21	74,36
NAT	320,49	91,2	62,9	99,11	97,07	72,61	70,30	63,72	84,92
11	259,42	93,8	66,2	116,09	86,93	41,23	71,52	44,37	85,18
12	231,74	99,1	57,8	125,47	91,33	37,88	74,73	39,34	75,97
13	201,31	106,8	42,9	141,27	75,27	29,32	58,63	34,69	66,42
14	136,51	269,3	98,0	280,61	71,81	28,56	100,38	43,94	64,90

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty miejsc pochodzenia bądź nazw gleb

Ilościowe zmiany wielkości ładunku powierzchniowego badanych materiałów w procesach zakwaszania i alkalizacji określone z krzywych miareczkowania i przedstawione w tabelach 23 i 24 podsumowane są na rysunku 45. Rysunek przedstawia względne zmiany wielkości ładunku powierzchniowego próbek po obróbce kwasem i zasadą w stosunku ładunku próbek naturalnych. Tak jak i na poprzednich rysunkach pokazujących

zmiany względne, wartości na osiach rzędnych są ilorazami odpowiednich wielkości po zakwaszeniu lub alkalizacji do tych dla materiałów naturalnych: Q_{var} to wielkość ładunku zmiennego po obróbce; Q_{var0} to ładunek form naturalnych

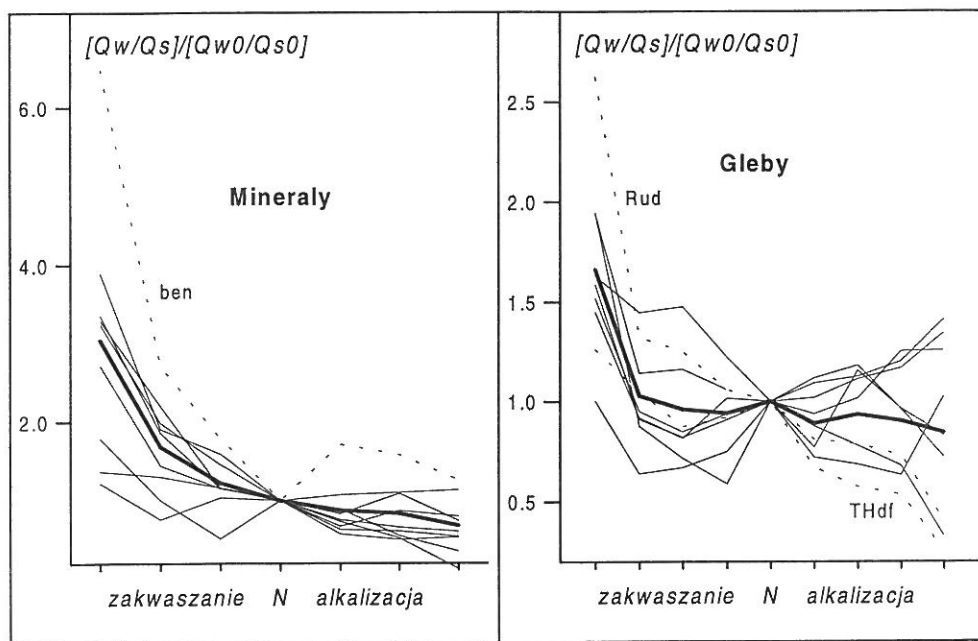


Rys. 45. Względne zmiany wielkości zmiennego ładunku powierzchniowego badanych materiałów po zakwaszeniu i alkalizacji

Dla badanych minerałów, ogólnie obowiązuje tendencja wzrostu wielkości zmiennego ładunku powierzchniowego w trakcie zwiększania stężenia podczas obróbki kwasem i zasada, natomiast dla gleb obowiązuje w większości tendencja odwrotna.

Oprócz zmian ilościowych, zakwaszenie i alkalizacja wyraźnie wpływają na zmiany charakteru krzywych miareczkowania badanych materiałów. Dla wszystkich minerałów za wyjątkiem biotyty i wermikulitu, wpływ alkalizacji jest zdecydowanie większy niż wpływ zakwaszania: zmienny ładunek powierzchniowy zdecydowanie wzrasta przy wzroście stężenia zasady w całym zakresie pH. Podobne tendencje obserwuje się dla gleby brunatnej z Rudnika oraz dla gleb Aquic i Typic Hapludalf. Dla dwóch wspomnianych minerałów, ładunek zmienny silnie wzrasta w trakcie zakwaszania. Ogólną tendencją dla wszystkich minerałów jest to, że po alkalizacji ładunek zmienny bardziej wzrasta w zakresie niskich wartości pH, natomiast po zakwaszeniu w zakresie wysokich wartości pH. We wszystkich pozostałych glebach, ładunek zmienny po zakwaszeniu i alkalizacji jest z reguły mniejszy niż dla próbek naturalnych w całym zakresie pH, z wyjątkiem gleb silnie zakwaszonych, gdzie często, przy wysokich wartościach pH, przekracza on ładunek dla form naturalnych. Naszkicowane powyżej tendencje zmian charakteru krzywych

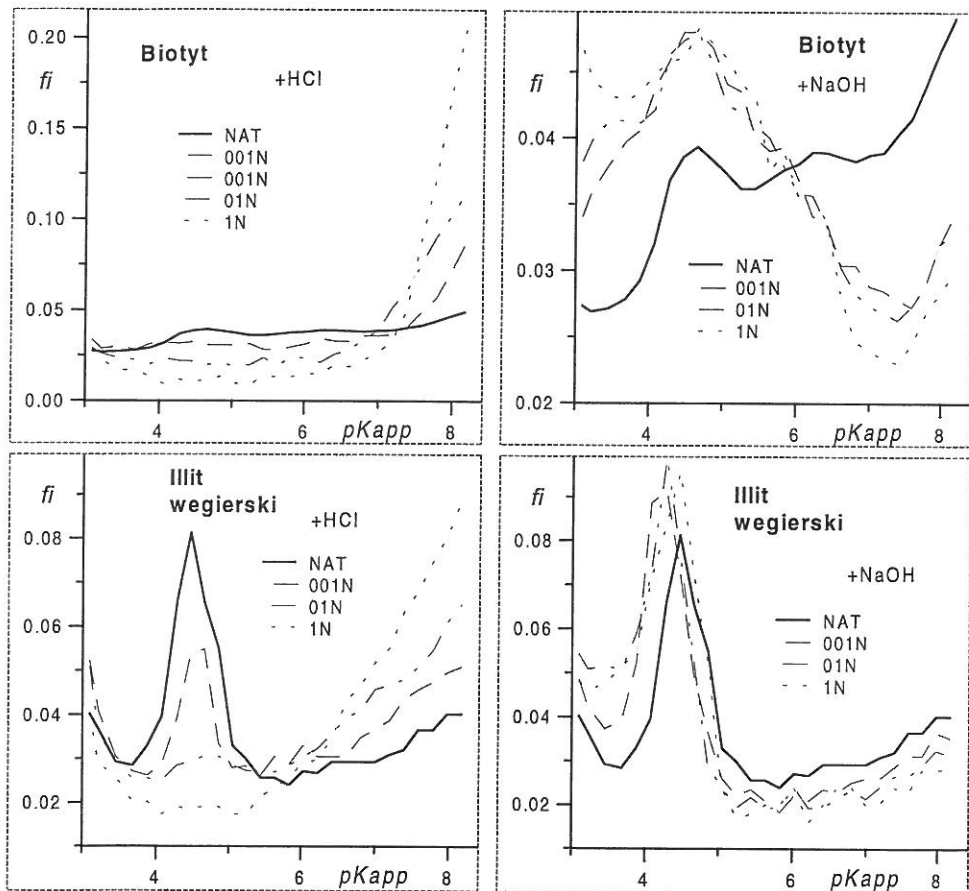
miareczkowania w różnych przedziałach pH związane są ze zmianami ilości powierzchniowych grup funkcyjnych o różnej mocy. Ładunek powierzchniowy obecny w zakresie niskich wartości pH winien pochodzić od grup powierzchniowych o charakterze silnie kwaśnym, niż ładunek pojawiający się w zakresie wyższych wartości pH. Jeżeli przedział pH analizowany w trakcie miareczkowania podzielimy na dwa równe przedziały oraz arbitralnie przyjmiemy, że za ładunek w przedziale obejmującym wyższe wartości pH odpowiadają grupy o charakterze słabo kwaśnym, natomiast w drugim przedziale o charakterze silnie kwaśnym, to stosunek ilości ładunku w obu tych przedziałach da nam stosunek ilości grup słabo i silnie kwaśnych. Znajomość tej ostatniej wielkości pozwoli, oprócz obserwacji zmian przebiegu krzywych miareczkowania w obu zakresach pH, na zgrubne określenie jakościowych zmian ładunku powierzchni. Rysunek 46 pokazuje względne zmiany stosunku ilości grup słabo (Q_w) i silnie (Q_s) kwaśnych dla badanych materiałów w procesach zakwaszania i alkalizacji.



Rys. 46. Względne zmiany stosunku ilości grup słabo i silnie kwaśnych mineralów i gleb po zakwaszeniu i alkalizacji. Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie.

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku wyraźnie widać, że o ile zakwaszanie prowadzi do wyraźnego wzrostu względnej ilości grup słabo kwaśnych, to, pomimo zdecydowanych zmian całkowitego zmiennego ładunku powierzchni podczas alkalizacji, względna ilość obu grup jest zbliżona do tych dla form naturalnych. Oznacza to, że podczas alkalizacji ogólny charakter ładunku powierzchniowego ulega daleko mniejszym zmianom, niż podczas zakwaszania.

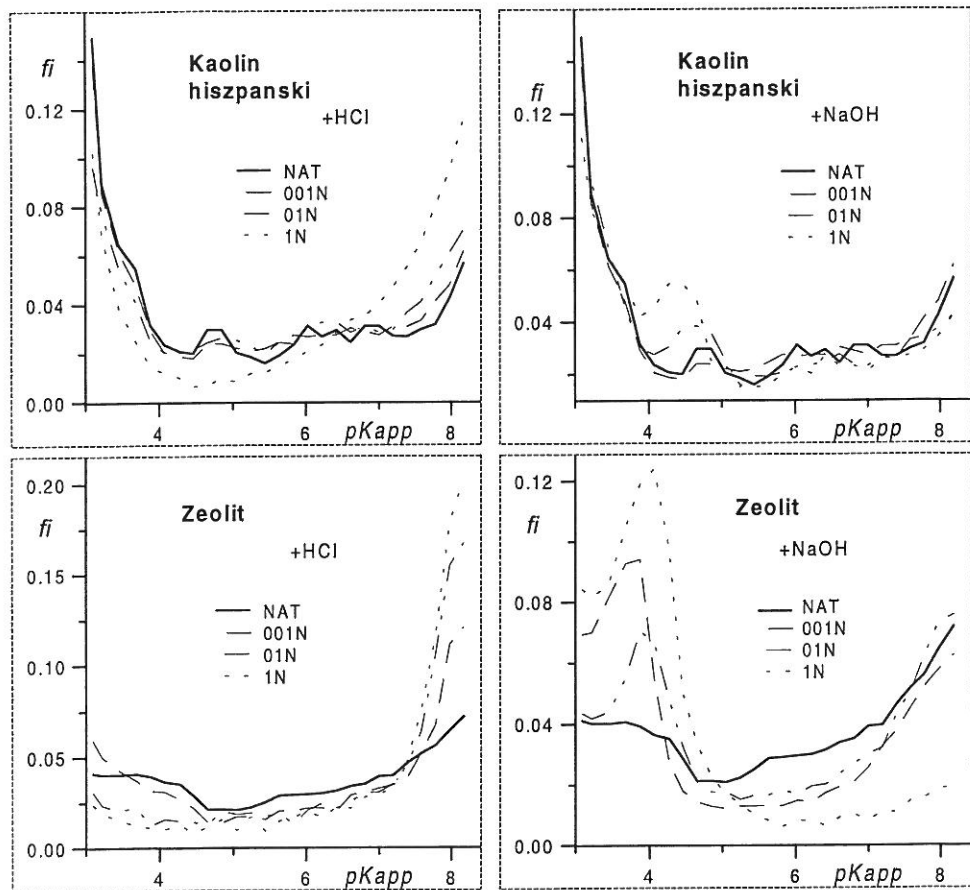
Bardziej dokładny obraz względnych ilości poszczególnych grup funkcyjnych o różnej mocy, generujących zmienny ładunek powierzchni badanych minerałów i gleb oraz ich zmian w procesach zakwaszania i alkalizacji można otrzymać badając funkcje rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych względem ich stałej dysocjacji. Przykłady takich funkcji dla badanych minerałów przedstawione są na rysunku 47.



Rys. 47. Rozkłady pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji biotyту i illitu i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji.

Dominującymi powierzchniowymi grupami funkcyjnymi badanych minerałów w formach naturalnych są te o logarytmach stałych dysocjacji około 3, 4.5 oraz 8. Ilościowe proporcje tych grup są różne dla poszczególnych minerałów. W bentonicie, illicie z Korei, kaolinie z Hiszpanii i muskowicie dominują grupy silnie kwaśne (pK_{app} około 3). Illit węgierski zawiera najwięcej średnio kwaśnych grup funkcyjnych o pK_{app} około 4.5. Vermikulit posiada mniej więcej podobne ilości grup funkcyjnych w okolicach pK_{app}

równych 3, 4.5 oraz 8, natomiast w biotycie grupy silnie kwaśne praktycznie nie występują. Badany zeolit ma względnie równomierny rozkład grup w badanym zakresie, z lekkim minimum przy pK_{app} około 5 i lekkim maksimum grup słabo kwaśnych..

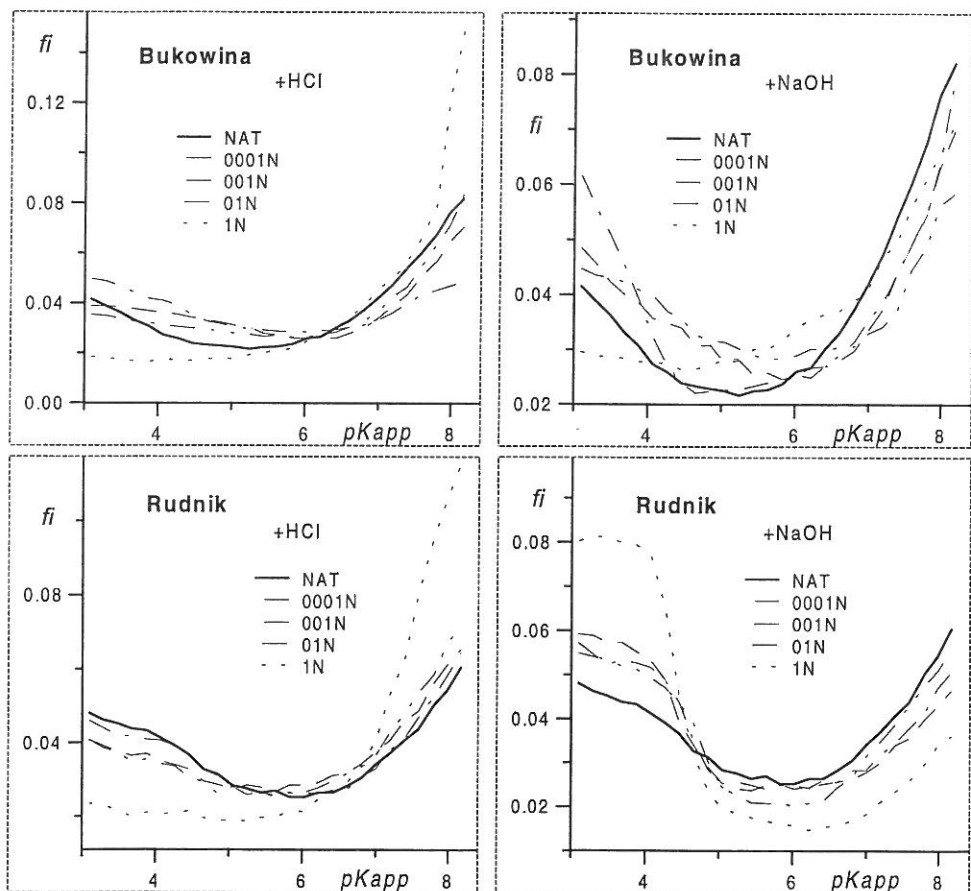


Rys. 47 c.d. Rozkłady pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji kaolinu i zeolitu i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji.

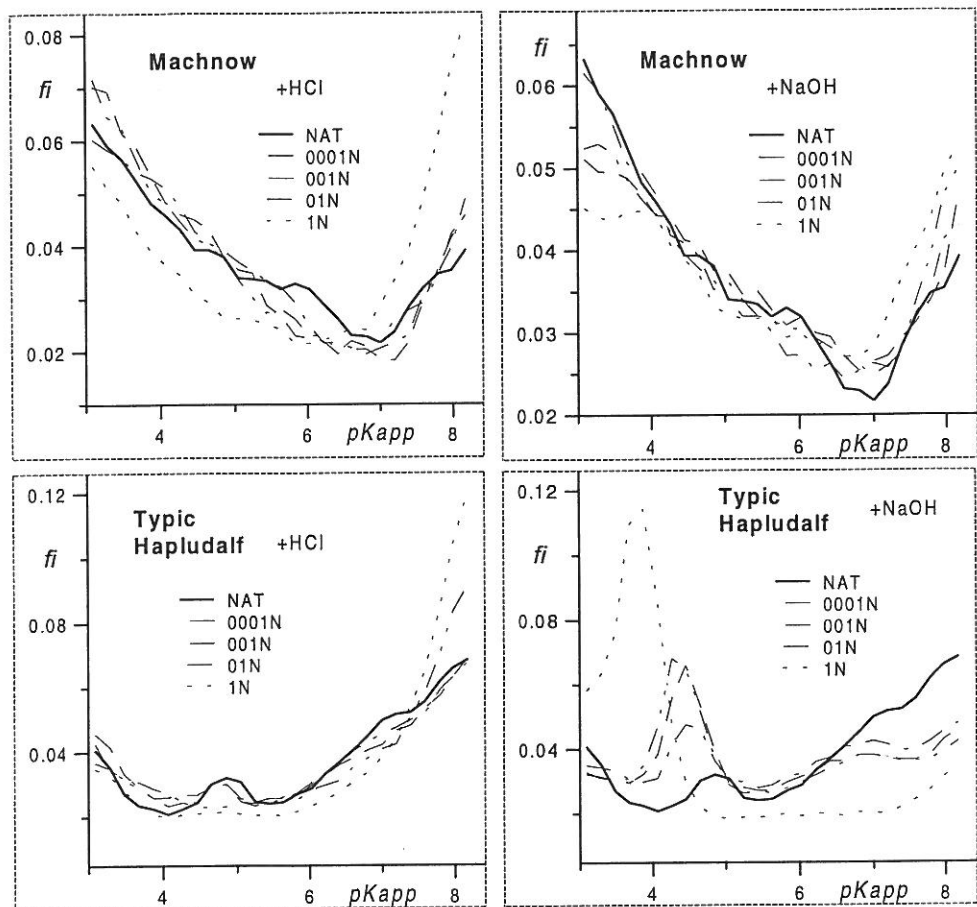
Wpływ zakwaszania i alkalizacji na względne ilości grup funkcyjnych o różnej mocy jest bardzo wyraźny dla większości badanych minerałów. Najmniejsze zmiany obserwowane są w przypadku muskowitu, dla którego w trakcie zakwaszania nieznacznie wzrasta ilość grup słabo kwaśnych i, również nieznacznie, maleje ilość grup silnie kwaśnych. Podczas zakwaszania wszystkich minerałów obserwuje się znaczny spadek ilości grup silnie kwaśnych (pK_{app} około 3), spadek ilości lub często zanik grup średnio kwaśnych (pK_{app} około 4.5) oraz wyraźny wzrost ilości grup słabo kwaśnych ($pK_{app} > 7$). Wyjątek stanowi illit z Korei, po zakwaszeniu którego pojawiają się (niewielkie) piki

grup średnio kwaśnych, praktycznie niewykrywalnych w materiale naturalnym). Alkalinizacja natomiast prowadzi do wzrostu udziału grup silnie kwaśnych, a szczególnie średnio kwaśnych. Dla niektórych minerałów (bentonit, kaolin hiszpański, zeolit) następuje dodatkowo przesunięcie piku grup średnio kwaśnych w stronę niższych wartości pK_{app} . Najwyraźniej widoczne jest to dla kaolinu z Hiszpanii. W przypadku wermikulitu, piki grup średnio kwaśnych przesuwają się w stronę wyższych wartości pK_{app} .

Przykłady funkcji rozkładu pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji oraz ich zmian w procesach zakwaszania i alkalizacji dla badanych gleb przedstawione są na rysunku 48. Funkcje rozkładu dla gleb polskich w formach naturalnych mają charakter zbliżony do paraboli. W glebach tych dominują grupy silnie i słabo kwaśne. W glebach z Korei występują dodatkowo piki grup średnio kwaśnych.



Rys. 48. Rozkłady pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji dwóch gleb brunatnych i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji.



Rys. 48 c.d. Rozkłady pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji rędziny czarnoziemnej oraz jednej z gleb koreańskich i ich zmiany po zakwaszeniu i alkalizacji.

Zmiany rozkładów stałych dysocjacji w glebach polskich po zakwaszeniu i alkalizacji są mniej wyraźne niż w badanych minerałach i glebach z Korei. W rędzinie czarnoziemnej z Machnowa i czarnoziemie z Werbkowic w trakcie alkalizacji ilość grup silnie kwaśnych maleje ze wzrostem stężenia zasady, w glebie z Bukowiny zjawisko to występuje po obróbce najbardziej stężoną zasadą. Można spodziewać się, że za spadek ilości silnie kwaśnych grup funkcyjnych podczas obróbki zasadą odpowiada usuwanie glebowej materii organicznej, posiadającej znaczny udział grup funkcyjnych o niskich wartościach pK_{app} [6,65,168]. Efekty tego procesu przeważają nad prawdopodobnym wzrostem ilości silnie i średnio kwaśnych grup powierzchniowych części mineralnej gleb. W warunkach zakwaszania względne zmiany ilościowe grup silnie i słabo kwaśnych nie są też zgodne ze zmianami stężenia użytego kwasu. W wielu przypadkach w trakcie zakwaszania następuje początkowy wzrost a następnie spadek ilości grup silnie kwaśnych, co

może być spowodowane odblokowywaniem przez protony silnie kwaśnych grup glebowej materii organicznej związanych uprzednio z jonami glinu czy żelaza.

W glebach z Korei, podobnie jak dla niektórych minerałów, w warunkach zakwaszenia obserwuje się wyraźny spadek lub zanik piku grup średnio kwaśnych oraz, w warunkach alkalizacji, jego wzrost. W glebie Aquic Hapludalf położenie piku nie zmienia się, natomiast w dwóch pozostałych glebach następuje jego przesunięcie w stronę niższych wartości pK_{app} , bardziej wyraźne dla, zilustrowanej na rysunku 46, gleby Typic Hapludalf.

Opisane powyżej zmiany funkcji rozkładu pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji odzwierciedlone się w zmianach średniej wartości pK_{app} dla badanego zakresu stałych dysocjacji. Średnie wartości pK_{app} dla badanych minerałów i ich zmiany w trakcie zakwaszania i alkalizacji podane są w tabeli 25.

Tab. 25. Średnie wartości pK_{app} dla badanych minerałów i ich zmiany w trakcie zmian odczynu

pH	pK_{app} , av								
	Ben	Bio	It Kor	It Węg	Ka Kor	Ka His	Mus	Ver	Ze
0	6,82	6,95	5,32	6,34	6,66	6,15	5,28	6,45	6,97
1	6,07	6,44	5,24	5,96	6,06	5,59	4,92	5,97	6,7
2	5,66	6	5,03	5,72	5,88	5,33	5,09	5,33	6,07
NAT	5,17	5,83	4,86	5,49	5,48	5,19	5,04	5,97	5,88
12	5,65	5,45	4,99	5,23	5,44	5,08	4,83	5,41	5,69
13	5,55	5,41	5,11	5,09	5,1	5,41	4,99	5,29	5,3
14	5,36	5,31	5,18	5,06	4,83	5,04	4,95	5,36	4,41

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty nazw minerałów

Średnie wartości pK_{app} dla badanych minerałów w formach naturalnych mieszczą się w zakresie od 4,86 do 5,88. W trakcie zakwaszania, dla wermikulitu następuje początkowy spadek a następnie wzrost średniej wartości pK_{app} , dla muskowitu po obróbce najbardziej rozcieńczonym kwasem wartość pK_{app} praktycznie nie zmienia się, następnie maleje i wzrasta po maksymalnym zakwaszeniu minerału. Dla pozostałych minerałów średnia wartość pK_{app} wzrasta wraz ze spadkiem pH przy zakwaszaniu. W warunkach alkalizacji początkowy wzrost a następnie spadek średniej wartości pK_{app} obserwuje się u bentonitu, tendencja spadek-wzrost-spadek pojawia się u kaolinu z Hiszpanii i muskowitu, natomiast u pozostałych minerałów średnia wartość pK_{app} maleje ze wzrostem pH.

Dla badanych gleb, średnie wartości pK_{app} i ich zmiany w trakcie zakwaszania i alkalizacji podane są w tabeli 26. Średnie wartości pK_{app} dla badanych gleb w formach naturalnych są nieco wyższe niż dla minerałów i mieszczą się w zakresie od 5,26 do 6,09. W glebach z Rudnika oraz dwóch glebach koreańskich Aquic Hapludalf i Typic Hapludult, średnie wartości pK_{app} wzrastają podczas zakwaszania. Dla pozostałych gleb następuje początkowy spadek a następnie wzrost średniej wartości pK_{app} , przy czym wartość minimalna pojawia się nie przy tych samych wartościach pH. Podczas alkalizacji wzrost średniej wartości pK_{app} występuje w glebach z Machnowa i Werbkowic, zawie-

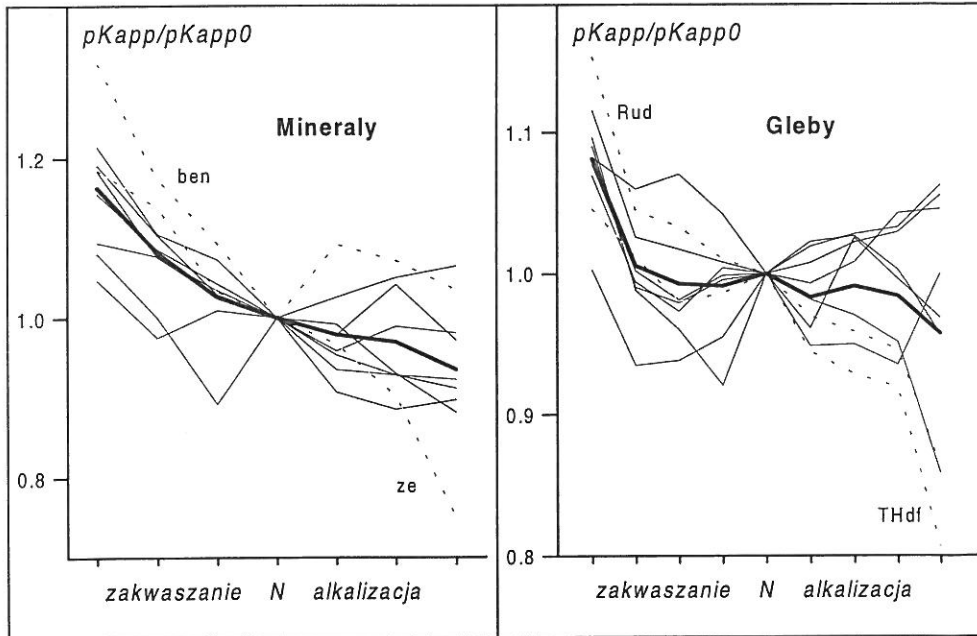
rających materię organiczną o znacznym stopniu humifikacji. W glebach Typic Hapludalt, Typic Hapludult i w glebie z Rudnika, wartość pK_{app} maleje wraz ze wzrostem pH. W pozostałych glebach występują tendencje spadek-wzrost lub wzrost-spadek.

Tab. 26. Średnie wartości pK_{app} dla badanych gleb i ich zmiany pod wpływem zmian odczynu

pH	pK_{app} , av								
	Buk	Mac	Rog	Rud	Tar	Wer	T Hpdf	A Hpdf	T Hpdt
0	6,66	5,76	5,73	6,53	5,71	5,68	6,37	6,02	6,44
1	6,01	5,23	5,34	5,91	5,31	5,28	6,17	5,90	5,92
2	5,84	5,17	5,36	5,85	5,20	5,17	5,97	5,95	5,87
3	5,60	5,26	5,46	5,72	5,36	5,26	6,01	5,80	5,82
NAT	6,08	5,28	5,71	5,66	5,34	5,27	6,09	5,56	5,77
11	5,77	5,32	5,49	5,49	5,30	5,37	5,76	5,69	5,67
12	5,77	5,40	5,86	5,43	5,38	5,42	5,66	5,71	5,60
13	5,68	5,44	5,69	5,36	5,57	5,44	5,60	5,58	5,49
14	6,08	5,58	5,53	4,89	5,58	5,60	4,92	5,33	4,96

Oznaczenia: nazwy próbek to skróty miejsc pochodzenia bądź nazw gleb

Dane przedstawione w tabelach 25 i 26 są podsumowane w postaci rysunku 49, pokazującego względne zmiany średniej wartości pK_{app} pod wpływem zmian odczynu



Rys. 49. Względne zmiany średniej wartości pK_{app} po zakwaszeniu i alkalizacji
Krzywa ciągła poprowadzona jest przez wartości średnie

Ogólną tendencją dla badanych gleb i minerałów jest wzrost średniej wartości pK_{app} w procesach zakwaszania i jej spadek w procesach alkalizacji. Prawdopodobnie, wzrost średniej wartości pK_{app} , powodowany jest ilościowym wzrostem słabo kwaśnych powierzchniowych grup funkcyjnych pochodzących z powierzchni amorficznej krzemionki, pozostałej w wyniku destrukcji minerałów i mineralnych składników gleb. Tlenki krzemu, mające punkt zerowego ładunku w okolicach $pH=3$ [182] posiadają silanolewe grupy powierzchniowe o charakterze słabo kwaśnym i krzywa ich miareczkowania, w badanym zakresie pH , przypomina rosnącą gałąź paraboli. Spadek średniej wartości pK_{app} podczas alkalizacji może być z kolei spowodowany usuwaniem tlenków krzemu (por tabele 2 i 3). Na indywidualne różnice w zachowaniu poszczególnych minerałów mają z pewnością wpływ reakcje powierzchniowe oraz usuwanie zanieczyszczeń, a w glebach dodatkowo reakcje i usuwanie materii organicznej.

Podsumowanie

Charakterystyki jakościowe i ilościowe zmiennego ładunku powierzchniowego badanych minerałów i gleb posiadają, w porównaniu z innymi badanymi charakterystykami powierzchniowymi, najbardziej wyraźne tendencje zmian w trakcie procesów zakwaszania i alkalizacji. Wielkość zmiennego ładunku powierzchni dla wszystkich badanych minerałów wzrasta w miarę przebiegu obu procesów. Wzrost ten, w środowisku kwaśnym, związany jest najprawdopodobniej ze wzrostem ilości słabo kwaśnych powierzchniowych grup funkcyjnych, pochodzących prawdopodobnie z powierzchni tlenków krzemu, produktów kwaśnej destrukcji minerałów. W środowisku alkalicznym stosunki ilościowe powierzchniowych grup funkcyjnych o różnej mocy praktycznie nie zmieniają się, co wskazuje, że wzrost ładunku powierzchni może być związany z dyspersją cząstek minerałów. Dla większości gleb wielkość zmiennego ładunku powierzchni maleje po obu obróbkach, z co odpowiedzialne wydają się głównie procesy usuwania materii organicznej oraz amorficznych składników mineralnych. Podobnie jak dla minerałów, zakwaszanie badanych gleb powoduje wyraźny wzrost ilości grup słabo kwaśnych. W środowisku alkalicznym obserwuje się zmiany o mniejszym nasileniu, jednak w poszczególnych przypadkach są one bardziej zróżnicowane niż dla minerałów, co związane jest prawdopodobnie z występującymi dodatkowo w glebach procesami usuwania materii organicznej i odblokowywania jej grup funkcyjnych, związanych z polikationami glinu lub żelaza. Zmiany względnych ilości poszczególnych grup funkcyjnych o różnej mocy odzwierciedlone są w zmianach funkcji rozkładu oraz wartości średnich stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych.

ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNI MINERAŁÓW I GLEB W PROCESACH ZAKWASZANIA I ALKALIZACJI

Podsumowanie i wnioski

W warunkach zakwaszania i alkalizacji obserwuje się wyraźne zmiany składu chemicznego, granulometrycznego oraz mineralogicznego gleb i minerałów. Powyższe zmiany są zdecydowanie mniejsze w środowisku alkalicznym, za wyjątkiem procesów usuwania materii organicznej oraz związków krzemu, które w środowisku kwaśnym są znacznie słabsze. W wyniku zakwaszania i alkalizacji obserwuje się zmiany ilości frakcji ilastej, zawartości krystalicznych tlenków żelaza, wielkości ładunku ujemnego oraz destrukcję sieci krystalicznej minerałów. Stabilność badanych czystych minerałów przy zmianach odczynu jest większa niż minerałów glebowych, co może wynikać zarówno z ich lepszego stopnia krystalizacji, jak też być spowodowane tym, iż, ze względów ilościowych, nie ulegają one w całości reakcji z dodanym kwasem lub zasadą.

Zmianom fizykochemicznym i mineralogicznym fazy stałej gleb i minerałów, towarzyszącym procesom ich roztwarzania przy zmianie odczynu środowiska, towarzyszą zmiany ich własności powierzchniowych. Od strony energetycznej, geometrycznej czy chemicznej, gleby oraz minerały posiadają niehomogeniczną powierzchnię, której niejednorodność charakteryzowana poprzez funkcje rozkładu, wymiary fraktalne, czy też wartości średnie badanych charakterystyk ulega również wyraźnym zmianom w trakcie procesów zakwaszania i alkalizacji. Obserwowane są zmiany powierzchni właściwej, energii adsorpcji, charakterystyk porów powierzchniowych (o promieniach rzędu nanometrów), wymiaru fraktalnego powierzchni, charakterystyk mezoporów (promienie rzędu mikrometrów), czy też zmiennego ładunku powierzchniowego.

Zarówno procesy zakwaszania jak i alkalizacji powodują z reguły wzrost powierzchni właściwej czystych minerałów oraz jej spadek dla gleb, z wyjątkiem tych, zawierających znaczne ilości frakcji ilastej. Podczas zakwaszania czystych minerałów wyraźnemu wzrostowi powierzchni właściwej towarzyszy niewielki spadek energii adsorpcji. Prawdopodobnie spowodowane jest to tworzeniem amorficznej krzemionki (w tym też powierzchniowej), która ma bardzo rozbudowaną lecz niskoenergetyczną powierzchnię, skąd można wnioskować, że tworzenie powierzchniowej krzemionki w wyniku ataku protonów może prowadzić do ujednorodnienia fizykochemicznego charakteru powierzchni. Dla gleb o mniejszej zawartości frakcji ilastej, spadek wielkości powierzchni właściwej może być spowodowany usuwaniem amorficznych składników gleby. Alkalizacja nie wpływa w tym samym kierunku na zmiany powierzchni właściwej różnych minerałów, natomiast gleby podlegają podobnym zmianom jak w środowisku kwaśnym, jednak o większym nasileniu, co związane wydaje się być z usuwaniem materii organicznej, tym większym, im wyższe jest pH roztworu glebowego. Zakwaszanie i alkalizacja powodują zmiany porowatości powierzchni. Zmiany te dla poszczególnych

czystych minerałów zachodzą w różnych kierunkach, natomiast dla gleb ilość porów szerszych podczas zakwaszania z reguły rośnie, natomiast podczas alkalizacji rośnie z reguły ilość porów węższych. Wielkość średniego promienia porów powierzchniowych dla minerałów maleje w środowisku zasadowym i kwaśnym za wyjątkiem tych o dużym stopniu dyspersji. Możliwe jest, że zmiany średniego promienia poru zależą również od stopnia rozdrobnienia materiału wyjściowego. W glebach zakwaszanych, średni promień poru rośnie, w alkalizowanych zaś maleje, za zmiany te odpowiadać może usuwanie materiału amorficznego i materii organicznej oraz reakcje powierzchniowe w procesach zakwaszania i alkalizacji, które w wyniku powodują zmiany porowatości powierzchni. Wymiar fraktalny powierzchni dla wszystkich badanych materiałów w środowisku kwaśnym maleje, co oznacza, że ich powierzchnie ulegają "wygładzeniu". Prawdopodobnymi tego przyczynami są, iż rozтворzeniu w kwasie ulegają znacznie łatwiej najdrobniejsze (najbardziej niejednorodne geometrycznie) cząstki fazy stałej bądź też procesy usuwania zanieczyszczeń powierzchniowych dominują nad powstawaniem produktów destrukcji składników mineralnych. Wymiar fraktalny powierzchni praktycznie nie zmienia się w środowisku zasadowym, co świadczy o łagodniejszym wpływie środowiska zasadowego na powierzchnie adsorbentów naturalnych.

Dla większości badanych minerałów i gleb wyraźnym zmianom pod wpływem zmian odczynu ulega struktura mezoporów. Średni promień mezoporów dla wszystkich gleb podczas zakwaszania i alkalizacji początkowo wzrasta (rozluźnienie struktury) a następnie maleje. Dla badanych minerałów zmiany średnich promieni zachodzą w różnych kierunkach. Zarówno całkowita objętość mezoporów jak i wymiary fraktalne ich powierzchni nie zmieniają się w tym samym kierunku dla różnych próbek. Istotną obserwacją wydaje się być to, że nowo utworzone (w niektórych materiałach) pory w wyniku zakwaszania bądź alkalizacji mają również charakter fraktalny.

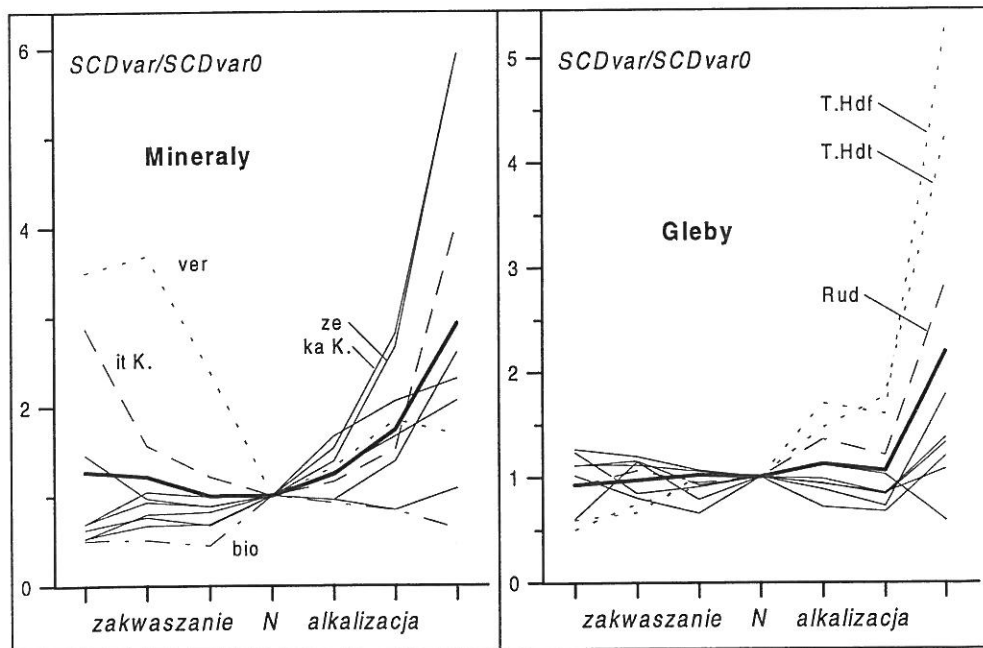
Dla wszystkich badanych minerałów wielkość zmiennego ładunku powierzchni rośnie w wyniku zakwaszania oraz alkalizacji. Wzrost ładunku w procesach zakwaszania związany jest ze zwiększeniem względnej ilości słabo kwaśnych grup powierzchniowych, pochodzących prawdopodobnie od hydroksytlenków krzemu (amorficznej krzemionki) powstałej jako produkt destrukcji sieci krystalicznej głównie minerałów ilastych. Rozkład powierzchniowych grup funkcyjnych minerałów w procesach alkalizacji nie ulega większym zmianom. Obserwuje się nawet wzrost ilości średnio kwaśnych grup powierzchniowych, co wskazuje na fakt, że powierzchnia minerałów ulega "oczyszczeniu" bądź też, że cząstki (pakiety) minerałów ulegają rozdrobnieniu (dyspersji), ekspozując nowe powierzchnie o podobnej, coraz bardziej wyraźnej, charakterystyce chemicznej. Dla gleb posiadających znaczne zawartości frakcji ilastej, zmiany wielkości zmiennego ładunku powierzchni są podobne jak dla minerałów. Dla gleb uboższych we frakcję ilastą, wielkość ładunku zmiennego w trakcie procesów zakwaszania i alkalizacji maleje, za co odpowiedzialne wydaje się być usuwanie materii organicznej.

Charakterystyki jakościowe i ilościowe zmiennego ładunku powierzchniowego badanych minerałów i gleb posiadają, w porównaniu z innymi badanymi charakterystykami powierzchniowymi, najbardziej wyraźne tendencje zmian w trakcie procesów zakwaszania i alkalizacji. Może to wynikać z faktu, iż o ile (w jednakowych warunkach eksperymentalnych) na adsorpcję pary wodnej wpływają jednocześnie co najmniej dwa czynniki : geometria i energetyka powierzchni adsorbenta, na porowatość również: skład

granulometryczny oraz struktura poddawanego badaniom agregatu, to za ładunek zmiennej odpowiada głównie jeden czynnik: rodzaj powierzchniowych grup funkcyjnych.

Ze względu na wielką różnorodność gleb a nawet i czystych minerałów, charakterystyki powierzchniowe materiałów wyjściowych znacznie różnią się pomiędzy sobą, co stanowi znaczne utrudnienie w poszukiwaniach jednoznacznych tendencji czy też reguł ogólnych zmian ich własności powierzchniowych w procesach zakwaszania i alkalizacji. O ile w indywidualnych przypadkach można rozsądnie wytłumaczyć zmiany zachodzące w próbkach pod wpływem zmian odczynu, to dla wybranych podzbiorów próbek zmiany te są przeciwstawne. Należy spodziewać się, że za zmiany właściwości powierzchniowych badanych materiałów pod wpływem zakwaszania i alkalizacji odpowiadają te procesy, które w poszczególnych przypadkach dominują. Nie są to procesy te same dla wszystkich materiałów.

Biorąc pod uwagę różnice własności powierzchniowych badanych materiałów po obu obróbkach, należy stwierdzić, że najprawdopodobniej, mechanizmy reakcji powierzchniowych są inne w warunkach zakwaszania niż w warunkach alkalizacji. Pomimo bardziej agresywnej reakcji kwasu niż zasady z badanymi materiałami, wiele otrzymanych wyników wskazywało, że ich powierzchnie stają się bardziej jednorodne w efekcie zakwaszania. Wniosek taki można też uzasadnić na podstawie obliczeń gęstości zmiennego ładunku powierzchniowego. Wielkość ta równa ilorazowi ilości powierzchniowego ładunku zmiennego i powierzchni właściwej, zmienia się daleko mniej w trakcie zakwaszania, aniżeli alkalizacji, co pokazane jest na rysunku 50.



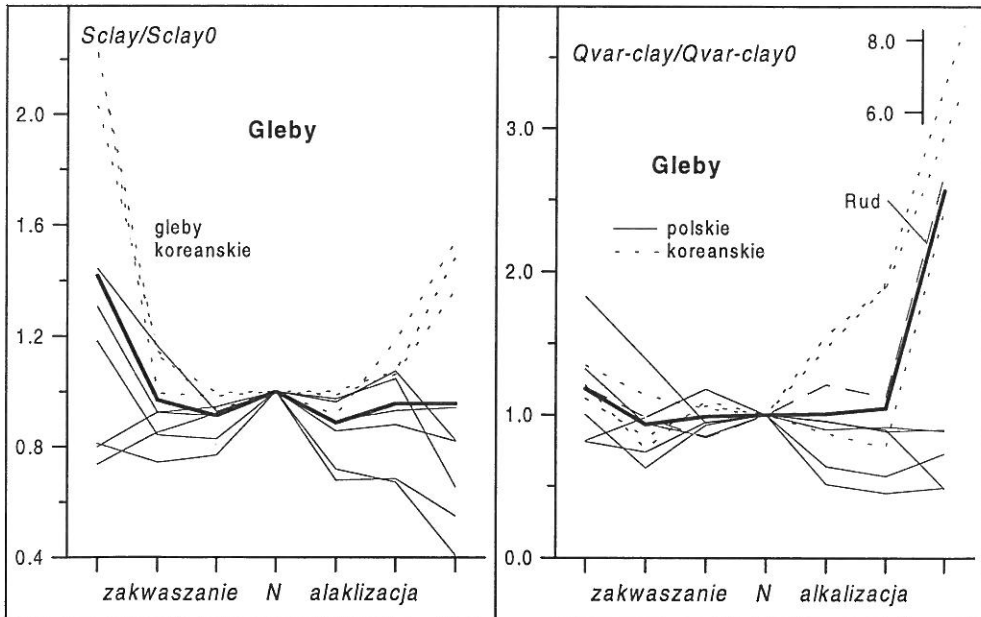
Rys. 50. Zmiany względnych wielkości gęstości ładunku powierzchniowego, $SCDvar$, w procesach zakwaszania i alkalizacji. Krzywa pogrubiona poprowadzona jest przez wartości średnie.

Może to również sugerować, że usuwane w trakcie alkalizacji zanieczyszczenia prowadzą do bardziej wyraźnego wyeksponowania charakteru powierzchni czystych składników badanych układów.

Oprócz ich wyjściowych właściwości, istotny wpływ na zmiany charakterystyk powierzchniowych gleb i minerałów w procesach zakwaszania i alkalizacji mogą mieć różnice pomiędzy właściwościami produktów destrukcji poszczególnych minerałów, czy też mineralnych składników gleby, usuwanie zanieczyszczeń (w tym zanieczyszczeń powierzchniowych) oraz zmiany stopnia dyspersji (rozpad taktoidów czy pakietów). W glebach istotne są również różnice charakteru materii organicznej pozostałej w próbkach.

Wydaje się, że dokładne poznanie wpływu zmian odczynu na właściwości powierzchni materiałów glebowych wymagałoby nagromadzenia znacznej ilości materiału doświadczalnego, pozwalającego na rzetelną statystyczną analizę badanych zmian powierzchniowych w zależności od zmian składu granulometrycznego, składu ilościowego i jakościowego komponentów amorficznych, składu jakościowego materii organicznej. Interesujące byłoby przeprowadzenie badań na poszczególnych frakcjach glebowych. W przypadku badań czystych minerałów, celowe byłoby dodatkowe poddanie ich wstępnej, łagodnej obróbce w celu oczyszczenia powierzchni.

Jeżeli założymy, że to właśnie zmiany zachodzące we frakcji ilastej (z uwagi na jej największą powierzchnię) są w największym stopniu odpowiedzialne za zmiany właściwości powierzchniowych gleb, to badane wielkości, przeliczone na frakcję ilastą, będą jeszcze bardziej wyraźne, co przykładowo pokazuje rysunek 51.



Rys. 51. Względne zmiany wielkości powierzchni właściwej (S) oraz zmiennego ładunku powierzchniowego (Q_{var}) przeliczone na frakcję ilastą. Krzywe pogrubione - wartości średnie.

Podczas obróbki kwasem i zasadą zawartość tej frakcji zdecydowanie maleje, co może znacznie zawiązać otrzymane wartości. Widoczne jest to poprzez porównanie wyżej przedstawionej zależności $S_{clay}/S_{clay,0}$ z zależnością $S/S,0$ (rysunek 25, str. 42) oraz zależności $Q_{var-clay}/Q_{var-clay,0}$ z odpowiadającą jej dla gleb w całości zależnością $Q_{var}/Q_{var,0}$ (rysunek 45, str. 83). Należy zauważyć, że zmiany powierzchni właściwej i zmiennego ładunku powierzchniowego dla gleb, przeliczone na frakcję ilastą zbliżone są do odpowiadających im zależności dla czystych minerałów. Powyższe zależności, celem ich sprawdzenia, winny być oczywiście przebadane dla wydzielonej z gleb frakcji ilastej, gdyż te, obliczane na podstawie wyników dla gleb "w całości" nie są w pełni miarodajne.

Zmiany badanych charakterystyk minerałów i tworzywa glebowego podczas zakwaszania i alkalizacji, prawdopodobnie ze względu na wielką różnorodność materiałów naturalnych, wydają się zależeć od wielu parametrów wyjściowych jak też różnic mechanizmów ich reakcji z kwasem i zasadą co powoduje pojawianie się wielu indywidualnych różnic w zachowaniu poszczególnych materiałów przy zmianach odczynu. Najbardziej ogólne tendencje tych zmian pokazane są w tabelach 27 i 28.

Tab. 27. Ogólne tendencje zmian badanych charakterystyk minerałów i gleb w trakcie zakwaszania.

MAT	<i>S</i>	<i>Eav</i>	<i>Vpor</i>	<i>rav</i>	<i>Ds.</i>	<i>TCV</i>	<i>Rav</i>	<i>D</i>	<i>Qvar</i>	<i>pK</i>
Ben	A	B	A	A	B	D	B	C	A	A
Bio	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
it K	D	D	C	C	B	A	D	A	A	A
it W	A	B	A	C	B	C	C	A	A	A
ka K	A	B	A	B	D	D	D	A	A	A
ka H	A	D	A	A	B	A	A	C	A	A
Mus	A	C	C	B	C	C	B		A	C
Ver	A	C	A	B	C	D	C	C	A	A
Ze	A	C	A	B	A	D	D	C	A	A
Buk	B	B	D	C	B	D	D	D	C	A
Mac	B	B	C	A	B	D	D	B	C	C
Rog	B	B	B	C	B	C	D	D	D	C
Rud	B	D	B	A	B	D	D	D	C	A
Tar	B	B	B	C	B	D	D	D	C	C
Wer	B	B	D	C	B	D	D	B	C	C
T.Hf	C	C	A	B	B	D	D	A	C	C
A.Hf	C	D	C	D	B	D	D	A	C	C
T.Ht	C	C	C	D	B	D	D	B	C	A

Oznaczenia: tendencje: A-wzrost; B-spadek; C-spadek/wzrost; D-wzrost/spadek danych wartości podczas zakwaszania. Litery pogrubione wpisano w te kolumny, gdzie co najwyżej jeden materiał miał tendencje inne niż pozostałe (gleby polskie i koreańskie traktowano niekiedy jako niezależne podgrupy). Oznaczenia próbek oraz badanych charakterystyk są takie, jak w tekście pracy.

Tab. 28. Ogólne tendencje zmian badanych charakterystyk minerałów i gleb w trakcie alkalizacji.

MAT	S	Eav	Vpor	rav	Ds.	TCV	Rav	D	Qvar	pK
Ben	D	C	D	C	B	B	C	B	A	B
Bio	A	A	B	D	A	A	D	A	A	B
it K	D	C	B	D	D	D	D	D	A	A
it W	B	B	D	D	C	A	C	C	A	B
ka K	C	A	B	D	D	A	D	C	A	B
ka H	C	D	C	D	A	A	A	B	A	D
Mus	A	A	B	D	C	B	B		A	D
Ver	C	D	D	C	C	D	C	C	A	C
Ze	A	A	D	D	A	A	D	A	A	B
Buk	B	B	B	D	D	D	D	B	B	C
Mac	B	D	B	D	B	D	D	D	A	A
Rog	B	D	B	C	D	D	D	D	C	D
Rud	B	D	B	B	A	D	D	C	A	B
Tar	B	B	B	B	C	B	D	B	D	A
Wer	B	D	B	D	C	D	D	B	B	A
T.Hf	C	A	D	D	C	A	D	D	C	B
A.Hf	C	B	A	D	B	A	D	A	C	B
T.Ht	C	A	B	B	A	A	D	C	B	B

Oznaczenia: podobnie jak dla tabeli 27.

Przy określaniu najbardziej ogólnych tendencji zmian często zaniebdywano wartości dla próbek naturalnych. Zarówno w przypadku gleb, jak i minerałów wpływ zakwaszania na zmiany badanych charakterystyk wydaje się być bardziej jednoznaczny, niż wpływ alkalizacji. Niektóre z tych charakterystyk mogą być prawdopodobnie zastosowane w celu monitoringu intensywności procesów zakwaszania gleb, co jednak wymaga sprawdzenia w bardziej łagodnych warunkach zakwaszania (niższe stężenia i dłuższy czas równowagi), niż te stosowane w niniejszej pracy.

Ponieważ bezwzględne wartości liczbowe badanych charakterystyk różnią się znacznie dla materiałów w formach naturalnych, wydaje się niemożliwe określenie wartości progowych, powyżej, czy poniżej których dany materiał można uznać za zmieniony w wyniku zakwaszenia bądź alkalizacji.

"Tajemnice przyrody nie mają granic, podobnie jak nasze pragnienie ich poznania. Każde doświadczenie, jakie wykonujemy w celu sprawdzenia hipotezy, prowadzi do nowych pytań" (Baruch Blumberg, laureat Nagrody Nobla, 1976). Pytań tych często jest więcej, niż uzyskanych odpowiedzi. Otrzymane w niniejszej pracy wyniki sugerują potrzebę wykonania jeszcze większej ilości bardziej precyzyjnych doświadczeń, których zakres obejmować powinien zarówno badania modelowe jak i te, służące do zebrania wyników poddających się obróbce statystycznej.

Odpowiedzi na pytania, wynikające z postawionego w niniejszej pracy celu i otrzymane w trakcie przeprowadzonych badań, można ująć w postaci następujących wniosków:

1. Własności powierzchniowe ulegają z reguły bardzo wyraźnym zmianom w procesach zakwaszania i alkalizacji. W większości, zmiany te są bardziej jednoznaczne w przypadku czystych minerałów niż dla tworzywa glebowego. Dla gleb, wypadkowym efektem takich zmian mogą być ogólne zmiany ich własności sorpcyjnych, wodnych czy strukturalnych, prowadzące do zmian żyzności.
2. Zmiany powierzchniowe gleb i minerałów wykazują bardziej wyraźne tendencje w wyniku zakwaszania niż alkalizacji, co może być spowodowane większym ujednorodnieniem powierzchni w wyniku reakcji z protonami.
3. Mechanizmy reakcji fazy stałej materiałów glebowych w warunkach zakwaszania są inne niż w warunkach alkalizacji. Podczas zakwaszania dominującym procesem wpływającym na zmiany właściwości fazy stałej wydaje się być tworzenie amorficznej krzemionki, natomiast w wyniku alkalizacji rozpad cząstek mineralnych. W obu przypadkach, zmiany właściwości powierzchniowych mogą być również spowodowane oczyszczaniem powierzchni, roztwarzaniem cząstek najdrobniejszych i składników amorficznych. W glebach istotne wydają się też procesy usuwania materii organicznej oraz odblokowywania jej grup funkcyjnych.
4. Pod pewnymi względami, gleby mogą "przeciwstawiać się" procesom degradacji w wyniku zakwaszania. Na przykład wzrost zmiennego ładunku powierzchni po silnym zakwaszeniu może częściowo kompensować spadek pojemności wymiennej w wyniku destrukcji sieci krystalicznej minerałów. Podobnie spadek powierzchni właściwej gleby może być częściowo kompensowany jej wzrostem dla minerałów glebowych.
5. Niektóre z badanych charakterystyk mogą mieć zastosowanie w monitorowaniu procesów zakwaszania czy alkalizacji gleb.
6. Ze względu na wielką różnorodność własności powierzchniowych gleb i minerałów, znalezienie ogólnie obowiązujących reguł ich zmian w procesach zmian odczynu wydaje się bardzo trudne. Wielce pomocne w tych poszukiwaniach byłoby z pewnością poszerzenie zakresu metod badawczych o mikroskopię elektronową czy też laserowy pomiar wielkości cząstek. Celowe wydaje się również prowadzenie dalszych badań, szczególnie w warunkach bardziej zbliżonych do naturalnych.

LITERATURA

1. Alekseeva T.V., Alekseev A.O., Morgun E.G., Józefaciuk G., Hajnos M., Sokolowska Z. 1993. *Clay mineralogy and iron state as indicators of soil forming processes in typical soils of Lublin Upland region*. Int. Agrophysics, 7, 69-76.
2. Allen B.L., Hajek B.F. 1989. *Mineral occurrence in soil environments*. w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition*. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc, 199-278.
3. Andersson S. Valeur I., Nilson I. 1994. *Influence of lime on soil respiration, leaching of DOC, and C/S relationships in the mor humus of a Haplic Podsol*. Environment International, 20, 1: 81-88.
4. Anioł A. 1985 *Aluminum tolerance in cereals*. Biuletyn IHAR, 156, 7-11.
5. Anioł A. 1985. *Principles of breeding plants tolerant to aluminum toxicity*. Biuletyn IHAR, 156, 185-194;
6. Arai S., Kumada K. 1977. *An interpretation of the conductometric titration curve of humic acid*. Geoderma, 19, 21-35.
7. Aranovich G.L. 1992. *The theory of polymolecular adsorption*. Langmuir, 8, 736-739.
8. Avnir. D., Farin, D., Pfeifer P. 1985. *Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach*. J. Colloid Interface Sci. 103, 112-123.
9. Baliotti A.B, Kopylova E.A., Abakumova R.A. 1995. *Issledowanie kislотно-osnownykh svoystw α , β , γ , δ -mezo-tetrafenylporfina metodom dwuchfaznogo titrowania*. Zhurnal Fizicheskoy Khimii, 69, 12, 2176-2178.
10. Bandoz T.J., Jagiełło J., Andersen B., Schwartz J.A. 1992. *Inverse gas chromatography study of modified smectite surfaces*. Clays Clay Miner., 40, 3, 306-310.
11. Barnhisel R.I., Bertsch P.M. 1989. *Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite*. w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition*. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc. 729-788.
12. Bartoli F., Phylippy R., Doirisse M., Niquet S., Dubuit M. 1991. *Structure and self-similarity in silty and sandy soils: The fractal approach*. J. Soil Sci. 42, 167-185.
13. Biscay P.E. 1965. *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans*. Geol. Soc. Am. Bull. 76, 803-832.
14. Bishop K. Pettersson C. Allard B., Ying-Hua Lee. 1994. *Identification of the riparian sources of aquatic dissolved organic carbon*. Environment International, 20, 1: 11-19.

15. Blume H.P., Horn R. 1982. *Belastung und Belastbarkeit Berliner Rieselfelder nach einem Jahrhundert Abwasserberieselung*. Zh. Kulturtechnik Flurbereinigung, 23:236-248.
16. Bogda A., Chodak T. 1991. *Mineralogical and physico-chemical properties of soils from the devastated forest area in Izerskie Mountains*. Proc 7th Euroclay Conf. Dresden, 113-118.
17. Boguszewki W., Lityński T., Popławski Z. Eds.. 1970. *Problemy wapnowania*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 105, 12-219.
18. Bolland M.D.A., Posner A.M., Quirk J.P. 1976. *Surface charge on kaolinites in aqueous suspension*. Aust. J. Soil Res. 14, 197-216.
19. Bolt G.H. 1997. *Soil pH, an early diagnostic tool: Its determination and interpretation*. w: *History of Soil Science*. Yaloon D.H. and Berkowicz S. Eds., Catena Verlag, Germany, Advances in GeoEcology, 29, 177-210.
20. Borchardt G. 1989. *Smectites*. w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition*. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc. 675-728.
21. Bouabid R., Nater E.A., Bloom P.R. 1995. *Characterization of the weathering status of feldspar minerals in sandy soils of Minnesota using SEM and EDX*. Geoderma, 66, 137-149.
22. Boyle J.R., Voigt G.K., Sawhney B.L., 1967. *Biotite flakes: Alteration by chemical and biological treatment*. Science, 155, 193-195.
23. Brackensiek D.L., Rawls W.R., Lodgson S.D., Edwards W.M. 1992. *Fractal description of macroporosity*. Soil Sci Soc. Am. J. 56, 1721-1723.
24. Brassard P., Kramer J.R., Collins P. 1990. *Binding site analysis using linear programming*. Environ. Sci. Technol. 24, 195-201.
25. Breen C., Madejova J., Komadel P. 1995. *Correlation of catalytic activity with infra-red, Si mass NMR and acidity data for acid-treated fine fractions of montmorillonites*. Proc Euroclay'95, Leuven, 202-203.
26. Brockheim J.G., Ballard T.M. 1975. *Hydrothermal soils of the crater of Mt Baker, Washington*. Soil Sci Soc. Am. Proc., 39, 997-1001.
27. Brogowski Z., Dobrzański B, Kocoń J., Zaniewska-Chlipalska Z. 1983. *The possibility of zeolite occurrence in soils of Poland*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 220, 489-494.
28. Brown D., Rhodes C.N. 1995. *Acid-treated and ion exchanged montmorillonite catalysts: dependence of activity on composition*. Proc. Euroclay'95, Leuven, 189-190.
29. Brown D.A. 1955. *Ion exchange in soil-plant root environments. II. The effect of type of clay mineral upon nutrient uptake by plants*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19, 296-300.
30. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E 1938. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 60, 309-314.

31. Buffle J., Altmann R.S., Filella M. 1990. *Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part II. Buffering action and role of their background sites*. *Analitica Chimica Acta*, 232, 225-237.
32. Busenberg E., Clemency C.V. 1976. *The dissolution of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 41-49.
33. Cardile C.M. 1987. *Structural studies of montmorillonites by ⁵⁷Fe Mossbauer spectroscopy*. *Clay Minerals*, 22, 387-394.
34. Carlisle V.W., Zelazny L.W. 1973. *Mineralogy of selected Florida Paleudults*. *Soil Sci. Soc. Fla. Proc.*, 33, 136-139.
35. Carnicelli S., Mirabella A., Cecchini G., Sanesi G. 1997. *Weathering of chlorite to a low-charge expandable mineral in a spodosol on the Apenine Mountains, Italy*. *Clay Clay Min.*, 45, 1, 28-41.
36. Cases J.M., Berend I., Francois M., Uriot J.P., Michot L.J., Thomas F. 1997. *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 3. The Mg, Ca, Sr, and Ba exchanged forms*. *Clay Clay Min.* 45,1, 8-22.
37. Cerofolini G.F. 1974. *Localized adsorption on heterogeneous surfaces*. *Thin Solid Films*, 23, 129-152.
38. Chermak J.A. 1991. *The effect of high pH solutions on the opalinus shale, Switzerland, an experimental investigation at 175°C*. *Proc 7th Euroclay Conf. Dresden*, 203-206.
39. Chermak J.A., Rimstidt J.D. 1987. *The hydrothermal transformation of kaolinite to muscovite/illite*. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 54, 2979-2990.
40. Chibowski E. Staszczuk P., Stawinski J. 1989. *Correlation between surface free energy and water adsorption capacity for some soil minerals and other solids*. *Polish J. Soil Sci.* XXII/1, 67-72.
41. Chow V.T., Harbough T.E. 1965. *Raindrop production for laboratory watershed experimentation*. *J. Geophys. Res.*, 70, 6111-6119.
42. Crawford J.W., Matsui N. 1996. *Heterogeneity of the pore and solid volume of soil: distinguishing a fractal space from its non-fractal complement*. *Geoderma*, 73, 183-195.
43. Cresser M., Billett M., Skiba U. 1989. *The effect of acid deposition on soils. w: Acid Deposition, Sources, Effects and Controls*. J.W.S. Longhurst Ed. British Lib. Techn. Commun. 169-196.
44. Cresser M., Edwards A.C. 1988. *Acidification of freshwaters*. Cambridge Univ. Press., Cambridge.
45. Cronan C.S. 1985. *Chemical weathering and solution chemistry in acid forest soils: differential influence of soil type, biotic processes and H⁺ deposition. w: The Chemistry of Weathering*. J.J. Drever Ed. D. Reidel Publ. Co., 175-195.
46. Curtin D., Smillie G.W. 1983. *Soil solution composition as affected by liming and incubation*. *Soil Sci. Soc.Am. J.* 47:701-707.

47. Czachor H. 1997. *Geometria fazy stałej i przestrzeni porów w rolniczych ośrodkach granularnych na przykładzie gleby mineralnej*. Acta Agrophysica 7, 1-80.
48. Davis J.A. 1982. *Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface*. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2381-2393.
49. De Wit J.C.M, Van Riemsdijk W.H., Nederlof M.M., Kinniburgh D.G., Koopal L.K. 1990. *Analysis of ion binding on humic substances and the determination of intrinsic affinity distributions*. Analitica Chimica Acta, 232, 189-207.
50. Dechnik I., Gliński J., Kaczor A., Kern H. 1990. *Rozpoznanie wpływu kwaśnych deszczy na glebę i roślinę*. Problemy Agrofizyki 60, 1-70.
51. Dębicki R., Filipek T., Gliński J., Sikora E. Eds. 1994. *Natural and anthropogenic causes and effects of soil acidification*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 413, 1-334.
52. Diamond S. 1971. *Microstructure and pore structure of impact -compacted clays*. Clays Clay Miner. 19, 239-249.
53. Dieriajin B.V., Czurajew N.V., Muller V.M. 1985, *Powierchnostnyje sily*. Nauka, Moskwa.
54. Dixon J.B. 1989. *Kaolin and serpentine group minerals*. w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition*. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc. 467-526.
55. Douglas L.A. 1989. *Vermiculites*. w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition*. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc. 467-526.
56. Drees L.R., Wilding L.P., Smeck N.E., Senkayi A.L. 1989. *Silica in soils: Quartz and disordered silica polymorphs*. w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition*. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc, 913-974.
57. Dubowcew I.A., Orłow S.V., Brugeman S.A., Arcebaszew Y.A. 1990. *Original program for computational procedure for evaluation of Mossbauer spectra*. Proc. Conf. Applied Mossbauer Spectroscopy, Kazań, 10-15.
58. Duquette M., Hendershot W. 1993, *Soil surface charge evaluation by back-titration: I. Theory and method development*. Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 1222-1228.
59. Duquette M., Hendershot W. 1993, *Soil surface charge evaluation by back-titration: II. Application*. Soil Sci Soc. Am. J. 57, 1228-1234.
60. Dzombak D.A., Fish W., Morell M.M. 1986. *Metal-humate interactions 1. Discrete ligands and continuous distribution models*. Environ. Sci. Technol. 20, 669-675.
61. Dzombak D.A., Fish W., Morell M.M. 1986. *Metal-humate interactions 2. Applications and comparison of models*. Environ. Sci. Technol. 20, 676-683.
62. Eberl D.D., Velde B., Mc Cormick T. 1993. *Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH*. Clay Minerals, 28, 49-60.
63. Eghball B., Mielke L.N., Calvo G.A., Wilhelm W.W. 1993. *Fractal description of soil fragmentation for various tillage methods and crop sequences*. Soil Sci. Soc. Am. J., 57, 1337-1341.

64. Eick M.J., Grossl P.R., Golden D.C., Sparks D.L., Ming D.W. 1996. *Dissolution of a lunar basalt simulant as affected by pH and organic anions*. Geoderma, 74, 139-160.
65. Ephraim J., Marinsky J.A. 1986. *A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids)*. 3. *Influence of polyelectrolyte properties and functional heterogeneity on the copper ion binding equilibria in an Armadale horizons Bh fulvic acid sample*. Environ. Sci. Technol. 20, 367-376.
66. Ephraim J.H., Pettersson C., Norden M., Allard B. 1995. *Potentiometric titration of humic substances: Do ionic strength effects depend on the molecular weight?*. Environ. Sci. Technol. 29, 622-628.
67. Fanning D.S., Keramidas V.Z., El-Desosky M.A. 1989. *Micas. w: Minerals in soil environments*. 2nd Edition. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc. 527-634.
68. Filipek T., Badora A. 1993. *Response of cereals to strong soil acidity. Part I. Rye (Secale Cereale L.)*. Roczniki Gleboznawcze, XLIV, 1/2, 47-55.
69. Filipek T. 1994. *The content of exchangeable aluminium in soils and plant growth*. J. Ecol. Chem., 3, 3, 367-375.
70. Frank U., Gebhardt H. 1991. *Transformation and destruction of clay minerals caused by recent strong acidification of selected forest soils of Northern Germany*. Proc 7th Euroclay Conf., Dresden, 369-374.
71. Frank U., Gebhardt H. 1991. *Weathering of silicates and destruction of clay minerals as a consequence of severe soil acidification in selected forest locations of Northern Germany*. Proc 14th Int. Congr. Soil Sci., Kyoto, VII, 61-65.
72. Frenkel H., Suarez D.L. 1977. *Hydrolysis and decomposition of calcium montmorillonite*. Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 887-891.
73. Ganev S. 1990. *Modern soil chemistry*. Nauka i Isskustvo, Sofia.
74. Ganev S., Arsova A. 1984. *To the quantitative theory of cation uptake by plants*. Soil Sci. Agrochem. XIX, 6, 21-30;
75. Gilbert M., Laudelout H. 1965. *Exchange properties of hydrogen ions in clays*. Soil Sci, 100, 157-162.
76. Goates J.R., Anderson K. 1956. *Acidic properties of clay minerals*. Soil Sci., 80, 19-25.
77. Goates J.R., Anderson K. 1956. *Acidic properties of Quartz*. Soil Sci., 81, 277-282.
78. Gonzalez-Pardas E., Villafranca-Sanchez M., Gallego-Campo A. 1993. *Adsorption of phosphate on acid-activated bentonite*. Agrochimica 37, 4/5, 290-295.
79. Goodman B.A. 1980. *Mossbauer spectroscopy. w: Advanced chemical methods for soil and clay minerals research*. Stucki J.W., Banwart W.L. Eds, D. Reidel Publ., Boston, 1-92.

80. Goodman B.A. 1987. *On the use of Mossbauer spectroscopy for determining the distribution of iron in aluminosilicate minerals*. Clay Minerals, 22-363-366.
81. Gower C., Rowell D.L., Norteliff S., Wild A. 1995. *Soil acidification: comparison of acid deposition from the atmosphere with inputs from the litter/soil organic layer*. Geoderma, 66, 85-98.
82. Hall P.L., Astill D.M. 1989. *Adsorption of water by homoionic exchange forms of Wyoming bentonite (SWy-1)*. Clays Clay Miner. 37, 355-363.
83. Harris L. B. 1968. *Adsorption on a patchwise heterogeneous surface. I. Mathematical analysis of the step-function approximation of the local isotherm*. Surface Sci. 10, 129-145.
84. Harris L. B. 1969. *Adsorption on a patchwise heterogeneous surface. II Heats of adsorption from the condensation approximation*. Surface Sci. 13, 377-392.
85. Harris L. B. 1969. *Adsorption on a patchwise heterogeneous surface. III. Errors incurred in using the condensation approximation to estimate the energy distribution on a Hill-De Boer adsorbent*. Surface Sci. 15, 182-187.
86. Harter R.D., Smith G. 1981. *Langmuir equation and alternate methods of studying reactions in soils*. w: *Chemistry in the soil environment*. R.H. Dowley Ed., Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisc. 1981, 167-182.
87. Hay R.L. 1963. *Zeolitic weathering in Olduvai George, Tanganyika*. Geol. Soc. Am. Bull., 74, 1281-1286.
88. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bruggenwert M.G.M. 1987. *Proton adsorption at the gibbsite and aluminum oxide solid/solution interface*. Neth. J. Soil Sci. 35, 281-293.
89. Hill, T. 1964. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. McGraw-Hill, Ma.
90. House, W.A. and Jaycock, M.J. 1978. *A numerical algorithm for the determination of the adsorptive energy distribution from isotherm data*. Colloid and Polymer Science, 256: 52-61.
91. Huang C.P. 1981. *The surface acidity of hydrous solids*. w: *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Anderson M.A., Rubin A. Eds. Ann Arbor Sci., 183-218.
92. Huang W.L. 1993. *The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solution from 225 to 350°C*. Clay Clay Min., 41, 6, 645-654.
93. Huff W.D. 1972. *Morphological effects of illite as a result of potassium depletion*. Clays Clay Miner., 20, 295-301.
94. Hur B.K., Jo I.S., Min K.B., Um K.T. 1984. *Representative physical and chemical properties of Korean soils by the results of detailed soil survey*. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 17(4), 330-336.
95. Jackson M.L., Hseung Y., Corey R.B., Evans E.J., Heuvel R.C.V. 1952. *Weathering of clay size minerals in soils and sediments. II. Chemical weathering of layer silicates*. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 16, 3-6.

96. Jackson M.L., Sherman G.D. 1953. *Chemical weathering of clay minerals in soils*. Adv. Agronomy, 5, 219-318.
97. Janik M.J. Ed., 1989. *Fizyka Chemiczna*. PWN Warszawa, 417-446.
98. Jańczuk B., Białopiotrowicz T., Zdziennicka A., Hajnos M., Józefaciuk G. 1992. *The influence of soil clay constituents on surface free energy of clay fractions*. J. Soil Sci., 43, 27-35.
99. Jańczuk B., Józefaciuk G., Białopiotrowicz T., Hajnos M., Zdziennicka A., Ganew S. 1996. *Surface free energy components of soil Ca-clays determination from contact angle measurements and their relations to soil constituents*. Polish J. Soil Sci., XXIX/1, 23-31.
100. Jaroniec M., Sokołowski S., Cerofolini F.G. 1976. *Adsorption parameters and the form of the energy distribution function - a discussion*. Thin Solid Films, 31: 321-328.
101. Jaroniec, M. and Brauer, P. 1986. *Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data*. Surface Sci. Reports, 6: 65-117.
102. Jaroniec, M. Rudzinski, W. Sokolowski, S. and Smarzewski, R. 1975. *Determination of energy distribution function from observed adsorption isotherms*. J. Colloid and Polymer Science, 253: 164-166.
103. Jaroniec, M., Kruk M. 1997. *Fractal analysis of composite adsorption isotherms by using density functional theory data for argon in slitlike pores*. Langmuir, 13, 1031-1035.
104. Jenny H. 1961. *Reflections on the soil acidity merry-go-round*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 2, 428-432.
105. Jo I.S, Hur B.K., Kim L.Y., Cho S.J. 1985. *A study on the correlations among the physical and chemical properties of soils in Korea*. J. Korean Soc. Soil Sci. Fert. 18(2), 134-139.
106. Johansen R.T., Dunning H.N. 1959. *Water vapor adsorption on clays*. w: *Clays and Clay Minerals*. E. Ingerson Ed., U.S. Geol. Surv. Earth Sci. Ser. Monogr. 2. Pergamon Press, N.Y.
107. Jovanović N., Janačković J. 1991. *Pore structure and adsorption properties of an acid activated bentonite*. Applied Clay Sci. 6, 59-68.
108. Józefaciuk G. 1987. *O możliwości eliminowania suspensionnego efektu w ionometrycznym analizie*. w: *Ionometria w poczwowiedzeniu*. wyd. AN ZSRR, Puszczino, 21-25.
109. Józefaciuk G. 1989. *Fizykochemiczne aspekty zmian odczynu gleby*. Praca doktorska, AR Lublin.
110. Józefaciuk G. 1992. *Negative surface charge distribution among constituents of the soil clay fraction as influenced by pH changes*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 73-77.
111. Józefaciuk G. 1992. *Soil acidity relations with surface charges of soil constituents and their dependence on pH*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 83-89,

112. Józefaciuk G. 1992. *Variable positive charge of soil clay fractions of acidic soils of a temperate climatic region* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 67-71.
113. Józefaciuk G., Hajnos M., Sokołowska Z., Renger M. 1995. *Influence of surface coverage by humic acids on surface free energy and wettability of quartz and kaolin*. Polish J. Soil Sci., XXVIII/1, 30-35.
114. Józefaciuk G., Kozak E., Stawiński J., Ganew S. 1989. *Metodologiczne aspekty bezpośredniego pomiaru pojemności wymiennej kationów gleb. I. Nasycanie gleby kationem indeksowym*. Przegląd Naukowej Literatury Rolniczej i Leśnej, XXXV/2, 226-238.
115. Józefaciuk G., Kozak E., Stawiński J., Ponizovskij A. 1989. *Metodologiczne aspekty bezpośredniego pomiaru pojemności wymiennej kationów gleb. IV. Usuwanie zaadsorbowanego kationu indeksowego*. Przegląd Naukowej Literatury Rolniczej i Leśnej, XXXV/3-4, 305-313.
116. Józefaciuk G., Kozak E., Stawiński J., Urumova-Pesheva A. 1989. *Metodologiczne aspekty bezpośredniego pomiaru pojemności wymiennej kationów gleb. III. Odmywanie nadmiaru soli nasycającej*. Przegląd Naukowej Literatury Rolniczej i Leśnej, XXXV/3-4, 229-305.
117. Józefaciuk G., Shin J.S. 1996. *A modified back-titration method to measure soil titration curves minimizing soil acidity and dilution effects*. Korean J. Soil Sci. and Fertilizer. 29/4, 321-327.
118. Józefaciuk G., Shin J.S. 1996. *Distribution of apparent surface dissociation constants of some Korean soils as determined from back titration curves*. Korean J. Soil Sci. and Fertilizer. 29/4, 328-335.
119. Józefaciuk G., Shin J.S. 1996. *Water vapor adsorption on soils: I. Surface areas and adsorption energies as calculated by the BET and a new Aranovich theories*. Korean J. Soil Sci. and Fertilizer. 29/2, 86-91.
120. Józefaciuk G., Shin J.S. 1996. *Water vapor adsorption on soils: II. Estimation of adsorption energy distributions using local BET and Aranovich isotherms*. Korean J. Soil Sci. and Fertilizer. 29/3, 218-225.
121. Józefaciuk G., Sokołowska Z., Hajnos M., Hoffmann C., Renger M. 1996. *Large effect of leaching of DOC on water adsorption properties of a sandy soil*. Geoderma, 74, 125-137.
122. Józefaciuk G., Sokołowska Z., Sokołowski S., Alekseev A., Alekseeva T. 1993. *Changes of mineralogical and surface properties of water dispersible clay after acid treatment of soils*. Clay Minerals, 28, 145-148.
123. Józefaciuk G., Stawiński J., Arsova A., Urumova-Pesheva A. 1992. *The influence of aluminum on negative soil charge*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 79-81.
124. Józefaciuk G., Stawiński J., Brzeziński K., Polubesova T., Ponizovskij A. 1992. *Influence of solid phase composition and pH on aggregation of soil clay fraction*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 97-100.

125. Józefaciuk G., Stawiński J., Brzeziński K., Popandova S., Raychev T. 1992. *Exchangeable aluminum and hydrogen ions in acidic soil - dependence on pH*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 91-96.
126. Józefaciuk G., Stawiński J., Kozak E., Gliński J. 1994. *The relation of pH to degree of base saturation of soils*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 398, 155-159.
127. Jurinak J. J. 1961. *The effect of pretreatment on the adsorption and desorption of water vapour by lithium and calcium kaolinite*. J. Phys. Chem. 65, 62-64.
128. Katharanasis A.D., Hajek B.F. 1985. *Evaluation of aluminum-smectite stability equilibria in naturally acid soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 413-417.
129. Keenan A.G., Mooney R.W., Wood L.A. 1951. *The relation between exchangeable ions and water adsorption on kaolinite*. J. Phys. Colloid Chem. 55, 1462-1474.
130. Keren R. 1986. *Reduction of the cation-exchange capacity of montmorillonite by take-up of hydroxy Al. Polymers*. Clays Clay Miner. 22, 41-47.
131. Keren R., Shainberg I. 1980. *Water vapor adsorption and heat of immersion of Na/Ca montmorillonite systems. III Thermodynamics*. Clays Clay Miner. 28, 204-210.
132. Killham K., Firestone M.K. 1982. *Evaluation of accelerated H⁺ applications in predicting soil chemical and microbiological changes due to acid rain*. Commun Soil Sci. Plant Anal., 13, 995-1001.
133. Kirkman J.H., 1976. *Clay mineralogy of Rotomahana sandy loam soil, North Island, New Zealand*. N. Z. Journ. Geol. Geophys., 19, 35-41.
134. Kittrick J.A. 1973. *Mica-derived vermiculites as unstable intermediates*. Clays Clay Miner., 21, 479-488.
135. Klapya Z. 1995. *Stability of some organo-smectites in HCl solution*. Proc Euroclay'95, Leuven, 182-183.
136. Klimaszewskij E. L. 1990. *Gieneticzieskoje aspekty minieralnogo pitania rastienii*. Nauka, Moskwa.
137. Kolka R.K., Grigal D.F., Nater E.A. 1996. *Forest soil mineral weathering rates: use of multiple approaches*. Geoderma, 73, 1-21.
138. Konstankiewicz K., Moreno F. 1984. *Soil porosity determined by the method of mercury intrusion porosimetry and from water characteristics*. Polish J. Soil Sci. 28, 527-540.
139. Koopal L.K., Van Riemsdijk W.K., Roffey M.G. 1987. *Surface ionization and complexation models: a comparison of methods for determining model parameters*. J. Coll. Interface Sci. 118, 117-136.
140. Koopal L.K., Vos C.H.W. 1985. *Calculation of the adsorption energy distribution from the adsorption isotherm by singular value decomposition*. Colloids and Surfaces, 14: 87-95.

141. Kozak E. 1995. *Aspekty metodyczne wyznaczania rozkładu rozmiarów porów i wymiaru fraktalnego materiałów glebowych. Praca doktorska.* Instytut Agrofizyki PAN w Lublinie, 1-122.
142. Kozak E., Sokołowska Z., Sokołowski S., Wierzchos J. 1995. *Surface fractal dimension of soil materials from pore size distribution data. I. A comparison of two methods of determination.* Polish J. Soil Sci. XXVIII/2, 77-85.
143. Kozak E., Stawinski J., Wierzchoś J. 1991. *Reliability of mercury intrusion porosimetry results for soils.* Soil Sci. 152, 6, 405-413.
144. Kros J., Groenenberg J.E., De Vries W., Van Der Salm C. 1986. *Uncertainties in long-term predictions of forest soil acidification due to neglecting seasonal variability.* Water Air Soil Pollution. 79, 1-4, 353-375.
145. Krug E.C., Isaacson P.J. 1984. *Comparison of water and dilute acid treatment on organic and inorganic chemistry of leachate from organic-rich horizons of an acid forest soil.* Soil Sci. 137, 5: 370-378.
146. Kunze G.W. 1965 *Pretreatment for mineralogical analysis.* w: *Soil Analysis. Part I.* Black C.A. Ed.. American Soc. Agron., Madison, Wi., 568-577.
147. Kutarov V.V., Kats B.M. 1993. *Determination of the fractal dimension of ion exchange fibers from adsorption data.* Russian J. Phys. Chem., 67, 9, 1666-1668.
148. Kuwahara Y., Aoki Y. 1995. *Dissolution process of plogophite in acid solutions.* Clays Clay Min., 43, 39-50.
149. Lal R., Hall G.F., Miller F.P. 1989. *Soil degradation. 1. Basic processes.* Land Degrad. Rehabilitation. 1, 51-69.
150. Langan S.J., Hodson M.E., Bain M.E., Skeffington R.A., Wilson M.J. 1995. *A preliminary review of weathering rates in relation to their method of calculation for acid sensitive soil parent materials.* Water Air Soil Pollution, 85, 1075-1081.
151. Laurier L., Schramm J., Kwak C.T. 1984. *Hydrolysis of alkali and alkaline earth forms of montmorillonite in dilute solutions.* Soil Sci. 137, 1-6.
152. Lawrence G.P. 1977. *Measurement of pore sizes in fine-textured soils: A review of existing techniques.* J. Soil Sci., 28, 527-540.
153. Low P.F. 1961. *Physical chemistry of clay-water interaction.* Adv. Agron. 40, 269-327.
154. Lundstrom U.S., 1994. *Significance of organic acids for weathering and the podzolization process.* Environment International, 20, 1, 21-30.
155. Machesky M.L., 1993. *Calorimetric acid-base titration of aquatic and peat-derived fulvic and humic acids.* Environ Sci. Technol., 27, 1182-1189.
156. Maksimow A., Goralski J. 1959. *Właściwości sorpcyjne i odczyn gleb.* PWRL, Warszawa.
157. Mandelbrot B. 1982. *The fractal geometry of nature.* Freeman, San Francisco.
158. Manunza B., Gessa C., Deiana S., Rausa R. 1992. *A normal distribution model for the titration curves of humic acids.* J. Soil Sci. 43, 127-131.

159. Marinsky J.A., Ephraim J. 1986. *A unified physicochemical description of the protonation and metal ion complexation equilibria of natural organic acids (humic and fulvic acids). I. Analysis of the influence of polyelectrolyte properties on protonation equilibria in ionic media: Fundamental concepts.* Environ. Sci. Technol. 20, 349-354.
160. Matsumoto S., Zhao Q., Yang J., Zhu S., Li L. 1994. *Salinization and its environmental hazard on sustainable agriculture in East Asia and neighbouring regions.* Trans. 15th Congress Soil Sci., Mexico, vol. 3a, 226-255.
161. Mc Bride M., 1997. *A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry.* Clays Clay Min., 45, 4, 598-608.
162. Mc Lean E.O. 1972. *Base saturation versus insufficiency-sufficiency values as bases for fertilizing and liming of soils.* Comm. Soil Sci. Plant Anal., 3, 141-149.
163. Millot G. 1970. *Genesis of clay minerals: Inheritance and transformation.* w: *Geology of clays. Weathering, sedimentology, geochemistry.* Springer-Verlag N.Y., Heidelberg, Berlin, 302-323.
164. Ming D.W., Mumpton F.A. 1989. *Zeolites in soils.* w: *Minerals in soil environments. 2nd Edition.* J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc, 873-912.
165. Mortland M.M. 1958. *Kinetics of potassium release from biotite.* Soil Sci. Soc. Am. Proc., 22, 503-508.
166. Motowicka-Terelak T. 1980. *Response of some crops to the presence of active aluminum fractions in the soil in a pot experiment.* Pam. Puławski, 73, 151-165.
167. Nagpal N.K., Boersma L., De Backer H. 1972. *Pore size distribution of soils from mercury intrusion porosimeter data.* Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 264-267.
168. Nederlof M.M., De Wit J.C., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. 1993, *Determination of proton affinity distributions for humic substances.* Environ. Sci. Technol. 27, 846-856.
169. Nederlof M.M., Venema P., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K. 1991. *Modeling variable charge behaviour of clay minerals.* Proc 7th Euroclay Conf., Dresden, 795-800.
170. Neimark A.V. 1990. *Calculating fractal dimensions of adsorbents.* Adsorption Sci. Technol. 7, 210-219.
171. Neimark A.V. 1990. *Determination of the surface fractal dimensionality from the results of an adsorption experiment.* Russian J. Phys. Chem., 64, 10, 2593-2605.
172. Neimark A.V. 1992. *A new approach to determination of the surface fractal dimension of porous solids.* Physica Acta, 191, 258-262.
173. Newman A.C.D. 1983. *The specific surface of soils determined by water sorption.* J. Soil Sci, 34, 23-32.
174. Newman A.C.D. 1985. *The interaction of water with clay mineral surfaces.* w: *Chemistry of Clays and Clay Minerals.* A.C.D. Newman Ed. Mineralogical Soc. Monograph No 6. Longman Scientific and Technical, 237-274.

175. Nilsson S.I. 1983. *Effects on soil chemistry as a consequence of proton input. w: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystem.* Ulrich B., Pankrath J. Eds., D.Reidel Publ. Co., 105-111.
176. Orchiston H.D. 1954. *Adsorption of water vapor: Clays at 25°C.* Soil Sci. 78, 463-480.
177. Ościk, J. 1979. *Adsorpcja.* PWN, Warszawa.
178. Pachepsky Ya.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokołowska Z. 1995. *Parameters of surface heterogeneity from laboratory experiments on soil degradation.* Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 410-417.
179. Pachepsky Ya.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Sokołowska Z., Józefaciuk G. 1995. *Fractal parameters of pore surface area as influenced by simulated soil degradation.* Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 68-75.
180. Pachepsky Ya.A., Yakovchenko V., Rabenhorst M.C., Pooley C., Sikora L.J. 1996. *Fractal parameters of pore surface area as derived from micromorphological data: effects of long term management practices.* Geoderma, 74, 305-319.
181. Page A.L., Peterson F.F., Martin J.P. 1965. *Acidic properties of soils as influenced by their mineralogical characteristics.* Soil Sci. Soc. Am. Proc., 4, 246-250.
182. Parks G.A. 1965. *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems.* Chem. Rev. 65, 177-198.
183. Patterson E., Stawinski J. 1979. *The use of a vacuum microbalance in the investigation of the kinetics of water vapour adsorption on soil components.* Polish J. Soil Sci. 12, 105-111.
184. Pavel L., Uziak S. 1977. *Metody badania składu i właściwości mineralnych wysokodyspersyjnych składników gleb.* Problemy Agrofizyki, 24.
185. Pawłowski L., Seip H.M., Sullivan T. Eds. 1994. *Aluminium in the environment.* J. Ecol. Chem. (special Issue), 3, 3,157-375.
186. Perdue E.M., Lyttle C.R. 1983. *A distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances.* Environ. Sci. Technol. 17, 654-660.
187. Perfect E., Kay B.D. 1991. *Fractal theory applied to soil degradation.* Soil Sci. Soc. Am. J. 55, 1152-1158.
188. Pfeifer P., Obert M. 1989. *Fractals: Basic concepts and terminology.* w: *The fractal approach to Heterogeneous Chemistry.* Avnir D. Ed. J.Wiley and Sons.
189. Pond W.G., Mumpton F.A. Eds. 1984. *Zeo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture.* Westview Press, Boulder, Colorado.
190. Posner A.M., Barrow N.J. 1982. *Simplification of a model for ion adsorption on oxide surfaces.* J. Soil Sci. 33, 211-217.
191. Rabo J.A. (Ed). 1976. *Zeolite chemistry and catalysis.* ACS Monogr. 171. Am. Chem. Soc. Washington.
192. Rachid B., Nater E.A., Bloom P.R. 1995. *Characterization of the weathering status of feldspar minerals in sandy soils of Minnesota using SEM and EDX.* Geoderma, 66, 137-149.

193. Raman K.V., Jackson M.L. 1966. *Layer charge relations in clay minerals of micaeous soils and sediments*. Clays Clay Miner., 34, 115-124.
194. Raman K.V., Mortland M.M. 1969. *Proton transfer reactions at clay mineral surfaces*. Soil Sci. Soc. Am.Proc., 33, 313-317.
195. Rampazzo N., Blum W.E.H. 1991. *Decrease of layer charge in 2:1 clay minerals through soil acidification*. Proc 7th Euroclay Conf., Dresden, 863-864.
196. Rasmussen R., Borggaard K., Jorgensen O.K. 1994. *Nutrient release due to organic acid induced weathering of soil minerals*. SP Rapport, 20, 7-8.
197. Reuss J.O., Cosby B.J., Wright R.F. 1987. *Chemical processes governing soil and a water acidification*. Nature, 329, 27-32.
198. Rich C.I. 1958. *Muscovite weathering in a soil developed in the Virginia Piedmont*. Clays Clay Miner., 5, 202-212.
199. Rieu M., Sposito G. 1991. *Fractal fragmentation, soil porosity and soil water properties: I. Theory*. Soil Sci. Soc. Am. J. 55, 1221-1230.
200. Rieu M., Sposito G. 1991. *Fractal fragmentation, soil porosity and soil water properties: II. Applications*. Soil Sci. Soc. Am. J. 55, 1231-1244.
201. Righi D., Petit S., Bouchet A. 1993. *Characterization of hydroxy interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a Cryorthod*. Clays Clay Min., 41, 484-495.
202. Righi D., Velde B., Meunier A. 1995. *Clay stability in clay-dominated soil systems*. Clay Minerals, 30, 45-54.
203. Ritchie G.S.P., Posner A.M. 1982. *The effect of pH and metal binding on the transport properties of humic acids*. J. Soil Sci. 33: 233-247.
204. Rodriguez M.A.V., Barrios M.S., Gonzalez J.D.L., Munoz M.A.B. 1995. *Characterization and surface area of the solids obtained from acid leaching of a saponite*. Proc Euroclay'95, Leuven, 204-205.
205. Ruan H.D., Gilkes R.J. 1995. *Acid dissolution of synthetic aluminous goethite before and after transformation to hematite by heating*. Clay Minerals, 30, 55-65.
206. Rudziński W., Jagiełło J., Grillet Y. 1982. *Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption*. J. Colloid. Interface Sci. 87, 478-491.
207. Rudziński W., Łajtar L. 1981. *Thermodynamics of monolayer localized adsorption of single gases on heterogeneous surfaces with random topography of sites*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 77, 153-168.
208. Rupert J.P., Granquist W.T., Pinnavaia T.J. 1987. *Catalytic properties of clay minerals. w: Chemistry of Clays and Clay Minerals*. A.C.D. Newman Ed. Mineralogical Soc. Monograph No 6. Longman Scientific and Technical, 237-274.
209. Rutherford D.W., Chiou C.T., Eberl D.D. 1997. *Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite*. Clays Clay Min., 45, 4, 534-543.

210. Samarin E.N., Shlykov V.G., Krivosheeva Z.A. 1991. *The influence of real kaolinite structure on kinetics of its interaction with alkaline solutions at 25°C*. Proc 7th Euroclay Conf., Dresden, 915-920.
211. Sawhney B. L. 1989. *Interstratification in layer silicates*. w: *Minerals in soil environments*. 2nd Edition. J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc, 789-828.
212. Schall N., Simmler-Hubenthal H. 1995. *Surface modifications of montmorillonite and resulting possibilities for use as an adsorbent*. Proc Euroclay'95, Leuven, 24-25.
213. Sequi P., Aringhieri R. 1977. *Destruction of organic matter by hydrogen peroxide in the presence of pyrophosphate and its effect on the soil specific surface*. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 430-432.
214. Skiba U., Cresser M. 1986. *Effects of precipitation acidity on the chemistry and microbiology of Sitka spruce litter leachate*. Environ. Pollut., (A), 42, 65-78.
215. Smeck N.E., Novak J.M. 1994. *Weathering of soil clays with dilute sulfuric acid as influenced by sorbed humic substances*. Geoderma, 63, 63-76.
216. Sokołowska Z. 1989, *Rola niejednorodności powierzchni w procesach adsorpcji zachodzących na glebach*. Problemy Agrofizyki, 58.
217. Sokołowska Z. 1992. *On the role of energetic and geometric heterogeneity in sorption of water vapour by soils: Application of the fractal approach*. Geoderma, 52: 59-72.
218. Sokołowska Z., Sokołowski S. 1989. *Zastosowanie teorii fraktalnych do opisu procesu adsorpcji*. Problemy Agrofizyki, 55.
219. Sokołowska Z., Józefaciuk G., Sokołowski S., Renger M., Wilczynski W. 1993. *Water vapor adsorption as related to liming of acidic sandy forest soil*. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156, 495-499.
220. Sokołowska Z., Józefaciuk G., Sokołowski S., Urumova-Pesheva A. 1993. *Adsorption of water vapor by soils: Investigations of the influence of organic matter, iron and aluminum on energetic heterogeneity of soil clays*. Clays Clay Miner. 44, 346-352.
221. Sokołowska, Z., Patrykiewicz, A., Sokołowski, S. 1988. *Application of the exponential isotherm equation to description of adsorption in soils*. Polish J. Soil Sci. 21: 191-201.
222. Soldatov W.S. 1996. *Razcziot kriwych potencjometriczeskogo titrowania jonitow*. Zhurnal Fiziczeskoj Chimii, 70, 1, 154-158.
223. Sprycha R. 1984. *Surface charge and adsorption of background electrolyte ions at anatase/electrolyte interface*. J. Coll. Interface Sci. 102, 173-185.
224. Sprycha R. 1986. *Adsorpcja prostych jonów nieorganicznych na granicy faz tlenek metalu / wodny roztwór elektrolitu - struktura podwójnej warstwy elektrycznej*. Rozprawa habilitacyjna, UMCS Lublin;
225. Sprycha R., Szczypa J. 1984, *Estimation of surface ionization constants from electrokinetic data*. J. Coll. Interface Sci. 102, 1, 288-291.

226. Sprycha R., Szczypa J. 1987. *Some supplementary considerations on the estimation of surface ionization constants from electrokinetic data.* J. Coll. Interface Sci. 115, 2, 590-592.
227. Sridharan A., Venkatappa Rao G. 1972. *Pore size distribution of soils from mercury intrusion porosimetry data.* Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 980-981.
228. Staszczuk P. Waksmundzki A. 1981. *Właściwości warstewek hydratacyjnych na powierzchni ciał stałych.* Problemy Agrofizyki, 37.
229. Stawiński J. Skołowska Z. 1982. *An energetic effect of water vapour desorption from the surface of clay minerals.* Z. Probl. Post. Nauk Roln. 281, 219-226.
230. Stawiński J. 1983. *The influence of exchangeable cations on the adsorption of water vapour on soils.* Z. Probl. Post. Nauk Roln. 281, 209-217.
231. Stawiński J., Józefaciuk G., Wierzchoś J. 1987. *Methodological aspects of soil acidity measurements.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 344, 127-135.
232. Stawiński J., Józefaciuk G., Wierzchoś J., Rodriguez Pascual C. 1989. *Influence of the pH on the content of Al, Fe and Si in equilibrium soil solution of constant ionic strength.* Polish J. Soil Sci., XXII/I, 59-65;
233. Stawiński J., Rodriguez- Pascual C., Wierzchoś J., Józefaciuk G. 1987. *Effect of pH on the content of K, Al, Fe, Si, Ca and Mg in soil solution.* Polish J. Soil Sci., XX/I, 33-39.
234. Sumner M.E. 1994. *Measurement of soil pH: problems and solutions.* Commun. Soil Sci. Plant Anal., 25, 859-879.
235. Sun Kou R., Mendioroz S. 1995. *Study of Me-Pilc acidity by pyridine adsorption-desorption.* Proc Euroclay'95, Leuven, 230-231.
236. Szabolcs I. 1994. *Prospects of soil salinity for the 21st century.* Trans. 15th Congress Soil Sci., Mexico, vol. 1, 123-142.
237. Szczypa J., Czajkowski J. 1980. *Stabilność układów zdyspergowanych w procesach flokulacji i aglomeracji.* Problemy Agrofizyki, 34.
238. Środoń J. 1980. *Synthesis of mixed layer kaolinite/smectite.* Clays Clay Miner., 28, 419-424.
239. Tabatabai M.A. 1984. *Effect on acid rain on soils.* CRC Crit. Rev. Environ. Contr., 15, 65-110.
240. Tanji K.N. 1995. *Agricultural salinity assesment and management.* Sci. Publ. Jodhpur (India), 1-545.
241. Tarasewicz J., Owczarenko F.D. 1975. *Adsorpcja na glinistych minerałach.* Naukowa Dumka, Kijów.
242. Theng B.G.K. 1974. *The chemistry of clay-organic reactions.* John Wiley and Sons, New York.
243. Thomas G.W., Hargrove W.L. 1984. *The chemistry of soil acidity.* w: *Soil acidity and liming.* 2nd Ed. Adams F. Ed., Amer. Soc. Agronomy, 3-56.
244. Thorrez G. 1976. *Practical identification of clay minerals. A Handbook.* Lelotte G. Ed., Liege State University, Belgium, 90.

245. Tipping E., Reddy M.M., Hurley M.A. 1990. *Modelling electrostatic and heterogeneity effects on proton dissociation from humic substances*. Environ. Sci. Technol. 24, 1700-1705.
246. Tolmachev A.M., Eremina E.M., 1997. *Temperaturnaja zawisimost adsorpcji na makroporistych adsorbientach*. Zhurnal Fiziczeskoj Chimii, 71, 5, 889-894.
247. Tombacz E., Szekeres M., Kertesz I., Dobos A. 1995. *Effect of pH on the interaction of humic substances with montmorillonite, kaolinite and aluminum-oxide*. Proc Euroclay'95, Leuven, 160-161.
248. Tomita K, Yamane H., Kawano M. 1993. *Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature*. Clays Clay Min., 41, 6, 655-661.
249. Travnikova L.S., Grandusov B.P., Czizikova N.P. 1973. *Ceolity w poczwach*. Poczwoedzenie, 5, 251-263.
250. Ulrich B. 1990. *An ecosystem approach to soil acidification*. w: *Soil Acidity*. Ulrich B., Sumner M.E. Eds., Springer-Verlag, 28-79.
251. Van Der Salm C., Verstraten J.M., Tiktak A. 1996. *The influence of percolation rate on the weathering rates of silicates in an E horizon of an Umbric Albaqualf*. Geoderma, 73, 83-106.
252. Van Riemsdijk W.H., De Wit J.C.M., Koopal L.K., Bolt G.H. 1987. *Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models*. J. Coll. Interface Sci. 116, 511-522;
253. Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., De Wit J.C.M. 1987. *Heterogeneity and electrolyte adsorption: intrinsic and electrostatic effects*. Neth. J. Soil Sci. 35, 241-257.
254. Van Wesemael B., Verstraten J.M., Sevink J. 1995. *Pedogenesis by clay dissolution on acid, low grade metamorphic rocks under mediterranean forests in southern Tuscany (Italy)*. Catena, 24, 105-125.
255. Vance G.F., David M.B. 1989. *Effect of acid treatment on dissolved organic carbon retention by a spodic horizon*. Soil Sci. Soc. Am. J. 53: 1242-1247. ,
256. Vance G.F., David M.B. 1991. *Forest soil response to acid and salt additions of sulfate: III Solubilization and composition of dissolved organic carbon*. Soil Sci. 151, 4: 297-305.
257. Varallyay G. 1989. *Soil degradation processes and their control in Hungary*. Land Degrad. Rehabilitation. 1, 171-188;
258. Veith J. Sposito G. 1977. *On the use of the Langmuir isotherm in the interpretation of adsorption phenomena*. Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 369-402.
259. Veith J.A., Jackson M.L. 1974. *Iron oxidation and reduction effects on structural hydroxyl and layer charge in aqueous suspensions of micaeous vermiculites*. Clays Clay Miner., 22, 345-353.
260. Vogel H.J., Kretschmar A. 1996. *Topological characterization of pore space in soil - sample preparation and digital image processing*. Geoderma, 73, 23-28.

261. Wadiunina A.F., Babanin W.F. 1972. *Magnetic susceptibility of some soils of the USSR*. Soviet Soil Sci., 10, 55-66.
262. Wallace A. 1994. *Soil acidification from use of too much fertilizers*. Comm. Soil Sci Plant Anal., 25, 1-2, 87-92.
263. Wang Z.Q., Li L.Q. 1990. *Salinization in China and its prevention*. Chinese Sci. Technol. Press, Pekin, 1-213.
264. Warren C.J., Dudas M.J., Abboud S.A. 1992. *Effects of acidification on the chemical composition and layer charge of smectite from calcareous till*. Geoderma. 40, 6, 731-739.
265. Wenzel B., Ulrich B. 1988. *Kompensationskalkung - Risiken und ihre Minimierung*. Forst und Holz, 1, 12-16.
266. Westall J., Hohl H. 1980. *A comparison of electrostatic models for the oxide solution interface*. Adv. Coll. Interface Sci. 12, 265-294.
267. Wierzchoś J. 1989. *Analiza fizykochemicznych warunków tworzenia się i trwałości struktury glebowej*. Praca doktorska, IUNG Puławy, 1-113.
268. Wilczynski W., Renger M., Józefaciuk G., Hajnos M. 1993. *Negative charge -pH dependence of organic matter of forest soil under influence of liming as determined from titration curves*. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156: 267-271.
269. Wilczynski W., Renger M., Józefaciuk G., Hajnos M., Sokołowska Z. 1993. *Surface area and CEC as related to qualitative and quantitative changes of forest soil organic matter after liming*. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156: 235-238.
270. Wright R.F. 1985. *RAIN project*. Annu. Rep. Nor. Inst. Water Res. (NIVA).
271. Yatsu E. 1988. *The nature of weathering. An introduction*. Sozoshia Tokyo, 401-485.
272. Yeoh N.S., Oades J.M. 1981. *Properties of soils and clays after acid treatment. I Clay minerals*. Aust J. Soil. Res. 19, 147-158.
273. Yustshenko W.W. 1997. *Razcziot spektrow kislótnosti katalizatorow po dannym termoprogramirowannoj desorpcji ammiaka*. Zhurnal Fiziczeskoj Chimii, 71, 4, 628-632.
274. Yustshenko W.W., Syaou V, Romanovskij B.W. 1997. *Kislótnyje swojstwa wysokokriemnistowo ceolita CWK, modyficirowanego oksidom magnia*. Zhurnal Fiziczeskoj Chimii, 71, 7, 1303-1307.
275. Zabat M., Besancon M.V., Harba R., Jacquet G., Bonnamy S., Van Damme H. 1995. *Microtexture, surface roughness and mechanical properties of smectite deposits and films*. Proc Euroclay'95, Leuven, 261-262.
276. Zarei M., Stahr K., Papenfuss K.H. 1992. *Die Verwitterung von Granit im sauren Milieu: Ein Modellexperiment mit Modifikationen*. Mitt. Deutsh. Bodenk. Ges. 68, 309-312.

CHANGES OF SURFACE PROPERTIES OF SOILS AND CLAY MINERALS IN ACIDIFICATION AND ALKALIZATION PROCESSES

SUMMARY

Acidification has become recently an important environmental problem in many countries. Despite huge amount of papers published in this topic, there exist many knowledge gaps, particularly in the area of surface properties of soils and minerals and their alteration after acidic degradation of soils. Alkalinization of soils, being a problem of arid zone countries, has been studied mainly from the point of view of soil amelioration and no results of the detailed studies on surface reaction with alkali are available as well.

The aim of the studies performed in the present paper was to observe the changes of the surface properties of soils and clay minerals under acid and alkaline conditions in more details. Particular attention was directed upon surface inhomogeneity.

Samples of most abundant clay minerals and soils of various mineralogical composition were acidified and alkalinized with extreme concentrations of HCl and NaOH, and studied via water vapor adsorption-desorption, mercury intrusion porosimetry and back-titration experiments. Adsorption, porous and variable surface charge properties were studied by estimations of surface areas, average adsorption energies, adsorption energy distribution functions, micro and mesopores radii and volumes, pore size distributions, fractal dimensions, amount of variable charge and apparent surface dissociation constants distributions. The general changes of the selected materials were registered also, using XRD patterns, solubility, CEC, Mossbauer spectra, magnetic susceptibility, clay and organic matter content measurements.

Marked changes of the studied surface characteristics were observed in most of the materials investigated. The general tendencies of these changes for all of the samples were difficult to establish due to the great variability of natural materials, however, a few of the surface characteristics (e.g. surface areas, fractal dimension of micropores, amount of variable charge, average value of apparent surface dissociation constant) changed in a given direction with pH of acidification and/or alkalinization. These characteristics may possibly be used for monitoring of environmental processes accompanied with changes of soil reaction.

Keywords: soil reaction, adsorption, porosity, variable charge, surface heterogeneity.