

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

# ACTA AGROPHYSICA

## 17

Mieczysław Hajnos

**ENERGIA POWIERZCHNIOWA I WIELKOŚCI  
JEJ SKŁADOWYCH JAKO PARAMETRY OKREŚLAJĄCE  
ZWILŻALNOŚĆ I STAN AGREGACYJNY WYBRANYCH  
MINERAŁÓW ILASTYCH I GLEB**

Lublin 1999

**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. Emil Chibowski  
prof. dr hab. Ryszard Turski

**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, e-mail [fundacja@demeter.ipan.lublin.pl](mailto:fundacja@demeter.ipan.lublin.pl)

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/>

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego nr 5 P06B 052 12  
finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1997-1998

© Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 1999

ISBN 83-87385-21-2  
ISSN 1234-4125

Wydanie I. Nakład 150 egz. Ark. wyd. 8,0  
Skład komputerowy: dr Mieczysław Hajnos  
Druk: "Tekst", ul. 1 Maja 51, 20-410 Lublin

## SPIS TREŚCI

LISTA SYMBOLI	5
WSTĘP	8
DOTYCHCZASOWY STAN BADAŃ DOTYCZĄCYCH SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ MINERAŁÓW I GLEB. CEL I PROBLEMATYKA PRACY	9
PODSTAWOWE POJĘCIA I DEFINICJE	12
<b>Agregacja cząstek zdyspergowanych</b>	12
<b>Zwilżalność</b>	15
<b>Energia powierzchniowa ciał stałych</b>	17
<b>Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i jej składowych</b>	18
<i>Metoda analizy bilansu oddziaływań swobodnej energii powierzchniowej i międzyfazowej oparta na równaniu Younga</i>	18
<i>Metoda „thin layer wicking” lub „thin column wicking” wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych</i>	23
BADANIA WŁASNE	28
<b>Materiały badawcze</b>	28
<i>Minerały ilaste</i>	28
<u>Charakterystyka minerałów ilastych</u>	28
<u>Przygotowanie monojonowych form minerałów ilastych</u>	28
<u>Przygotowanie minerałów ilastych modyfikowanych kwasem huminowym</u>	29
<i>Gleby mineralne</i>	29
<i>Utwory organiczno-mineralne, próchnice leśne i mursze</i>	31
<b>Stosowana metodyka badawcza</b>	32
<i>Wyznaczanie składowych swobodnej energii powierzchniowej</i>	32
<i>Wyznaczanie izoterm adsorpcji pary wodnej</i>	33

<i>Obliczanie ilości statystycznych monowarstw oraz ciśnienia filmu powierzchniowego (ang. film pressure)</i>	34
<i>Analiza porozymetryczna</i>	37
<i>Analiza sedymentacyjna</i>	38
<b>Dyskusja uzyskanych wyników</b>	39
<i>Badanie wpływu rodzaju minerału, jego jonowej formy i zawartości kwasu huminowego na jego swobodną energię powierzchniową i zwilżalność</i>	39
<u>Minerały i ich monojonowe formy</u>	39
<u>Minerały modyfikowane kwasem huminowym</u>	50
<i>Analiza składowych swobodnej energii powierzchniowej gleb</i>	56
<i>Badanie zależności pomiędzy ciśnieniem filmu wodnego na powierzchni minerałów ilastych (modyfikowanych kationami lub kwasem huminowym) oraz gleb, a ich swobodną energią powierzchniową</i>	61
<i>Badanie sił działających pomiędzy ziarnami minerałów i gleb poprzez film wodny</i>	66
<i>Badania struktury materiału glebowego</i>	69
<u>Monojonowe formy minerałów ilastych</u>	69
<u>Minerały ilaste modyfikowane kwasem huminowym</u>	77
<u>Struktura gleb mineralnych</u>	85
PODSUMOWANIE	89
WNIOSKI	95
PIŚMIENNICTWO	99
SUMMARY	108
CAPTIONS FOR FIGURES	109
CAPTIONS FOR TABLES	112

## LISTA SYMBOLI

$a$	[kg kg <sup>-1</sup> ]	ilość substancji zaadsorbowanej
$A$	[J]	stała Hamakera
$C$	[kg m <sup>-3</sup> ]	stężenie kwasu huminowego
$C_0$	[kg m <sup>-3</sup> ]	wyjściowe stężenie suspensji kwasu huminowego
$DLVO$		teoria Deriagina, Landau'a, Verwey'a , Overbeek'a
$e$	[C]	ładunek elementarny
$E$	[J]	swobodna energia
$f$		formamid
$F$	[N]	siła
$g$	[m s <sup>-2</sup> ]	przyspieszenie
$G$	[J]	potencjał termodynamiczny
$\Delta G$	[J]	zmiana swobodnej energii
$\Delta G_p$	[J]	zmiana swobodnej energii dla powierzchni suchej
$\Delta G_b$	[J]	zmiana swobodnej energii dla powierzchni wstępnie zwilżonej
$H$	[J]	entalpia
$HA$		kwas huminowy
$i$		ciało stałe
$j$		ciecz
$J$	[V]	potencjał jonizacyjny
$p$	[Pa]	ciśnienie parcjalne adsorbantu
$p_0$	[Pa]	ciśnienie pary nasyconej adsorbantu
$P$	[Pa]	ciśnienie zewnętrzne (zadane)
$Q$	[C]	ładunek elektryczny powierzchni
$r$	[m]	promień poru
$r_{hydr}$	[m]	promień jonu zhydratyzowanego
$r_{sr}$	[m]	średni promień poru
$R$	[m]	efektywny promień kapilar międzyziarnowych
$R$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	stała gazowa
$S$	[J]	entropia
$\Delta S_{hydr}$	[J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	entropia hydratacji

$SSA$	$[\text{m}^2 \text{kg}^{-1}]$	powierzchnia właściwa porów
$t$	$[\text{s}]$	czas
$T$	$[\text{K}]$	temperatura
$TCV$	$[\text{m}^3 \text{kg}^{-1}]$	całkowita objętość porów (ilość wtłoczonej rtęci do próbki podczas pomiaru porozymetrycznego)
$TP$	$[\%]$	porowatość całkowita
$V$	$[\text{m s}^{-1}]$	szybkość sedymentacji
$V_0$	$[\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$	molowa objętość zaadsorbowanego filmu
$w$		woda
$W_A$	$[\text{J m}^{-2}]$	praca adhezji
$W_I$	$[\text{J m}^{-2}]$	praca immersji
$W_R$	$[\text{J m}^{-2}]$	energia odpychania międzycząsteczkowego
$W_S$	$[\text{J m}^{-2}]$	praca rozptywania
$x$	$[\text{m}]$	droga zwilżania
$Z_i$		wartościowość
$\alpha$	$[\text{C m}^2 \text{V}^{-1}]$	polaryzowalność
$\gamma_i$	$[\text{J m}^{-2}]$	swobodna energia powierzchniowa ciała stałego (napięcie powierzchniowe ciała stałego)
$\gamma_i^{AB}$	$[\text{J m}^{-2}]$	składowa kwasowo-zasadowa Lewisa swobodnej energii powierzchniowej
$\gamma_i^{LW}$	$[\text{J m}^{-2}]$	składowa Lifshitz'a-van der Waalsa swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego
$\gamma_i^+$	$[\text{J m}^{-2}]$	składowa elektrono-akceptorowa swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego
$\gamma_i^-$	$[\text{J m}^{-2}]$	składowa elektrono-donorowa swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego
$\gamma_{ij}$	$[\text{J m}^{-2}]$	swobodna energia międzyfazowa
$\gamma_j$	$[\text{J m}^{-2}]$	swobodna energia powierzchniowa cieczy
$\gamma_j^{LW}$	$[\text{J m}^{-2}]$	składowa Lifshitz'a-van der Waalsa swobodnej energii powierzchniowej cieczy
$\gamma_j^+$	$[\text{J m}^{-2}]$	składowa elektrono-akceptorowa swobodnej energii powierzchniowej cieczy

$\gamma_j^-$	[J m <sup>-2</sup> ]	składowa elektrono-donorowa swobodnej energii powierzchniowej cieczy
$\gamma_{Hg}$	[J m <sup>-2</sup> ]	napięcie powierzchniowe rtęci
$\eta$	[N s m <sup>-2</sup> ]	lepkość cieczy
$\theta$	[rad]	kąt zwilżania
$\theta_a$	[rad]	dynamiczny wstępujący kąt zwilżania
$\theta_r$	[rad]	dynamiczny cofający kąt zwilżania
$\theta_Y$	[rad]	kąt zwilżania wyliczony z równania Younga
$\pi$	[J m <sup>-2</sup> ]	ciśnienie filmu cieczy
$\pi_w$	[J m <sup>-2</sup> ]	ciśnienie filmu wody
$\Pi$		3,14159... stosunek obwodu koła do średnicy
$\rho$	[kg m <sup>-3</sup> ]	gęstość objętościowa
$\rho_l$	[kg m <sup>-3</sup> ]	gęstość cząstek asocjatorów
$\rho_0$	[kg m <sup>-3</sup> ]	gęstość ośrodka sedimentacji
$\Psi$	[V]	potencjał powierzchni
$\Psi_0$	[V]	potencjał w stanie równowagi
$\mu_i$	[J mol <sup>-1</sup> ]	potencjał chemiczny

## WSTĘP

Naturalne układy zdyspergowane są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie jako minerały ilaste, diatomity, ziemie okrzemkowe, gleby, aerozole itp.

Charakter i właściwości układu zdyspergowanego zależą od stanu skupienia fazy zdyspergowanej i dyspergującej, od stanu rozdrobnienia (układy makro-, mikro-, ultramikrozdyspergowane) jak również od charakteru chemicznego substancji rozdrobnionych oraz wzajemnego stosunku procentowego fazy zdyspergowanej do fazy dyspergującej. Właściwości układów zdyspergowanych komplikują się jeżeli: 1) faza zdyspergowana jest wieloskładnikowa tzn. składa się z różnych substancji, 2) faza zdyspergowana posiada charakter polidispersyjny czyli składa się z ziaren o różnych wymiarach. W związku z dużym rozwinięciem powierzchni, energia powierzchniowa układu zdyspergowanego wzrasta ze wzrostem stopnia dyspersji.

Gleby należą do bardzo złożonych układów zdyspergowanych, mają bowiem charakter wieloskładnikowy i polidispersyjny oraz jednocześnie wielofazowy.

Właściwości gleb zależą przede wszystkim od ich składu chemicznego i mineralogicznego (kwarc, glinokrzemiany, minerały ilaste, kalcyt i inne związki zawierające Ca, humus). Minerały ilaste i związki organiczne decydują w głównej mierze właściwościami chemicznymi, fizycznymi i fizykochemicznymi.

Strukturę układu glebowego określa rozkład wielkości ziaren, ich stopień agregacji, rozmiary przestrzeni międzyziarnowych (porowatość) oraz wielkość powierzchni właściwej. Rodzaj powierzchni i jej wielkość są czynnikami decydującymi o jej właściwościach: zdolności adsorpcji molekularnej i jonowymiennej, właściwościach elektrycznych, zdolności do hydratacji (zwilżalności powierzchni) oraz tworzenia agregatów.



Zjawiska i procesy zachodzące na granicy faz ciało stałe – gaz, ciało stałe – ciecz układu glebowego różnią się od zjawisk zachodzących w fazach objętościowych tym, że podlegają działaniu sił powierzchniowych. Bez rozpatrzenia istoty zjawisk powierzchniowych nie jest praktycznie możliwe zrozumienie i kontrolowanie w skali makro procesów fizykochemicznych zachodzących w glebie np. obserwowane w skalach polowych procesy transportu wody glebowej są odbiciem zwilżalności cząstek fazy stałej gleby, adsorpcji pary wodnej, pęcznienia minerałów ilastych i materii organicznej, hydratacji kationów powierzchniowych, wielkości swobodnej energii powierzchniowej, mikroporowatości itp. Podobnie zwięzłość gleby, struktura, opór jaki ona stawia narzędziom rolniczym jest wynikiem istnienia i wielkości sił międzycząsteczkowych.

Istotne również jest poznanie właściwości hydrofizycznych gleb organicznych dla potrzeb melioracji. Właściwości te są także zróżnicowane podobnie jak w glebach mineralnych. Prawidłowe projektowanie melioracji musi uwzględniać to zróżnicowanie. Odwodnienie gleb organicznych powoduje rozkład i zanikanie związków próchnicznych oraz zmiany w ich właściwościach fizycznych. W procesie mineralizacji związków próchnicznych dużą rolę odgrywa jon  $\text{Ca}^{2+}$  i minerały ilaste.

Od odporności agregatów na rozmywające działanie wody zależy podatność gleb na procesy erozji wodnej.

#### DOTYCHCZASOWY STAN BADAŃ DOTYCZĄCYCH SWOBODNEJ ENERGII POWIERZCHNIOWEJ MINERAŁÓW I GLEB. CEL I PROBLEMATYKA PRACY

Badania dotyczące zwilżalności, kąta zwilżania, a co za tym idzie i badanie powierzchni od strony energii powierzchniowej, są głównie prowadzone w zakresie chemii fizycznej powierzchni. Prowadzono je od dawna i doczekały się wielu monograficznych opracowań [1, 26, 50, 51, 94]. Dotyczyły jednak ciał stałych zdefiniowanych chemicznie i jednorodnych jak np. krzemionki, siarki, węgla, kalcytu, różnego rodzaju tlenków. Prowadzono je w celach teoretycznych [13, 85, 112, 113] –

obliczanie napięcia powierzchniowego różnych cieczy (głównie organicznych) [3, 9, 10, 19, 124] i w celach praktycznych – flotacja, nośniki chromatograficzne, katalizatory, szkła [66, 85, 90, 106, 107], różnego rodzaju adsorbenty [12, 39, 70, 86, 98, 120, 129, 131] itd. Jak wspomniano wcześniej zwilżalność i energia powierzchniowa ciała stałego odgrywa bardzo istotną rolę w układach obejmujących gleby.

Opublikowano szereg prac w których badano właściwości powierzchniowe gleb [15, 29, 46, 102, 121, 125] i rolę właściwości fizykochemicznych w procesach zachodzących w glebach, determinujących pośrednio środowisko wzrostu roślin. Najwcześniejsze najbardziej liczne prace dotyczą minerałów ilastych [7, 52, 62, 66, 67, 107], obok próchnicy jednego z głównych składników glebowych [18, 19, 20, 87, 130]. Prace jakkolwiek dość liczne, mają charakter fragmentaryczny i dotyczą najczęściej jednego minerału [16, 56, 59] lub jednego jonu powierzchniowego, lub konkretnej cieczy zwilżającej. Analizę otrzymanych rezultatów najczęściej przeprowadzano, stosując podejście zaproponowane przez Fowkes'a [32, 33, 50]. W przypadku bardziej złożonych materiałów jakimi są gleby, czy materia organiczna gleb, opierano się na jakościowych parametrach, opisujących ich zwilżalność i hydrofobowość [87, 92, 96, 130], takich jak: wysokość podsiąku kapilarnego [28, 31, 80, 122, 125], lub czas wsiąkania kropli umieszczonej na powierzchni ciała stałego [6, 25, 79, 121]. W najlepszym przypadku było to obliczenie kąta zwilżania, który uważano za wielkość charakteryzującą hydrofobowość / hydrofilowość gleb [15, 28, 53, 61, 123]. Jednak wstępne przygotowanie próbek do pomiaru, jak i same metodyki pomiaru kąta zwilżania budzą szereg wątpliwości, na które zwracali uwagę sami autorzy [15, 27, 28, 31, 46, 47, 88, 101, 121, 125].

Powyższy przegląd literatury pozwolił autorowi sprecyzować zakres i cel rozprawy.

**Celem ogólnym** jest zastosowanie do opisu właściwości powierzchniowych materiału glebowego swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych wykorzystując podejście van Oss'a, a także wykazanie związku tej energii ze zwilżalnością i stanem agregacyjnym materiału glebowego.

Ten główny cel rozłożono na szereg bardziej szczegółowych zagadnień. Są to:

- wpływ rodzaju jonu powierzchniowego i kwasu huminowego na wielkość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych dla minerałów ilastych
- określenie wielkości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych od rodzaju materiału glebowego
- wyznaczenie granicznych wielkości kąta zwilżania dla minerałów ilastych, gleb mineralnych i organicznych
- wyznaczenie wielkości i zmian w zwilżalności (pracy rozplływania) materiałów glebowych naturalnych i poddawanych modyfikacji kationami i kwasem huminowym
- wykazanie, że wielkość ciśnienia filmu powierzchniowego cieczy na powierzchni minerału glebowego może być względnym wskaźnikiem zwilżalności materiałów glebowych
- wykazanie roli kationów powierzchniowych i związków organicznych w tworzeniu struktury agregatowej materiałów glebowych

Należy stwierdzić, że zagadnienia powyższe nie było systematycznie analizowane, jeśli chodzi o badania właściwości gleb.

Na podstawie tych wielkości można dokonywać przewidywań dotyczących zwilżalności gleby przez wodę oraz określać zdolność do agregacji. Na podstawie wyznaczonych składowych energii powierzchniowej można poznać wpływ składników gleb na ich właściwości i przewidywać zmiany tych wielkości w wyniku nawożenia.

Autor wcześniej już interesował się tą problematyką badawczą, czego wynikiem są następujące prace współautorskie i własne: [41, 42, 43, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 68 i 69].

Według autora tej pracy szczególnie ważne są jego badania dotyczące porównania różnych metod wyznaczania kąta zwilżania i obliczonych na jego podstawie składowych swobodnej energii powierzchniowej. W pracach tych wykazano, że otrzymane wyniki są porównywalne, a metody są równocenne. Stosowanie ich jest zależne od rodzaju materiału badawczego. Rozwinięcie tych badań (poszerzenie ich o badania adsorpcyjne, ciśnienie filmu powierzchniowego) jest przedstawione w dalszej części niniejszej monografii i jest to indywidualny wkład autora dysertacji do gruntowniejszego poznania tych problemów.

## PODSTAWOWE POJĘCIA I DEFINICJE

### **Agregacja cząstek zdyspergowanych**

Zawiesiny w ośrodku dyspersyjnym mogą występować w formie całkowicie zdyspergowanej, kiedy każda cząstka ciała stałego jest oddzielnie zawieszona, względnie częściowo zagregowanej w postaci połączonych z sobą cząstek. Podobna sytuacja występuje w układach glebowych. Agregacja cząstek zależy od wielkości sił wzajemnego oddziaływania zachodzącego między cząstkami - sił przyciągania (adhezji) i sił odpychania. Jeśli siły przyciągania przeważają nad siłami odpychania dochodzi wówczas do agregacji. Siły odpychania pochodzą od ładunku elektrycznego przypowierzchniowej podwójnej warstwy elektrycznej, a siły przyciągania stanowią siły Londona – van der Waalsa.

Teorie wzajemnego oddziaływania cząstek zawiesiny opracował Verveij, Overbeek, Dierjagin i Landau (DLVO) [126]. Autorzy ci ujęli efekty elektrostatycznego odpychania, zachodzące między jednakowymi cząstkami występującymi na powierzchniach płaskich płytek podczas zbliżania ich do siebie. Na pewnych odległościach podwójne warstwy

elektryczne obu powierzchni zaczynają się kontaktować i przy dalszym zbliżaniu zaczynają się odpychać z siłą zależną od wielkości potencjału powierzchni  $\Psi$ . Swobodna energia  $E$  podwójnej warstwy płytek równoległe ustawionych do siebie wynosi:

$$E = \int_0^{\Psi_0} Q \cdot d\Psi \quad (1)$$

gdzie:  $Q$  - ładunek elektryczny powierzchni,  $\Psi$  - różnica potencjału elektrycznego między płytkami,  $\Psi_0$  - potencjał w stanie równowagi

Wartość  $\Psi_0$  zależy od różnicy potencjałów chemicznych  $\Delta\mu_i$  jonów determinujących potencjał obu faz:

$$\Psi_0 = C + \frac{\Delta\mu_i}{z_i e} \quad (2)$$

gdzie:  $C$  – stała,  $e$  – ładunek elementarny,  $z_i$  – wartościowość

Pomijając wyprowadzenie matematyczne, wielkość energii odpychania  $W_R$  przypadającej na  $1 \text{ cm}^2$  równoległe ustawionych płytek, wyraża się wielkością pracy potrzebnej do pokonania sił oddziaływujących na obie płytki:

$$W_R = \frac{n}{kT} (ze\Psi_d)^2 \quad (3)$$

gdzie:  $n$  – liczba cząsteczek na  $1 \text{ cm}^2$ ,  $k$  – wartość stała

Źródłem sił przyciągania są siły van der Waalsa. Wielkość sił o charakterze dyspersyjnym, w przypadku minerałów o właściwościach niepolarnych, ujęto ilościowo na podstawie wartości energii przyciągania między pojedynczymi drobinami (atomami). Wartość tej energii wynosi:

$$W_A = \frac{\lambda}{\sigma} \quad \lambda = \frac{3}{4} \alpha^2 h\nu_0 \quad (4)$$

gdzie:  $\alpha$  - polaryzowalność,  $h\nu_0$  – energia cząsteczki w stanie podstawowym

Przyjmując, że wszystkie siły działające między cząsteczkami są addytywne, Hamaker wyprowadził równanie na adhezję między obu płaskimi płytkami. Jeśli grubość płytek pozostających w odległości  $d$  wynosi  $\sigma$ , to wartość sił adhezji określa wyrażenie:

$$W_A = -\frac{A_H}{48\Pi} \left[ \frac{1}{d^2} + \frac{1}{(\sigma + d)^2} - \frac{2}{\left(d + \frac{\sigma}{2}\right)^2} \right] \quad (5)$$

w którym  $A_H$  – stała Hamakera,  $A_H = \Pi^2 n^2 \lambda$ ,  $n$  – liczba atomów w  $1 \text{ cm}^3$

Dla płytek, których grubość jest znacznie większa od grubości podwójnej warstwy elektrycznej uzyskano na drodze przybliżenia:

$$W_A = -\frac{A_H}{48\Pi d^2} \quad (6)$$

Z powyższego równania wynika, że wielkość sił adhezji jest odwrotnie proporcjonalna do  $d^2$ , czyli zasięg sił przyciągania jest większy od sił odpychania.

Z przedstawionych rozważań wynika, że pierwszym warunkiem jaki musi być spełniony aby zjawisko agregacji (flokulacji) mogło zajść, jest zubożenie ładunku elektrycznego powierzchni. Działania takie można wywołać przez dodatek soli nieorganicznych (na skutek adsorpcji przeciwjonów) oraz przez obniżenie zwilżalności ziaren minerału, będących w ośrodku wodnym. Na tym polega agregacja cząstek stałych (flokulacja), wywołana dodatkiem flokulatorów – wysokomolekularnych połączeń organicznych o własnościach polielektrolitów. Polimer flokulatora posiada strukturę łańcucha węglowodorowego z grupami polarnymi (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>), którymi adsorbuje się na powierzchni podczas gdy grupa apolarna skierowana jest na zewnątrz, co powoduje hydrofobizację powierzchni.

## Zwilżalność

Ciecz na powierzchni ciała stałego może się bardziej lub mniej rozplýwać. Zależy to od sił międzycząsteczkowych ciała stałego i cieczy. Jeżeli oddziaływania cząsteczek cieczy z ciałem stałym są silniejsze niż wewnątrz cieczy, to ciecz będzie się rozplýwać po jego powierzchni. Mówi się wtedy, że ciecz zwilża powierzchnię ciała stałego a proces ten nazywamy zwilżaniem. Natomiast, gdy cząsteczki cieczy są słabiej przyciągane przez cząsteczki ciała stałego (występują silne oddziaływania między cząsteczkami cieczy), wtedy ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego i jej kropla nie rozplýwa się po powierzchni.

Wówczas jakościową miarą zwilżania powierzchni ciała stałego może być kąt  $\theta$  (patrz Rys.1.), utworzony przez styczną do powierzchni cieczy ( $j$ ) i powierzchnią ciała stałego ( $i$ ) w punkcie stykających się faz. Kąt ten nazywany kątem zwilżania, charakteryzuje oddziaływanie między cieczą, a powierzchnią ciała stałego. Wartość energii adhezji (zjawisko polegające na połączeniu się dwóch powierzchni różnych ciał) cieczy do ciała stałego wyznacza się na podstawie pomiaru kąta zwilżania  $\theta$  i wielkości napięcia powierzchniowego cieczy zwilżającej ( $\gamma_j$ ). Równowagę sił powierzchniowych (zwilżalność) na granicy faz ciało stałe ciecz określa równanie Younga:

$$\gamma_i = \gamma_{ij} + \gamma_j \cdot \cos \theta \quad (7)$$

gdzie:  $\gamma_i$  - swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,  $\gamma_j$  - napięcie powierzchniowe (swobodna energia powierzchniowa) cieczy,  $\gamma_{ij}$  - swobodna energia międzyfazowa.

Kąt zwilżania jest bardzo ważną wielkością charakteryzującą oddziaływania na granicy faz ciało stałe – ciecz i do tej pory uważany jest przez wielu autorów [15, 28, 47, 88, 121] za jeden z najważniejszych parametrów określających zwilżalność ciał stałych.

Z wielu różnych metod pomiaru kąta zwilżania [6, 25, 28, 79, 80, 121, 122] najczęściej stosowanym sposobem jest bezpośrednia obserwacja kropli posadzonej na powierzchni ciała stałego i pomiar kątów zwilżania

po obydwu stronach kropli. Pomiar wykonywany jest za pomocą systemu optycznego z wmontowanym goniometrem, powinno się go przeprowadzić dla kropli o średnicy do ok. 5 mm [108] z wystarczającą ilością powtórzeń aby wyciągnąć średnią wartość. Istotne jest, aby siły grawitacji nie zniekształciły kształtu kropli, co może wystąpić przy zbyt dużej jej objętości.

Z równania Younga (7) wynikają następujące przypadki zwilżalności:

- gdy  $\gamma_i - \gamma_{ij} = \gamma_j$  to  $\cos \theta = 1$ , następuje całkowita zwilżalność ( $\theta = 0$ )
- gdy  $\gamma_i - \gamma_{ij} < \gamma_j$  to  $0 < \cos \theta < 1$ , czyli  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , zwilżalność jest częściowa
- jeżeli  $\gamma_j < \gamma_{ij}$  to  $-1 < \cos \theta < 0$ , czyli  $\theta > 90^\circ$ , następuje brak zwilżalności

Całkowitą zwilżalność ciała stałego przez ciecz można rozpatrywać, jako proces etapowy zachodzący kolejno poprzez następujące stadia: najpierw adhezję ciała stałego do cieczy, następnie jego immersję i w końcu rozplywanie się cieczy (spreading) po powierzchni ciała stałego. Zdolność samorzutnego przebiegu powyższych procesów określają następujące warunki:

$$\text{- adhezji} \quad \text{gdy } W_A = \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} = \gamma_j (1 + \cos \theta) > 0 \quad (8)$$

$$\text{- immersji} \quad \text{gdy } W_I = \gamma_i - \gamma_{ij} = \gamma_j \cos \theta > 0 \quad (9)$$

$$\text{- rozplywania} \quad \text{gdy } W_S = \gamma_i - (\gamma_{ij} + \gamma_j) = \gamma_j (-1 + \cos \theta) > 0 \quad (10)$$

gdzie  $W_A$ ,  $W_I$ ,  $W_S$  oznaczają prace adhezji, immersji i rozplywania.

Ponieważ  $\gamma_j$  jest zawsze  $> 0$ , przeto  $\cos \theta$  określa warunki samorzutnego przebiegu wyżej wymienionych procesów.

Zachowanie się gleby wobec wody jest uważane za jedno z najważniejszych jej właściwości. Zwilżalność i przepuszczalność wody przez warstwy gleby zależy od jej struktury i właściwości powierzchniowych, które wpływają na formowanie filmu wody na powierzchni cząstek glebowych. Film wodny ma zwykle strukturę zorientowaną, co m.in. prowadzi do wzrostu jego lepkości w porównaniu do wody w fazie objętościowej. Powstawanie filmu cieczy na powierzchni



ciała stałego związane jest z procesami adsorpcji lub zwilżania. W zależności jak gruby film powstanie na powierzchni ciała stałego, jego ciśnienie ( $\pi$ ), a tym samym zmiana swobodnej energii powierzchniowej tego ciała, związane jest z inną wartością pracy procesu zwilżania ( $W_A$ ,  $W_I$ ,  $W_S$ ) [60]. Właściwości filmu wody zaadsorbowanego na minerałach lub glebach oraz ich zwilżalność powinny być ściśle ze sobą skorelowane, a także ze zmianą swobodnej energii powierzchniowej stałej fazy glebowej. Dla ciał stałych zmiany te w funkcji ciśnienia filmu cieczy  $\pi$  określa się z równania Banghama – Rozouka (25), wyprowadzonego w oparciu o teorię adsorpcji Gibbs'a.

### Energia powierzchniowa ciał stałych

W ujęciu termodynamicznym dla układów zdyspergowanych rozpatruje się wielkość swobodnej energii powierzchniowej. Wielkość ta,  $\gamma_i$  równa jest energii (pracy) potrzebnej do utworzenia 1 cm<sup>2</sup> nowej powierzchni i dlatego wyrażona jest w mJ/m<sup>2</sup> [38].

Przy wzroście powierzchni o  $\Delta A$  wzrasta wartość potencjału termodynamicznego o

$$\Delta G = \gamma_i \cdot \Delta A \quad (11)$$

Przy zmianie wielkości powierzchni o  $\Delta A$  i napięcia powierzchniowego (potencjału termodynamicznego w funkcji temperatury, czyli zmiana entropii powierzchni  $\Delta S$ ) o wartość  $-\Delta A \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)$  zmiana entalpii powierzchni wyniesie:

$$\Delta H = -\Delta A \left[ \gamma_i - T \left( \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_P \right] \quad (12)$$

Warunkiem samorzutnego przebiegu procesów powierzchniowych w stałej temperaturze jest aby  $\Delta G < 0$ , czyli  $\gamma_i \Delta A < 0$ . Zatem przy stałej wartości  $\gamma_i$  układ będzie dążył do zmniejszenia powierzchni  $\Delta A$ , co może być realizowane przez proces koagulacji, względnie agregacji cząstek układu. Natomiast obniżka  $\gamma_i$  może zachodzić na skutek adsorpcji

cząsteczek (jonów) znajdujących się w otoczeniu powierzchni ciała stałego. Dlatego z powyższych przyczyn w układach zdyspergowanych będą przebiegały równocześnie procesy aglomeracji cząstek i procesy adsorpcji.

Zjawiskami związanymi bezpośrednio z obecnością swobodnej energii powierzchniowej i będących jej następstwem są: agregacja cząstek, adhezja oraz zwilżalność ciał stałych przez ciecz. Najważniejszym zagadnieniem w przypadku gleb jest ich dobra zwilżalność, a przez to łatwa penetracja wody do głębszych warstw. Proces ten determinowany jest wielkością oddziaływań międzyfazowych.

Teoria termodynamiki powierzchni może opisywać oddziaływania pomiędzy ciałami stałymi poprzez powierzchnię międzyfazową i stąd dostarczać podstaw do ilościowego opisu hydrofobowości i hydrofilności poprzez swobodną energię międzyfazową wynikającą z obecności oddziaływań pomiędzy cząstkami w środowisku wodnym [38, 98]. Taka definicja może ujawnić, które właściwości ciała stałego i ciekłego medium są odpowiedzialne za oddziaływania międzyfazowe.

### **Wyznaczanie swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i jej składowych**

#### *Metoda analizy bilansu oddziaływań swobodnej energii powierzchniowej i międzyfazowej oparta na równaniu Younga*

Wielkość energii powierzchniowej  $\gamma_s$  zależy od rodzaju sił występujących na powierzchni ciała stałego, czyli od jego chemicznego charakteru. Na powierzchni ciała stałego istnieją zawsze siły dyspersyjne typu Londona ( $d$ ), oraz zależnie od charakteru chemicznego powierzchni mogą występować siły natury polarnej dipol – dipol ( $p$ ), siły oddziaływań indukcyjnych dipol - dipol indukowany ( $i$ ), wiązań mostka wodorowego ( $h$ ), wiązań typu  $\pi$ , akceptorowo-donorowych ( $ad$ ) oraz siły elektrostatyczne ( $e$ ).

Według Fowkesa [32, 33] energię powierzchniową można wyrazić jako sumę napięć powierzchniowych, pochodzących od działania poszczególnych sił:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^i + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^e + \gamma^{ad} \quad (13)$$

Analogicznie wielkości pracy adhezji fazy 1 do fazy 2 można napisać:

$$W_A = W_A^d + W_A^p + W_A^i + W_A^h + W_A^\pi + W_A^e + W_A^{ad} \quad (14)$$

Wartość pracy adhezji jest funkcją potencjału oddziaływań poszczególnych sił występujących na granicy faz.

Wielkości poszczególnych potencjałów pochodzących od danego rodzaju sił zostały wyprowadzone teoretycznie, w formie ilościowych zależności, na podstawie właściwości cząsteczek tworzących dane ciało stałe, takich jak: polaryzowalność  $\alpha$ , wielkość ich potencjału jonizacyjnego  $J$ , wartości momentów dipolowych  $\mu$  i ładunku elektrycznego  $e$ .

Podejście takie, zaproponowane przez Fowkes'a obowiązywało w fizykochemii powierzchni dla wyrażania oddziaływań międzyfazowych do końca lat 60-tych.

W latach 1987 – 1991 van Oss i współpracownicy [38] przedstawili ilościowe uwzględnienie wiązania wodorowego w oddziaływaniach międzyfazowych. Model ten stanowi nowoczesną koncepcję przedstawienia napięcia powierzchniowego i swobodnej energii powierzchniowej jako sumy dwu składowych:  $\gamma^{LW}$  (Lifshitz'a – van der Waals'a) oraz  $\gamma^{AB}$  (kwasowo-zasadowej Lewisa).

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (15)$$

Model ten trafnie opisuje przede wszystkim te układy, w których ciało stałe graniczy z medium wodnym, gdzie istotnymi oddziaływaniami adhezyjnymi oprócz oddziaływań dyspersyjnych są oddziaływania mostkami wodorowymi, lub ogólniej elektrono-donorowe i elektrono-akceptorowe.

Wszystkie ciała stałe wykazują oddziaływania typu LW ( $\gamma_i^{LW} > 0$ ). Natomiast składowa AB swobodnej energii powierzchniowej określa kwasowo – zasadową aktywność materiału. Wyróżnia się tu dwa

parametry oddziaływań: elektrono-akceptorowy (kwas Lewisa) -  $\gamma_i^+$  oraz elektrono-donorowy (zasada Lewisa) -  $\gamma_i^-$ , które można wyrazić za pomocą średniej geometrycznej [38, 94]:

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_i^-} \quad (16)$$

W przeciwieństwie do składowej  $\gamma_i^{LW}$ , komponent AB napięcia powierzchniowego może wynosić zero, wtedy gdy składowa kwasowa lub składowa zasadowa jest zero (powierzchnie monopolarne – tylko elektrono-akceptorowe lub tylko elektrono-donorowe), lub gdy obie wynoszą zero (powierzchnie apolarne – nie posiadające grup polarnych).

Swobodną energię międzyfazową ( $\Delta G^{IF}$ ) między dwoma cząstkami tego samego ciała stałego ( $i$ ) w obecności wody ( $j$ ),  $\Delta G^{IF} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB}$ , można przedstawić równaniem Dupré [96]:

$$\Delta G_{ji}^{IF} = -2\gamma_{ij} \quad (17)$$

gdzie:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^{LW} + \gamma_{ij}^{AB} \quad (18)$$

Swobodna energia międzyfazowa  $LW$  wynika z indywidualnych swobodnych energii powierzchniowych ciała stałego i cieczy:

$$\gamma_{ij}^{LW} = \left( \sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}} \right)^2 \quad (19)$$

Natomiast składowa kwasowo-zasadowa AB jest powiązana ze składowymi swobodnej energii powierzchniowej równaniem:

$$\gamma_{ij}^{AB} = 2 \left( \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-} \right) \quad (20)$$

Podstawiając równanie 20 i 19 do równania 18 otrzymujemy:

$$\gamma_{ij} = \left( \sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}} \right)^2 + 2 \left( \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-} \right) \quad (21)$$

Poprzez wprowadzenie zależności (21) do równania Younga (22) opisującego bilans swobodnej energii powierzchniowej i międzyfazowej w układzie ciało stałe – ciecz – gaz:

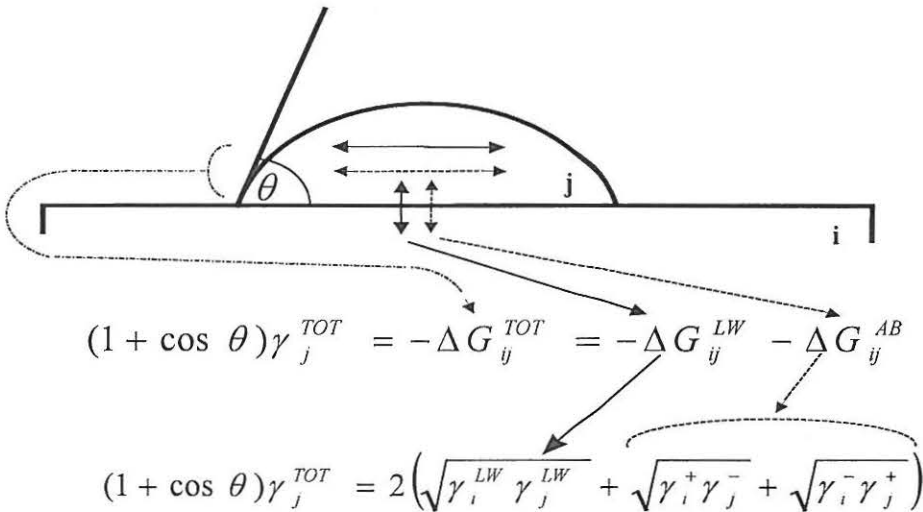
$$\gamma_i - \gamma_{ij} - \pi = \gamma_j \cos \theta \quad (22)$$

gdzie:  $\gamma_j$  – napięcie powierzchniowe cieczy,  $\gamma_{ij}$  – swobodna energia międzyfazowa na granicy faz ciało stałe – ciecz,  $\gamma_i$  – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,  $\pi$  – ciśnienie filmu cieczy poza kroplą osadzoną na powierzchni ciała stałego, otrzymujemy zależność:

$$(1 + \cos \theta)\gamma_j + \pi = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW}\gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+\gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^-\gamma_j^+}\right) \quad (23)$$

Przy założeniu, że  $\pi = 0$  oraz, że napięcie powierzchniowe i międzyfazowe równa się liczbowo swobodnej energii powierzchniowej oraz z pomiarów kąta zwilżania trzech różnych cieczy na powierzchni ciała stałego, można z równania (23) wyznaczyć składową Lifshitz'a – van der Waals'a oraz parametry elektrono-donorowy i elektrono-akceptorowy swobodnej energii powierzchniowej.

Graficzne przedstawienie równowagi sił występujących na granicy faz ciało stałe – ciecz przedstawia rysunek 1.



**Rys.1.** Kąt zwilżania ( $\theta$ ) jako równowaga sił. Cosinus  $\theta$  jest miarą równowagi między energiami kohezji cząsteczek cieczy ( $j$ ) (strzałki poziome; lewa strona równania) a siłami adhezji cieczy ( $j$ ) i ciała stałego ( $i$ ) (strzałki pionowe; prawa strona równania). Energie apolarne są pokazane przez ciągłe strzałki poziome lub pionowe, natomiast energie polarne oznaczone są przez strzałki przerywane poziome lub pionowe [94]

Jak wynika z równania (21), swobodna energia międzyfazowa jest określona przez dwie wielkości. Pierwsza jest zależna od różnicy pomiędzy wartościami  $\gamma^{LW}$  dla ciała stałego ( $i$ ) oraz wody ( $j$ ). Ten udział w swobodnej energii międzyfazowej jest zawsze dodatni (lub 0, gdy  $\gamma_i^{LW} = \gamma_j^{LW}$ ). Druga wielkość (prawa strona równania 20) opisuje oddziaływania polarne, których są cztery rodzaje. Pierwsze dwa wyrażenia ( $\gamma_i^+ \gamma_i^-$  oraz  $\gamma_j^+ \gamma_j^-$ ) są miarą udziału AB w swobodnej energii kohezji ciała stałego i wody. Te dwa wyrażenia mają zawsze znak dodatni. W przeciwieństwie do tego, dwa następne wyrażenia ( $\gamma_i^+ \gamma_j^-$  oraz  $\gamma_j^+ \gamma_i^-$ ) reprezentują oddziaływania Lewisa kwas-zasada pomiędzy ciałem stałym i wodą poprzez międzyfazę. Wynoszą one zero lub mają znak ujemny. (Należy tutaj nadmienić, że następuje zamiana znaku po zamianie wyrażen  $\gamma$  na wyrażenie energii swobodnej  $\Delta G$  zgodnie z równaniem 17) Tak więc, udział LW w międzyfazowej energii swobodnej jest zawsze przyciągający lub zerowy, natomiast udział AB może być odpychający, przyciągający lub zerowy.

Swobodna energia międzyfazowa  $\Delta G_{iji}^{IF}$  przyjmuje wartość zero, gdy:

$$\gamma_{ij}^{LW} = -\gamma_{ij}^{AB} \quad (24)$$

Jeśli równanie (24) jest spełnione, to całkowita swobodna energia międzyfazowa  $\gamma_{ij}$  oraz międzyfazowa energia kohezji (równanie 17) wynoszą zero. Wynikiem tego jest polarne odpychanie pomiędzy powierzchniami cząstek ciała stałego zanurzonymi w wodzie, które jest równe sumie przyciągania kohezijnego cząsteczek wody i słabych oddziaływań przyciągających typu van der Waalsa powierzchni cząstek ciała stałego pomiędzy sobą.

Na podstawie powyższego omówienia można określić granice pomiędzy hydrofobowością a hydrofilnością ciał stałych. Reasumując te rozważania należy podkreślić, że materiał hydrofobowy jest to taki, dla którego swobodna energia międzyfazowa  $\Delta G_{iji}^{IF}$  ma znak ujemny, tzn. powierzchnie ciała stałego ( $i$ ) zanurzone w wodzie wolą być w kontakcie ze sobą niż formować międzyfazę z wodą, podczas gdy znak

dodatni tej wielkości wskazuje, że materiał woli formować interfałę z wodą, niż z samym sobą i dlatego jest hydrofilny.

Drugą wartością określającą hydrofobowość powierzchni jest praca rozplływania wody  $W_S$  (równanie (10)). Ujemna wartość  $W_S$  wskazuje, że woda nie zwilża powierzchni, czyli jest ona hydrofobowa.

Van Oss [96] podjął próbę wyznaczenia wartości  $\gamma_i^-$ , definiującą granicę pomiędzy materiałem hydrofobowym i hydrofilnym. Dla niektórych materiałów tlenkowych. wynosi ona 27,9 mJ/m<sup>2</sup>.

*Metoda „thin layer wicking” lub „thin column wicking” wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych*

Dla niskoenergetycznych ciał stałych, jakimi są m.in. minerały i gleby najczęściej stosowaną metodą wyznaczania składowych energii powierzchniowej [32] jest metoda oparta na równaniu Younga (22) oraz pomiarach kąta zwilżania. Aby rozwiązać to równanie należy znać ciśnienie filmu cieczy na powierzchni ciała stałego ( $\pi$ ), wyliczane np. z izoterm adsorpcji stosując równanie Banghama – Rozouka:

$$\pi = \frac{RT}{V_0 A} \int_0^{p_0} v \cdot d \ln p \quad (25)$$

gdzie:  $\pi$  - ciśnienie filmu,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura bezwzględna,  $V_0$  – molowa objętość filmu,  $A$  – całkowita powierzchnia próbki,  $v$  – zaadsorbowana objętość przy ciśnieniu par równym  $p$ ,  $p_0$  – ciśnienie pary nasyconej w temperaturze pomiaru.

Często zakłada się, że dla  $\theta > 0$  ciśnienie filmu  $\pi$  dąży do zera [94]. Z badań Adamsona i wsp. [1] wynika jednak, że na powierzchni ciał stałych film cieczy odgrywa znaczącą rolę w oddziaływaniach międzyfazowych.

Dla niektórych ciałach stałych pomiar kąta zwilżania jest trudny. Wynika to z konieczności otrzymania gładkiej powierzchni ciała stałego (pastylkowanie albo szlifowanie).

Trudności te skłoniły do wdrożenia metody zwilżania cienkiej porowatej warstwy (ang. thin layer wicking – TLW) [21, 22, 23] zaproponowanej przez van Ossa [94], do wyznaczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej. Odmianą tej metody jest penetracja cieczy w kolumnie proszku umieszczonej w szklanej rurce (ang. thin column wicking – TCW). Szczególnie przydatna do badania gleb okazała się ta druga metoda.

Do obliczenia wielkości składowych swobodnej energii powierzchniowej stosuje się tu równanie Washburna, które wiąże prędkość penetracji cieczy ze zmianami swobodnej energii towarzyszącymi procesowi penetracji [22]:

$$x^2 = \frac{rt}{2\eta} \gamma_j \cos \theta \quad (26)$$

gdzie:  $x$  – odległość przemieszczania się cieczy,  $r$  – promień cylindryczny kapilary,  $t$  – czas potrzebny do osiągnięcia odległości  $x$ ,  $\theta$  – kąt, który tworzy się między styczną do powierzchni menisku i ścianką kapilary,  $\eta$  – lepkość cieczy,  $\gamma_j$  – napięcie powierzchniowe cieczy.

Równanie Washburna opisuje szybkość wejścia cieczy do cylindrycznej kapilary, w której się ona przemieszcza. Wciąganie cieczy do kapilary jest wynikiem rozptywania się jej po ściankach kapilary oraz jej migracji spowodowanej siłami kapilarnymi, wynikającymi z obecności menisku wklęsłego cieczy (ciśnienie Laplace'a).

Opierając się na równaniu Laplace'a, wyrażającym zależność pomiędzy różnicą ciśnień po obu stronach zakrzywionej powierzchni granicznej ciecz – gaz, a średnią krzywizną tej powierzchni, Bartell [9] twierdzi, że można przedstawić warstwę proszku jako zbiór kapilar o średnim promieniu  $R$ , a wszystkie zależności dotyczące jednej kapilary dotyczą całego zbioru. W praktyce przeniesiono mechanizm poruszania się cieczy z cylindrycznej kapilary na pęk kapilar w warstewce proszku.

Aby wyliczyć kąt zwilżania  $\theta$  z równania (26) musi być znany efektywny promień kapilar międzyziarnowych ( $R$ ) w porowatej warstewce.



Nadmienić należy, że obliczony w ten sposób wstępujący kąt zwilżania (advancing) nie odpowiada kątowi z równania Younga, a obliczone z niego wielkości składowych swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych są mało wiarygodne [32]. Równanie Washburna może być jednak wykorzystane do wyznaczania składowych, jeżeli zastosuje się je w postaci proponowanej w pracach [21, 22, 23]:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \Delta G \quad (27)$$

gdzie:  $R$  – efektywny promień kapilar międzyziarnowych porowatej warstewki lub kolumnienki sproszkowanego ciała stałego,  $\Delta G$  – zmiana swobodnej energii towarzysząca zastąpieniu jednostkowej powierzchni granicy faz ciało stałe – gaz, granicą faz ciało stałe – ciecz, w czasie przemieszczania się cieczy w porowatej warstewce.

Zwilżanie występuje, jeżeli  $\Delta G > 0$ . W stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem dla serii płytek lub rurek, dla których doświadczalnie wyznaczono efektywny promień kapilar  $R$ , kwadrat drogi zwilżania  $x^2$  powinien być liniową funkcją czasu  $t$ , z nachyleniem określonym przez  $\Delta G$ .

W przypadku cieczy całkowicie rozplývającej się po powierzchni, na której obecny jest film cieczy, lub gdy taki film tworzy się przed frontem penetrującej cieczy, wtedy  $\Delta G = \gamma_l$ , a równanie (27) przybiera postać:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_l \quad (28)$$

Wynika z niego, że szybkość penetracji cieczy zależy od jej właściwości jak: lepkość i napięcie powierzchniowe, a nie zależy od właściwości ciała stałego. Dlatego równanie (28) w takiej postaci nie można wykorzystać do wyznaczania składowych swobodnej energii powierzchniowej.

Chibowski i współpracownicy [21, 22, 23] zaproponowali cztery praktyczne warianty, w których jednak równanie Washburna umożliwia obliczenie składowych swobodnej energii powierzchniowej:

- w pierwszym wariantcie ciecz o niskim napięciu powierzchniowym, np. n-alkan, całkowicie zwilża porowatą warstewkę ciała stałego, uprzednio pokrytą filmem przez tą ciecz.  $\Delta G = \Delta G_p = \gamma_j$ . (indeks „p” – precontacted, powierzchnia ciała stałego równoważona z parami tej cieczy). Układ taki dobrze opisuje równanie Washburna (28) i z niego wyznacza się efektywny promień kapilar międzyziarnowych ( $R$ ):

$$R = \frac{2\eta x^2}{t\gamma_j} \quad (29)$$

- w drugim wariantcie ciecz całkowicie zwilża porowatą warstewkę, ale powierzchnia przed frontem penetrującej cieczy jest sucha.  $\Delta G = \Delta G_b = W_s$  (praca rozplływania; indeks „b” – bare). Równanie Washburna ma wtedy postać:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (W_A - W_C) \quad (30)$$

gdzie  $\Delta G$  jest równa pracy zwilżania przez rozplywanie, czyli różnicy pomiędzy pracą adhezji cieczy  $W_A$  (n-alkanu) do powierzchni ciała stałego a pracą kohezji cieczy  $W_C$ .

Ponieważ n-alkany oddziałują z drugą fazą wyłącznie siłami Lifshitz’a – van der Waals’a, to  $\gamma_j = \gamma_j^{LW}$ :

$$\Delta G_b = W_A - W_C = 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} - 2\gamma_j \quad (31)$$

Z kombinacji równań 30 i 31 otrzymujemy wzór, z którego można wyliczyć składową Lifshitz’a – van der Waalsa  $\gamma_i^{LW}$ :

$$\gamma_i^{LW} = \frac{\eta^2 x^4}{R^2 t^2 \gamma_j} + \frac{2\eta \cdot x^2}{Rt} + \gamma_j \quad (32)$$

- w trzecim wariantcie w warunkach doświadczalnych ciecz zwilża porowatą warstwę ciała stałego, pokrytą filmem, utworzonym

w wyniku adsorpcji par cieczy. Ciecz ta tworzy tzw. „dynamiczny cofający kąt zwilżania”,  $\theta_r$ . Zmiana swobodnej energii układu w tym przypadku wynosi:

$$\Delta G_p = \gamma_j \cos \theta_r \quad (33)$$

a równanie Washburna przybiera odpowiednio postać:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} \gamma_j \cos \theta_r \quad (34)$$

- w czwartym wariancie ciecz zwilża porowatą warstwę ciała stałego, którego powierzchnia jest sucha (bez filmu cieczy), przy tzw. „dynamicznym wstępującym kącie zwilżania”,  $\theta_a$ . W tym przypadku równanie Washburna przybiera postać:

$$x^2 = \frac{Rt}{2\eta} (\gamma_j \cos \theta_a + W_A - W_C) = \frac{Rt}{2\eta} (\gamma_j \cos \theta_a + W_S) \quad (35)$$

Z kombinacji tych dwu ostatnich wariantów (trzeciego i czwartego) można wyznaczyć różnicę pomiędzy pracą adhezji cieczy do powierzchni ciała stałego i pracą kohezji cieczy. Dla cieczy apolarnych o wysokim napięciu powierzchniowym różnicę tę można przedstawić jako:

$$\Delta G_b - \Delta G_p = W_A - W_C = 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} - 2\gamma_j \quad (36)$$

Natomiast aby wyliczyć wielkości składowych polarnych  $\gamma_i^-$ ,  $\gamma_i^+$  swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych, konieczne jest użycie dwu cieczy polarnych np. wody i formamidu, dla których rozwiązuje się układ dwu równań z dwiema niewiadomymi ( $\gamma_i^-$ ,  $\gamma_i^+$ ):

$$\Delta G_{b(w)} - \Delta G_{p(w)} = 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_{j(w)}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_{j(w)}^-} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_{j(w)}^+} - 2\gamma_{j(w)} \quad (37)$$

$$\Delta G_{b(f)} - \Delta G_{p(f)} = 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_{j(f)}^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_{j(f)}^-} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_{j(f)}^+} - 2\gamma_{j(f)} \quad (38)$$

Dokładne omówienie powyższych wariantów przedstawiono w pracach [21, 22, 23].

## BADANIA WŁASNE

Przedstawione w tym rozdziale wyniki pomiarów i obliczenia wykonane zostały specjalnie dla udokumentowania tez niniejszej rozprawy i dobrego scharakteryzowania materiałów stosowanych do badań.

Badania prowadzono na zróżnicowanym materiale glebowym obejmującym minerały ilaste, gleby mineralne i organiczne oraz próchnice leśne. Wyniki badań metodycznych przeprowadzonych w celu porównania metody osadzanej kropli i zwilżania w cienkiej, porowatej warstewce zostały szczegółowo omówione w publikacjach autora [43, 44] i dlatego nie będą omawiane w oddzielnym podrozdziale tej części rozprawy.

### **Materiały badawcze**

#### *Minerały ilaste*

#### Charakterystyka minerałów ilastych

**Tabela 1.** Charakterystyka mineralogiczna minerałów ilastych (< 0,002)\*

Oznaczenie próbki	Minerał Miejscowość	Smektyt [%]	Kaolinit [%]	Illit/mika [%]	Kwarc [%]	Ortoklaz [%]	Kalcyt [%]
Bent	Bentonit Bawaria	73	7	—	5	10	5
Kaol	Kaolin Pontedra	—	90	5	5	—	—
Illit	Illit Carden Wood	—	—	90	5	5	—

\* - oznaczano metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

#### Przygotowanie monojonowych form minerałów ilastych

Monojonowe formy minerałów ilastych otrzymywano przez nasycanie ich 1 N roztworami chlorków odpowiednich kationów i odmycie nadmiaru soli wodą destylowaną według sposobu podanego przez Tarasewicza

i Owczarenkę [119] oraz Wierzchosia [128]. Następnie próbki suszono w temperaturze pokojowej i kruszono przez rozcieranie w moździerz agatowym.

#### Przygotowanie minerałów ilastych modyfikowanych kwasem huminowym

Kwas huminowy otrzymano z poziomu Ah biellicowej piaszczystej gleby leśnej i przygotowano do założonych badań znanymi w gleboznawstwie metodami. Końcowe stężenie suspensji kwasu huminowego (oznaczone grawimetrycznie) wynosiło  $C_0 = 10,6 \text{ g/dcm}^3$ . Z tej suspensji przygotowywano roztwory odpowiednio  $C = 2 C_0$ ;  $1 C_0$ ;  $1/2 C_0$ ;  $1/4 C_0$ ;  $1/8 C_0$ ;  $1/16 C_0$ ;  $1/32 C_0$ ;  $1/64 C_0$ ;  $1/128 C_0$ ;  $1/256 C_0$  i  $1/512 C_0$  i dodawano je do odpowiedniego minerału zachowując zawsze stosunek minerał : suspensja kwasu huminowego jak 1 : 1. Po starannym wymieszaniu usuwano wodę przez odparowanie w temperaturze pokojowej. W trakcie suszenia próbkę ciągle mieszano aby proces ten przebiegał w całej objętości i nie występowało lokalne zateżnienie ilości kwasu huminowego. Po ostatecznym wysuszeniu próbki roz tarto w moździerz agatowym.

#### *Gleby mineralne*

Badania prowadzono na frakcjach ilastych wydzielonych metodą sedymentacyjną z sześciu gleb banku Zakładu Fizykochemii Materiałów Rolniczych IA PAN. Podstawowa charakterystyka gleb jak i składu mineralogicznego ich frakcji ilastej zamieszczona jest w Tabeli 2.

**Tabela 2.** Podstawowe właściwości badanych gleb mineralnych

Oznaczenie próbki	Gleba Miejscowość	Głębokość [cm]	<i>pH</i>		C [%]	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	Piasek Pył II			*Skład mineralogiczny frakcji ilastej [%]		
			H <sub>2</sub> O	KCl			I	S	K	I		
Sob A	Brunatna kwaśna (Eutric)	0-20	5,3	4,1	1,02	29,00	69	14	17	11	33	56
Sob B	Cambisol Piasek Sobieszyn	30-50	5,4	4,6	0,25	13,07	80	13	7	10	26	64
Tar A	Brunatna właściwa (Eutric)	0-20	7,2	7,0	1,26	20,5	10	50	40	9	28	63
Tar B	Cambisol Tarnawatka	45-70	-	-	0,12	51,5	15	46	39	55	12	33
Rud IA	Brunatna właściwa (Eutric)	0-20	7,0	6,1	1,16	22,5	55	33	12	26	21	53
Rud IB	Cambisol Rudnik I	30-60	6,4	5,0	0,11	60,9	43	29	28	66	9	25
Rud IIIA	Brunatna właściwa (Eutric)	0-20	6,1	5,0	1,38	68,0	43	21	36	48	12	40
Rud IIIB	Cambisol Rudnik III	30-60	6,1	4,8	0,28	121,4	34	16	50	82	6	12
Rog A	Płowa (Orthic Luvisol)	0-20	5,9	4,9	1,39	15,0	13	44	43	0	38	62
Rog B	Rogóźno	60-90	5,1	4,0	0,11	34,4	17	36	47	31	37	32
Werb A	Czarnoziem zdegradowany (Haplic)	0-20	6,1	5,2	2,53	42,8	65	25	10	23	10	67
Werb B	Phaeozem Werbkowice	65-95	7,7	6,9	2,02	34,1	58	25	17	48	15	37

Objaśnienia: A – poziom akumulacyjny, B – poziom podpróchniczny,  
 C = węgiel organiczny,  $S_{BET}$  = powierzchnia właściwa wyznaczona z adsorpcji pary wodnej, I = illit, S = smektyt, K = kaolinit+chloryt; \* - skład mineralogiczny frakcji ilastej oznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej; Piasek I – 0,02 Pył 0,02 – 0,002 II < 0,002

Bardziej szczegółowa charakterystyka badanych gleb znajduje się w pracach [2, 4, 45, 78 i 128].

*Utworki organiczno-mineralne, próchnice leśne i mursze*

**Tabela 3.** Podstawowe właściwości utworów organiczno-mineralnych, próchnic leśnych i murszy

Oznaczenie próbki	Nazwa Miejscowość	Głębokość [cm]	<i>pH</i> H <sub>2</sub> O KCl		C [%]	CaCO <sub>3</sub> [%]	<i>H</i>	<i>W</i> <sub>1</sub>	<i>Z</i>
G1	Utwór węglanowo-murszowaty Glinki	8-15	7,6	7,4	14,8	64,4	—	—	—
G2	Mursz torfowowy-węglanowy Glinki	12-17	7,5	7,3	21,2	33,8	—	—	—
G3	Utwór węglanowo-murszowaty Glinki	15-20	7,7	7,1	13,9	24,6	—	—	—
A <sub>0</sub> L	Próchnica leśna typu mor, Wzgórza Chełmskie	0-1	4,4	3,7	51,0	—	16,5	—	—
A <sub>0</sub> F	Próchnica leśna typu mor, Wzgórza Chełmskie	1-2	4,1	3,2	48,6	—	23,9	—	—
A <sub>0</sub> H	Próchnica leśna typu mor, Wzgórza Chełmskie	3-4	3,5	2,8	45,9	—	40,2	—	—
T5	Mursz właściwy Polesie Lubelskie	5-20	5,5	5,0	—	—	—	0,72	Z <sub>3</sub>
T10	Mursz próchniczny Polesie Lubelskie	5-10	5,4	5,0	—	—	—	0,87	Z <sub>2</sub>
T12	Mursz torfiasty Polesie Lubelskie	5-10	5,1	4,5	—	—	—	0,43	Z <sub>1</sub>
T13	Mursz właściwy Polesie Lubelskie	5-20	5,8	5,3	—	—	—	0,58	Z <sub>3</sub>

*H*=stopień humifikacji wg Springera; *W*<sub>1</sub>=wskaźnik wtórnego przeobrażenia torfu wg Gawlika [34]; *Z*=rodzaj murszu wg Okruszki [93]

Szczegółowy opis próbek A<sub>0</sub>L, A<sub>0</sub>F i A<sub>0</sub>H podają [103, 104]. Natomiast w pracach [34] i [35] znajduje się szczegółowy opis murszów (T5, T10, T12 i T13).

## Stosowana metodyka badawcza

### *Wyznaczanie składowych swobodnej energii powierzchniowej*

Metoda ta polega na pomiarze szybkości penetracji cieczy w cienkiej warstwie frakcji ciała stałego (minerał lub gleba) naniesionej na szklanej płytce lub umieszczonej w szklanej rurce. Szczegółową procedurę przeprowadzania doświadczeń opisano w pracy [43]. Do pomiarów należy zastosować kilka cieczy o dobrze znanych parametrach takich jak lepkość, napięcie powierzchniowe i jego składowe (Tabela 4).

Badania przeprowadzano w poziomych teflonowych komorach, używanych najczęściej w cienkowarstwowej chromatografii cieczowej, przystosowanych do płytek lub rurek o długości 10 cm. Mają one cechy komór wieloczynnościowych, ponieważ można w nich przeprowadzać rozwijanie chromatogramów metodą „sandwich” oraz w warunkach komór nasyconych.

Pomiary prowadzi się w dwóch etapach. Najpierw zwilża się n-alkanami serię płytek uprzednio nasyconych ich parami. Określając prędkość penetracji cieczy ( $\Delta x^2 = f(\Delta t)$ ) wylicza się średni promień porów ( $R$ ) materiału badanego, stosując równanie (29). We wszystkich przypadkach był brany pod uwagę średni czas dziesięciu pomiarów dla wszystkich obliczeń. Następnie mając określone wartości  $R$  można z równania (32) obliczyć składową dyspersyjną ( $\gamma_i^{L''}$ ), używając wyników funkcji  $x^2 = f(t)$  dla płytek suszonych w 105 °C (nie kontaktowanych z parami n-alkanu) i zwilżanych n-alkanami. Aby zweryfikować dane z n-alkanów, eksperymenty zwilżania były także przeprowadzane dla dijdometanu jako cieczy penetrującej przy użyciu płytek suchych i nasyconych jego parami. Wyniki tych pomiarów wykazywały bardzo dobrą zgodność i dlatego były brane jako średnie do dalszych obliczeń.



**Tabela 4.** Lepkość  $\eta$ , napięcie powierzchniowe  $\gamma_j$ , i jego składowe; Lifshitz'a van der Waalsa  $\gamma_j^{LW}$ , elektrono-donorowa  $\gamma_j^-$ , elektrono-akceptorowa  $\gamma_j^+$  cieczy stosowanych do pomiarów

Ciecz	$\eta$ [N s/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_j$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_j$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_j^-$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_j^+$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
n-heptan	0,409	20,3	20,3	0	0
n-oktan	0,542	21,8	21,8	0	0
n-nonan	0,714	22,9	22,9	0	0
n-dekan	0,920	23,9	23,9	0	0
n-dodekan	1,492	25,5	25,5	0	0
dijodometan	2,821	50,8	50,8	0	0
$\alpha$ -bromonaftalen	4,890	44,4	44,4	0	0
woda	1,005	72,8	21,8	25,5	25,5
formamid	3,783	58,0	39,0	39,6	2,28
glikol etylenowy	19,90	48,0	29,0	47,0	1,92
gliceryna	1490,0	64,0	34,0	57,4	3,92

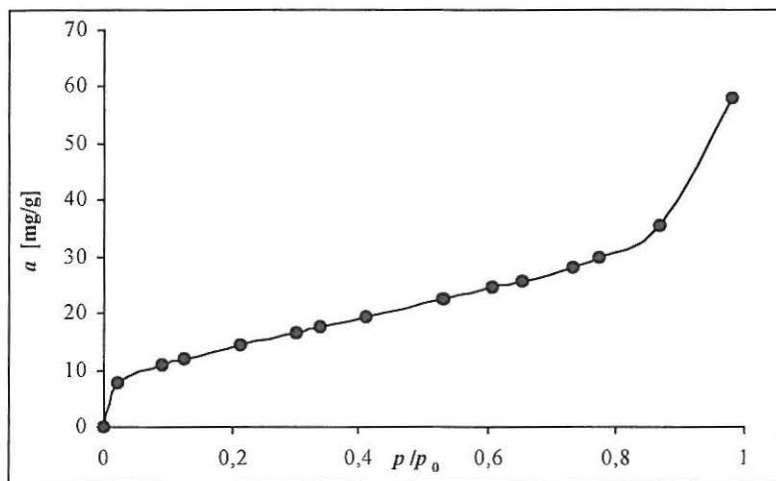
Następnie dla określania składowych polarnych ciała stałego powinny być użyte cieczy zwilżające jego powierzchnię. Wybrano wodę i formamid jako cieczy o wysokiej polarności, dla których znane są składowe swobodnej energii powierzchniowej (Tabela 4). Z układu równań (37) i (38) wyliczono następnie składowe polarne  $\gamma_i^+$  i  $\gamma_i^-$ . Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze 20 °C.

#### *Wyznaczanie izoterm adsorpcji pary wodnej*

Pomiary adsorpcji pary wodnej wykonywano na mikrowadze próżniowej (firmy Sartorius), stosując kwas siarkowy o różnym stężeniu w celu uzyskania żądanych prężności pary wodnej. Dla każdej próbki pomiary wykonywano trzykrotnie w temperaturze 20 °C. Otrzymane wyniki były podstawą do wykreślenia izoterm adsorpcji pary wodnej aproksymując je równaniem izoterm BET.

*Obliczanie ilości statystycznych monowarstw oraz ciśnienia filmu powierzchniowego (ang. film pressure)*

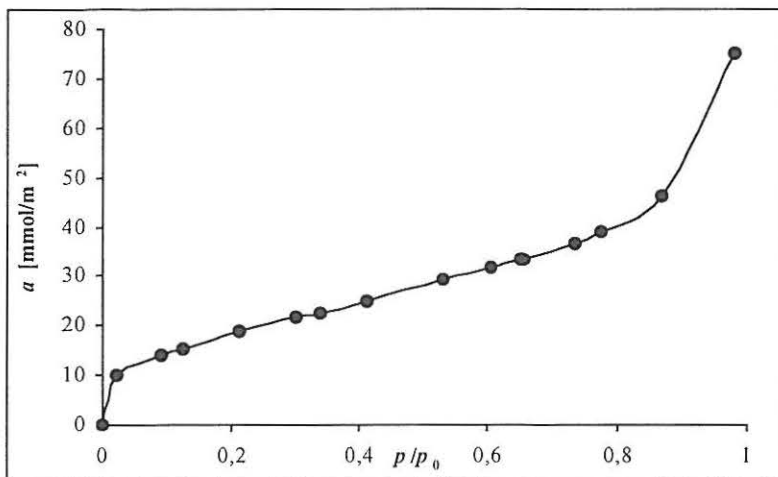
Nie zaobserwowano istotnych różnic w kształtach izoterm adsorpcji na poszczególnych próbkach, dlatego jako przykład na Rys. 2. zamieszczono izotermę adsorpcji dla gleby występującej w miejscowości Werbkowice (pozim B).



Rys. 2. Przykładowa izoterma adsorpcji pary wodnej (gleba – Werbkowice B).

W oparciu o wyniki doświadczalne przedstawione na Rys. 2., metodą aproksymacji liniowej równaniem BET w zakresie  $p/p_0$  od 0 do 0,35 wyznaczono powierzchnię właściwą  $S = 34,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Masę wody zaadsorbowanej przeliczono na ilość  $\mu\text{moli}$  uzyskując w ten sposób zależność adsorpcji wyrażonej w  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  od  $p/p_0$  (Rys. 3.).

Izotermy adsorpcji pary wodnej na powierzchni badanych minerałów i gleb nie dają pełnej informacji dotyczącej wielkości oddziaływań pomiędzy ich cząsteczkami a cząsteczkami wody. Dlatego też wyznaczono ciśnienie filmu wody  $\pi$  na powierzchni badanych próbek, stosując równanie Banghama – Razouka (25).



Rys. 3. Izoterma adsorpcji pary wodnej wyrażona w  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  od  $p/p_0$  dla gleby z Werbkowic.

Równanie to często przedstawiane jest w innej postaci:

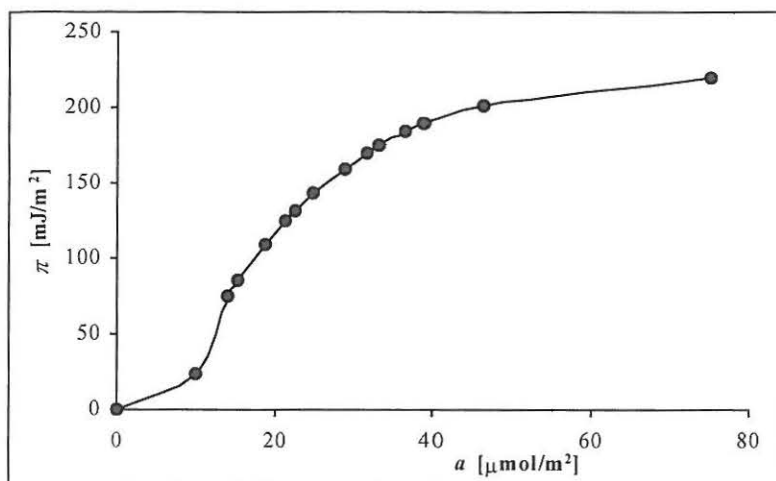
$$\pi = RT \int_p^{p_0} a d \ln P \quad (39)$$

gdzie:  $a$  – ilość zaadsorbowanej cieczy na powierzchni ciała stałego w  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

Z równania tego obliczono ciśnienie filmu wody na powierzchniach badanych minerałów i gleb. Wykreślono przykładowo zależność  $\pi$  od  $a$  dla tej samej gleby jak na Rys. 3. (Rys. 4.).

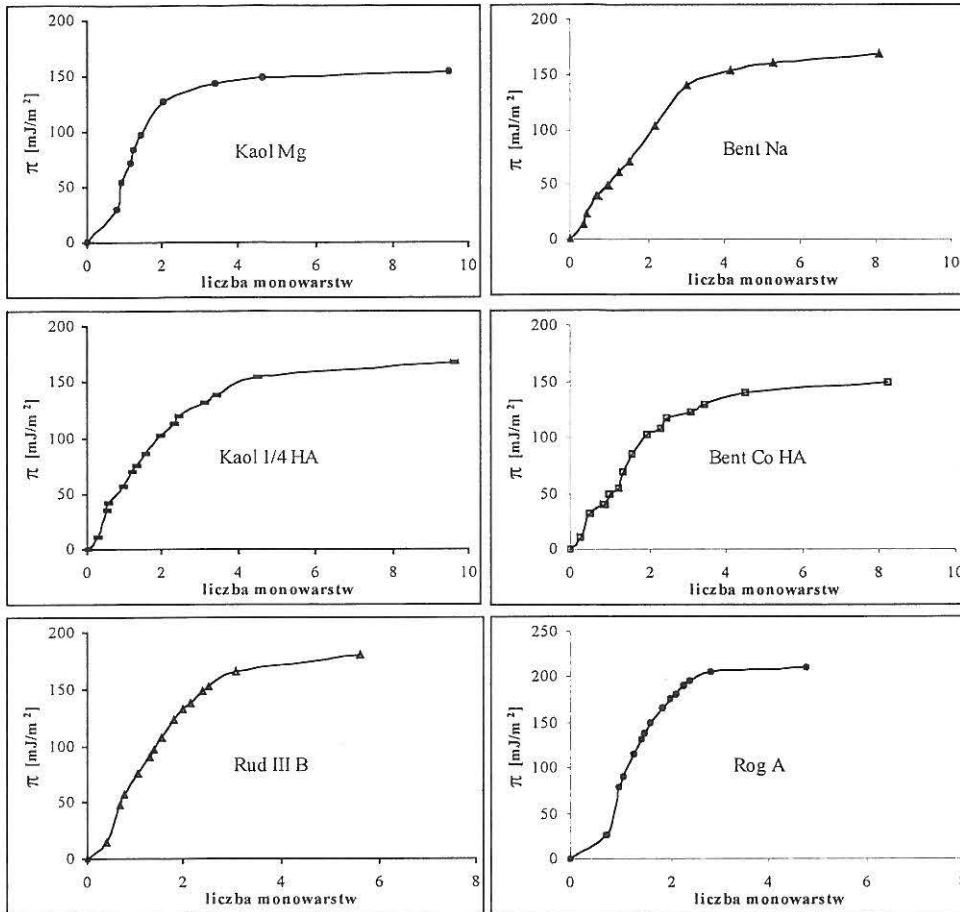
Przebieg funkcji  $\pi$  od ilości wody zaadsorbowanej  $a$  dla pozostałych próbek jest analogiczny i podobny do krzywej przedstawionej przykładowo dla gleby Werbkowice z poziomu B (Rys. 4.).

W przeciwieństwie do zmian ciśnienia filmu wody na polarnych ciałach stałych w funkcji  $a$ , krzywa ta nie posiada wyraźnie zaznaczonych charakterystycznych punktów przegięcia odpowiadających wartości danej pracy zwilżania [81]. Dowodzi to, że swobodna energia powierzchniowa badanych próbek jest znacznie niższa.



Rys. 4 . Zależność ciśnienia filmu od zaadsorbowanej ilości wody (gleba – Werbkowice B).

Na podstawie obliczonych z równania (25) lub (39) wartości  $\pi$  nie możemy wyznaczyć zarówno całkowitej swobodnej energii powierzchniowej jak i jej składowych, dyspersyjnej i niedyspersyjnej badanych minerałów i gleb. Jednakże możemy pośrednio wykazać zależność tej energii od zawartości związków organicznych i od jonowej formy tych próbek. Jednakże obliczając ciśnienie filmu wody dla poszczególnych statystycznych monowarstw uzyskujemy więcej informacji dotyczących wielkości swobodnej energii powierzchniowej danej próbki. Przyjmując powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę wody za równą  $10,8 \text{ \AA}^2$  [117], obliczono że na powierzchni  $1 \text{ m}^2$  adsorbuje się  $15,4 \mu\text{mola}$  wody. Następnie z krzywych  $\pi = f(a)$  odczytano wielkość  $\pi$  dla poszczególnych statystycznych monowarstw. Taki sposób postępowania wykazał, że film wody o grubości około trzech statystycznych monowarstw osiąga już stałą wartość ciśnienia niezależnie od rodzaju badanych minerałów czy gleb. Dokumentuje to Rys. 5.



Rys. 5. Wartości ciśnienia filmu wody  $\pi$  dla wybranych minerałów i gleb w zależności od ilości zaadsorbowanych monowarstw.

### Analiza porozymetryczna

W celu określenia wpływu rodzaju wytworzonej mikrostruktury na porowatość minerałów i gleb oraz ich właściwości strukturalne wykonano badania porozymetryczne stosując metodę porozymetrii rzęciowej. Użycie porozymetru rzęciowego w badaniach gleboznawczych do wyznaczania wielkości porów było wykorzystywane przez wielu autorów [40, 42, 75, 76, 78 i 126]. Zasada działania porozymetru rzęciowego polega

na wprowadzeniu rtęci, jako cieczy wypełniającej materiał porowaty pod zadaniem ciśnienia. Przy pomocy tego aparatu wyznacza się ekwiwalentny promień porów wykorzystując zachowanie się niezwilżających cieczy w kapilarach. Ciśnienie niezbędne do wprowadzenia rtęci w kapilarę jest funkcją promienia tej kapilary zgodnie ze wzorem:

$$P = \frac{2\gamma_{\text{Hg}} \cos \theta}{r} \quad (40)$$

gdzie:  $P$  – ciśnienie zewnętrzne zadane w komorze próżniowej,  $\gamma_{\text{Hg}}$  – napięcie powierzchniowe rtęci w temp. 20 °C (480 mN/m),  $\theta$  - kąt zwilżania rtęci materiału glebowego (średnia wartość 141,3°),  $r$  – promień oznaczanych porów

Do analiz porozymetrycznych w niniejszej pracy wykorzystano porozymetr rtęciowy firmy Carlo Erba Strumentazione model 2000. Zakres pomiarowy promienia porów tego aparatu wynosi od 3,7 nm do 3,8 µm przy stosowanych ciśnieniach od 0 do 2 MPa. Przyrząd ten składa się z aparatu pomiarowego, modułu sterującego oraz komputera firmy Madax. Przetwarzanie danych i opracowanie wyników dokonano wykorzystując program komputerowy Milestone 100 firmy Carlo Erba Strumentazione.

#### *Analiza sedymentacyjna*

Dla określenia wielkości ziaren zawiesiny, a zwłaszcza ich krzywych rozkładu według promienia stosuje się metodę sedymentacyjną. Interpretacja danych doświadczalnych polega tu na zastosowaniu do opisu szybkości sedymentacji prawa Stokesa

$$V = \frac{h}{t} = \frac{2(\rho_1 - \rho_0)gr^2}{9\eta} \quad (41)$$

gdzie:  $V$  – szybkość sedymentacji,  $h$  – wysokość z jakiej opadały cząstki o promieniu  $r$  po czasie  $t$ ,  $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\eta$  - lepkość ośrodka sedymentacji,  $\rho_1$  – gęstość cząstek (asocjatyw),  $\rho_0$  – gęstość ośrodka sedymentacji

Prawo Stokesa i analizę sedymentacyjną stosuje się również do charakteryzowania procesów asocjacji cząstek [30, 40]. Aby określić wielkość ziarna oraz stopień sflokulowania frakcji koloidalnej badanego materiału wykorzystano wagę sedymentacyjną firmy Sartorius, model 4600, której zasada działania oparta jest na prawie Stokesa i badaniach Odena [92] oraz Eleonena [30]. Zakres pomiaru wielkości ziaren na opisaną wadze sedymentacyjnej wynosi od 1 do 150  $\mu\text{m}$ .

### **Dyskusja uzyskanych wyników**

*Badanie wpływu rodzaju minerału, jego jonowej formy i zawartości kwasu huminowego na jego swobodną energię powierzchniową i zwilżalność*

#### Minerały i ich monojonowe formy

Z badań własnych [43, 44], rozważań teoretycznych (patrz rozdział 5.2) oraz danych literaturowych [97] wynika, że obecnie najwygodniejszą i najdokładniejszą metodą określania składowych swobodnej energii powierzchniowej (i pośrednio kątów zwilżania) dla minerałów i gleb jest technika zwilżania cienkowarstwowego (TLW i TCW). Została ona zaproponowana przez van Oss'a i wsp. [37] i dalej rozwinięta przez Chibowskiego i Hołysz [21, 22, 23 i 44]. Dla gleb została ona zastosowana po raz pierwszy przez autora w serii doświadczeń opisywanych w tej rozprawie.

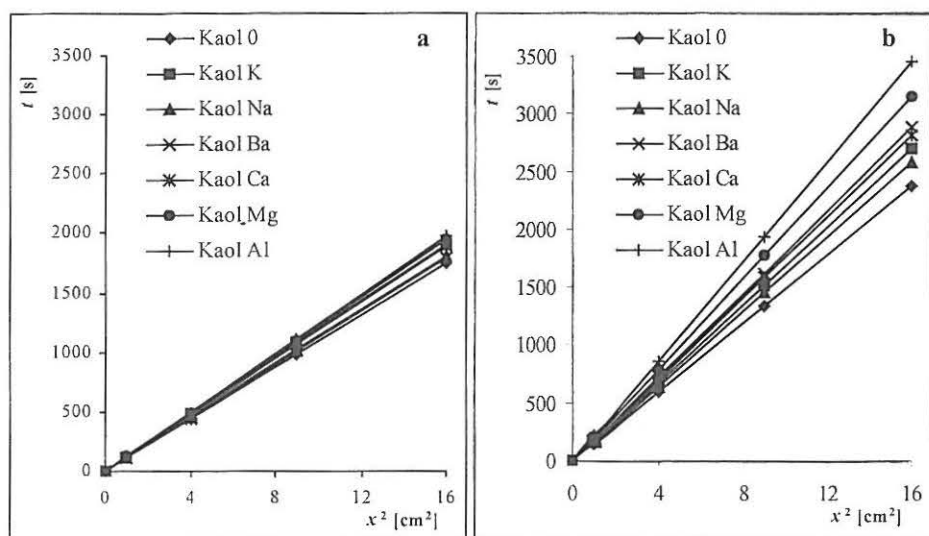
Wszystkie wyliczone wartości przedstawiono odpowiednio w Tabeli 5.

Rysunki 6 – 14 prezentują zależności  $x^2 = f(t)$  dla powierzchni minerałów ilastych (illit, kaolin, bentonit) oraz ich form monojonowych ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) wstępnie nawilżonych parami cieczy penetrującej (a) i dla suchych (b). We wszystkich przypadkach otrzymano zależności prostoliniowe, o wysokich współczynnikach liniowej korelacji  $0,980 < r < 0,999$ . Wykresy pokazują wyraźne zróżnicowanie w czasach zwilżania pomiędzy minerałami.

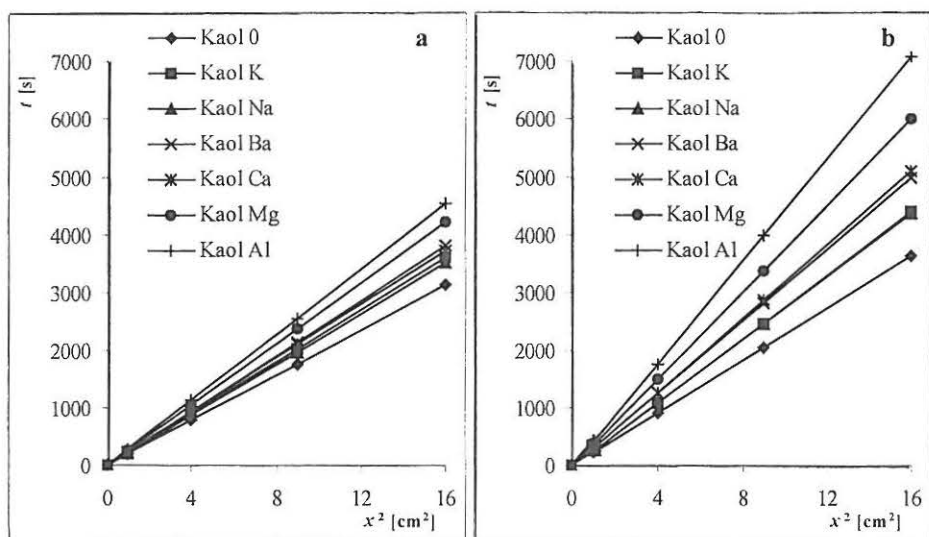
Tabela 5. Wyznaczone fizykochemiczne właściwości powierzchni bentonitu, illitu i kaolinu modyfikowanego różnymi jonami

	Minerały												
	$R$ [cm]	$\gamma_i^H$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_i$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_i$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\theta_\gamma$ [°]	$F$ [mN]	$W_S$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_I$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\pi_1$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\pi_2$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$S_{H_2O}$ [m <sup>2</sup> /g]	Poj. mon. [mg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /g]
Bentonit	1,738E-04	35,82	1,997	53,77	11,21	2,952E-05	-15,66	57,14	50,7	129,9	135,0	224,7	79,6
Bentonit K	1,263E-04	35,09	0,819	60,03	16,20	1,191E-04	-12,03	60,77	49,6	133,6	130,9	53,5	14,8
Bentonit Na	1,551E-04	34,38	2,47	52,20	13,50	5,805E-05	-17,88	54,92	50,4	127,7	133,9	142,4	39,4
Bentonit Ba	1,380E-04	33,96	2,66	51,06	15,20	9,106E-05	-19,02	53,78	48,6	126,6	130,0	188,0	52,0
Bentonit Ca	1,410E-04	33,09	3,04	50,00	16,12	8,302E-05	-20,47	52,33	47,0	125,1	129,1	289,0	80,0
Bentonit Mg	1,380E-04	32,01	3,41	49,24	17,20	8,783E-05	-21,90	50,90	47,2	123,7	127,8	236,8	65,5
Bentonit Al	1,593E-04	31,00	3,86	48,11	18,38	4,385E-05	-23,55	49,25	47,5	122,0	128,1	292,2	81,6
Illit	6,157E-05	45,17	0,453	56,50	3,37	5,129E-04	-6,92	65,88	64,1	138,7	134,1	50,9	13,2
Illit K	6,089E-05	46,19	0,398	56,13	3,02	5,215E-04	-6,47	66,33	65,3	139,1	134,4	53,5	14,8
Illit Na	5,865E-05	45,60	0,447	56,13	3,35	5,499E-04	-6,88	65,92	64,5	138,7	133,5	51,9	14,4
Illit Ba	5,981E-05	44,79	0,559	55,74	3,70	5,345E-04	-7,70	65,10	61,7	137,9	134,1	53,7	15,0
Illit Ca	5,190E-05	43,97	0,677	55,42	4,12	6,504E-04	-8,50	64,30	62,1	137,1	133,4	54,9	15,2
Illit Mg	4,986E-05	43,04	0,811	55,18	4,47	6,859E-04	-9,31	63,49	60,4	136,3	133,0	58,7	16,2
Illit Al	5,296E-05	42,00	0,986	54,81	5,10	6,316E-04	-10,31	62,49	63,4	135,3	131,8	66,8	17,0
Kaolin	4,590E-06	41,65	0,005	65,12	16,85	9,309E-03	-3,84	68,96	66,6	141,8	149,0	23,7	6,6
Kaolin K	4,187E-06	40,59	0,045	63,06	18,50	1,013E-02	-5,90	66,90	65,9	139,7	147,5	15,9	4,4
Kaolin Na	4,430E-06	39,97	0,110	61,41	19,22	9,521E-03	-7,42	65,38	65,7	138,2	146,2	19,6	5,4
Kaolin Ba	4,302E-06	38,85	0,250	59,10	20,72	9,717E-03	-9,76	63,04	63,5	135,8	145,3	19,2	5,3
Kaolin Ca	4,511E-06	38,31	0,350	57,70	21,60	9,198E-03	-11,08	61,72	62,9	134,5	142,0	26,8	7,4
Kaolin Mg	4,110E-06	37,69	0,489	56,13	22,52	1,005E-02	-12,61	60,19	62,0	133,0	142,4	22,1	6,1
Kaolin Al	4,060E-06	36,53	0,720	54,10	24,02	1,006E-02	-14,87	57,93	61,5	130,7	141,6	23,2	6,4

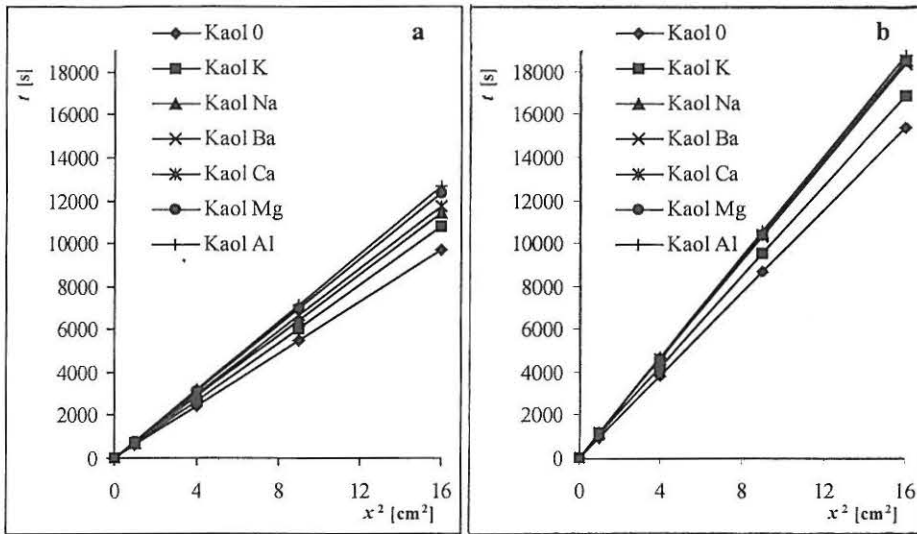




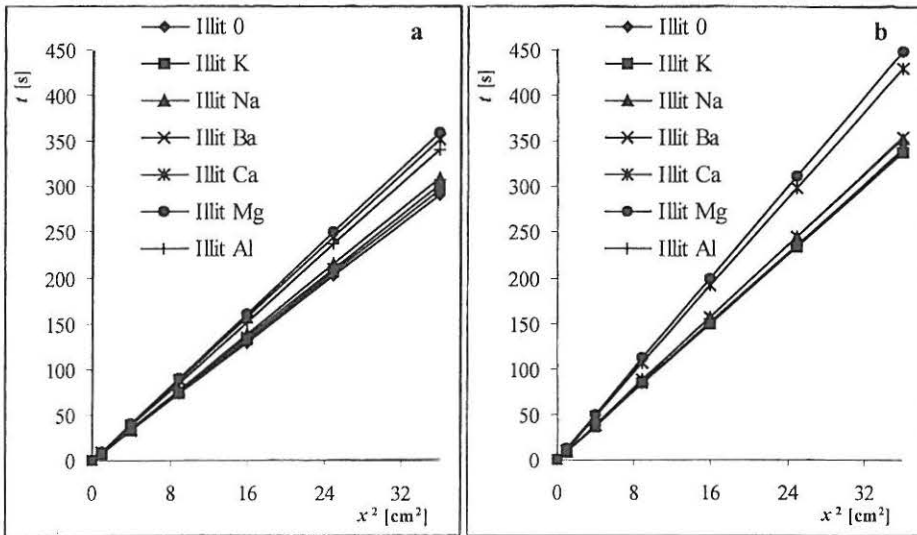
Rys. 6. Czasy zwilżania n-oktanem form jonowych kaolinu od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



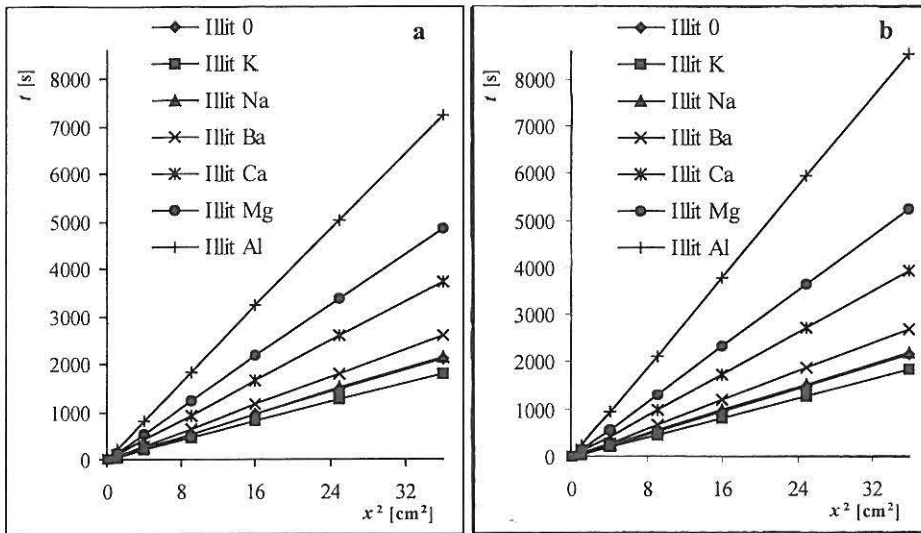
Rys. 7. Czasy zwilżania wodą form jonowych kaolinu od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



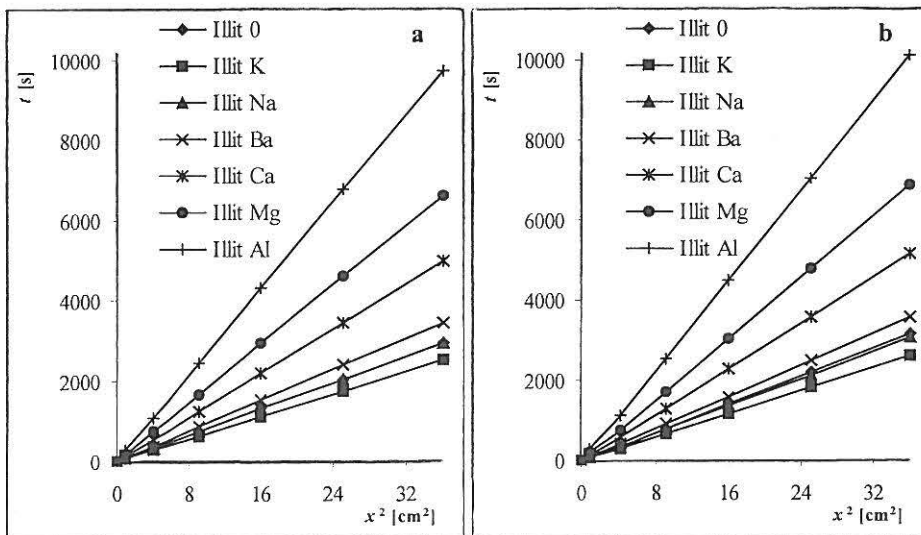
Rys. 8. Czasy zwilżania formamidem form jonowych kaolinu od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



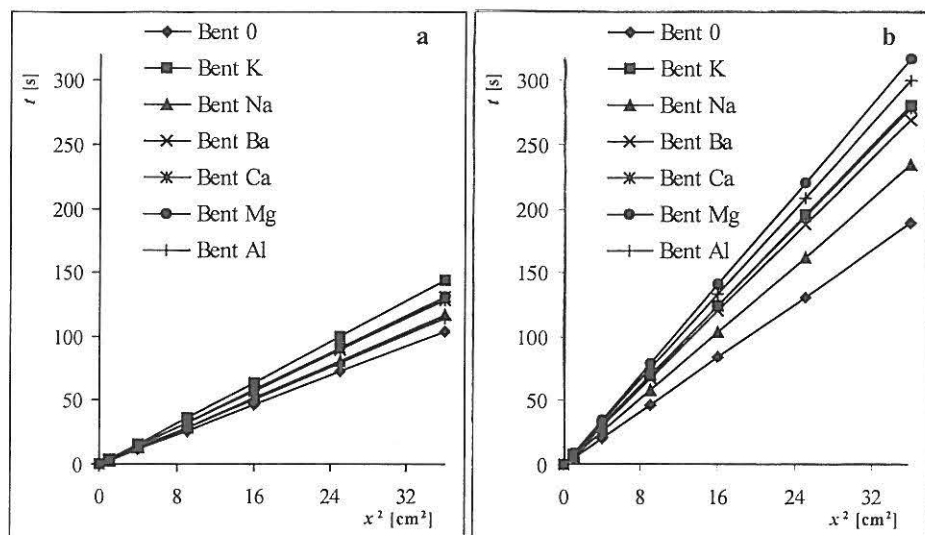
Rys. 9. Czasy zwilżania n-oktanem form jonowych illitu od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



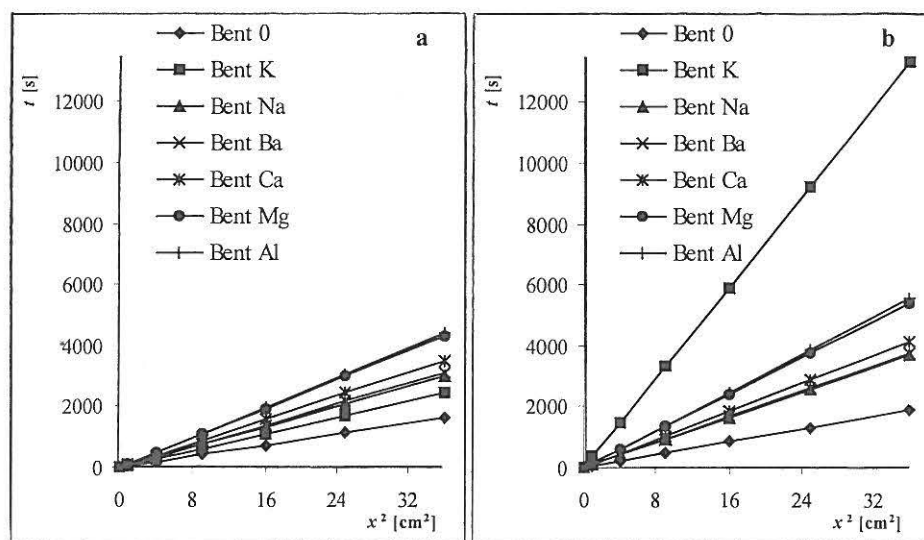
Rys. 10. Czasy zwilżania wodą form jonowych illitu od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



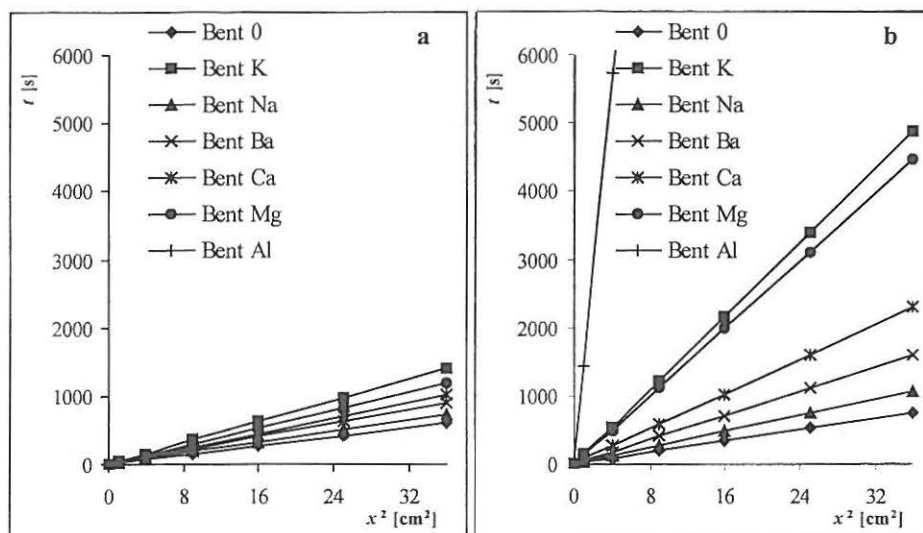
Rys. 11. Czasy zwilżania formamidem form jonowych illitu od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



Rys. 12. Czasy zwilżania n-oktanem form jonowych bentonitu od kwadratu drogi metodą TLC a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.

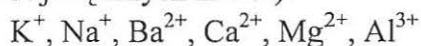


Rys. 13. Czasy zwilżania formamidem form jonowych bentonitu od kwadratu drogi metodą TLC a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



Rys. 14. Czasy zwilżania wodą form jonowych bentonitu od kwadratu drogi metodą TLC a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.

Największe szybkości zwilżania n-oktaniem wykazywał bentonit, mniejsze illit, a najmniejsze kaolin. Wyznaczony z tych szybkości średni promień porów potwierdza tę tendencję, największy promień porów wykazuje bowiem bentonit, a najmniejszy kaolin. Modyfikowanie powierzchni minerałów kationami również powoduje zmniejszenie szybkości jej zwilżania n-oktaniem i odpowiednio zmniejszenie średniego promienia porów badanych minerałów w następującym szeregu (od najmniejszych do największych zmian):



Jest to związane prawdopodobnie ze zmniejszającą się w takim samym szeregu entropią hydratacji kationów i jednoczesnym zwiększeniem promienia jonu zhydratowanego ( $r_{hydr}$ ). Wartości danych charakteryzujących kationy, którymi modyfikowano powierzchnie minerałów zamieszczono w Tabeli 6.

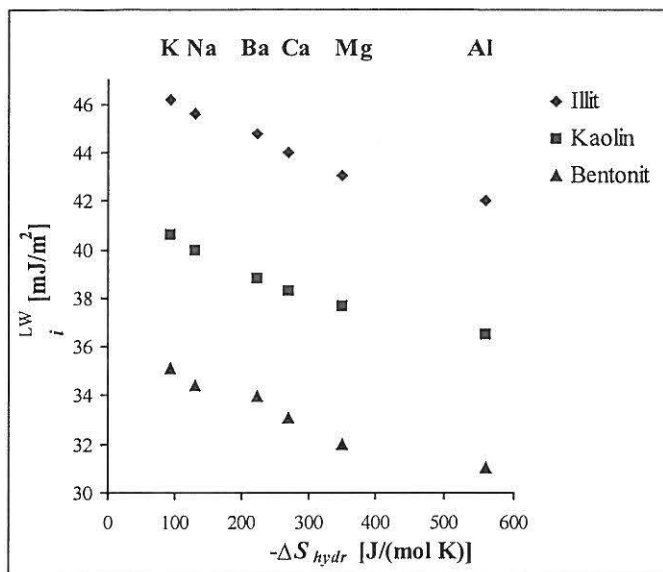
Tabela 6. Parametry jonów zhydratyzowanych [82, 90]

Me <sup>n+</sup>	$-\Delta S_{hydr}$ , entropia [J/(mol K)]	$r_{hydr}$ [Å]	ilość molekuł wody n	$r$ Stocksa	
				[Å]	[Å]
K <sup>+</sup>	93	2,12	2,6	1,25	3,31
Na <sup>+</sup>	130	2,18	3,5	1,84	3,58
Ba <sup>2+</sup>	224	2,54	5,3	2,90	4,04
Ca <sup>2+</sup>	271	2,71	7,2	3,10	4,12
Mg <sup>2+</sup>	350	2,99	10,0	3,47	4,29
Al <sup>3+</sup>	557	3,77	20,4	4,39	4,75

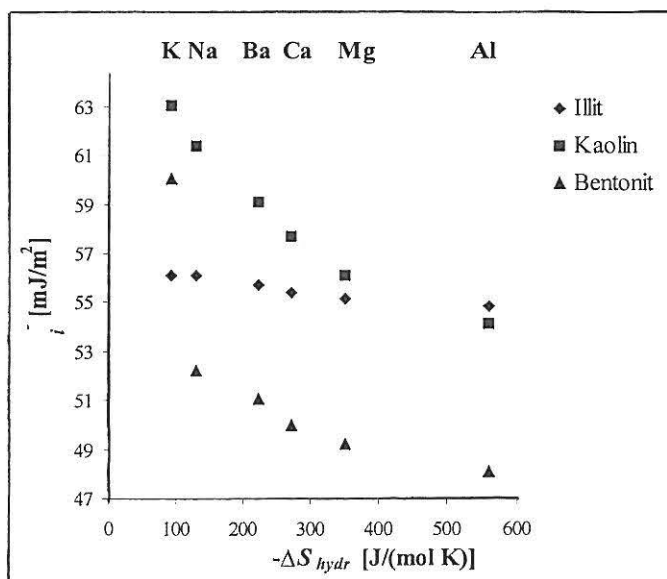
Wyznaczona z szybkości zwilżania n-oktanem i z średniego promienia porów składowa dyspersyjna  $\gamma_i^{LW}$  będąca odzwierciedleniem oddziaływań niepolarnych dla minerałów i ich form jonowych maleje wraz ze zmniejszającą się w takim samym szeregu entropią hydratacji i jednoczesnym zwiększeniem promienia jonu zhydratyzowanego ( $r_{hydr}$ ) dla tych kationów. Jest zróżnicowana w zależności od rodzaju minerału – największe wartości składowej dyspersyjnej przejawia powierzchnia illitu, najmniejsze powierzchnia bentonitu. Zmiany te obrazuje Rys. 15.

Zwilżanie cieczami polarnymi – wodą i formamidem również zachodziło ze zróżnicowaną szybkością. Najszybciej zachodziła penetracja wody na bentonicie, a najwolniej na kaolinicie. Modyfikowanie minerałów kationami spowalniało penetrację wody w takim samym jak wyżej szeregu kationów. Z tych danych dla powierzchni minerałów suchych i wstępnie zwilżonych parami wody i formamidu obliczono składowe polarne elektrono-donorową  $\gamma_i^-$  i elektrono-akceptorową  $\gamma_i^+$ , obrazujące ich oddziaływania polarne. Dla form jonowych badanych minerałów składowa elektrono-donorowa obniża się (Rys. 16.) na skutek blokowania przez kationy grup elektrono-donorowych minerałów (np. atomów tlenu).

Zmiany te są zdecydowanie większe dla bentonitu i kaolinu, a nieznaczne dla illitu. Okki i van Oss [94] interpretują tego typu zmiany składowej elektrono-donorowej dla ujemnie naładowanych np. fosfolipidów blokowaniem ich elektrono-donorowych centrów jonami wapnia. Według nich jony Ca<sup>2+</sup> nie tylko dążą do neutralizacji potencjału



Rys. 15. Zależność składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej illitu, kaolinu i bentonitu od wartości entropii hydratacji zaadsorbowanych jonów.

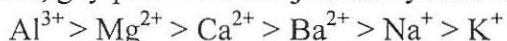


Rys. 16. Zależność składowej elektrono-donorowej swobodnej energii powierzchniowej illitu, kaolinu i bentonitu od entropii hydratacji zaadsorbowanych jonów.

elektrycznego, ale również (będąc akceptorem elektronów) przeciwdziałają hydrofilowości takiej powierzchni, przez obniżenie parametru elektronodonorowego  $\gamma_i^-$ , czyniąc tę powierzchnię prawie neutralną a nawet powodując jej hydrofobizację. W badaniach przeprowadzonych w tej pracy tendencję taką zaobserwowano dla stosowanych minerałów ilastych modyfikowanych szeregiem kationów. Potwierdzają to także rosnące wartości składowej  $\gamma_i^+$  (elektrono-akceptorowej) dla jonowych form minerałów, jakkolwiek składowa ta dla badanych minerałów ma niskie wartości i zmienia się w małym zakresie (patrz Tabela 5).

Interesujące i zwracające uwagę, jest zachowanie się próbki bentonitu, modyfikowanego jonem potasowym. Próbka K-bentonit ma szczególnie mały średni promień porów i wysoką składową elektrono-donorową powierzchni oraz bardzo małą powierzchnię właściwą w porównaniu do niemodyfikowanego minerału (patrz Tabela 5). Potwierdza to znaną właściwość kontrakcji przestrzeni międzypakietowych bentonitu przez jon potasowy [117].

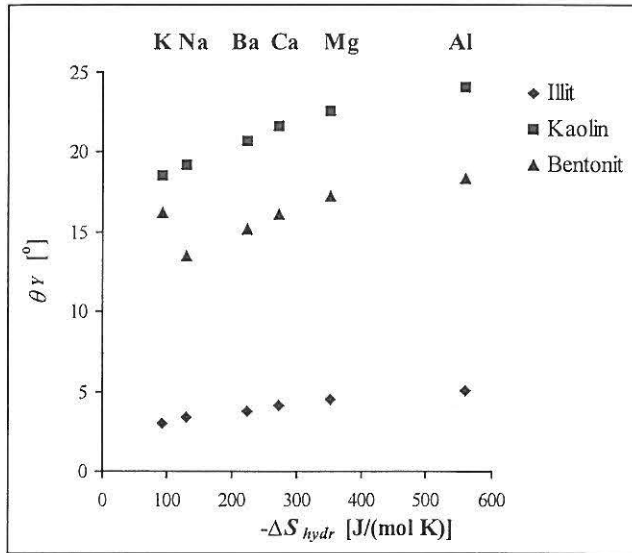
Potwierdzeniem hydrofobizacji powierzchni minerałów modyfikowanych jonami metali są wartości kątów zwilżania  $\theta$ , obliczone na podstawie wcześniej zmierzonych szybkości zwilżania i średnich promieni porów z równania (29). Wartości te są przedstawione w Tabeli 5. Wartość kąta zwilżania rośnie, gdy powierzchnia jest modyfikowana jonami :



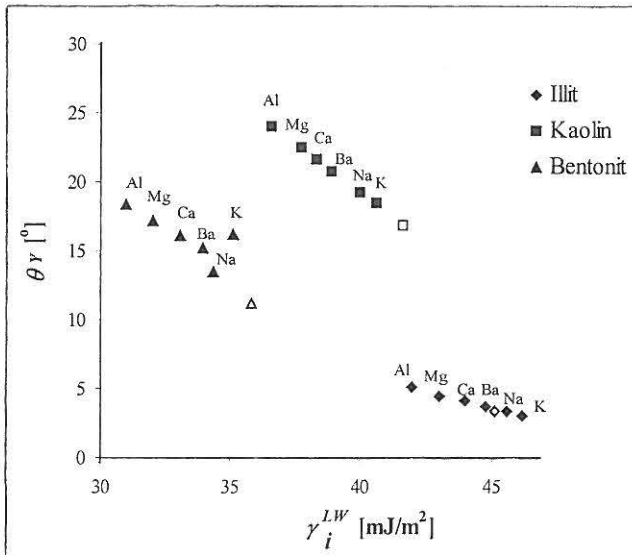
w porównaniu do próbek niemodyfikowanych. Wyjątek stanowi tutaj także jon potasowy na bentonicie.

Rysunek 17 obrazuje wzrost kąta zwilżania wody od zmiany entropii hydratacji zaadsorbowanych jonów na badanych minerałach, natomiast Rys. 18 i 19 pokazują wzrost kąta zwilżania wody przy jednoczesnym obniżeniu składowej dyspersyjnej  $\gamma_i^{LW}$  i składowej elektrono-donorowej  $\gamma_i^-$ .

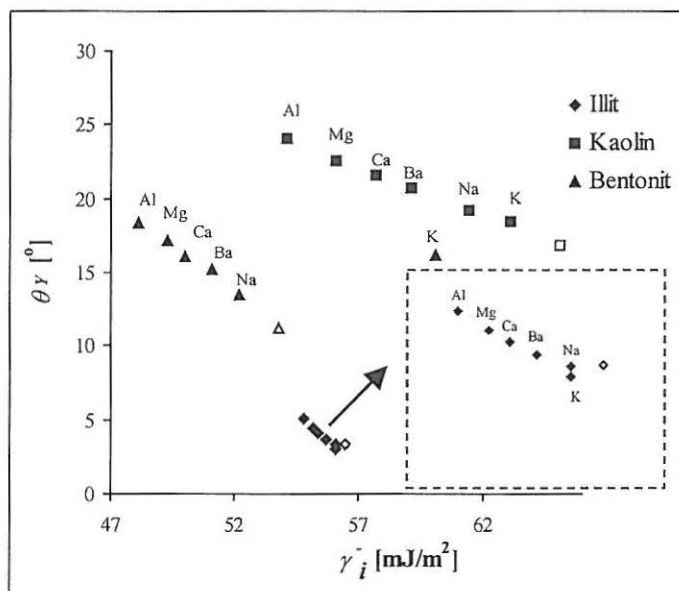




Rys. 17. Zależność kąta zwilżania wody ( $\theta_Y$ ) illitu, kaolinu i bentonitu od wartości entropii hydratacji zaadsorbowanych jonów.



Rys. 18. Zakresy występowania kątów zwilżania wody ( $\theta_Y$ ) illitu, kaolinu i bentonitu modyfikowanych różnymi jonami od wartości składowej dyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej (niewypełnione znaki odpowiadają minerałom niemodyfikowanym jonami).

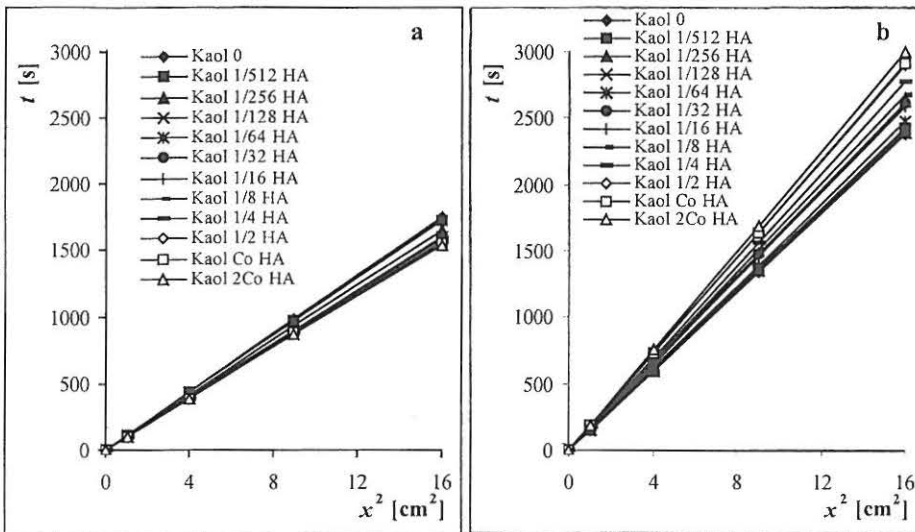


Rys. 19. Zakresy występowania kątów zwilżania wody ( $\theta_\gamma$ ) illitu, kaolinu i bentonitu modyfikowanych różnymi jonami od wartości składowej elektronodonorowej swobodnej energii powierzchniowej (niewypełnione znaki odpowiadają minerałom niemodyfikowanym jonami).

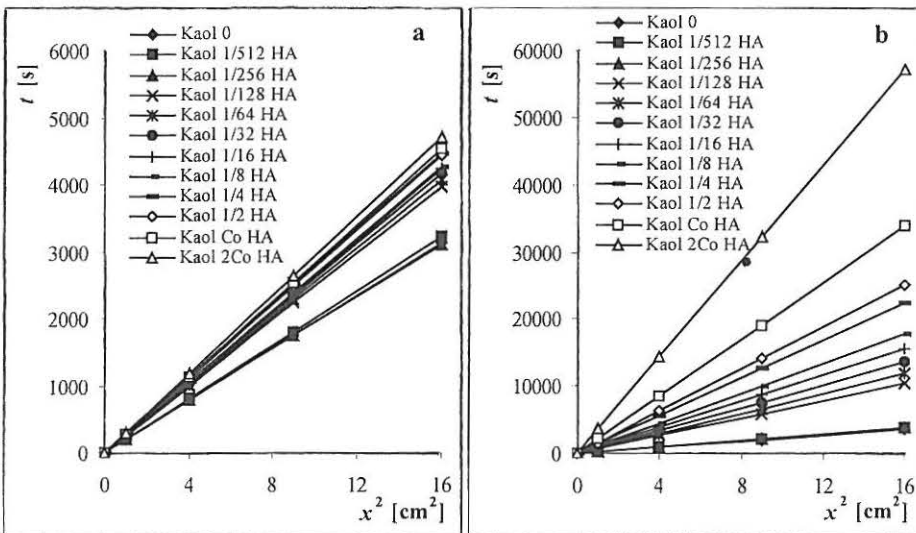
### Minerały modyfikowane kwasem huminowym

Podobne badania jak opisano w poprzednim rozdziale przeprowadzono na minerałach ilastych modyfikowanych w różnym stopniu kwasem huminowym (HA). Do pomiarów szybkości penetracji tak przygotowanych próbek użyto także n-oktanu i diiodometanu do wyznaczenia składowej dyspersyjnej  $\gamma_i^{LW}$ , oraz wody i formamidu do określenia składowych polarnych  $\gamma_i^-$  i  $\gamma_i^+$ .

Na Rys. 20 i 21 przedstawiono przykładowo zależności  $x^2 = f(t)$  dla kaolinu i kaolinu modyfikowanego kwasem huminowym o różnym stężeniu, zwilżanego odpowiednio n-oktanem i wodą dla powierzchni wstępnie nawilżonej parami cieczy (a) i suchej (b). Zależności te są prostoliniowe dla wszystkich minerałów modyfikowanych kwasem



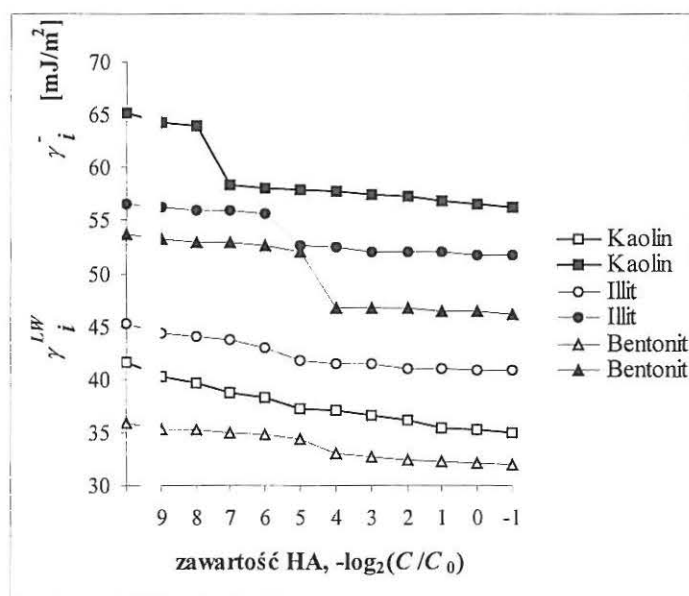
Rys. 20 Czasy zwilżania n-oktanem kaolinu modyfikowanego kwasem huminowym od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



Rys. 21. Czasy zwilżania wodą kaolinu modyfikowanego kwasem huminowym od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.

huminowym, co umożliwiło wyznaczenie składowych energii powierzchniowej, które przedstawiono w Tabeli 7.

Z tabeli tej wynika, że składowa dyspersyjna zmienia się w stosunkowo wąskim zakresie dla poszczególnych minerałów. Dla bentonitu modyfikowanego kwasem huminowym mieści się w przedziale 35,82 – 32,09 mJ/m<sup>2</sup>, dla illitu modyfikowanego kwasem huminowym mieści się w przedziale 45,17 – 40,92 mJ/m<sup>2</sup>, a dla kaolinu 41,65 – 34,95 mJ/m<sup>2</sup>. Natomiast składowa polarna elektrono-donorowa  $\gamma_i^-$  zmienia się w sposób charakterystyczny dla każdego z minerałów w zależności od stężenia kwasu huminowego. Wraz ze zwiększeniem ilości kwasu huminowego następuje bowiem skokowy spadek wartości  $\gamma_i^-$  dla poszczególnych minerałów. Skok ten następuje przy mniejszej koncentracji kwasu huminowego dla kaolinu a największej dla bentonitu (Rys. 22).



Rys. 22. Zmiany składowych swobodnej energii powierzchniowej: dyspersyjnej  $\gamma_i^{LW}$  i elektrono-donorowej  $\gamma_i^-$  w zależności od zawartości kwasu huminowego, dla kaolinu, illitu i bentonitu.

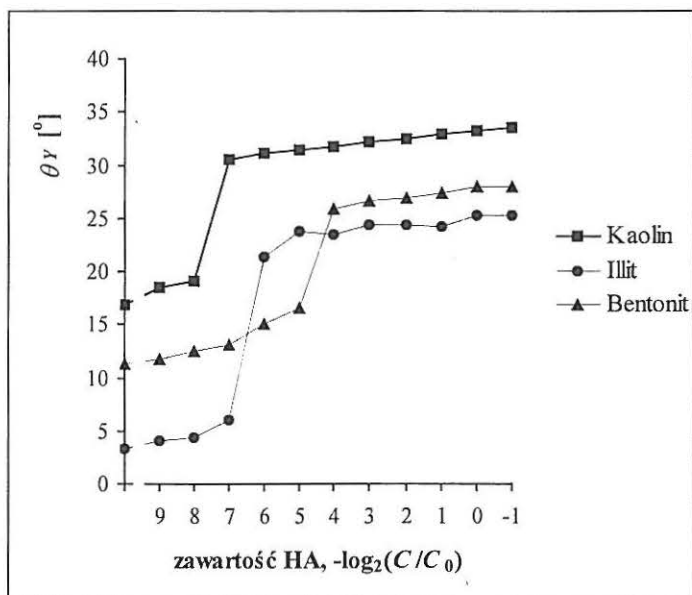
Tabela 7. Wyznaczone fizykochemiczne właściwości powierzchni bentonitu, illitu i kaolinu modyfikowanego kwasem huminowym

	Minerały + kwas huminowy (HA)											
	$R$ [cm]	$\gamma^{W_i}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma^+$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma^-$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\theta_v$ [°]	$F$ [mN]	$W_S$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_I$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\pi_1$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\pi_3$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$S_{1/20}$ [m <sup>2</sup> /g]
Bentonit	1,738E-04	35,82	1,99	53,77	11,21	2,95E-05	-15,66	57,15	50,7	129,9	135,0	224,7
Bent 1/512 HA	1,740E-04	35,34	2,15	53,31	11,85	2,86E-05	-16,35	56,45	50,1	129,3	133,1	230,7
Bent 1/256 HA	1,745E-04	35,30	2,17	52,97	12,53	2,72E-05	-16,61	56,19	48,7	129,0	133,6	242,0
Bent 1/128 HA	1,748E-04	35,02	2,18	53,03	13,10	2,62E-05	-16,79	56,01	47,5	128,8	133,0	219,2
Bent 1/64 HA	1,751E-04	34,81	2,13	52,65	15,05	2,36E-05	-17,22	55,58	46,9	128,4	131,8	236,1
Bent 1/32 HA	1,754E-04	34,43	2,19	52,04	16,52	2,13E-05	-17,95	54,85	47,2	127,6	130,9	258,7
Bent 1/16 HA	1,759E-04	33,02	2,39	46,76	25,84	0,54E-05	-22,98	49,92	45,1	122,7	131,1	230,0
Bent 1/8 HA	1,760E-04	32,71	2,34	46,71	26,61	0,37E-05	-23,17	49,63	45,0	122,4	130,2	271,4
Bent 1/4 HA	1,760E-04	32,45	2,34	46,70	26,98	0,31E-05	-23,39	49,41	44,7	122,2	129,4	269,4
Bent 1/2 HA	1,761E-04	32,33	2,34	46,56	27,33	0,21E-05	-23,59	49,21	43,8	122,0	128,7	283,2
Bent C <sub>0</sub> HA	1,762E-04	32,17	2,31	46,43	27,92	0,07E-05	-23,82	48,98	42,1	121,8	127,4	290,7
Bent 2C <sub>0</sub> HA	1,764E-04	32,09	2,36	46,21	28,02	0,01E-05	-24,05	48,75	42,2	121,6	127,3	295,9
Illit	6,157E-05	45,17	0,45	56,50	3,37	5,13E-04	-6,93	65,87	64,1	138,7	134,1	50,9
Illit 1/512 HA	6,177E-05	44,42	0,55	56,22	4,04	5,10E-04	-7,64	65,16	62,8	138,0	133,2	51,2
Illit 1/256 HA	6,193E-05	44,11	0,60	55,98	4,47	5,08E-04	-8,02	64,78	62,5	137,6	132,9	52,0
Illit 1/128 HA	6,212E-05	43,83	0,61	55,91	6,01	5,04E-04	-8,26	64,54	61,7	137,3	131,7	49,5
Illit 1/64 HA	6,237E-05	43,02	0,15	55,67	21,41	4,54E-04	-9,00	63,80	60,2	136,6	131,0	51,7
Illit 1/32 HA	6,400E-05	41,89	0,32	52,60	23,80	4,25E-04	-11,91	60,89	60,4	133,7	130,2	54,1
Illit 1/16 HA	6,433E-05	41,45	0,38	52,51	23,52	4,23E-04	-12,30	60,51	59,1	133,3	129,4	53,2
Illit 1/8 HA	6,456E-05	41,42	0,37	52,12	24,36	4,17E-04	-12,59	60,21	59,5	133,0	129,0	54,7
Illit 1/4 HA	6,478E-05	41,08	0,40	52,07	24,39	4,15E-04	-12,87	59,93	58,5	132,7	129,1	55,9
Illit 1/2 HA	6,496E-05	41,00	0,42	52,00	24,29	4,14E-04	-12,98	59,82	59,0	132,6	129,0	55,6
Illit C <sub>0</sub> HA	6,515E-05	40,94	0,38	51,74	25,27	4,07E-04	-13,20	59,60	58,9	132,4	128,6	56,3
Illit 2C <sub>0</sub> HA	6,530E-05	40,92	0,39	51,71	25,25	4,05E-04	-13,24	59,56	58,4	132,4	128,4	55,9
Kaolin	4,589E-06	41,65	0,01	65,12	16,85	9,31E-05	-3,83	68,97	66,6	141,8	149,0	23,7
Kaol 1/512 HA	4,609E-06	40,26	0,03	64,21	18,49	9,18E-05	-5,42	67,38	65,9	140,2	145,2	14,8
Kaol 1/256 HA	4,819E-06	39,69	0,04	63,98	19,13	8,74E-05	-5,99	66,81	65,4	139,6	146,0	15,9
Kaol 1/128 HA	4,988E-06	38,82	0,01	58,36	30,57	7,67E-05	-10,26	62,54	65,1	135,3	144,1	13,5
Kaol 1/64 HA	4,988E-06	38,31	0,01	58,14	31,10	7,62E-05	-10,79	62,01	65,1	134,8	142,9	15,4
Kaol 1/32 HA	5,027E-06	37,26	0,01	57,86	31,45	7,53E-05	-11,78	61,02	64,9	133,8	140,8	15,6
Kaol 1/16 HA	5,082E-06	37,14	0,01	57,73	31,79	7,42E-05	-11,95	60,85	63,8	133,6	138,9	14,0
Kaol 1/8 HA	5,113E-06	36,62	0,02	57,54	32,15	7,35E-05	-12,48	60,32	61,7	133,1	137,5	13,6
Kaol 1/4 HA	5,052E-06	36,25	0,02	57,28	32,51	7,41E-05	-12,94	59,86	61,2	132,7	131,2	15,5
Kaol 1/2 HA	5,118E-06	35,42	0,05	56,89	32,91	7,27E-05	-13,85	58,95	60,4	131,8	130,5	14,8
Kaol C <sub>0</sub> HA	5,153E-06	35,28	0,05	56,53	33,24	7,19E-05	-14,20	58,60	59,5	131,4	130,7	12,7
Kaol 2C <sub>0</sub> HA	5,170E-06	34,97	0,06	56,29	33,55	7,14E-05	-14,61	58,19	59,1	131,0	131,2	12,5

Jest to najprawdopodobniej związane z wielkością powierzchni właściwej tych minerałów.

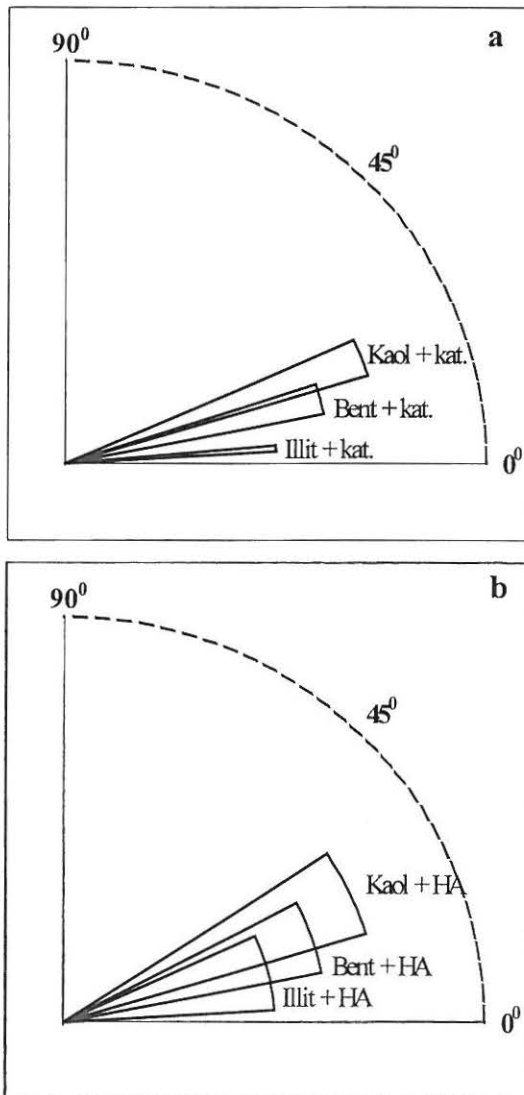
Warto zauważyć, że składowa elektrono-akceptorowa  $\gamma_i^+$  jest praktycznie stała dla danego minerału bez względu na zawartość kwasu huminowego (Tabela 7).

Zmiany składowych energii powierzchniowej mają swoje odbicie w zmianach kątów zwilżania wody w identycznych zakresach zawartości kwasu huminowego, na poszczególnych minerałach. Świadczy to o gwałtownym wzroście hydrofobowości powierzchni. Dla kaolinu przy mniejszych stężeniach kwasu (1/256 HA) następuje wzrost kąta zwilżania z  $19,13 - 30,57^\circ$ , dla illitu przy stężeniu kwasu równym 1/128 HA następuje wzrost kąta zwilżania z  $6,01 - 21,41^\circ$ , zaś dla bentonitu przy stężeniu kwasu równym 1/64 HA następuje skok z  $15,05^\circ$  na  $25,84^\circ$ . Zależności te dokładnie prezentuje Rys. 23.



Rys. 23. Zależność kąta zwilżania wody  $\theta_\gamma$  od zawartości kwasu huminowego dla kaolinu, illitu i bentonitu.

Rysunek 24 obrazuje zakresy kątów zwilżania wody na minerałach modyfikowanych kationami (a), oraz modyfikowanych kwasem huminowym (b).

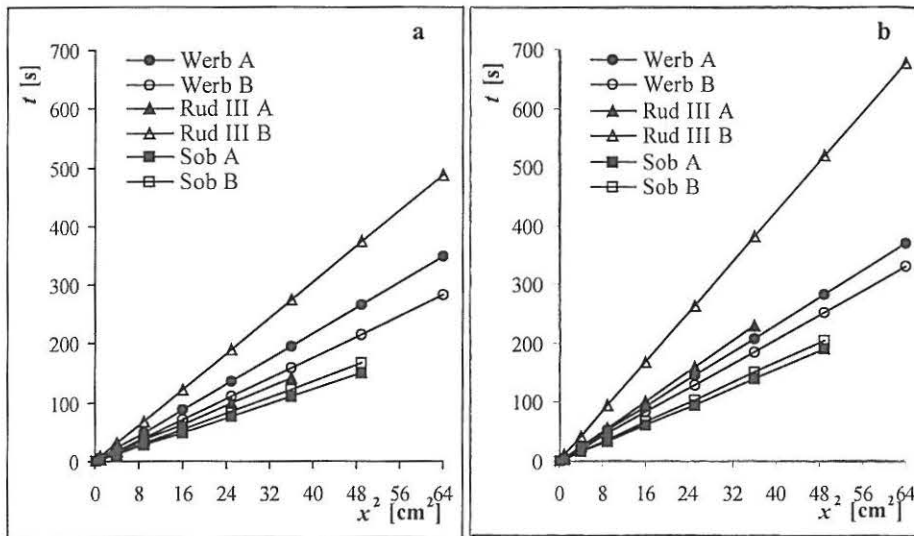


Rys. 24. Zakresy kątów zwilżania wody dla kaolinu, bentonitu i illitu modyfikowanych a) jonami  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Al^{3+}$  (wymienione w kolejności rosnącego wpływu), b) rosnącą zawartością kwasu huminowego.

*Analiza składowych swobodnej energii powierzchniowej gleb*

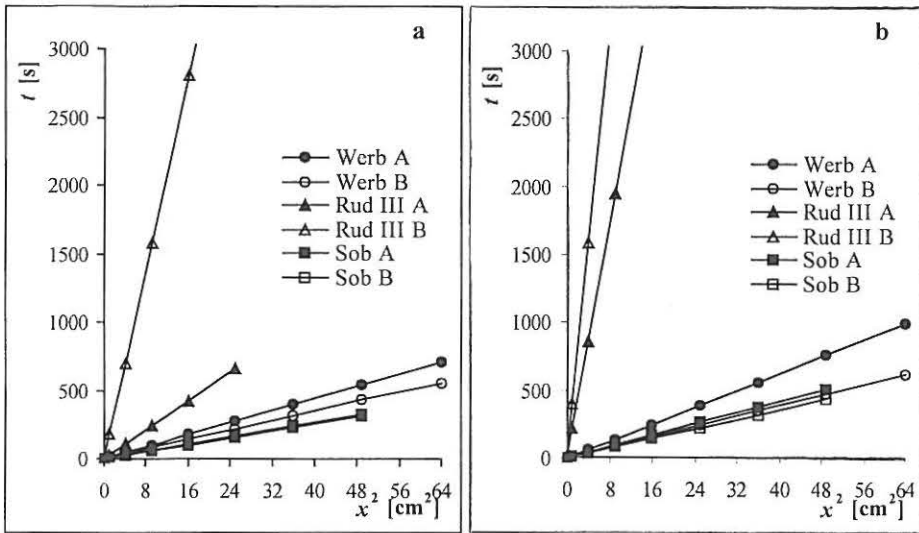
Pomiary szybkości penetracji n-oktanu i dijdometanu a także wody i formamidu przeprowadzono dla wcześniej opisanych gleb. Rysunki 25, 26 i 27 pokazują przykładowe zależności  $x^2 = f(t)$  dla trzech gleb z poziomu A i B zwilżanych w systemie TLW n-oktanem, wodą i formamidem dla powierzchni wstępnie kontaktowanych z parami (a) i suchych (b). Również i w tym przypadku zależności te są prostoliniowe o wysokim współczynniku regresji  $0,970 < r < 0,982$ , co umożliwiło wyliczenie średniego promienia próbek gleb ( $R$ ), składowych energii powierzchniowej oraz kątów zwilżania.

Z analizy rysunków wynika, że prostoliniowe zależności układają się parami dla gleb z poziomu A i B, co świadczy o podobnym rodzaju materiału, z którego zbudowana jest dana gleba. Prawidłowość ta uwidacznia się szczególnie, jeżeli cieczą zwilżającą jest formamid. Zależności  $x^2 = f(t)$  dla zwilżania gleb formamidem mogłyby stanowić zatem sposób rozróżniania materiału, z którego składa się gleba.

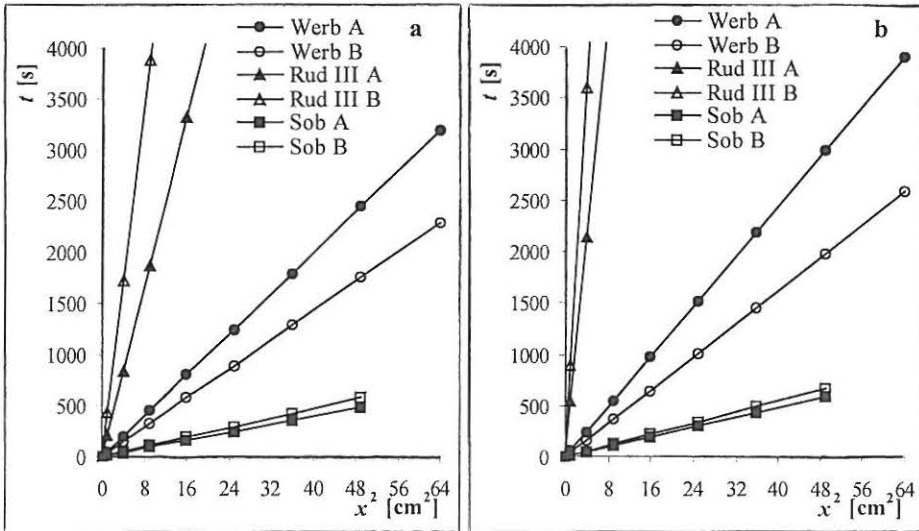


Rys. 25. Czasy zwilżania n-oktanem wybranych gleb od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.





Rys. 26. Czasy zwilżania wodą wybranych gleb od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.



Rys. 27. Czasy zwilżania formamidem wybranych gleb od kwadratu drogi metodą TLW a) dla powierzchni wstępnie nawilżonej, b) dla powierzchni suchej.

Wszystkie obliczone wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej badanych gleb zamieszczone są w Tabeli 8. Z tabeli tej wynika, że składowa dyspersyjna  $\gamma_i^{LW}$  wszystkich gleb mieści się w przedziale 38,13 - 48,92 mJ/m<sup>2</sup>, składowa polarna elektrono-donorowa  $\gamma_i^-$  w zakresie 29,31 - 56,24 mJ/m<sup>2</sup>, a składowa polarna elektrono-akceptorowa  $\gamma_i^+$  ma niskie wartości w zakresie 0,04 - 1,60 mJ/m<sup>2</sup>.

Biorąc pod uwagę, że poziom A i B każdej gleby różni się zasadniczo zawartością związków organicznych (patrz tabele charakterystyk gleb 2, 3) oraz analizując składowe energii powierzchniowej z Tabeli 8 można wywnioskować, że składowa dyspersyjna  $\gamma_i$  praktycznie nie zależy od zawartości związków organicznych, a składowa niedispersyjna, elektrono-donorowa  $\gamma_i^-$  maleje znacząco przy wzroście zawartości związków organicznych w glebie. Wartość ta wynosi przykładowo 55,43 mJ/m<sup>2</sup> dla gleby Rudnik I B zaś 31,39 mJ/m<sup>2</sup> dla tej samej gleby z poziomu A. Zatem parametr ten można używać jako czuły wskaźnik zmian hydrofobowości gleby.

Jeżeli zawartość związków próchnicznych w glebie przekracza 40%, pomiar szybkości zwilżania można wykonać tylko cieczami o charakterze apolarnym - dijdometanem i alkanami. Natomiast ciecze polarne, takie jak woda czy formamid nie penetrują w porowatą warstwę gleby. Świadczy to, że badany materiał wykazuje oddziaływania powierzchniowe tylko o charakterze dyspersyjnym. W związku z tym dla gleb „mor” i „torf”, techniką zwilżania cienkowarstwowego n-oktanem można było wyznaczyć jedynie składową dyspersyjną  $\gamma_i$ .

Na podstawie wielu danych dotyczących pomiarów kąta zwilżania Fowkes [33] doszedł do wniosku, że dla układów ciało stałe - ciecz, w których praktycznie występują jedynie oddziaływania dyspersyjne, parametr  $\gamma_{ij}$  występujący w równaniu Younga można określić poprzez średnią geometryczną składowych dyspersyjnych swobodnej energii powierzchniowej cieczy i ciała stałego, co w konsekwencji prowadzi do zależności:

$$\gamma_j \cos \theta = -\gamma_j + 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} - \pi \quad (40)$$

**Tabela 8.** Wyznaczone fizykochemiczne właściwości powierzchni badanych materiałów glebowych

	Gleby											
	$R$ [cm]	$\gamma^+ W_i$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma^-$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma^+ \gamma^-$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\theta_v$ [°]	$F$ [mN]	$W_S$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_I$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\pi_1$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$W_A$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\pi_3$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$S_{H_2O}$ [m <sup>2</sup> /g]
Werb A	1,122E-04	48,92	0,14	50,71	20,53	1,53E-04	-8,37	64,43	79,4	137,2	178,3	42,8
Werb B	1,088E-04	47,89	0,15	55,47	13,10	1,81E-04	-5,76	67,04	87,4	139,8	202,1	34,0
Rud III A	1,100E-04	38,48	1,60	46,46	23,56	1,53E-04	-18,83	53,97	71,5	126,8	163,7	68,0
Rud III B	6,528E-05	41,02	0,94	55,21	9,41	4,63E-04	-10,75	62,05	76,4	134,9	175,5	121,4
Tar A	6,425E-05	48,82	0,33	48,01	20,34	4,39E-04	-10,37	62,43	69,5	135,2	162,1	20,5
Tar B	3,965E-05	44,90	0,39	54,37	14,35	8,89E-04	-8,56	64,24	71,7	137,0	165,9	51,0
Rud I A	5,986E-05	46,51	1,04	31,39	37,50	3,78E-04	-25,33	47,47	60,5	120,3	154,1	22,5
Rud I B	3,314E-05	48,83	0,21	55,43	6,95	1,14E-03	-5,12	67,68	71,2	140,5	170,3	60,9
Rog A	3,610E-05	47,84	0,29	55,54	5,46	1,03E-03	-5,74	67,06	87,3	139,9	199,1	15,0
Rog B	3,320E-05	48,06	0,07	58,98	7,07	1,14E-03	-3,30	69,50	89,4	142,3	208,4	34,1
Sob A	1,462E-04	42,61	0,07	52,82	27,99	0,47E-04	-11,24	61,56	80,8	134,4	220,9	29,0
Sob B	1,472E-04	45,79	0,04	56,24	20,60	0,62E-04	-6,67	66,13	86,5	138,9	222,3	13,1
G1	6,628E-05	46,69	1,09	37,42	29,56	3,72E-04	-20,01	52,79	85,4	125,6	206,0	61,3
G2	4,589E-05	47,45	1,07	29,31	38,91	5,47E-04	-26,60	46,20	88,0	119,0	206,0	88,9
G3	6,411E-05	47,09	0,67	44,49	23,16	4,27E-04	-14,16	58,64	88,8	131,4	203,0	62,7
AoF	1,212E-04	43,11	-	-	88,01	-2,16E-04	-84,29	-11,49	87,8	61,3	190,0	205,5
AoH	1,542E-04	43,32	-	-	98,03	-2,70E-04	-84,14	-11,34	86,3	61,5	187,0	217,5
AoL	1,191E-04	42,46	-	-	86,06	-2,02E-04	-84,75	-11,95	81,3	60,8	175,0	186,3
T10	1,780E-04	38,13	-	-	102,00	-2,29E-04	-87,94	-15,14	125,0	57,7	230,0	294,7
T12	1,570E-04	42,90	-	-	99,21	-2,29E-04	-84,44	-11,64	119,0	61,2	223,0	248,4
T5	1,300E-04	38,30	-	-	101,92	-2,29E-04	-87,81	-15,01	113,0	57,8	218,0	192,7
T13	6,150E-05	45,95	-	-	97,53	-2,30E-04	-82,30	-9,50	113,0	63,3	216,0	345,4

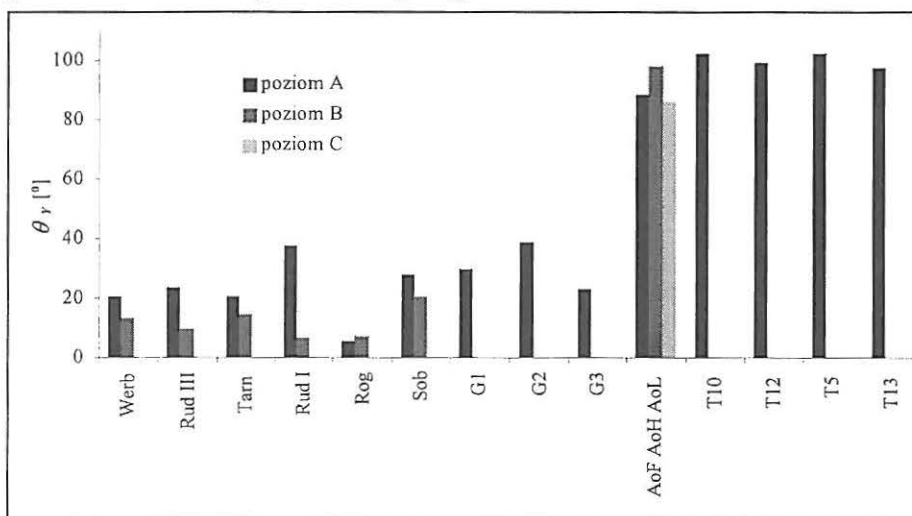
Przyjmując, że dla  $\gamma_j \geq \gamma_i$ ,  $\pi \approx 0$  otrzymamy:

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_i^{LW}} \left( \frac{\sqrt{\gamma_j^{LW}}}{\gamma_j} \right) \quad (41)$$

Jeżeli wstawimy do równania 41 wyznaczoną przez nas wartość składowej dyspersyjnej ciała stałego  $\gamma_i^{LW}$  wyznaczoną z prędkości zwilżania n-alkanem oraz wartość napięcia powierzchniowego wody  $\gamma_j$  i jego składową dyspersyjną  $\gamma_j^{LW}$  możemy obliczyć przewidywany kąt zwilżania wody. W ten właśnie sposób Fowkes, korzystając z pracy Zismana [132], wyznaczył kąty zwilżania wody na wosku parafinowym [33].

Korzystając z powyższego sposobu w tej pracy obliczono kąty zwilżania wody na glebach z dużą zawartością związków próchnicznych (ponad 40%), czyli dla gleb typu „mor” i torfów. Zamieszczono je w Tabeli 8.

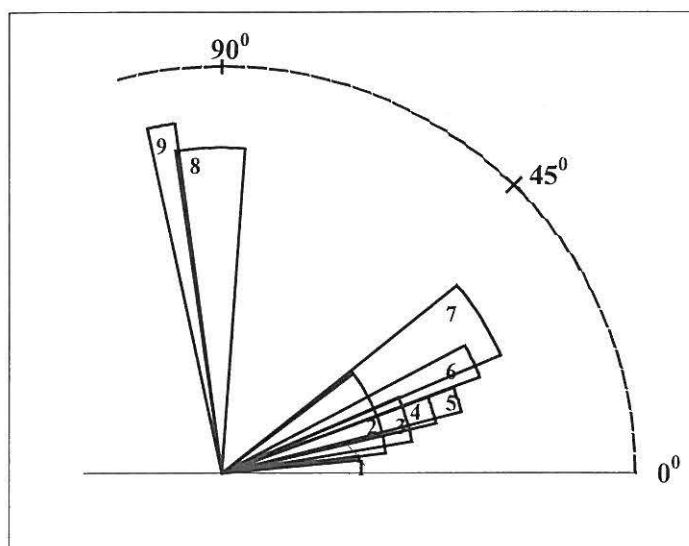
Z kolei diagram na Rys. 28 w sposób obrazowy przedstawia wartości kątów zwilżania wody na badanych glebach.



Rys. 28. Diagram wartości kątów zwilżania wody dla różnych poziomów badanych gleb (oznaczenia próbek gleb jak w Tabeli 2 i 3).

Widać duże zróżnicowanie kątów zwilżania związane z zawartością związków organicznych w glebie. Wzrost zawartości związków organicznych w glebie powoduje zatem wzrost jej hydrofobowości, co uwidacznia się wzrostem kątów zwilżania w poziomie A w porównaniu do poziomu B.

W celu lepszego zobrazowania na Rys. 29 przedstawiono zakresy występowania kątów zwilżania dla badanych gleb.

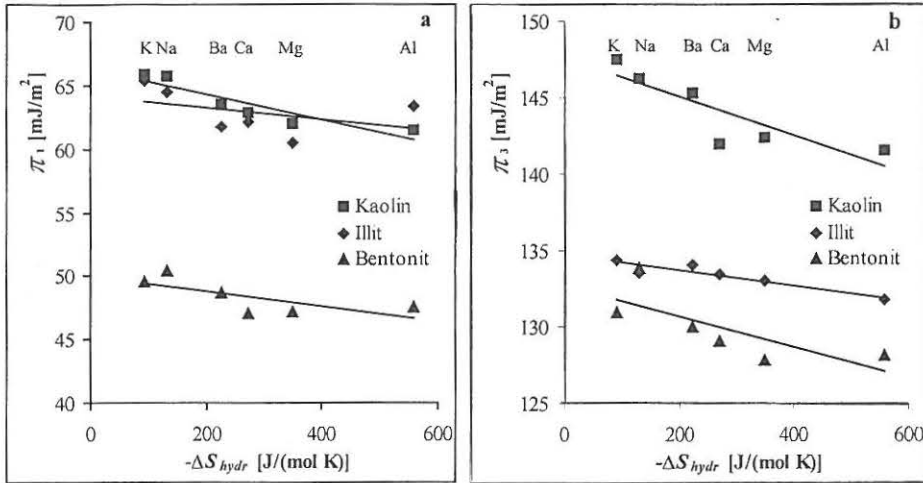


Rys. 29. Zakresy kątów zwilżania dla gleb: 1 - Rog, 2 - Rud I, 3 - Rud III, 4 - Werb, 5 - Tar, 6 - Sob, 7 - G, 8 - A<sub>0</sub>, 9 - T (oznaczenia próbek gleb jak w Tabeli 2 i 3).

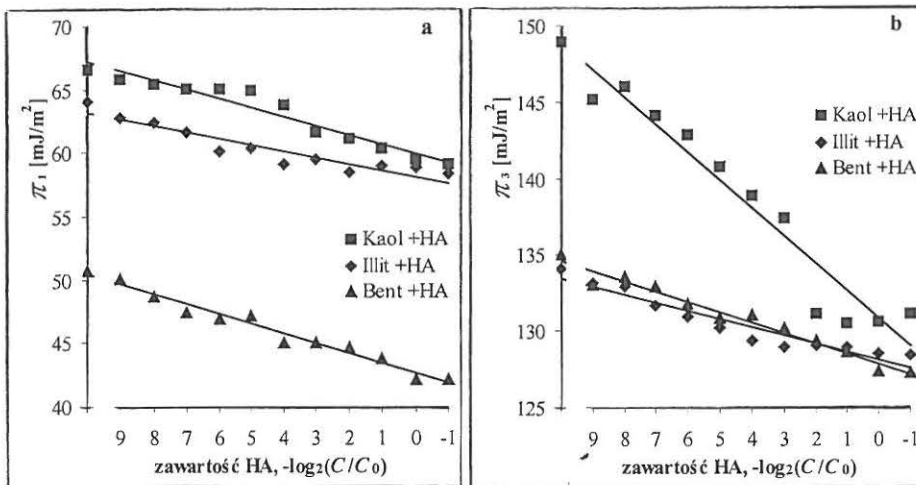
*Badanie zależności pomiędzy ciśnieniem filmu wodnego na powierzchni minerałów ilastych (modyfikowanych kationami lub kwasem huminowym) oraz gleb, a ich swobodną energią powierzchniową*

W celu wykazania wpływu zawartości kwasu huminowego i rodzaju kationu modyfikującego powierzchnię na wielkość ciśnienia filmu wody, a tym samym, pośrednio na wielkość energii powierzchniowej minerałów, na Rys. 30a i 31a wykreślono zależność  $\pi$  (wyznaczonego z izoterm adsorpcji pary wodnej i zamieszczone w Tabelach 5, 7 i 8) od entropii hydratacji zaadsorbowanych jonów i zawartości kwasu

huminiowego dla jednej statystycznej monowarstwy wody, a na Rys. 30b i 31b dla trzech statystycznych monowarstw.

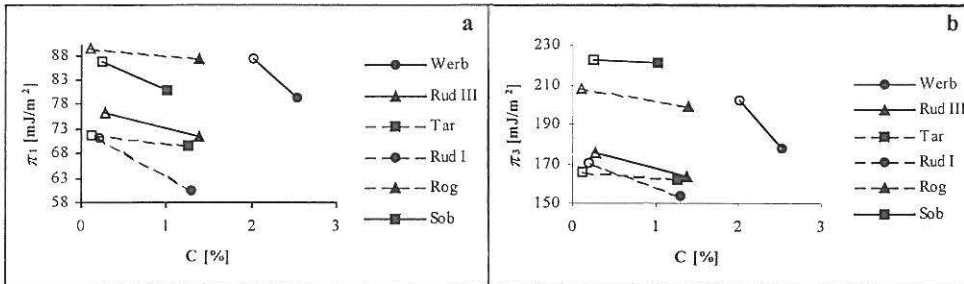


Rys. 30. Zależność ciśnienia filmu wody ( $\pi$ ) od wartości entropii hydratacji jonów powierzchniowych dla kaolinu, illitu i bentonitu a) dla jednej monowarstwy ( $\pi_1$ ), b) dla trzech monowarstw ( $\pi_3$ ).



Rys. 31. Zależność ciśnienia filmu wody ( $\pi$ ) od zawartości kwasu huminowego dla kaolinu, illitu i bentonitu a) dla jednej monowarstwy ( $\pi_1$ ), b) dla trzech monowarstw ( $\pi_3$ ).

Wzrost zawartości kwasu huminowego jak i zmiana stopnia hydratacji zaadsorbowanych jonów powoduje spadek ciśnienia filmu wody. Należy podkreślić, że przebieg funkcji  $\pi$  od zawartości kwasu huminowego i stopnia hydratacji jonów zarówno dla jednej jak i trzech statystycznych monowarstw jest analogiczny. Jednakże wpływ ten jest wyraźnie większy dla rosnącej zawartości kwasu huminowego w stosunku do wpływu jonów. Zależność ciśnienia filmu wody od zawartości kwasu huminowego oraz jonowej formy minerałów jak i od rodzaju minerału, a dla gleb głównie od zawartości związków organicznych (Rys. 32.) wyraźnie wskazuje, że swobodna energia powierzchniowa gleby zależy także od tych czynników.



Rys. 32. Zależność ciśnienia filmu wody ( $\pi$ ) od zawartości węgla organicznego dla badanych gleb mineralnych a) dla jednej monowarstwy ( $\pi_1$ ), b) dla trzech monowarstw ( $\pi_3$ ). Pełne znaki oznaczają poziom próchniczny, a niewypełnione – poziom podpróchniczny.

Innymi słowy, rodzaj minerału, jego formy jonowe i ilość materii organicznej ma znaczący wpływ na zwilżalność gleby oraz migrację wody, gdyż procesy te są ściśle związane z ich swobodną energią powierzchniową. Na trwałość agregatów glebowych oprócz swobodnej energii powierzchniowej wpływa również grubość filmu wodnego na powierzchni gleby, ściśle związanej z tą energią.

W przypadku materiału organicznego, typu torfu ciśnienie filmu wody osiąga wysokie wartości. Również powierzchnia właściwa (wyliczona na podstawie izoterm adsorpcji pary wodnej) jest wysoka (Tabela 8).

Zdaniem autora wynika to z nakładania się dwóch procesów: adsorpcji i pochłaniania objętościowego pary wodnej, bowiem powierzchnia właściwa jak i ciśnienie filmu są pochodnymi ilości zaadsorbowanej pary wodnej.

Ciśnienie filmu cieczy na powierzchni ciała stałego można wyrazić w funkcji swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego i cieczy oraz międzyfazowej ciało stałe – ciecz, przyrównując go do pracy odpowiedniego procesu zwilżania. Zwilżanie ciała stałego przez ciecz zachodzi wskutek rozplływania się cieczy po jego powierzchni, zanurzenia ciała stałego do cieczy lub w procesie adhezji. Należy zaznaczyć, że wszystkie te procesy zwilżania można zrealizować poprzez proces adsorpcji pary wodnej na danej powierzchni i jej kondensację. Każdy z wymienionych procesów zwilżania (patrz rozdział **Zwilżalność**) można wyrazić za pomocą odpowiedniego równania, które dla badanych w tej pracy układów przyjmują postać rozwiniętych równań (8), (9), (10):

$$W_S = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_w^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_w^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_w^+}\right) - 2\gamma_w \quad (43)$$

$$W_I = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_w^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_w^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_w^+}\right) - \gamma_w \quad (44)$$

$$W_A = 2\left(\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_w^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_w^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_w^+}\right) \quad (45)$$

gdzie:  $W_S$  – praca zwilżania przez rozplywanie,  $W_I$  – praca immersji,  $W_A$  – praca adhezji,  $\gamma_i^{LW}$  i  $\gamma_i^+$ ,  $\gamma_i^-$  – składowa dyspersyjna i składowe kwasowo-zasadowe swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego,  $\gamma_w$  i  $\gamma_w^+$ ,  $\gamma_w^-$  – składowa dyspersyjna i składowe kwasowo-zasadowe napięcia powierzchniowego wody  $\gamma_w$

Wprowadzając do równań (43, 44, 45) wyznaczone wartości składowej dyspersyjnej i niedyspersyjnej swobodnej energii powierzchniowej minerałów i gleb obliczono odpowiednio  $W_S$ ,  $W_I$  i  $W_A$ . Wartości te zamieszczono w Tabeli 5 dla minerałów modyfikowanych różnymi jonami, w Tabeli 7 dla minerałów modyfikowanych kwasem huminowym oraz w Tabeli 8 dla różnych gleb. Z tabel tych wynika, że wartości pracy immersji ( $W_I$ ) i adhezji ( $W_A$ ), jak i składowe swobodnej energii



powierzchniowej oraz ciśnienie filmu wody zależą zarówno od zmodyfikowania powierzchni minerałów ilastych kationami jak i od stężenia kwasu huminowego. Rysunek 30 obrazuje zmiany ciśnienia filmu wody ( $\pi$ ) dla jednej i trzech monowarstw w zależności od entropii hydratacji kationów zaadsorbowanych na powierzchni minerałów ilastych. We wszystkich przypadkach następuje obniżenie ciśnienia filmu, co oznacza spadek energii oddziaływań z cząsteczkami wody. Analogiczna tendencja występuje gdy zwiększamy stężenie kwasu huminowego, którym modyfikujemy powierzchnię tych minerałów (patrz Rys. 31). W tym drugim przypadku zmiany ciśnienia filmu na powierzchni są większe. Również podobną tendencję zmian  $\pi$  obserwuje się dla gleb z poziomów A i B o zróżnicowanej zawartości związków organicznych, co przedstawia Rys. 32.

Interesujące wydawało się porównanie danych pracy immersji i adhezji z ciśnieniami filmu (patrz Tabele 5, 7 i 8) dla poszczególnych próbek. Z tego porównania wynika, że wartości pracy immersji ( $W_I$ ) dla danego rodzaju próbki są prawie takie same, jak wartości ciśnienia filmu wodnego na powierzchni tej samej próbki, odpowiadające grubości filmu równej jednej statystycznej monowarstwie. Natomiast wartości pracy adhezji ( $W_A$ ) są zbliżone do wartości ciśnienia filmu wodnego o grubości trzech statystycznych monowarstw. Jak wspomiano wcześniej ciśnienie filmu wodnego o grubości ok. trzech statystycznych monowarstw jest dla większości badanych układów ciśnieniem maksymalnym, co wyraźnie dokumentuje Rys. 5., tak dla minerałów modyfikowanych jonami, kwasem huminowym czy też dla gleb. Zatem istnieje ścisły związek pomiędzy ciśnieniem filmu, a właściwościami energetycznymi badanych minerałów i gleb.

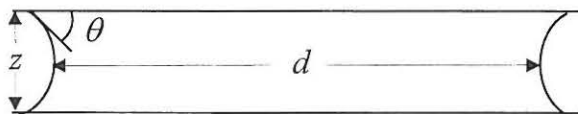
Reasumując, można stwierdzić, że na podstawie przeprowadzonych badań możemy wnioskować o jakości minerałów ilastych, roli kationów i materii organicznej w tworzeniu się mikrostruktury, mikroagregatów, oraz adsorpcji pary wodnej na powierzchni gleby i jej zwilżaniu.

*Badanie sił działających pomiędzy ziarnami mineralów i gleb poprzez film wodny*

Trwałość agregatów i ich powstawanie zależy od sił van der Waalsa i elektrostatycznych. Siły van der Waalsa, są siłami przyciągającymi, natomiast siły elektrostatyczne mogą być przyciągające i odpychające. Siły te zależą między innymi od charakteru ciała stałego [115, 116]. Wyznaczone wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej są ściśle związane z siłami van der Waalsa, a zatem powinny rzutować na trwałość agregatów glebowych. Z równania Laplace'a [1] wyprowadzono zależność pomiędzy siłą  $F$  działającą między dwoma ziarnami ciała stałego przez fazę ciekłą a kątem zwilżania  $\theta$  [11, 32, 54, 64]:

$$F = \frac{\gamma_w}{2} \left[ \frac{\Pi d^2 \cos \theta}{z} - \Pi d \right] \quad (46)$$

gdzie  $\gamma_w$  – napięcie powierzchniowe wody,  $z$  – odległość między ziarnami,  $d$  – średnica kolistej warstwy wody (patrz Rys. 33.)



Rys.33. Schemat adhezji między dwoma cząstkami mineralu (lub gleby) przez film wody o grubości  $z$  i średnicy  $d$ .

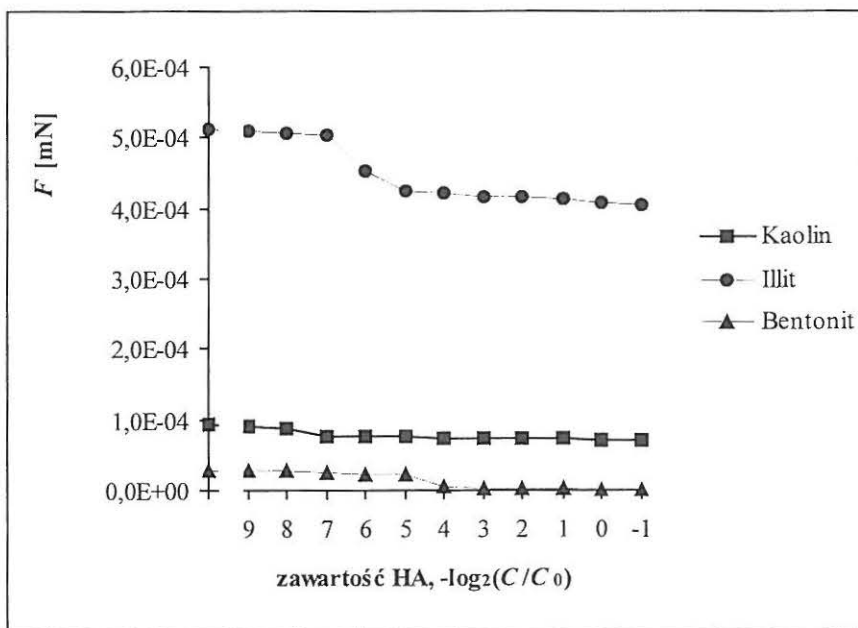
Wprowadzając równanie (23) dla  $\pi_w=0$  do (46) powiązano siłę  $F$  ze składowymi dyspersyjną i niedyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej uzyskując następującą zależność:

$$F = \frac{\gamma_w}{2} \left[ \frac{\Pi d^2 \left( -\gamma_w + 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \right)}{\gamma_w z} - \Pi d \right] \quad (47)$$

Korzystając z obliczonych wielkości  $\gamma_i^+$  i  $\gamma_i^-$  oraz  $\gamma_i^{LW}$  (Tabela 5, 7 i 8) wyznaczono wartości tej siły ( $F$ ). Założono, że  $z$  odpowiada średniemu promieniowi porów ( $R$ ), a  $d$  – wielkości ziarna badanych frakcji.

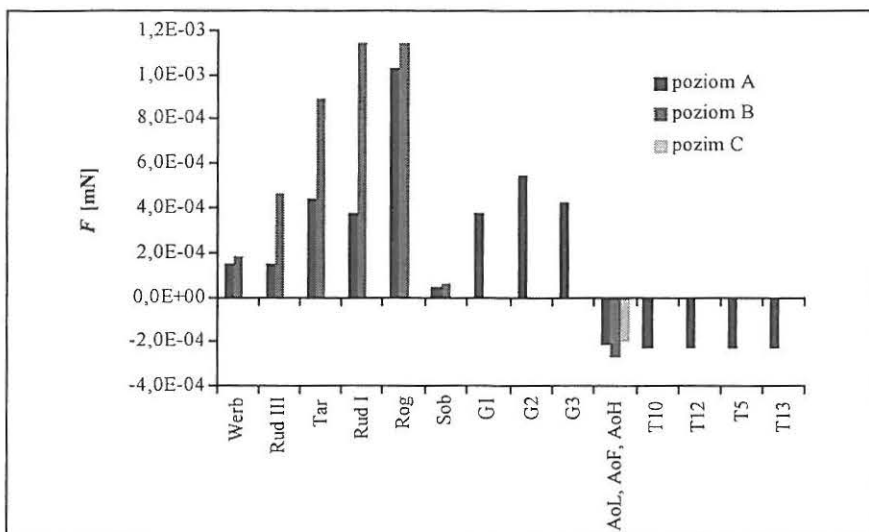
W związku z tymi założeniami wyniki można traktować jedynie jako porównawcze. Jeżeli wartości  $z$  i  $d$  są stałe, to  $F$  jest tylko funkcją  $\gamma_i^+$  i  $\gamma_i^-$  oraz  $\gamma_i^{LW}$ .

Obliczone wartości sił zamieszczono w Tabelach 5 i 7 dla wszystkich minerałów i ich jonowych form i modyfikowanych kwasem huminowym, a w Tabeli 8 dla badanych gleb. Z danych dla minerałów ilastych wykreślono zależność siły  $F$  od zawartości kwasu huminowego (Rys.34). Siła ta maleje ze wzrostem zawartości kwasu huminowego, lecz w dużej mierze zależy także od rodzaju minerału.



Rys. 34. Zależność wielkości siły między cząsteczkami (poprzez interfazę wodną) od zawartości kwasu huminowego dla kaolinu, illitu i bentonitu.

Dla gleb wyniki prezentowane są na diagramie (Rys. 35).



Rys. 35. Siły oddziaływania między cząsteczkami gleby poprzez warstwę wody wyliczone z równania 46 lub 47.

Siły te są w glebach o wiele mniejsze dla poziomu A niż dla poziomu B. Tendencję tę można przypisać większej zawartości  $C_{org}$  w poziomie A w stosunku do poziomu B. W glebach o zawartości związków próchnicznych przekraczającej 40% siły działające pomiędzy ziarnami poprzez film wodny przyjmują wartości ujemne, czyli następuje odpychanie. Świadczyłoby to o rozluźnianiu struktury tego typu gleb.

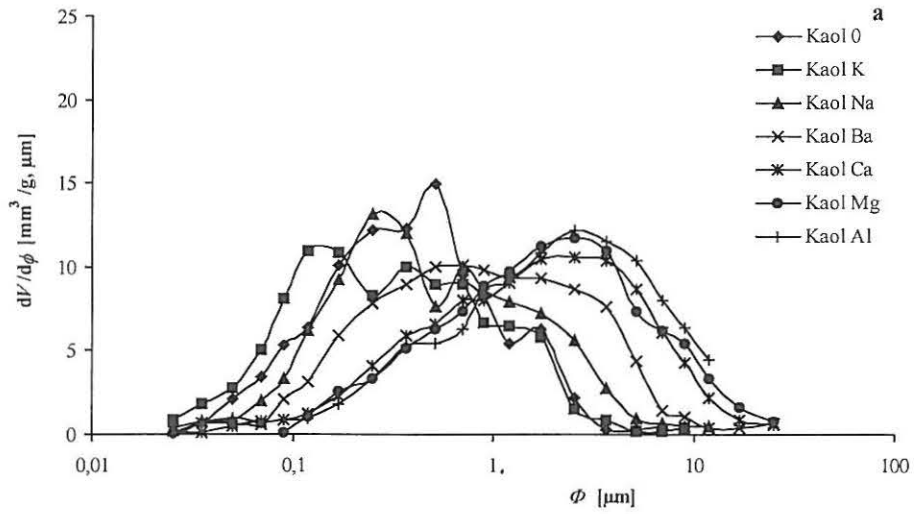
### *Badania struktury materiału glebowego*

Strukturę gleby można rozważać biorąc pod uwagę kształt, rozmiar i wzajemne ułożenie elementarnych cząstek glebowych i ich agregatów, bądź też w parametrach porowatości, to jest średnicy (promienia) i rozkładu objętości porów.

#### Monojonowe formy minerałów ilastych

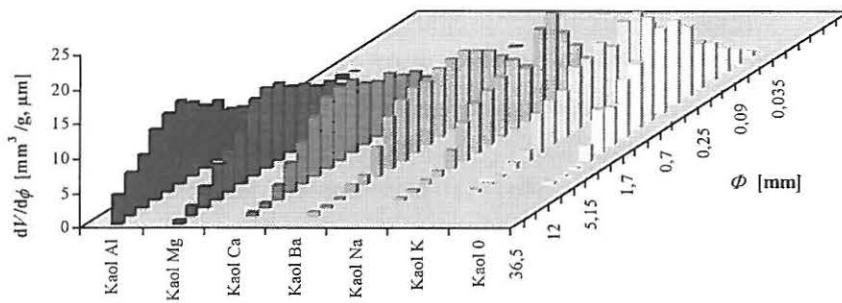
W rozprawie badania struktury frakcji ilastej minerałów ilastych prowadzono za pomocą wagi sedymentacyjnej i porozymetru rtęciowego. Otrzymane rezultaty z pomiarów sedymentacyjnych przedstawiono na Rys. 36a i 36b dla kaolinu, na Rys. 37a i 37b dla bentonitu oraz na Rys. 38a i 38b dla illitu modyfikowanych różnymi kationami.

Jak wynika z rysunków największe różnice zarówno w ilości jak i w rozmiarach powstających agregatów widoczne są dla bentonitu, następnie dla kaolinu, a najmniejsze dla illitu. Modyfikujący wpływ kationu powierzchniowego najsilniej ujawnił się w przypadku bentonitu. Różniczkowe rozkłady objętości agregatów (asocjatorów) tego minerału (Rys. 37a) wskazują na wzrost ilości większych agregatów, kosztem ubytku drobnych agregatów. Maksima na krzywej rozkładu przesuwają się w kierunku większych średnic agregatów. Ta tendencja jest wspólna dla wszystkich monojonowych form minerału. Stwierdzono, że dla bentonitu wysyconego kationami jednowartościowymi (Na, K) przesunięcie to jest niewielkie, natomiast dla form z kationami wielowartościowymi (Ba, Ca, Mg, Al) przesunięcie jest bardzo wyraźne. Wpływ rodzaju kationów na agregację cząstek minerału można ocenić także na podstawie wysokości pików oraz odpowiadającej im średnicy cząstek zagregowanych. Podobne tendencje i zależności jak dla bentonitu, zaobserwowano dla monojonowych form kaolinu i illitu. Bardziej obrazowo przedstawiają te zależności przestrzenne Rys. 36b, 37b i 38b, na których wielkość i ilość agregatów przedstawiono w postaci słupków.

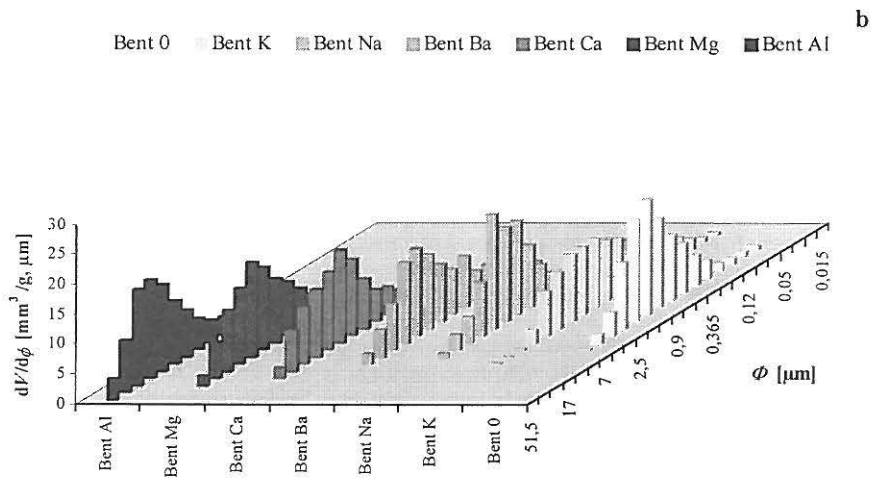
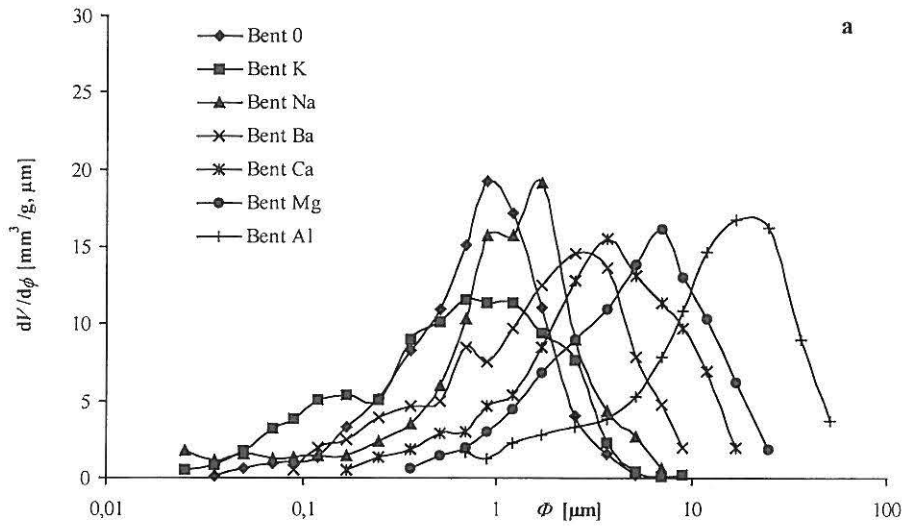


**b**

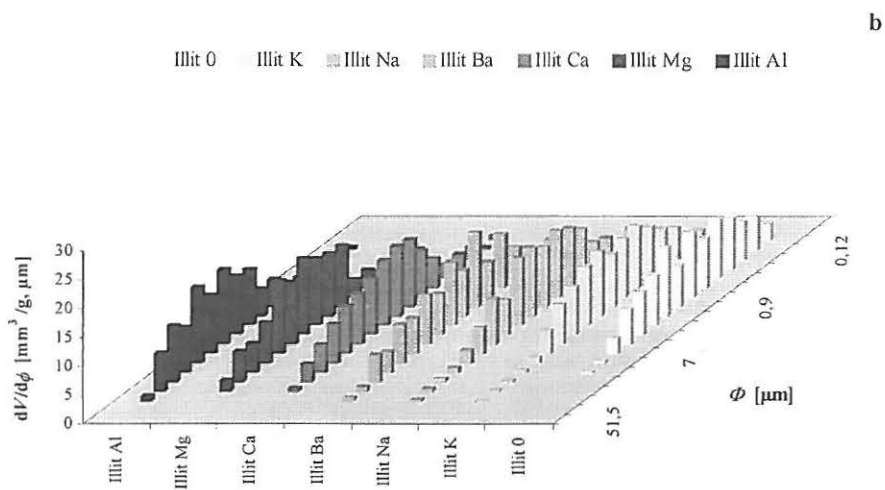
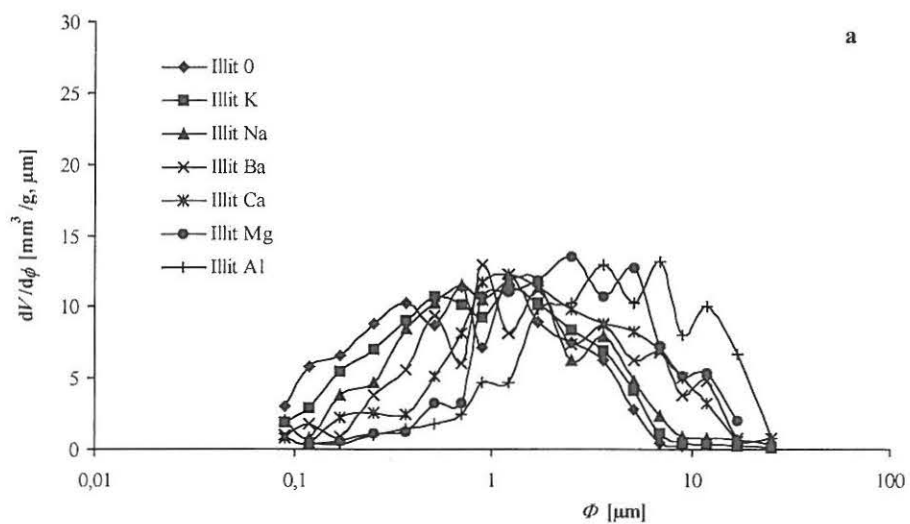
■ Kaol Al ■ Kaol Mg ■ Kaol Ca ■ Kaol Ba ■ Kaol Na ■ Kaol K ■ Kaol 0



Rys. 36. Rozkład wielkości mikroagregatów kaolinu modyfikowanego różnymi jonami.



Rys. 37. Rozkład wielkości mikroagregatów bentonitu modyfikowanego różnymi jonami.



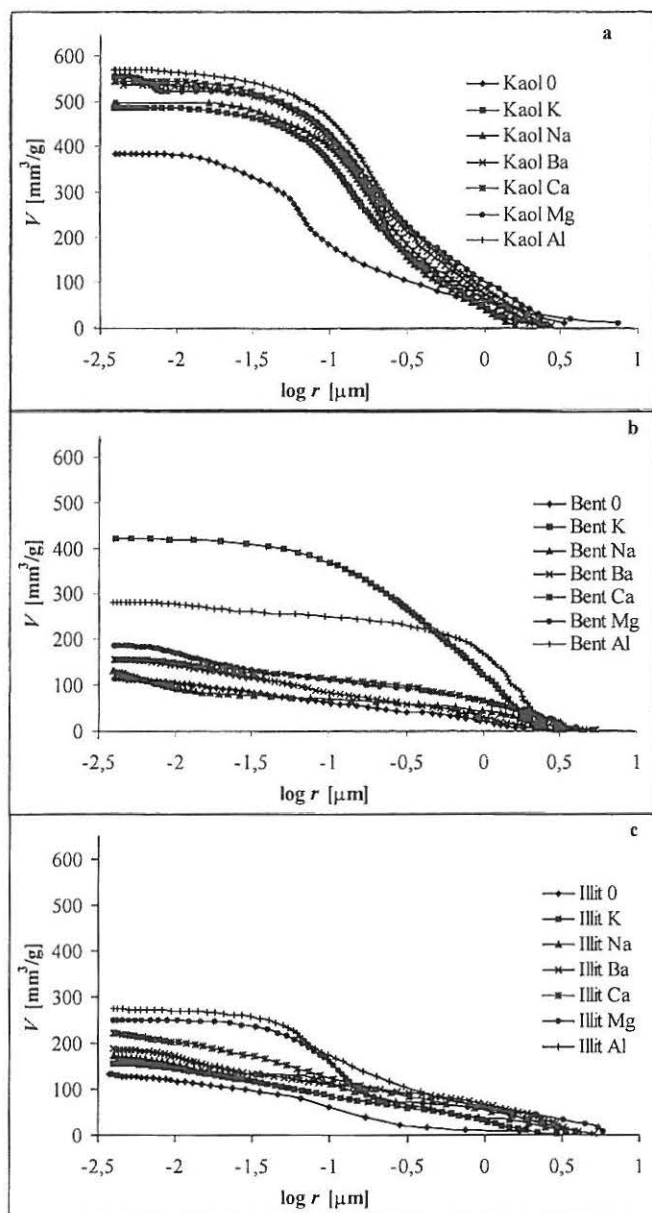
Rys. 38. Rozkład wielkości mikroagregatów illitu modyfikowanego różnymi jonami.



Mechanizm powstawania asocjatów, aglomeratów, flokuł bądź agregatów w suspensji minerałów ilastych oparty jest na teorii DLVO [126]. Szczególnie w przypadku powierzchni jakie posiadają minerały ilaste (Tabela 5) jednym z najważniejszych czynników wywołujących koagulację jest obecność elektrolitu. Pod wpływem elektrolitu następuje zwężanie grubości warstwy podwójnej cząsteczek koloidalnych, co powoduje przewagę sił przyciągania nad odpychaniem i łączenie się cząstek w większe zespoły [77]. Płaskie cząstki minerałów ilastych mogą łączyć się ze sobą na różne sposoby: ściana do ściany, ściana do krawędzi lub krawędź do krawędzi. Połączenia typu ściana-ściana prowadzi do powstania zespołów równoległych blaszek. Połączenia blaszek typu ściana-krawędź i krawędź-krawędź prowadzi do powstania struktur przestrzennych o budowie przypominającej domki z kart [77, 85, 117, 128]. Działanie koagulujące elektrolitów określa reguła Schultze'a-Hardy'ego, która mówi, że progowe stężenie koagulujące elektrolitu jest określone wartościowością jonów o znaku przeciwnym do znaku ładunku na powierzchni cząstek koloidalnych, czyli zdolność koagulacyjna elektrolitu jest tym większa im wyższa jest wartościowość jonu. Przedstawione powyżej wyniki badań autora są zgodne z tą regułą.

Konsekwencją koagulacyjnego i agregacyjnego działania różnych kationów jest w efekcie końcowym odpowiednia struktura agregatów cząstek monojonowych form minerałów ilastych. Mikrostrukturę monojonowych form minerałów ilastych autor określał poprzez pomiary porozymetryczne. Wyniki tych pomiarów przedstawione zostały, w postaci krzywych kumulatywnych, na Rys. 39 a, b c.

Największą porowatość wykazuje kaolin, a najmniejszą illit. Rys. 39 ilustruje również trywialne stwierdzenie o wpływie natury minerału ilastego na jego właściwości. Pośrednia między kaolinem a illitem wartość porowatości bentonitu jest najprawdopodobniej wynikiem obecności w jego porach molekuł wody, która nie została całkowicie usunięta podczas wstępnego, przed pomiarem porozymetrycznym, osuszania próbki w suszarce w 105 °C. Jak wiadomo, proces dehydratacji minerałów ilastych

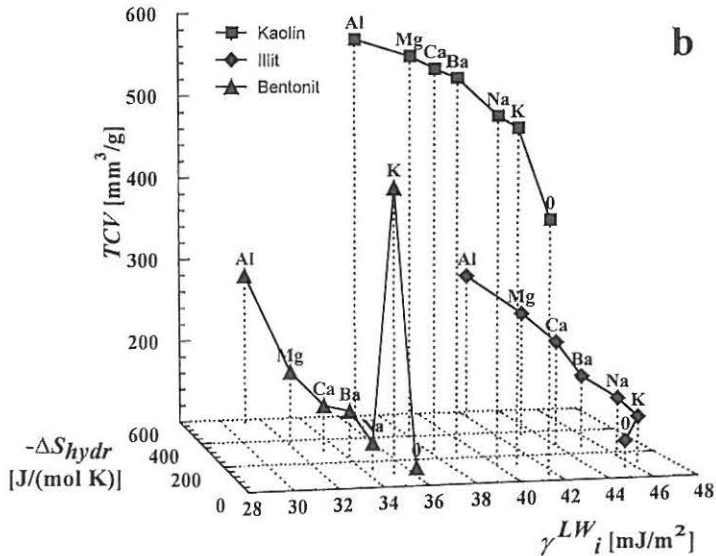
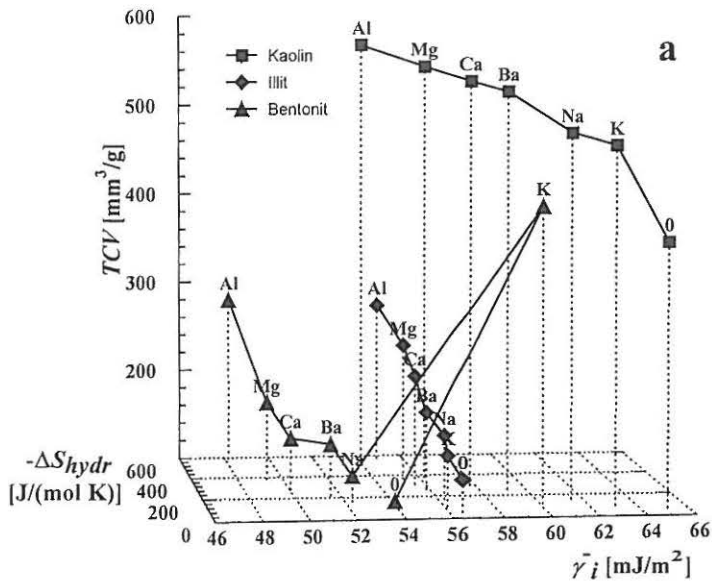


Rys. 39. Zależność sumarycznej objętości porów od logarytmu promienia dla form jonowych kaolinu (a), bentonitu (b) i illitu (c) (otrzymane metodą porozymetrii rтęciovей przy założeniu cylindrycznego modelu porów).

odbywa się w zakresie od 20 do 350 °C i polega na usunięciu drobin wody z powierzchni zewnętrznej i przestrzeni międzypakietowych. Kaolinit oddaje wodę adsorpcyjną w około 100 °C, a temperatura dehydratacji zmienia się nieco w zależności od rodzaju kationów wymiennych. Natomiast montmorylonity tracą wodę międzypakietową jedno- lub dwustopniowo, w zależności od liczby warstw monomolekularnych wody pomiędzy pakietami oraz od rodzaju kationów wymiennych [116, 117, 119, 127 i literatura tam cytowana]. Jak widać z Rys. 39b potasowa forma bentonitu wykazuje znacznie większą porowatość całkowitą niż inne formy jonowe. Takie zachowanie się badanej próbki wyjaśnić można szczególnie wpływem jonu potasowego, co obserwowano również w powyżej omawianych badaniach. Szczególnie częste jest zjawisko pozostawiania jonu K w przestrzeniach międzypakietowych. Łatwa stabilizacja tego jonu w przestrzeniach międzypakietowych wynika głównie z faktu, że w roztworach kation ten jest niezhydratyzowany. Przyjmuje się, że duży kation potasowy (1,33 Å) lokuje się w wolnych przestrzeniach wewnątrz sześciobocznych pierścieni tlenowych zewnętrznych warstw pakietów [8].

Wpływ kationu powierzchniowego na mikrostrukturę minerałów ilastych zależy od jego wielkości i wartościowości. Kationy jednowartościowe wykazują najslabszy wpływ na porowatość całkowitą minerałów, a kationy wielowartościowe - największy. Wzajemne zależności pomiędzy całkowitą porowatością ( $TCV$ ), entropią hydratacji jonów modyfikujących powierzchnię i składowymi swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_i^-$  i  $\gamma_i^{L''}$  przedstawia Rys. 40. Przykładowe wyniki porozy-metryczne dla monojonowych form kaolinu, a także parametry struktury obliczone na ich podstawie przy założeniu cylindrycznego modelu porów zamieszczono w Tabeli 9.

Przedstawione powyżej wyniki charakteryzują strukturę minerałów ilastych. Mogą być rozpatrywane w aspekcie swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych, szczególnie ze składową elektronodonorową, przedstawionymi w rozdziale „Minerały i ich monojonowe formy”.



Rys. 40. Zależność między całkowitą porowatością ( $TCV$ ), entropią hydratacji zaadsorbowanych jonów oraz składowymi swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_i^-$  (a) i  $\gamma_i^{LW}$  (b) dla kaolinu, bentonitu i illitu.

**Tabela 9.** Parametry struktury dla monojonowych form kaolinitu otrzymane na podstawie pomiarów porozymetrycznych, przy założeniu cylindrycznego modelu porów (\*)

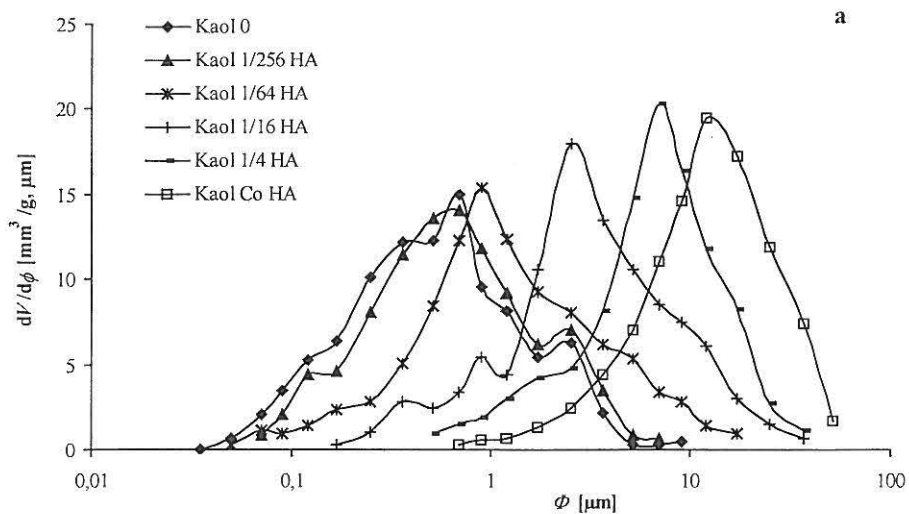
Forma jonowa minerału	$TCV$ [mm <sup>3</sup> /g]	* $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	* $SSA$ [m <sup>2</sup> /g]	* $r_{sr}$ [μm]	* $TP$ [%]
Kaol O	383,8	1,15	12,2	0,063	44,0
Kaol K	483,8	0,926	8,5	0,126	44,8
Kaol Na	495,4	0,914	9,1	0,158	50,0
Kaol Ba	534,3	0,925	6,4	0,124	44,0
Kaol Ca	543,3	0,943	9,0	0,158	50,4
Kaol Mg	555,1	0,974	9,4	0,158	53,0
Kaol Al	568,5	0,888	10,2	0,158	50,5

Objaśnienia:  $TCV$  - całkowita objętość wtłoczonej rtęci;  $\rho$  - gęstość objętościowa;  $SSA$  - powierzchnia właściwa;  $r_{sr}$  - średni promień;  $TP$  - porowatość całkowita

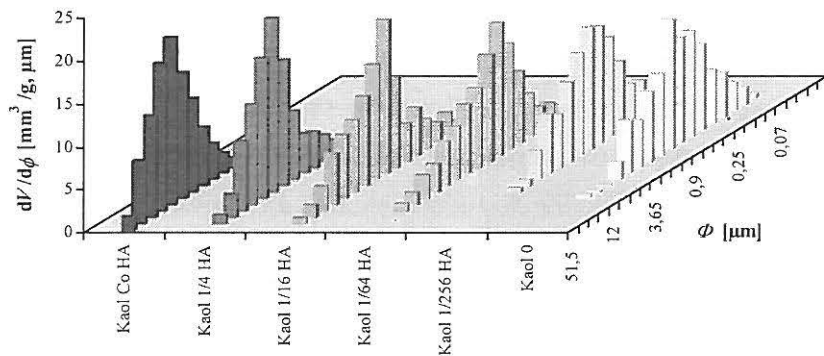
### Minerały ilaste modyfikowane kwasem huminowym

Otrzymane rezultaty z pomiarów sedymentacyjnych przedstawiono dla kaolinu na Rys. 41a i 41b, dla bentonitu na Rys. 42a i 42b oraz dla illitu modyfikowanych różnymi kationami na Rys. 43a i 43b.

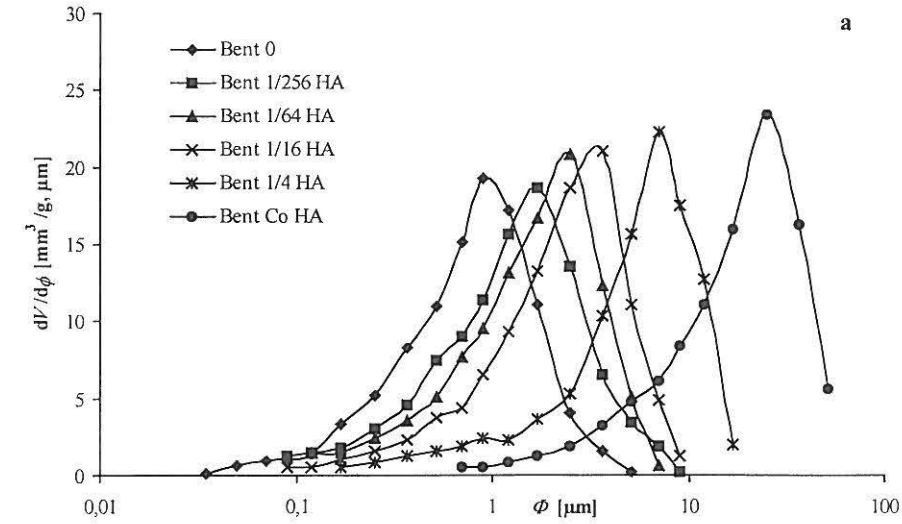
Jak wynika z rysunków największe różnice spowodowane obecnością kwasu huminowego zarówno w ilości jak i w rozmiarach powstających agregatów widoczne są dla bentonitu, następnie dla kaolinu, a najmniejsze dla illitu. Modyfikujący wpływ kwasu huminowego najsilniej ujawnił się w przypadku bentonitu i kaolinu. Różniczkowe rozkłady objętości agregatów (asocjatyw) tych minerałów (Rys. 41a, 42a i 43a) wskazują na wzrost ilości agregatów o większych rozmiarach, kosztem ubytku ilości agregatów drobnych. Maksima na krzywej rozkładu przesuwają się w kierunku większych średnic agregatów. Ta tendencja jest wspólna dla wszystkich modyfikowanych związkami organicznymi minerałów.



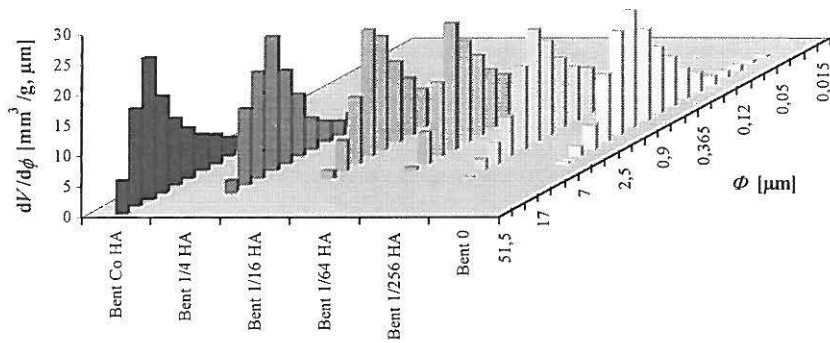
Kaol 0  $\square$  Kaol 1/256 HA  $\blacksquare$  Kaol 1/64 HA  $+$  Kaol 1/16 HA  $\blacksquare$  Kaol 1/4 HA  $\blacklozenge$  Kaol Co HA



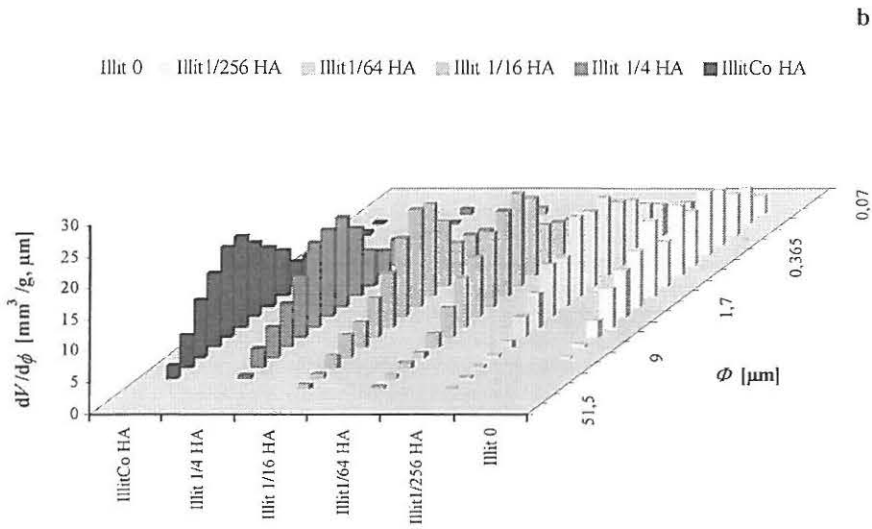
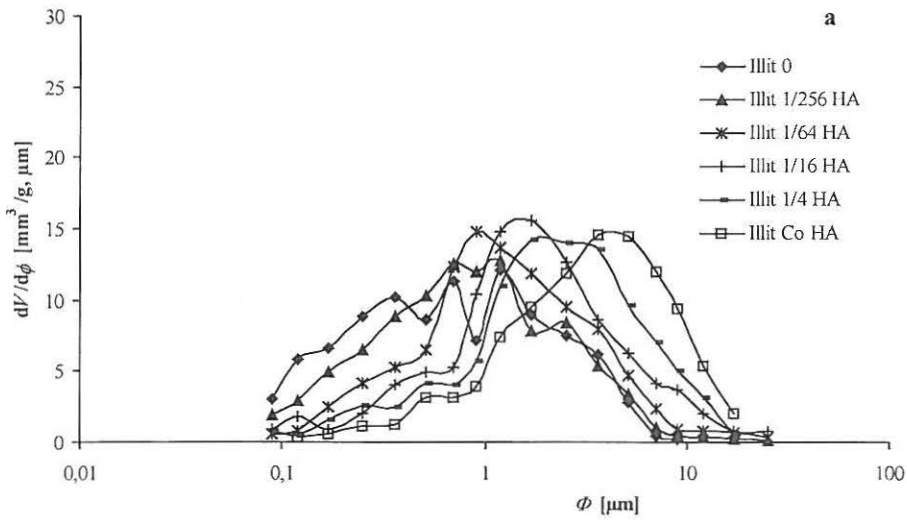
Rys. 41. Rozkład wielkości mikroagregatów kaolinu modyfikowanego w różnym stopniu kwasem huminowym.



Bent 0   Bent 1/256 HA   Bent 1/64 HA   Bent 1/16 HA   Bent 1/4 HA   Bent Co HA



Rys. 42. Rozkład wielkości mikroagregatów bentonitu modyfikowanego w różnym stopniu kwasem huminowym.



Rys. 43. Rozkład wielkości mikroagregatów illitu modyfikowanego w różnym stopniu kwasem huminowym.



Stwierdzono, że dla bentonitu przy niższym stężeniu kwasu huminowego przesunięcie to jest niewielkie, natomiast dla wyższych stężeń kwasu przesunięcie jest bardzo wyraźne. Wpływ stężenia na agregację cząstek minerału można ocenić także na podstawie wysokości pików oraz odpowiadającej im średnicy cząstek zagregowanych. W przypadku bentonitu-HA (Rys. 42a) piki na krzywej rozkładu są wąskie, co świadczy o występowaniu agregatów o podobnej wielkości średnic i sugeruje raczej jednorodną strukturę materiału. Dla kaolinu-HA (Rys. 41a) piki są bardziej rozmyte, co sugeruje raczej niejednorodną strukturę materiału. Natomiast w przypadku illitu-HA (Rys. 43a) wpływ stężenia kwasu huminowego jest mniej widoczny, chociaż można zaobserwować tendencję przesunięcia pików na krzywej rozkładu. Bardziej obrazowo przedstawiają te zależności Rys. 41b, 42b i 43b, na których wielkość i ilość agregatów przedstawiono w postaci słupków.

Podobne wyniki otrzymali Heil [48] i Chassin [17]. Powyższe wyniki badań można wyjaśnić opierając się na teorii flokulacji koloidów, budowie cząsteczek związków organicznych [73] i właściwościach elektrycznych powierzchni minerałów ilastych, a szczególnie ładunku pakietów minerałów ilastych [49]. Połączenia minerałów ilastych i związków organicznych obok oddziaływań van der Waalsa są produktami reakcji powierzchniowych określonych minerałów i drobin organicznych powodujących powstanie między nimi jonowymi wiązań chemicznych. Połączenia te powodują pokrycie powierzchni zewnętrznych niepęczniejących minerałów - kaolinitu i miki, cząsteczkami lub jonami organicznymi lub są to kompleksy wewnątrzkrystaliczne, w których związki organiczne zapelniają przestrzeń między pakietami minerałów warstwowych (tzw. kompleksy interlaminarne). Kaolinit wiąże związki organiczne na powierzchniach zewnętrznych blaszek, na krawędziach i płaszczyznach podstawowych. Cząstki organiczne mogą być wiązane przez krawędzie i ściany podstawowe (001) kryształów wszystkich minerałów ilastych. Natomiast połączenia interlaminarne zawierają pomiędzy pakietami jedną lub więcej warstw cząstek organicznych, ponieważ powierzchnie pakietów obdarzone

są ładunkiem ujemnym i na każdej z nich tworzy się warstwa odpowiednio zorientowanych dipoli. Cząstki polarne tworzą zwykle podwójną warstwę. Cząstki apolarne wiążą się z powierzchnią pakietów siłami van der Waalsa, które nie są kierunkowe i dlatego tworzą jedną warstwę między pakietami. Obojętne elektrycznie cząstki organiczne łączą się z powierzchniami pakietów wiązaniami wodorowymi. Sorpcja cząstek organicznych przez pęczniejące minerały ilaste powoduje rozsuniecie pakietów i zwiększenie wartości  $d_{001}$  [117, 119].

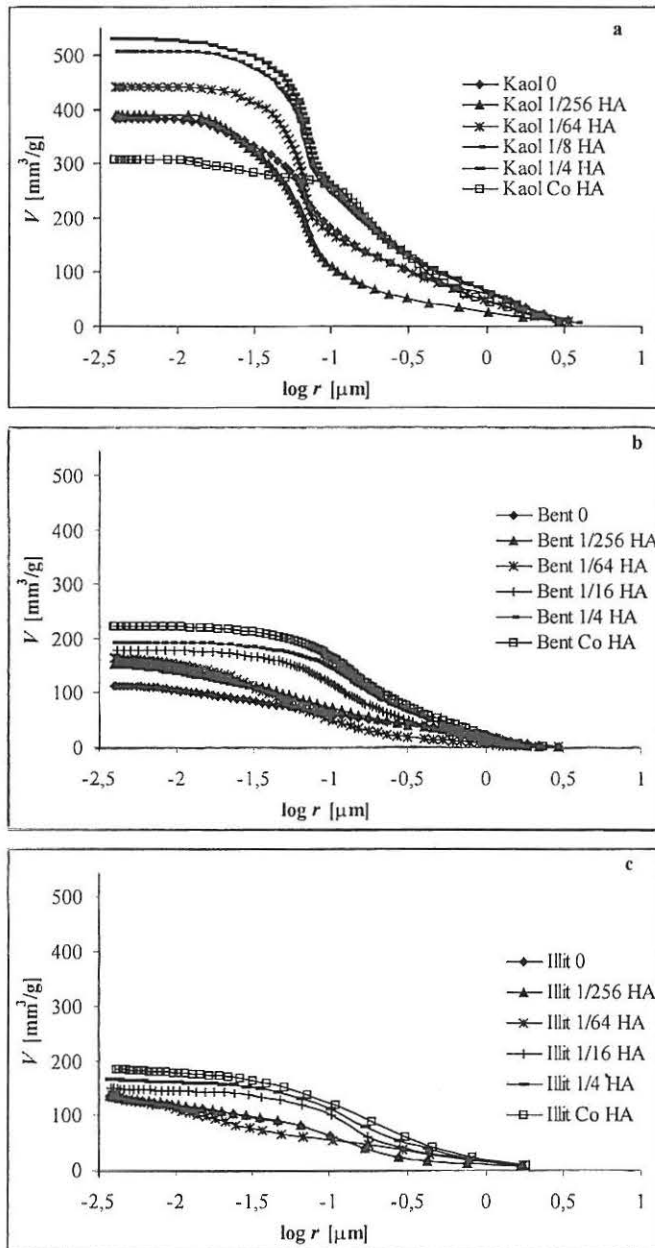
Znaczącą rolę związków organicznych w tworzeniu struktury minerałów ilastych i gleb potwierdzają wyniki pomiarów porozymetrycznych. Dla minerałów ilastych modyfikowanych kwasem huminowym zostały one przedstawione na Rys. 44 a, b, c oraz przykładowo dla kaolinu-HA w Tabeli 10.

**Tabela 10.** Parametry struktury dla modyfikowanego kwasem huminowym kaolinu otrzymane na podstawie pomiarów porozymetrycznych, przy założeniu cylindrycznego modelu porów (\*)

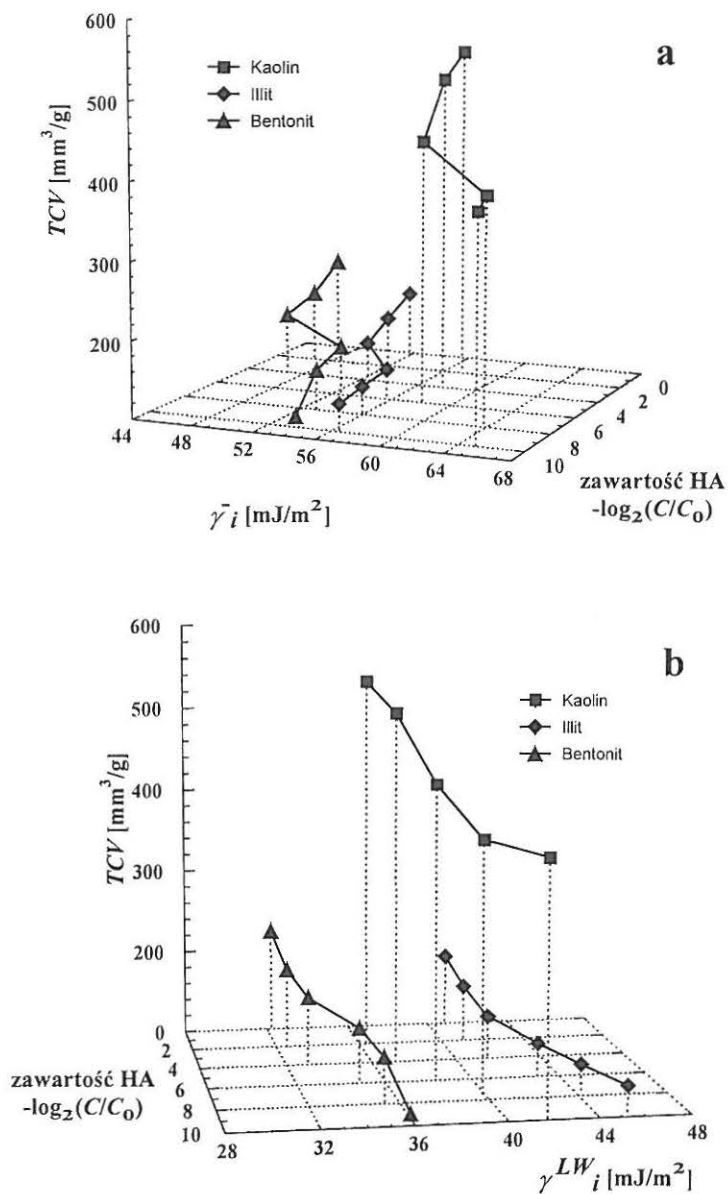
Oznaczenie	$TCV$ [mm <sup>3</sup> /g]	$^*\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$^*SSA$ [m <sup>2</sup> /g]	$^*r_{sr}$ [μm]	$^*TP$ [%]
Kaol 0	383,8	1,15	12,23	0,063	44,0
Kaol 1/256 HA	389,6	1,04	14,99	0,063	47,4
Kaol 1/64 HA	438,8	1,20	12,26	0,063	45,6
Kaol 1/8 HA	509,8	1,06	14,66	0,063	52,8
Kaol 1/4 HA	538,5	0,94	13,05	0,063	53,8
Kaol C <sub>0</sub> HA	315,4	1,04	13,33	0,063	47,6

Objaśnienia:  $TCV$  - całkowita objętość wtłoczonej rtęci;  $\rho$  - gęstość objętościowa;  $SSA$  - powierzchnia właściwa;  $r_{sr}$  - średni promień;  $TP$  - porowatość całkowita

Natomiast wzajemne zależności pomiędzy całkowitą porowatością ( $TCV$ ), zawartością kwasu huminowego i składowymi swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_i^-$  i  $\gamma_i^{LW}$  przedstawia Rys. 45.



Rys. 44. Zależność sumarycznej objętości porów od logarytmu promienia dla kaolinu (a), bentonitu (b) i illitu (c) modyfikowanych różnymi ilościami kwasu huminowego (otrzymane metodą porozymetrii rtęciowej przy założeniu cylindrycznego modelu porów).



Rys. 45. Zależność między całkowitą porowatością ( $TCV$ ), zawartością kwasu huminowego oraz składowymi swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_i^-$  (a) i  $\gamma_i^{LW}$  (b) dla kaolinu, bentonitu i illitu.

Największą porowatość wykazuje kaolin, a najmniejszą illit. Porowatość bentonitu leżąca pomiędzy kaolinem a illitem, podobnie jak dla minerałów modyfikowanych jonami, jest najprawdopodobniej wynikiem obecności w jego porach molekuł wody, która nie została całkowicie usunięta podczas wstępnego, przed pomiarem porozymetrycznym, osuszania próbki w suszarce w 105 °C.

Zaadsorbowane na powierzchni minerałów związki organiczne wykazują dwojaki wpływ na strukturę. Z jednej strony prowadzą do flokulacji cząstek mineralnych, a z drugiej powodują rozluźnienie struktury powstałych połączeń minerał-związek próchniczny. Nie należy zapominać, że sam związek organiczny, poprzez swoją przestrzenną budowę, ma pewien udział w porowatości. W rozdziale „Minerały modyfikowane kwasem huminowym” wykazano, że związki organiczne powodują obniżenie wartości składowej elektrono-donorowej i zwiększenie hydrofobowości powierzchni fazy stałej, co w końcu znajduje odbicie w wielkości sił występujących pomiędzy cząsteczkami minerałów i strukturą. Powyżej opisane badania autora, wyraźnie pokazały, że stężenie związków organicznych wpływa na parametry charakteryzujące powierzchnię ciał stałych, a więc na kąt zwilżania, swobodną energię powierzchniową i jej składowe (szczególnie na składowe polarne), siły oddziaływujące pomiędzy cząsteczkami oraz parametry porozymetryczne charakteryzujące strukturę badanych minerałów. Największy wpływ związków organicznych objawiał się przy niższych i średnich stężeniach. Podobny wpływ związków organicznych stwierdzono na wielkość powierzchni właściwej, średnią energię adsorpcji oraz wymiar fraktalny kaolinu i gleby piaszczystej [41, 68, 109, 110, 111].

### Struktura gleb mineralnych

Badania opisane w rozdziałach dotyczących minerałów ilastych modyfikowanych kationami i kwasem huminowym, można traktować jako badania modelowe, pozwalające wyjaśnić rolę kwasu huminowego, kationów powierzchniowych i składu mineralogicznego dla tak złożonego

układu jakim jest gleba w tworzeniu jej struktury. Jest to możliwe przez określenie wpływu tych czynników na siły działające pomiędzy cząstkami glebowymi, kąty zwilżania, energię powierzchniową i jej składowe.

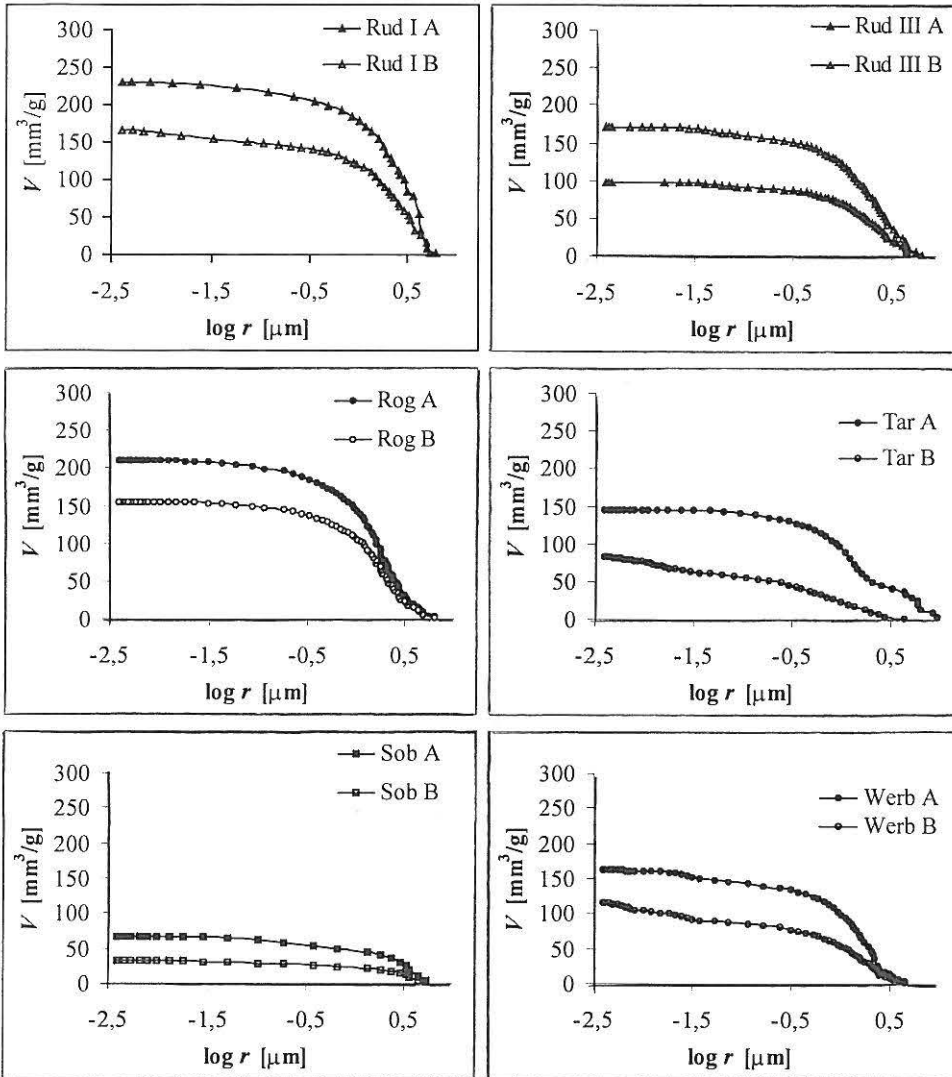
Badania porozymetryczne struktury gleb mineralnych, które przedstawiono w tym podrozdziale nie będą szeroko omawiane. Badania takie są prowadzone od lat i doczekały się wielu opracowań [75, 78, 128, 40, 42, 76]. W zamyśle autora badania te miały stanowić jedynie ilustrację zależności struktury gleby od jej typu i rodzaju zmienności w profilu glebowym. Chodziło także o charakterystykę badanego materiału, pomocną w wyjaśnieniu różnic w wyznaczonych wartościach swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych.

Wyniki pomiarów porozymetrycznych badanych gleb mineralnych przedstawiono na Rys. 46, w postaci krzywych kumulatywnych oraz w Tabeli 11.

**Tabela 11.** Parametry struktury dla gleb mineralnych, otrzymane z pomiarów porozymetrycznych, przy założeniu cylindrycznego modelu porów (\*)

Symbol próbki	Gleba Miejscowość	Głębokość [cm]	TCV [mm <sup>3</sup> /g]	* $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	*SSA [m <sup>2</sup> /g]	* $r_{sr}$ [ $\mu$ m]	*TP [%]
Sob A	Brunatna kwaśna	0-20	67,5	2,04	0,85	3,7987	13,8
Sob B	Sobieszyn	30-50	31,7	2,29	0,24	3,6160	7,2
Rog A	Płowa	0-20	210,6	1,54	0,83	3,8226	32,5
Rog B	Rogóżno	60-90	155,8	1,72	2,31	3,8142	27,0
Tar A	Brunatna właściwa	0-20	145,7	1,66	1,03	3,0555	24,1
Tar B	Tarnawatka	45-70	83,2	2,28	2,24	3,7980	19,0
Rud IA	Brunatna właściwa	0-20	230,2	1,48	1,46	3,0687	34,0
Rud IB	Rudnik I	30-60	166,5	1,70	3,13	2,9416	28,3
Rud IIIA	Brunatna właściwa	0-20	98,1	2,25	6,21	3,7959	22,1
Rud IIIB	Rudnik III	30-60	170,4	1,61	21,32	7,9000	27,5
Werb A	Czarnoziem zdegradowany	0-20	163,5	1,65	0,76	2,4771	27,0
Werb B	Werbkowie	65-95	115,4	1,80	1,68	3,8382	20,8

Objaśnienia: *TCV* - całkowita objętość włoczonej rtęci;  $\rho$  - gęstość objętościowa; *SSA* - powierzchnia właściwa;  $r_{sr}$  - średni promień; *TP* - porowatość całkowita



Rys. 46. Zależność sumarycznej objętości porów od logarytmu promienia dla badanych gleb (otrzymane metodą porozymetrii rtęciowej przy założeniu cylindrycznego modelu porów; poziom A, poziom B).

Należy podkreślić, że metodą porozymetrii rtęciowej można wykrywać pory o promieniach w przedziale od około 0,0045 do około 10  $\mu\text{m}$ , nie mierzone są pory najmniejsze, makropory, oraz pory niedostępne z zewnątrz (zamknięte i butelkowe). Stąd też nieco inne, od powszechnie przyjmowanych w gleboznawstwie, wartości parametrów zamieszczonych w Tabeli 11.

Wnioski wynikające z analizy Rys. 46 i Tabeli 11 nie są zaskoczeniem. Gleba lekka (z Sobieszyna) charakteryzuje się najniższą porowatością całkowitą. Parametry struktury i całkowita objętość porów w znaczący sposób zmniejsza się w poziomie podpróchnicznym w porównaniu do poziomów ornych. Związane jest to z różną zawartością związków organicznych i z różnym składem mineralogicznym (Tabela 2). Wyjątkiem jest gleba brunatna, oznaczona jako Rud IIIB, dla której porowatość poziomu podpróchnicznego jest wyraźnie większa. Takie właściwości tego materiału glebowego są wynikiem dużej zawartości, właśnie w tym poziomie glebowym, montmorylonitu/smektytu (Tabela 2).

Analiza powyższych wielkości charakteryzujących strukturę materiału glebowego w powiązaniu z dyskusją z rozdziału „*Analiza składowych energii powierzchniowej gleb*”, wskazuje na istnienie zależności między nimi a składowymi swobodnej energii powierzchniowej. Wartości kąta zwilżania były największe dla poziomu próchnicznego i malały w poziomie podpróchnicznym. W podobny sposób zachowywały się składowe dyspersyjne i polarne (Tabela 8), zwilżalność (Tabela 8) oraz siły międzycząsteczkowe (Tabela 8). Zauważono, że wyższej zawartości węgla organicznego odpowiada wyższa całkowita porowatość (TCV) i niższa wartość składowej elektrono-donorowej ( $\gamma_i^-$ ). Wpływ kwasu huminowego i składu mineralogicznego fazy stałej na energię powierzchniową i strukturę materiału glebowego (TCV, Tabela 11) jest mniej wyraźny, ale nie podlega dyskusji. W układach glebowych oddziaływania międzyfazowe są bardziej złożone, a wieloskładnikowość gleby utrudnia interpretację wyników.

W przypadku gleb organicznych i próchnic leśnych wyznaczone, z pomiarów porozymetrycznych parametry, charakteryzujące ich strukturę,



budzą zastrzeżenia oraz wymagają konfrontacji z wynikami otrzymanymi innymi metodami. Przyczyną tych dyskusyjnych wyników jest specyfika tego materiału, który pochłania objętościowo wodę, kurczy się i hydrofobizuje przy osuszaniu oraz zachodzą w nim inne nieodwracalne procesy. Porozymetria rtęciowa wymaga wstępnego przygotowania próbki - osuszenia w 105 °C i odgazowania do 1,3 kPa, a maksymalne ciśnienie włączanej rtęci (wynoszące 200 MPa) prawdopodobnie powoduje niszczenie struktury próbki. Ponadto do obliczeń konieczna jest znajomość wielkości kąta zwilżania materiał organiczny - rtęć. Autor zamierza przeprowadzić badania w których wyniki uzyskane z pomiarów adsorpcji pary wodnej i azotu oraz fraktalne podejście do opisu struktury [99, 100] glebowego materiału organicznego będą porównane z wynikami otrzymanymi metodą porozymetrii rtęciowej.

#### PODSUMOWANIE

W niniejszej rozprawie badano problemy roli i wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej różnorodnych materiałów rolniczych, od minerałów ilastych, poprzez gleby mineralne do gleb organicznych i próchnic leśnych. Podjęte badania obejmowały zarówno problemy metodyczne wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej dla tych materiałów, jak również podstawowe badania, związane z wpływem kationów powierzchniowych i kwasu huminowego na zwilżalność, wielkość energii swobodnej oraz siły oddziaływujące pomiędzy cząsteczkami minerałów ilastych i gleb. Te ostatnie odgrywają istotną rolę w zjawiskach agregacji, flokulacji i powstawaniu szeroko rozumianej struktury ciał stałych (gleb). Chociaż swobodna energia powierzchniowa odgrywa istotną rolę w przebiegu praktycznie wszystkich zjawisk międzyfazowych, to jednak nadal istnieje szereg problemów związanych z jej termodynamicznym opisem i eksperymentalnym wyznaczeniem. Problemy te nasilają się szczególnie w zastosowaniu do ilościowego opisu

właściwości powierzchniowych tak złożonego materiału jakim są gleby, a szczególnie gleby organiczne i próchnice leśne.

W przypadku ciał stałych ich swobodną energię powierzchniową można wyznaczyć tylko metodami pośrednimi, np. z wartości zmierzonych kątów zwilżania lub wielkości adsorpcji par cieczo (poprzez wyznaczenie ciśnienia filmu  $\pi$ ), przyjmując określony model i założenia teoretyczne. Metody te zastosowano w niniejszej pracy do wyznaczenia składowych swobodnej energii powierzchniowej minerałów ilastych i gleb. Do pomiaru kąta zwilżania konieczne jest otrzymanie płaskiej powierzchni ciała stałego. Wymaga to przygotowania badanego materiału w postaci szliflu lub pastylki ze sprasowanej gleby, co jest trudne, a w przypadku materiału organicznego wręcz niemożliwe - sprasowanie pod wysokim ciśnieniem powoduje przekształcenie go w lepki maź, a prócz tego pastylki posiadają pewną porowatość, co zwykle wpływa na mierzoną wartość kąta zwilżania. W tych przypadkach, a także w celach porównawczych, stosowano metodę zwilżania cienkiej porowatej warstewki w wersji „thin layer wicking” i „thin column wicking”. Te dwie ostatnie metody wyznaczania składowych swobodnej energii sproszkowanych ciał stałych są najczęściej stosowane.

Stwierdzono, że dla badanych układów (monojonowych form kaolinu) wartości statycznych i dynamicznych kątów zwilżania oraz kierunki zmian wartości składowej elektrono-donorowej i dyspersyjnej w zależności od rodzaju kationu powierzchniowego są takie same. Analiza właściwości powierzchniowych poprzez składowe swobodnej energii powierzchniowej, wyznaczonych przy zastosowaniu podejścia „średnich geometrycznych” Owens’a i Wendt’a oraz van Oss’a oddziaływań elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych prowadzi do podobnych, a niekiedy identycznych wniosków.

Badania szybkości zwilżania wodą i cieczami organicznymi przeprowadzone na minerałach ilastych i ich formach monojonowych wykazały istnienie ścisłej zależności pomiędzy czasem zwilżania ciała stałego, a rodzajem minerału i kationu powierzchniowego. We wszystkich przypadkach otrzymano prostoliniowe zależności  $x^2 = f(t)$  o wysokich

współczynnikach korelacji w granicach  $0,980 < r < 0,999$ . Najniższe czasy zwilżania stwierdzono dla bentonitu, a największe dla kaolinu. Wysycenie minerału kationami zmniejszało szybkość zwilżania próbki. Także rodzaj kationu i stan jego powierzchni odgrywały tu ważną rolę. Ustalono empiryczne szeregi badanych kationów ze względu na ich wpływ na zwilżalność danego minerału ilastego. Poniżej przedstawiono je dla przypadku suchej powierzchni zwilżanej wodą, bowiem ze zwilżaniem wodą spotykamy się najczęściej w układach glebowych.

Zwilżalność badanych minerałów układu się w następujący szereg: kaolin<illit<bentonit. Natomiast ze względu na rodzaju kationu (naturalny minerał oznaczono jako 0) otrzymano następujące szeregi:

bentonit - Al.<K<Mg<Ca<Ba<Na<0;

kaolin - Al.<Mg<Ca<Ba<Na=K<0;

illit - Al.<Mg<Ca<Ba<Na<0<K.

Na podstawie wyznaczonych szybkości zwilżania oblicza się (z odpowiedniej formy równania Washburn'a) efektywny promień kapilar międzyziarnowych i składowe energii powierzchniowej.

Wyznaczone składowe swobodnej energii powierzchniowej, zarówno apolarna jak i polarna (elektrono-donorowa i elektrono-akceptorowa) są wyraźnie skorelowane z rodzajem kationu powierzchniowego i minerału ilastego. Wysycenie powierzchni minerałów kationami powoduje obniżenie wielkości wszystkich składowych energii powierzchniowej, przy czym bardziej obniża się składowa elektrono-donorowa. Wraz z obniżeniem energii powierzchniowej wzrasta także kąt zwilżania, co można kojarzyć z hydrofobizacją powierzchni minerału.

Graniczne wartości składowej dyspersyjnej  $\gamma^W$  bentonitu i jego monojonowych form wynoszą od 35 do 31 mJ/m<sup>2</sup>, kaolinu i jego monojonowych form wynoszą od 41 do 36 mJ/m<sup>2</sup>, a illitu i jego monojonowych form od 45 do 42 mJ/m<sup>2</sup>. Natomiast składowa polarna, elektrono-donorowa wynosi odpowiednio 60 - 48 mJ/m<sup>2</sup> dla bentonitów, 65 - 54 mJ/m<sup>2</sup> dla kaolinów oraz 56 - 55 mJ/m<sup>2</sup> dla illitów. Składowa polarna, elektrono-akceptorowa jest niewielka i dla wszystkich minerałów

wynosi od 0 do około  $4 \text{ mJ/m}^2$ . Jak podaje van Oss (dla powierzchni tlenków) wartość składowej elektrono-donorowej  $27,9 \text{ mJ/m}^2$  jest granicą pomiędzy materiałem hydrofobowym i hydrofilowym. W tym ujęciu wszystkie formy monojonowe badanych minerałów ilastych mają powierzchnię bardziej hydrofobową, w porównaniu do minerału naturalnego. Na bardziej hydrofobowy charakter powierzchni monojonowych form minerałów ilastych wskazuje również wielkość kąta zwilżania wody.

Innym czynnikiem silnie modyfikującym powierzchnię minerałów ilastych i wpływającym na wielkość ich energii powierzchniowej jest zawartość związków organicznych. Badania szybkości zwilżania wodą i cieczami organicznymi przeprowadzone na minerałach ilastych modyfikowanych kwasem huminowym wykazały istnienie ścisłej zależności pomiędzy czasem zwilżania ciała stałego, a rodzajem minerału i kationu powierzchniowego. Podobnie jak dla monojonowych form minerałów również i w tym przypadku otrzymano prostoliniowe zależności  $x^2 = f(t)$  o wysokich współczynnikach korelacji w granicach  $0,980 < r < 0,999$ . Najwyższe czasy zwilżania stwierdzono dla najwyższych zawartości kwasu huminowego w minerałach. Modyfikowanie minerału kwasem huminowym zmniejszało szybkość zwilżania próbki.

Podobnie jak w przypadku kationowych form badanych minerałów składowe swobodnej energii powierzchniowej, zarówno apolarna jak i polarna (elektrono-donorowa i elektrono-akceptorowa) wyraźnie zależą od zawartości związków organicznych i rodzaju minerału ilastego. Wysycenie powierzchni minerałów kwasem huminowym powoduje obniżenie wszystkich składowych energii powierzchniowej, przy czym bardziej obniża się składowa elektrono-donorowa. Obniżenie składowych energii powierzchniowej zależy od stężenia kwasu huminowego. Najbardziej widoczne jest dla niskich stężeń i zależy również od rodzaju minerału ilastego. Wraz z obniżeniem energii powierzchniowej wzrasta także kąt zwilżania wody, jako wynik hydrofobizacji powierzchni minerału.

Graniczne wartości składowej dyspersyjnej  $\gamma^{W}$  bentonitu-HA wynoszą od 36 do 32 mJ/m<sup>2</sup>, kaolinu-HA wynoszą od 41 do 35 mJ/m<sup>2</sup>, a illitu-HA od 45 do 41 mJ/m<sup>2</sup>. Natomiast składowa polarna, elektrono-donorowa wynosi odpowiednio 54 - 46 mJ/m<sup>2</sup> dla bentonitów-HA, 65 - 56 mJ/m<sup>2</sup> dla kaolinów-HA oraz 56 - 52 mJ/m<sup>2</sup> dla illitów-HA. Składowa polarna, elektrono-akceptorowa jest niewielka i dla wszystkich minerałów wynosi od 0 do około 2 mJ/m<sup>2</sup>. Wartości te wskazują, że wszystkie formy organiczne badanych minerałów ilastych mają powierzchnię bardziej hydrofobową w porównaniu do minerału naturalnego. Na bardziej hydrofobowy charakter tych powierzchni wskazuje również wielkość kąta zwilżania. Należy zwrócić uwagę, że wartości kąta zwilżania powierzchni minerałów modyfikowanych kwasem huminowym są znacznie większe w porównaniu do analogicznych powierzchni monojonowych form minerałów ilastych.

Badania przeprowadzone dla minerałów ilastych można potraktować jako badania o charakterze podstawowym na układach modelowych, które mogą być użyteczne przy interpretacji wyników dla materiałów glebowych. W układach glebowych oddziaływania międzyfazowe są bardziej zróżnicowane, a wieloskładnikowość i wielofazowość gleby utrudnia interpretację otrzymanych wyników. Otrzymane wielkości, zarówno zmierzone jak i obliczone są „jakościowo” gorsze w porównaniu do ich odpowiedników dotyczących czystych minerałów ilastych, a rola związków organicznych, składu mineralogicznego czy innych właściwości materiału glebowego mniej jednoznaczna. Współzależność składników fazy stałej gleby, ich wpływ na właściwości całego układu, a także złożone relacje pomiędzy nimi, powodują w pewnym sensie ujednoczenie badanych wielkości.

Badania szybkości zwilżania wodą i cieczami organicznymi gleb mineralnych wykazały istnienie ścisłej zależności pomiędzy czasem zwilżania ciała stałego, a rodzajem materiału glebowego, a otrzymane prostoliniowe zależności  $x^2 = f(t)$  mają dość wysoki współczynnik korelacji  $0,970 < r < 0,982$ . Stwierdzono, że poziomy próchniczne mają przeważnie

niższy czas zwilżania niż podpróchniczne. Wyjątkiem jest czarnoziem zdegradowany.

Dla wszystkich badanych gleb mineralnych składowa dyspersyjna wynosi 38 - 49 mJ/m<sup>2</sup>, elektrono-donorowa 29 - 59 mJ/m<sup>2</sup>, a elektrono-akceptorowa 0,04 - 1,6 mJ/m<sup>2</sup>. Wartości składowych zmieniają się w profilu glebowym i związane są z zawartością związków organicznych oraz ilością i rodzajem minerałów ilastych. Największa zmiana dotyczyła składowej elektrono-donorowej, która w poziomie podpróchnicznym była zdecydowanie wyższa, co sugeruje mniejszą hydrofobowość tego poziomu glebowego.

Gleby organiczne i próchnice leśne charakteryzują się praktycznie tylko oddziaływaniami o charakterze dyspersyjnym, a wartość ich składowej dyspersyjnej mieści się w przedziale 38 - 47 mJ/m<sup>2</sup> i jest podobna do wartości otrzymanych dla gleb mineralnych. Obliczone dla gleb organicznych kąty zwilżania wody są duże i zależą od zawartości związków organicznych. Oczywiście większe kąty zwilżania świadczą o bardziej hydrofobowym charakterze powierzchni.

Na podstawie wyników adsorpcji pary wodnej na badanych minerałach i materiałach glebowych wyznaczono ciśnienie filmu powierzchniowego cieczy, które porównano z pracami immersji i adhezji. Wartości ciśnienia filmu przy jednej i trzech monowarstwach są porównywalne z pracami odpowiednio immersji i adhezji, ale tylko dla minerałów ilastych, gleb mineralnych i organo-mineralnych. Natomiast dla silnie organicznego materiału glebowego praca immersji przyjmuje wartości ujemne. Świadczy to o silnie hydrofobowym charakterze tego materiału.

Wyznaczone składowe swobodnej energii powierzchniowej pozwoliły obliczyć siły przyciągania pomiędzy cząsteczkami fazy stałej poprzez warstewkę wody. Wykazano, że siły te zależą od stężenia związków organicznych. Generalnie, siła maleje ze wzrostem ilości związków organicznych i zasada ta odnosi się zarówno do minerałów ilastych jak i do gleb mineralnych i organicznych. Dla tych ostatnich siły przyjmują wartości ujemne.

W przypadku materiałów glebowych swobodna energia powierzchniowa ma istotne znaczenie dla zjawisk agregacji, flokulacji, aglomeracji i wszelkich innych prowadzących do powstania lub zmiany ich struktury. Stwierdzono, że ważną rolę w tworzeniu struktury odgrywają związki organiczne, kationy powierzchniowe i minerały ilaste. Wpływają one także w istotny sposób na energię powierzchniową, kąty zwilżania i siły międzycząsteczkowe.

Zaadsorbowane na powierzchni minerałów związki organiczne wykazuje dwojakie działanie strukturotwórcze. Z jednej strony jest czynnikiem powodującym flokulację cząstek mineralnych, a z drugiej powoduje rozluźnienie struktury powstałych połączeń minerał-związki próchniczne. Zostało wykazane, że kwas huminowy powoduje obniżenie wartości składowej elektrono-donorowej i zwiększenie hydrofobowości powierzchni fazy stałej, co w efekcie znajduje odbicie w wielkości sił występujących pomiędzy cząstkami minerałów i ich strukturą. Wpływ kwasu huminowego na badane właściwości powierzchniowe i strukturalne ciał stałych zależał wyraźnie od jego zawartości.

Również wpływ kationu powierzchniowego na strukturę minerałów ilastych zależy od promienia i wartościowości kationów. Kationy jednowartościowe wykazywały najslabszy wpływ na porowatość całkowitą minerałów, a kationy wielowartościowe - największy.

#### WNIOSKI

Autor sądzi, że postawiony we wstępie cel rozprawy został zrealizowany, a przeprowadzone badania, obliczenia i rozważania upoważniają do wyprowadzenia następujących wniosków:

- Zwilżalność materiału glebowego i jego składników mierzona wielkością kąta zwilżania i składowymi energiami powierzchniowej jest jednym z istotniejszych czynników decydujących o właściwościach fizykochemicznych, a w szczególności dotyczy to minerałów ilastych i związków organicznych.

- Charakter hydrofilowo / hydrofobowy fazy stałej materiału glebowego określono ilościowo. Stwierdzono, że badane materiały glebowe z wyjątkiem murszów, mają powierzchnię mniej lub bardziej hydrofilową, lecz określone są konkretnymi wartościami liczbowymi  $\gamma_i^{LW}$  i  $\gamma_i^-$ . Wyliczone składowe swobodnej energii powierzchniowej dla tych materiałów nie przekraczały progowej wartości  $\gamma_i^-$ , poniżej której mamy do czynienia z powierzchniami hydrofobowymi.
- Dla badanych układów (monojonowych form kaolinu) wartości statycznych i dynamicznych kątów zwilżania otrzymanych metodą osadzanej kropli i obliczone ze zwilżania cienkiej warstewki są praktycznie takie same, a kierunek zmian wartości składowej elektrono-donorowej i dyspersyjnej, w zależności od rodzaju kationu powierzchniowego jest ten sam. Wyznaczone składowe swobodnej energii powierzchniowej przy zastosowaniu podejścia: „średnich geometrycznych” Owens’a i Wenolt’a oraz van Oss’a, prowadzą do bardzo zbliżonych a niekiedy identycznych wniosków.
- Wyznaczenie składowych swobodnej energii powierzchniowej i ich zmian, na skutek modyfikacji powierzchni minerałów ilastych kationami i kwasem huminowym pozwala określić ilościowo zmiany oddziaływań apolarnych i polarnych w układzie minerał/woda.
- Składowe swobodnej energii powierzchniowej są wyraźnie zależne od rodzaju kationu powierzchniowego i minerału ilastego. Wysycenie powierzchni minerałów kationami powoduje obniżenie wielkości wszystkich składowych energii powierzchniowej, przy czym bardziej obniża się składowa elektrono-donorowa.
- Graniczne wartości składowej dyspersyjnej  $\gamma_i^{LW}$  bentonitu i jego mnonojonowych form wynoszą od 35 do 31 mJ/m<sup>2</sup>, dla kaolinu i jego mnonojonowych form wynoszą od 41 do 36 mJ/m<sup>2</sup>, a dla illitu



i jego monojonowych form od 45 do 42  $\text{mJ/m}^2$ . Natomiast składowa polarna, elektrono-donorowa wynosi odpowiednio 60 - 48  $\text{mJ/m}^2$  dla bentonitów, 65 - 54  $\text{mJ/m}^2$  dla kaolinów oraz 56 - 55  $\text{mJ/m}^2$  dla illitów. Składowa polarna, elektrono-akceptorowa jest niewielka i dla wszystkich minerałów wynosi od 0 do około 4  $\text{mJ/m}^2$ .

- Wielkość składowych swobodnej energii powierzchniowej determinowana jest zawartością kwasu huminowego i rodzajem minerału ilastego. Wysycenie powierzchni minerałów kwasem huminowym powoduje obniżenie wielkości wszystkich składowych swobodnej energii powierzchniowej, przy czym bardziej obniża się składowa elektrono-donorowa. Obniżenie wielkości składowych energii powierzchniowej zależy od zawartości kwasu huminowego. Jego wpływ najbardziej widoczny jest dla niskich zawartości i zależy również od rodzaju minerału ilastego.
- Graniczne wartości składowej dyspersyjnej  $\gamma^LW$  bentonitu-HA wynoszą od 36 do 32  $\text{mJ/m}^2$ , dla kaolinu-HA wynoszą od 41 do 35  $\text{mJ/m}^2$ , a dla illitu-HA od 45 do 41  $\text{mJ/m}^2$ . Natomiast składowa polarna, elektrono-donorowa wynosi odpowiednio 54 - 46  $\text{mJ/m}^2$  dla bentonitów-HA, 65 - 56  $\text{mJ/m}^2$  dla kaolinów-HA oraz 56 - 52  $\text{mJ/m}^2$  dla illitów-HA. Składowa polarna, elektrono-akceptorowa jest niewielka i dla wszystkich minerałów wynosi od 0 do około 2  $\text{mJ/m}^2$ .
- Dla wszystkich badanych gleb mineralnych składowa dyspersyjna wynosi 38 - 49  $\text{mJ/m}^2$ , elektrono-donorowa 29 - 59  $\text{mJ/m}^2$ , a elektrono-akceptorowa 0,04 - 1,6  $\text{mJ/m}^2$ . Wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej zmieniają się w profilu glebowym i związane są z zawartością związków organicznych oraz ilością i rodzajem minerałów ilastych. Największa zmiana dotyczyła składowej elektrono-donorowej, która w poziomie podpróchnicznym była zdecydowanie wyższa co świadczy o jego większej hydrofilności.

- Gleby organiczne i próchnice leśne charakteryzują się praktycznie tylko oddziaływaniami o charakterze dyspersyjnym, a wartość ich składowej dyspersyjnej mieści się w przedziale 38 - 47 mJ/m<sup>2</sup>.
- Wartości ciśnienia filmu wody przy jednej i trzech statystycznych monowarstwach są porównywalne z pracami odpowiednio immersji i adhezji, ale tylko dla minerałów ilastych, gleb mineralnych i organo-mineralnych. Natomiast dla silnie organicznego materiału glebowego praca immersji przyjmuje wartości ujemne.
- Siły przyciągania pomiędzy cząsteczkami fazy stałej poprzez warstewkę wody zależą od stężenia związków organicznych. Generalnie, siły te maleją ze wzrostem ilości związków organicznych i zasada ta odnosi się zarówno do minerałów ilastych, gleb mineralnych i organicznych. Dla tych ostatnich siły przyjmują wartości ujemne.
- Dla materiałów glebowych swobodna energia powierzchniowa ma istotne znaczenie w tworzeniu lub zmianie ich struktury. Całkowita objętość porów ( $TCV$ ) jest związana ze składowymi  $\gamma_i$  i  $\gamma_i^-$  swobodnej energii powierzchniowej.  $TCV$  rośnie gdy wartości obu tych składowych maleją. Ważną rolę w tworzeniu struktury mają związki organiczne i kationy powierzchniowe, które zmieniając charakter hydrofilowo / hydrofobowy powierzchni modyfikują mikrostrukturę minerałów ilastych i gleb.
- Dla pełniejszego poznania struktury badanych materiałów, które posiadają znaczące oddziaływania polarne (kwasowo-zasadowe) prawdopodobnie należałoby uwzględnić t.z.w. rozszerzoną teorię DLVO, w której uwzględnia się te oddziaływania (mostki wodorowe), oprócz oddziaływań elektrostatycznych (odpychających) i dyspersyjnych (przyciągających). Autor zamierza przeprowadzić tego typu badania w następnej kolejności.

## PIŚMIENNICTWO

1. **Adamson A.W.:** Physical Chemistry of Surfaces, 4<sup>th</sup> Ed., John Willey & Sons, New York, pp. 445, 424-425, 1982.
2. **Alekseeva T.V., Alekseev A.O., Morgun E.G., Józefaciuk G., Hajnos M., Sokolowska Z.:** Clay mineralogy and iron state as indicators of soil forming processes in typical soils of Lublin Upland region, *Int.Agrophysics* 7, 69-76, 1993.
3. **Anderson M.A., Hung A.Y.C., Mills D., Scott M.S.:** Factors affecting the surface tension of soil solutions and solutions of humic acids, *Soil Sci.*, 160(2), 11-116, 1995.
4. **Arsova A., Ganev S., Urumova Peszeva A., Rodrigez Pascual C., Wierzchoś J., Hajnos M., Józefaciuk G.:** Ion exchange properties and composition of clay minerals from representative Polish soils, *Soil Sci.Agrochem.*, 2, 30-40, 1990.
5. **Bachmann J.:** Benetzbarkeit in Zusammenhang mit dem Humifizierungsgrad der organischen Substanz und ihr Einfluß auf Infiltration und Wasserretentionskurven, *Z.f.Kulturtechnik und Landentwicklung*, 37, 190-196, 1996.
6. **Bachmann J.:** Messung und simulation der anisothermen Feuchtebewegung in benetzungsgehemmten Mineralböden, *Z.Pflanzenernähr.Bodenk.*, 161, 147-155, 1998.
7. **Bantignies J.L., Cartier dit Moulin Ch., Dexpert H.:** Wettability contrasts in kaolinite and illite clays: characterisation by infrared and X-ray adsorption spectroscopies, *Clay and Clay Minerals*, 45(2), 184-193, 1997.
8. **Barshad I.:** The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite, *Am. Min.*, 34, 675-684, 1949.
9. **Bartell L.S., Ruch R.J.:** The wetting of incomplete monomolecular layers. II. Correlation with molecular size and shape, *J. Phys. Chem.*, 63 (7) 1045-1049, 1959.
10. **Bernett M.K., Zisman W.A.:** Relation of wetability by aqueous solutions to the surface constitution of low-energy solids, *J. Phys. Chem.*, 63(8), 1241-1263, 1959.
11. **Bialopiotrowicz T., Jańczuk B.:** The effect of the droplet volume and hydrocarbon chain length on the detachment force in the sulphur/hydrocarbon drop/sulphur system, *Can. J. Chem. Eng.*, 68, 415-419, 1990.
12. **Blake T.D., Cayias J.L., Wade W.H., Zerdecki J.A.:** Adsorption on flat surfaces. II Low-energy surfaces, *J. Coll. Interf. Sci.*, 37(4), 678-685, 1971.
13. **Brochard-Wyart F.:** Spreading of nonvolatile liquids in a continuum picture, *Langmuir*, 7, 335-338, 1991.
14. **Brunauer S.:** The Adsorption of Gases and Vapours, Princenton University Press, Princenton, 1945.
15. **Burghardt W.:** Bestimmung der Benetzungseigenschaften von Moorbodenlösungen durch Kontaktwinkelmessung, 148, 66-72, 1985.

16. **Chassin P., Jounay C., Quiquampoix H.:** Measurement of the surface free energy of calcium-montmorillonite, *Clay Minerals*, 21, 899-907, 1986.
17. **Chassin P., Nakaya N., le Berre B.:** Influence des substances humiques sur les propriétés des agriles. II. Adsorption des acides humiques et fulviques par la montmorillonite, *Clay Mineral*, 12, 261-271, 1977.
18. **Chen Y., Schnitzer M.:** Viscosity Measurements on soil humic substances, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 866-872, 1976.
19. **Chen Y., Schnitzer M.:** The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances, *Soil Sci.*, 125(1), 7-15, 1978.
20. **Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.:** Information provided on Humic Substances by  $E_4/E_6$  ratios, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 352-358, 1977.
21. **Chibowski E.:** Solid surface free energy components determination by the thin-layer wicking technique, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6(9), 1069-1090, 1992.
22. **Chibowski E., Gonzales-Caballero F.:** Theory and practice of thin layer wicking, *Langmuir*, 9, 330, 1993.
23. **Chibowski E., Holysz L.:** Use of the Washburn equation for surface free energy determination, *Langmuir*, 8, 710-716, 1992.
24. **Chibowski E., Staszczuk P.:** Determination of surface free energy of kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, 36(5), 455-461, 1988.
25. **Dekker L.W., Ritsema C.J.:** How water moves in a water repellent sandy soil I. Potential and actual water repellency, *Water Resour. Res.*, 30(9), 2507-2517, 1994.
26. **Dutkiewicz E.:** *Fizykochemia Powierzchni*, Wyd. Nauk. Techn., str.1-224, 1998.
27. **Ellies A., Hartge K.H.:** Die Bestimmung des Benetzungswinkels an pulverförmigen Substraten, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 22, 69-74, 1975.
28. **Ellies A., Hartge K.H.:** Bestimmung von Benetzungswinkeln an verschiedenen Korn- und Aggregatfraktionen, *Z.Pflanzenernnaehr. Bodenkd.*, 5, 589-596 spr numer, 1976.
29. **Ellies A., Hartge K.H.:** Veränderung der Benetzungseigenschaften von Böden durch verschiedene Kulturen und Kulturdauern, *Z.f.Kulturtechnik und Landentwicklung*, 35, 358-364, 1994.
30. **Elonen P.:** Particle-size analysis of soil, Suomen Maataloustieteellisen Seuran Julkaisuja, *Acta Fennica*, 122, 59-62, 1971.
31. **Emmerson W.W., Bond R.D.:** The rate of water entry into dry sand and calculation of the advancing contact angle, *Aust. J. Soil Res.*, 1(1) 9-16, 1962.
32. **Fowkes F.M.:** Attractive forces at interface, *Ind. Eng. Chem.*, 56:12, 56:40, 1964.
33. **Fowkes F.M.:** *Hydrophobic Surfaces*, Acad. Press, New York, London, 1969.

34. **Gawlik J.:** The usefulness of water holding capacity index for evaluation of the state of secondary transformation of the peat soils (in Polish), *Wiad. IMUZ*, XVIII (4), 197-216, 1996.
35. **Gawlik J.:** Effect of the secondary transformation state of peat soils on their water holding capacity (in Polish), *Wiad. IMUZ*, XIX (1), 125-136, 1996.
36. **Gernsternberg H.:** Aufnahme von Trocknungskurven, *Chem.Ing.Techn.*, 9, 613-616, 1960.
37. **Giese R.F., Constanzo P.M., van Oss C.J.:** *J. Phys. Chem. Miner.* 17, 611, 1991.
38. **Good R.J., Chaudhury M.K.:** Theory of adhesive forces across interfaces .1. The Lifshitz-van der Waals component of interaction and adhesion, *Fundamentals of adhesion.* (edytor L.H.Lee) wyd. Plenum Press, N.Y. , 1991.
39. **Gu Y., Lin Z., Butera R.A., Smentkowski V.S., Waldeck D.H.:** Preparation of self-assembled monolayers on InP, *Langmuir*, 11, 1849-1851, 1995.
40. **Hajnos M.:** Changes of soil material structure as affected by MAGNAFLOC type flocculants (in Polish), *Praca doktorska, ZA, PAN Lublin*, 1978.
41. **Hajnos M.:** Influence of humic acid on the structural properties of kaolin – mercury porosimetry studies *Intern. Agrophysics*, 12, 185-192, 1998.
42. **Hajnos M.:** Mercury intrusion porosimetry as compared to other methods characterising microstructure of soil materials (in Polish), *Z. Prob. Post. Nauk Rol.*, 461, 523-537, 1998.
43. **Hajnos M., Matyka-Sarzyńska D.:** Determination of surface free energy components of Kaolin by the thin-layer wicking technique, *Polish J. Soil Sci.*, XXIX/1, 39-45, 1996.
44. **Hajnos M., Matyka-Sarzyńska D.:** Comparison of receding contact angles and solid surface free energy components of modified kaolin from thin-layer wicking technique and sessile drop method, *Polish J. Soil Sci.*, XXX/1, 45-52, 1997.
45. **Hajnos M., Sokolowska Z., Alekseev A.O., Alekseeva T.:** Mineralogical components granulometrics typical loes soil of Lublin Upland region prepared wet and dry method (in Polish), *Materiały Konferencji Naukowej LTN-IA PAN, Lublin*, 18-19 września, str.61-63, 1997.
46. **Hartge K.H., Ellies A.:** Wetting properties and aggregate stability in volcanic soils of different age and different management - an investigation at a toposequence from southern Chile, *Z.f.Kulturtechnik and Landentwicklung*, 36, 35-39, 1995.
47. **Hartge K.H., Kuntze H., Bachmann J.:** Die Messung des Benetzungswinkels von Bodenfilmen nach einem Plattenkontaktverfahren, *Z. Pflanzenernnaehr. Bodenkd.*, 149, 332-339, 1986.
48. **Heil D., Sposito G.:** Organic matter role in illitie soil colloids flocculation. I. Counter-ions and pH, *Soil Sci..Soc.Am.J.*, 57, 1241-1246, 1993.

49. **Heil D., Sposito G.:** Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. II. Surfacc charge, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57,1246-1253, 1993.
50. **Holysz L.:** Problems of surface free energy determinations and its role in interface phenomena description (in Polish), *Praca habilitacyjna, UMCS, str.1-224*, 1998.
51. **Jańczuk B.:** Studies on interface energy changes under influence of organic liquids as measured by wettability and adhesion forces in mineral-air-liquid systems (in Polish), *Praca habilitacyjna, UMCS, str.1-140*, 1984.
52. **Jańczuk B., Białopiotrowicz T.:** Components of surface free energy of some clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, 36(3), 243-248, 1988.
53. **Jańczuk B., Białopiotrowicz T., Kliszcz A., Biliński B., Stawiński J.:** Influence of polyacrylamide on the surface free energy and wettability of chernozem soil, *Geoderma*, 50, 173-184, 1991.
54. **Jańczuk B., Białopiotrowicz T., Zdzenicka A., Hajnos M., Józefaciuk G.:** The influence of soil clay constituents on surface free energy of clay fractions, *J. Soil. Sci.*, 43, 27-35, 1992.
55. **Jańczuk B., Biliński B., Hajnos M., Kliszcz A., Białopiotrowicz T.:** Influence of oleic acid on wettability surface free energy of soil, *Polish J. Soil Sci.*, XXIII/2, 167-174, 1990.
56. **Jańczuk B., Chibowski E., Białopiotrowicz T.:** Time dependence wettability of quartz with water, *Chem. Papers*, 40(3), 349-356, 1986.
57. **Jańczuk B., Chibowski E., Hajnos M., Zdzenicka A., Białopiotrowicz T.:** Determination of the surface free energy of a soil from contact angle measurements, *Polish J. Soil Sci.*, XXV/1, 55-61, 1992.
58. **Jańczuk B., Chibowski E., Białopiotrowicz T., Hajnos M., Stawiński J.:** The surface free energy components of homoionic bentonite from contact angle measurements, *Materials Chemistry and Physics*, 26, 375-394, 1990.
59. **Jańczuk B., Chibowski E., Hajnos M., Białopiotrowicz T., Stawiński J.:** Influence of exchangeable cations on the surface free energy of kaolinite as determined from contact angles, *Clays and Clay Minerals*, 37(3), 269-272, 1989.
60. **Jańczuk B., Hajnos M., Zdzenicka A., Józefaciuk G.:** The relationship between water film pressure and surface free energy of soil clay fraction *Polish J. Soil Sci.*, XXIV/2, 131-138, 1991.
61. **Jańczuk B., Hajnos M., Białopiotrowicz T., Zdzenicka A., Biliński B.:** Hydrophobization of the soil by dodecylammonium hydrochloride and changes of the components of its surface free energy, *Soil Sci.*, 150, 5, 753-762, 1990.
62. **Jańczuk B., Holysz L., Białopiotrowicz T., Chibowski E.:** Studies of dispersion and nondispersion components of the surface free energy of soil minerals in the presence of water film, *Polish J. Soil Sci.*, XXII/1, 39-44, 1989.

63. **Jańczuk B., Józefaciuk G., Białopiotrowicz T., Hajnos M., Zdzienicka A., Ganev S.:** 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, 1996.
64. **Jańczuk B., Józefaciuk G., Hajnos M., Białopiotrowicz T., Kliszcz A.:** Surface free energy of a soil clay fraction in relation to aggregate stability, *Clay Minerals*, 28, 145-148, 1993.
65. **Jańczuk B., Zdzienicka A.:** Interpretation of a contact angle in the system glass-liquid-air and gas-liquid-liquid, *Indian J. Technology*, 31, 136-142, 1993.
66. **Jouany C.:** Surface free energy components of clay-synthetic humic acid complexes from contact angle measurements, *Clay and Clay Minerals*, 39(1), 43-49, 1991.
67. **Jouany C., Chassin P.:** Determination of the surface energy of clay-organic complexes by contact angle measurements, *Colloids and Surfaces*, 27, 289-303, 1987.
68. **Józefaciuk G., Sokolowska Z., Hajnos M., Hoffmann Ch., Renger M.:** Large effect of leaching of DOC on water adsorption properties of a sandy soil, *Geoderma*, 74, 125-137, 1996.
69. **Józefaciuk G., Hajnos M., Sokolowska Z., Stawiński J., Polubesova T., Ponizowski A.:** Adhesion of humic acids to nonreactive surfaces: effect on surface free energy and wettability of glass, *Int. Agrophysics*, 7, 235-239, 1993.
70. **Kallury K.M.R., Cheung M., Ghaemmaghami V., Krull U.J., Thompson M.:** Silanization of oxidized silicon and aluminium surfaces with functionalized silanes with characterization by wettability, ellipsometry, XPS and quartz crystal microbalance studies, *Colloids and Surfaces*, 63, 1-9, 1992.
71. **Kasner B.:** Die Bestimmung von Korndurch messern mikroskopisch – disperser Phasen durch stufenweise automatisch Aufzeichnung von Gewichtsänderungen, *C-I-T 4*, 7, 274-280, 1960.
72. **Kasner B.:** Die automatisch Korngrößenmessung mit Hilfe der Sedimentationswaage, *Industriezeiger*, 68, 75-80, 1961.
73. **Kononowa M.:** Soil organic matter, its chemistry, properties and methods of studies (in Polish), PWRiL, 1968.
74. **Konstankiewicz K., Stawiński J.:** The use of the mercury porosimeter for studies of some soil properties, *Polish J. Soil Sci.*, IX, 3-10, 1976.
75. **Konstankiewicz K.:** Soil porosity, definitions and methods (in Polish), *Problemy Agrofizyki*, 47, 1-70, 1985.
76. **Konstankiewicz K., Książopolska A., Stawiński J.:** Application of mercury porosimetry to investigating microstructure of agricultural materials (in Polish), *Zeszyty Probl. Post. Nauk Rol.*, 461, 503-521, 1998.

77. **Kotlar S.L., Sparks B.D., LePage Y., Woods J.R.:** Effect of particle size on the flocculation behaviour of ultra-fine clays in salt solutions, *Clay Minerals*, 33, 103-107, 1998.
78. **Kozak E.:** Methodical aspects of pore size distribution and fractal dimension estimation of soil materials (in Polish), *Praca doktorska, IA PAN, Lublin*, str.1 – 130, 1994.
79. **Kramers J.S., DeBano L.F.:** Soil wettability: A neglected factor in watershed monogement, *Water Resour. Res. J.*, 283-286, 1965.
80. **Letey J., Osborn J., Pelishek R.E.:** Measurement of liquid-solid contact angles in soil and sand, *Soil Sci.*, 93 (3), 149-153, 1962.
81. **Malcolm B.R.:** In *Progress in Surface and Membrane Science*, (Eds. Danielli J.F., Rosenberg M.D., Cadenhead D.A.), Academic Press, New York, p.200, 1973.
82. **Marcus Y.:** *Biophysical Chemistry*, rozdz.51, str.111, 1994.
83. **Mandelbrot B.B.:** *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman, San Francisco, 1982.
84. **Marmur A.:** Equilibrium and spreading of liquids on solid surfaces, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 19, 75-102, 1983.
85. **Martin D.A., Vogler E.A.:** Immersion depth independent computer analysis of Wilhelmy balance hysteresis curves, *Langmuir*, 7, 422-429, 1991.
86. **Matsunaga T., Ikada Y.:** Dispersive component of surface free energy of hydrophilic polymers, *J. Coll. Inter. Sci.*, 84(1), 8-13, 1981.
87. **Michel J.C., Riviere L.M., Bellon-fontaine M.N.:** Characterisation of the wettability of organic substrates (peat and composted bark) by adsorption measurements, *Int. Symp. on Growing Media and Hydrophobics*, Windsor, Canada, 1998.
88. **Moseley W.A., Dhir V.K.:** Capillary pressure-saturation relations in porous media including the effect of wettability, *J. Hydrology.*, 178, 33-53, 1996.
89. **Nadkarni G.D., Garoff S.:** Reproducibility of contact line motion on surface exhibiting contact angle hysteresis, *Langmuir*, 10, 1618-1623, 1994.
90. **Nightingale Jr. E.R.:** Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions., *J. Phys. Chem.*, 63(9), 1381-1387, 1959.
91. **Norris J., Giese R.F., van Oss C.J., Constanzo P.M.:** Hydrophobic nature of organo-clays as a Lewis acid/base phenomenon, *Clay and Clay Minerals*, 40(3), 327-334, 1992.
92. **Oden S.:** Eine neue Methode zur Bestimmung der Kornverteilung in Suspensionen, *Koll. Ztchr.*, XVIII (2) 33-48, 1916.
93. **Okruszko H.:** Zasady podziału gleb organicznych, *Wiad. IMUZ*, XII (1), 19-37, 1974.



94. **van Oss C.J.:** *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
95. **van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J.:** Interfacial Lifshitz-vander Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chem. Rev.*, 88, 927-941, 1988.
96. **van Oss C.J., Giese R.F.:** The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals, *Clay and Clay Minerals*, 43(4), 474-477, 1995.
97. **van Oss C.J., Giese R.F., Lee Z., Murphy K., Norris J., Chaudhury M.K., Good R.J.:** *J. Adh. Sci. Tech.*, 6, 413, 1992.
98. **van Oss C.J., Good R.J.:** Surface tension and the solubility of polymers and biopolymers: the role of polar and apolar interfacial free energies, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A26(8), 1183-1203, 1989.
99. **Pachepsky Ya.A., Korsunskiaia L.P., Hajnos M.:** Fractal parameters of soil pore surface area under a developing crop, *Fractals*, 4 (1), 97-104, 1996.
100. **Pachepsky Ya.A., Polubesova T.A., Hajnos M., Józefaciuk G., Sokółowska Z.:** Parameters of surface heterogeneity from laboratory experiments on soil degradation, *Soil Sci.Soc.Amer.J.*, 59 (2), 410-417, 1995.
101. **Philip J.R.:** Limitations on scaling by contact angle, *Soil Sci.Soc.Amer.Proc.*, 35, 506-509, 1971.
102. **Pingpank H., Baumgartl T., Horn R.:** Verbesserung mineralischer Deponieabdichtungen durch Austrocknung und Verfüllung der entstandenden Schrumpfrisse, *Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung*, 39, 6-11, 1998.
103. **Pokojska U., Prusinkiewicz Z.:** Reserve bielica on Wzgórza Chełmskie (Chełm Hills) near Koszalin, *Guide to the Polish International Excursion*, UAM, *Seria Biologia*, 11, 74-78; 340-346, 1978.
104. **Pokojska U.:** Adsorpcja i wymiana kationów w próchnicach leśnych, *UMK, Toruń, Seria Rozprawy*, 5-98, 1992.
105. **Rayss J., Gorgol A., Podkościelny W., Widomski J., Cholyk M.:** Influence of the fused silica surface dehydroxylation on the adhesion of epoxyacrylate protective coatings used for optical fibres, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 12(3), 293-303, 1998.
106. **Rayss J., Widomski J., Luzinov I., Voronov A., Minko S.:** Effect of polyacrylate binding layers of UV-cured epoxyacrylate protective coatings on optical fibers, *J. Appl., Polymer Sci.*, 67, 1913-1923, 1998.
107. **Ruch R.J., Shen M.S.:** The wetting of thin films of organo-bentonite complexes, *J. Coll. Inter. Sci.*, 37(4), 819-823, 1971.
108. **Shu L.K.:** Contact angles and determination of the surface energy polimer surfaces, *Ph. D. Dissertation*, SUNY, Buffalo, 1991.

109. **Sokolowska Z., Hajnos M., Hoffmann Ch., Renger M.:** Influence of humic acid on water adsorption characteristics of kaolin and quartz, *Z. Pflanzen Ernähr. Bodenkd.*, 160, 327-331, 1997.
110. **Sokolowska Z., Sokolowski S.:** Influence of humic acid on surface fractal dimension of kaolin: analysis of mercury porosimetry and water vapour adsorption data, *Geoderma*, w druku, 1998.
111. **Sokolowska Z., Hajnos M., Sokolowski S.:** Effect of leaching of dissolved organic carbon on fractal dimension of soils, w *Fractals Beyond. Complexities in the Science*, Ed. Miroslav Novak, World Scientific, 231-239, 1998.
112. **Spelt J.K., Absolom D.R., Neumann A.W.:** Solid surface tension: The equation of state approach and the theory of surface tension components. Theoretical and conceptual considerations, *Langmuir*, 3(4), 588-591, 1987.
113. **Spelt J.K., Neumann A.W.:** Solid surface tension: The interpretation of contact angles by the equation of state approach and the theory of surface tension components, *Langmuir*, 2(5), 620-625, 1986.
114. **Stawiński J.:** The influence of exchangeable cations on the adsorption of water vapour on soils, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 220, 453-458, 1983.
115. **Stępkowska E.T., Kwaśnik A.:** Comparison of London-van der Waals interaction with the shear strength of clays (in Polish), *Z. Probl. Post. Nauk Rol.*, 168, 129-144, 1976.
116. **Stępkowska E.T., Wojnicki J.E.:** Estimation of interparticle distances and long range particle interactions in saturated clays (in Polish), *Z. Probl. Post. Nauk Rol.*, 168, 109-129, 1976.
117. **Stoch L.:** *Minerały ilaste*, Wydawnictwo Geologiczne Warszawa, 3-503, 1974.
118. **Szczypa J., Czajkowski J.:** Stability of dispersion systems and flocculation and agglomeration processes (in Polish), *Problemy Agrofizyki*, 34, 1-85, 1980.
119. **Tarashevich A., Owczarenko F.D.:** Adsorption on clay minerals (in Russian), *Naukowa Dumka, Kiev*, 5-329, 1975.
120. **Tretinnikov O.N., Ikada Y.:** Dynamic wetting and contact angle hysteresis of polymer surfaces studied with the modified Wilhelmy balance method, *Langmuir*, 10, 1606-1614, 1994.
121. **Tschapek M.:** Criteria for determining the hydrophilicity-hydrophobicity of soils, *Z. Pflanzenernnaehr. Bodenkd.*, 147 (2), 138-149, 1984.
122. **Tschapek M., Falasca S., Wasowski C.:** Quartz sand: apparent dehydroxylation - rehydroxylation and water retention, *Z. Pflanzenernnaehr. Bodenkd.*, 147, 777-784, 1984.
123. **Tschapek M., Pozzo Ardizzi G., de Bussetti S.G.:** Wettability of humic acid and its salts, *Z. Pflanzenernnaehr. Bodenkd.*, 135(1), 16-31, 1973.

124. **Tschapek M., Scoppa C.O., Wasowski C.:** The surface tension of soil water, *J. Soil Sci.*, 29, 17-21, 1978.
125. **Tschapek M., Wasowski C., Falasca S.:** Character and change in the hydrophilic properties of quartz sand, *Z. Pflanzenernnaehr. Bodenk.*, 146, 295-301, 1983.
126. **Verveij E.J., Overbeek J.Th.:** *Theory of the Stability of Liophobic Colloids*, Elsevier, Amsteden, 1948.
127. **Waksmundzki A., Staszczuk P.:** Metody badania warstewek hydratacyjnych na powierzchniach ciał stałych, *Rudy Metale*, 25(8), 341-347, 1980.
128. **Wierchoś J.:** Analysis of physicochemical conditions of formation and stability of soil structure (in Polish), *Praca doktorska*, IUNG Puławy, 1-110, 1989.
129. **Wu S., Brzozowski K.J.:** Surface free energy and polarity of organic pigments, *J. Coll. Inter. Sci.*, 37(4), 686-690, 1971.
130. **Zhang H., Hartge K.H.:** Zur Auswirkung organischer Substanz verschiedener Humifizierungsgrade auf die Aggregatstabilität durch Reduzierung der Benetzbarkeit, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 155, 143-149, 1992.
131. **Zhang J., Pelton R., Deng Y.:** Temperature-dependent contact angles of water on poly(N-isopropylacrylamide) gels, *Langmuir*, 11, 2301-2302, 1995.
132. **Zisman W.A.:** Influence of constitution on adhesion, *In. Eng. Chem.*, 55 (10), 18-38, 1963.

## SUMMARY

SURFACE ENERGY AND ITS COMPONENTS AS PARAMETERS  
DETERMINING WETTABILITY AND AGGREGATION STATE  
OF SELECTED CLAY MINERALS AND SOILS.

In the present work problems related to surface free energy of different agricultural materials such as clay minerals, mineral soils, organic soils and forest litter were considered. Methodical investigations of surface free energy determination as well as fundamental investigations connected with the influence of the surface cations and organic substance on the wettability, free energy and interaction forces between clay minerals and soil particles were undertaken. The interaction forces between clay minerals and soil particles perform a fundamental role in aggregation, flocculation and forming of solids structure.

In case of solids the surface free energy can be determined indirectly for example from the measured contact angles or from the adsorption values (by determination of film pressure  $\pi$ ) with appropriate theoretical assumptions. Such methods were applied in this paper to determine surface free energy components for clay minerals and soils. Because of difficulties in contact angle measurements by sessile drop method (especially for organic soils and humus) thin layer wicking or thin column wicking technique were applied.

The investigations of penetration rates of water and organic liquids carried out for clay minerals and their monoionic forms showed the close dependence between the kind of mineral and surface cation. The linear dependence of penetration rates was obtained at the lowest penetration times for bentonite and the highest for kaolin. The kind and properties (e.g. radius of hydrated ions) play in this case an important role. The empiric series of wettability, depending on clay mineral and surface cation were determined experimentally.

Similar measurements were performed for clay minerals with increasing additions of humic acid and for different soils.

On the basis of the measurements the surface free energy components – apolar and polar (electron-acceptor and electron-donor) were calculated and correlated with the kind of clay mineral, surface cation and humic acid content. The investigations for soils show that the penetration times depend on the soil samples. Contact angle values for investigated samples were also calculated.

From the water vapour adsorption measurements on the surfaces of modified clay minerals and soils the water film pressure values were calculated for one or three monolayers and compared with the work of adhesion and immersion.

For soil materials surface free energy had real influence on structure formation or its changes. The organic matter and surface cations had an important role in creation of soil structure.

Keywords: surface free energy, wettability, contact angle, penetration time, clay minerals and soils.

## CAPTIONS FOR FIGURES

- Fig. 1.** The contact angle  $\theta$  as a force balance.  $\cos \theta$  is a measure of the equilibrium between the energies of cohesion the molecules of liquid L (horizontal arrows; left-hand side of the equation) and the forces of adhesion (vertical arrows; right-hand side of the equation) between liquid L and solid S. Apolar energies are indicated by uninterrupted horizontal or vertical arrows; polar (Lewis acid-base energies) are designated by interrupted horizontal or vertical arrows. [94].
- Fig. 2.** An example of the adsorption isotherm of water vapour on the soil from Werbkowice (B).
- Fig. 3.** Adsorption isotherm of water vapour for soil from Werbkowice, expressed in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ .
- Fig. 4.** The dependence of the water film pressure ( $\pi$ ) on the amount of adsorbed water vapour.
- Fig. 5.** The dependence of water film pressure values ( $\pi$ ) on the number of the adsorbed monolayers for selected minerals and soils.
- Fig. 6.** Penetration time of n-octane vs.  $x^2$  for monoionic forms of kaolin obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of n-octane, b) for bare surface.
- Fig. 7.** Penetration time of water vs.  $x^2$  for monoionic forms of kaolin obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of water, b) for bare surface.
- Fig. 8.** Penetration time of formamide vs.  $x^2$  for monoionic forms of kaolin obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of formamide, b) for bare surface.
- Fig. 9.** Penetration time of n-octane vs.  $x^2$  for monoionic forms of illite obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of n-octane, b) for bare surface.
- Fig. 10.** Penetration time of water vs.  $x^2$  for monoionic forms of illite obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of water, b) for bare surface.
- Fig. 11.** Penetration time of formamide vs.  $x^2$  for monoionic forms of illite obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of formamide, b) for bare surface.
- Fig. 12.** Penetration time of n-octane vs.  $x^2$  for monoionic forms of bentonite obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of n-octane, b) for bare surface.
- Fig. 13.** Penetration time of formamide vs.  $x^2$  for monoionic forms of bentonite obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of formamide, b) for bare surface.

- Fig. 14. Penetration time of water vs.  $x^2$  for monoionic forms of bentonite obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapour of water, b) for bare surface.
- Fig. 15. The dependence of dispersion component of the surface free energy for illite, kaolin and bentonite as function of the enthalpy of hydration of the adsorbed ions.
- Fig. 16. The dependence of electron-donor component of the surface free energy for illite, kaolin and bentonite as function of the enthalpy of hydration of the adsorbed ions.
- Fig. 17. The dependence of water contact angle for illite, kaolin and bentonite function on the enthalpy of hydration of the adsorbed ions.
- Fig. 18. The ranges of water contact angles ( $\theta_f$ ) for various homoionic forms of illite, kaolin and bentonite as dependent on the dispersion surface free energy component (empty points denote natural forms of the minerals).
- Fig. 19. The ranges of water contact angles ( $\theta_f$ ) for monoionic forms of illite, kaolin and bentonite in dependence on the electron-donor surface free energy component (empty points denote natural forms of the minerals).
- Fig. 20. Penetration time of n-octane vs.  $x^2$  for kaolin modified with humic acid obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapours of n-octane, b) for bare surface.
- Fig. 21. Penetration time of water vs.  $x^2$  for kaolin modified with humic acid obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapours of water, b) for bare surface.
- Fig. 22. Changes of dispersion and electron-donor surface free energy components vs. the content of humic acid for kaolin, illite and bentonite.
- Fig. 23. The dependence between water contact angle ( $\theta_f$ ) and the concentration of humic acid for kaolin, illite and bentonite
- Fig. 24. The ranges of water contact angles ( $\theta_f$ ) for kaolin, bentonite and illite modified with a)  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Al^{2+}$  (mentioned in accordance with increasing effect); b) increasing content of humic acid.
- Fig. 25. Penetration time of n-octane vs.  $x^2$  for selected soils obtained by Thin Layer Wicking method a) for surface precontacted with saturated vapours of n-octane b) for bare surface.
- Fig. 26. Penetration time of water vs.  $x^2$  for selected soils obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapours of water, b) for bare surface.
- Fig. 27. Penetration time of formamide vs.  $x^2$  for selected soils obtained by Thin Layer Wicking method; a) for surface precontacted with saturated vapours of formamide, b) for bare surface.
- Fig. 28. Diagram of water contact angle values for different horizons of investigated soils (soil samples abbreviated as in Tables 2 and 3).

- Fig. 29. The ranges of water contact angles ( $\theta_f$ ) for soils: 1 – Rog. 2 – Rud.I, 3 – Rud.III, 4 – Werb., 5 – Tar., 6 – Sob., 7 – G., 8 – A<sub>0</sub>, 9 – T. (soil samples abbreviated as in Tables 2 and 3).
- Fig. 30. The dependence between the water film pressure ( $\pi$ ) and the hydration entropy values of surface ions for kaolin, illite, bentonite; a) for one monolayer ( $\pi_1$ ), b) for three monolayers ( $\pi_3$ ).
- Fig. 31. The dependence between the water film pressure ( $\pi$ ) and humic acid content for kaolin, illite, bentonite; a) for one monolayer ( $\pi_1$ ), b) for three monolayers ( $\pi_3$ ).
- Fig. 32. The dependence between the water film pressure ( $\pi$ ) and the organic carbon content for investigated mineral soils; a) for one monolayer ( $\pi_1$ ), b) for three monolayers ( $\pi_3$ ).
- Fig. 33. A schematic diagram of adhesion between two mineral or soil particles across the water film with thickness ( $z$ ) and diameter ( $d$ ).
- Fig. 34. The dependence of forces between mineral particles (across a water interface) and the humic acid content for kaolin, illite and bentonite.
- Fig. 35. Interaction forces between soil particles across a water layer calculated from eq. 46.
- Fig. 36. The microaggregate size distribution for monoionic forms of kaolin.
- Fig. 37. The microaggregate size distribution for monoionic forms of bentonite.
- Fig. 38. The microaggregate size distribution for monoionic forms of illite.
- Fig. 39. Pore cumulative volume as a function of the logarithm of pore radius for monoionic forms of kaolin (a), bentonite (b), illite (c) (obtained from mercury porosimetry results with assumption of cylindrical model of pores).
- Fig. 40. The dependence between total porosity, hydration entropy of adsorbed cations and surface free energy components  $\gamma_i^-$  (a) and  $\gamma_i^{LW}$  (b) for kaolin, bentonit and illit.
- Fig. 41. The microaggregate size distribution for kaolin modified by different amounts of humic acid.
- Fig. 42. The microaggregate size distribution for bentonit modified by different amounts of humic acid.
- Fig. 43. The microaggregate size distribution for illit modified by different amounts of humic acid.
- Fig. 44. Pore cumulative volume as a function of the logarithm of pore radius for kaolin (a), bentonite (b), illite (c) modified by different amounts of humic acid (obtained from mercury porosimetry results with assumption of cylindrical model of pores).
- Fig. 45. The dependence between total porosity, the humic acid content and surface free energy components  $\gamma_i^-$  (a) and  $\gamma_i^{LW}$  (b) for kaolin, bentonit and illit

**Fig. 46.** Pore cumulative volume as a function of the logarithm of pore radius for investigated soils (obtained from mercury porosimetry results with assumption of cylindrical model of pores; horizon A, horizon B).

#### CAPTIONS FOR TABLES

**Table 1.** Mineralogical characteristic of clay minerals (< 0.002)\*

\* - determined by X-ray diffraction method

**Table 2.** Basic properties of investigated mineral soils

**Table 3.** Basic properties of organo-mineral soils, forest litters and peats

**Table 4.** Viscosity [ $\text{N s/m}^2$ ], surface tension,  $\gamma_j$ , and its components: Lifshitz van der Waals  $\gamma_j^{LW}$ , electron-donor  $\gamma_j^-$  and electron-acceptor  $\gamma_j^+$  of liquids used for measurements

**Table 5.** Experimentally, determined surface physicochemical properties of bentonite, illite and kaolin in various cationic forms

**Table 6.** Parameters of hydrated ions [87,90]

**Table 7.** Experimentally, determined surface physicochemical properties of bentonite, illite and kaolin with humic acid additions

**Table 8.** Experimentally determined surface physicochemical properties of soils

**Table 9.** Structure parameters for monoionic forms of kaolin obtained on the basis of porosimetric measurements with assumption of cylindrical model of pores

**Table 10.** Structure parameters for kaolin modified by humic acid obtained on the basis of porosimetric measurements with assumption of cylindrical model of pores

**Table 11.** Structure parameters for mineral soils obtained on the basis of porosimetric measurements with assumption of cylindrical model of pores