

WPLYW EKSTREMALNYCH ZMIAN ODCZYNU NA  
NIEJEDNORODNOŚĆ ENERGETYCZNĄ I GEOMETRYCZNĄ  
POWIERZCHNI MUSKOWITU

*G. Józefaciuk, Z. Sokołowska*

Instytut Agrofizyki im Bohdana Dobrzańskiego,  
Polska Akademia Nauk, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

**Streszczenie:** Muskowit o dobrze zdefiniowanej strukturze krystalicznej poddano reakcji z kwasem solnym i zasadą sodową o różnych stężeniach. W wyniku reakcji, sieć krystaliczna minerału nie ulegała destrukcji (brak zmian w widmach rentgenowskich), natomiast wyraźnym zmianom ulegały właściwości powierzchni minerału. Zmiany powierzchniowe były inne w warunkach zakwaszania i w warunkach alkalizacji.

**Słowa kluczowe:** adsorpcja, energia adsorpcji, mikroporowatość, muskowit, niejednorodność, stała dysocjacji, wymiar fraktalny.

WSTĘP

Reakcje minerałów ilastych na zakwaszenie są intensywnie badane pod kątem ich fizykochemicznego wietrzenia [16], degradacji gleb [15], jak też produkcji naturalnych sorbentów (tzw. białych węgli aktywnych) [2], stosowanych w przemyśle i ochronie środowiska. Reakcje minerałów na środowisko zasadowe są istotne dla poznania procesów fizykochemicznego wietrzenia, czy też genezy i syntezy minerałów [4, 5, 13] oraz procesów alkalizacji gleb stref klimatycznych o przewadze parowania nad opadami [14]. We wszystkich powyższych procesach bierze udział rozwinięta powierzchnia cząstek mineralnych, stąd celowe są bardziej dokładne badania właściwości powierzchniowych minerałów.

---

Praca wykonana była częściowo w ramach projektu badawczego nr 5P06B02914, finansowanego przez KBN.

Powierzchnia fazy stałej minerałów jest wyraźnie niejednorodna od strony energetycznej i geometrycznej. Niejednorodność powierzchni może służyć jako charakterystyka badanego materiału: minerału lub gleby.

Jednymi z najczęściej występujących minerałów glebowych są minerały ilaste typu illitu [6]. Należą one do grupy mik dioktaedrycznych i trioktaedrycznych. W naszych warunkach klimatycznych podlegają one dość intensywnemu wietrzeniu oraz (głównie kwaśnej) degradacji. Interesujące wydają się również procesy zachodzące podczas alkalizacji tego minerału. W celu laboratoryjnego prześledzenia tych procesów poddano badaniom próbki wyraźnie zdegradowanego muskowitu dioktaedrycznego, który charakteryzował się bardzo dobrze zdefiniowaną strukturą krystaliczną. Mógł więc stanowić on model materiału wyjściowego, który poddano dalszej degradacji.

#### MATERIAŁ I METODY

Badano muskowit z Ponghwa (Korea). Próbki minerału traktowano zasadą sodową oraz kwasem solnym o stężeniach 0,001; 0,01; 0,1 oraz 1,0 mol dm<sup>-3</sup> przy stosunku fazy stałej do ciekłej równym 1:10, przez okres czterech tygodni. Następnie, próbki (w tym też kontrolną) przeprowadzono w monojonowe formy wapniowe, doprowadzono do pH pomiędzy 6,5 a 7,0, przemyto do zaniku jonów chlorkowych w roztworze nad osadem i wysuszono w temperaturze pokojowej.

Ilości pierwiastków, będących głównymi komponentami mineralnymi fazy stałej badanych materiałów, roztworzonych podczas procedury zakwaszania i alkalizacji, oznaczano metodą plazmowej spektrometrii emisyjnej w odwirowanych roztworach.

Dla tak otrzymanych próbek rejestrowano widma rentgenowskie z pomocą aparatu DRON-3 (ZSRR) oraz poddano je badaniom podatności magnetycznej przy użyciu aparatu Kappabridge KLY-2 (Czechy).

Pomiary pojemności wymiennej kationów przeprowadzono przy pH=7,24 i mocy jonowej 1,0 przez oznaczenia adsorpcji wymiennej jonów wapniowych z roztworu octanu wapnia.

Wykonano pomiary izoterm adsorpcji-desorpcji pary wodnej w komorze próżniowej (Polska Norma PN-Z-19010-1), w temperaturze 298±0,1K.

Niejednorodność energetyczną powierzchni określano z danych izoterm adsorpcji na podstawie teorii adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych [7]. Izotermę adsorpcji całkowitej,  $\Theta_i(p/p_0)$ , przedstawiano jako sumę adsorpcji na poszczególnych centrach adsorpcyjnych rodzaju  $i$  o energii  $E_i$ ,  $\Theta_i(p/p_0, E_i)$ , ważonych przez ich udziały w całkowitej powierzchni adsorbenta,  $f(E_i)$ :

$$\Theta_r(p/p_0) = a(p/p_0)/a_m = \sum_{i=1}^n a_i(p/p_0, E_i)/a_{m,i}(a_{m,i}/a_m) = \sum_{i=1}^n \Theta_i(p/p_0, E_i)f(E_i), \quad (1)$$

gdzie:  $a(p/p_0)$  jest ilością zaadsorbowanej pary wodnej przy względnym ciśnieniu  $p/p_0$ ,  $a_{m,i}$  jest statystyczną pojemnością monowarstwy centrów rodzaju  $i$ . Jako izotermę adsorpcji lokalnej przyjęto równanie Aranowicza [1]:

$$\Theta_i(p/p_0) = (1-x)^{-1/2} C_i x / (1-C_i x) f(E_i), \quad (2)$$

gdzie:  $x = p/p_0$ ,  $C_i$  jest wartością stałej  $C = \exp(E_i/RT)$  dla  $i$ -tych centrów adsorpcyjnych. Funkcję  $f(E_i)$  obliczano przy zastosowaniu przybliżenia kondensacyjnego [3]:

$$f(E_i) = [(1-x_{i+1})^{1/2} \Theta_r(E_{i+1}) - (1-x_i)^{1/2} \Theta_r(E_i)] / (E_{i+1} - E_i), \quad (3)$$

Funkcję rozkładu rozmiarów porów,  $f(r_i)$ , określano zakładając, że całkowita izoterma kondensacji w porach (izoterma desorpcji pary wodnej),  $\Xi_r(p/p_0)$ , jest sumą efektów lokalnych,  $\Xi_i(p/p_0, r_i)$ , ważonych przez frakcje poszczególnych porów,  $f(r_i)$ :

$$\Xi_r(p/p_0) = v(p/p_0)/v_t = \sum_{i=1}^n v_i(r_i)/v_t = \sum_{i=1}^n \Xi_i(p/p_0, r_i)f(r_i), \quad (4)$$

gdzie:  $v(p/p_0)$  jest objętością skondensowanej pary wodnej (objętością porów) przy ciśnieniu  $p/p_0$ , a  $v_t$  jest całkowitą objętością porów. Zależność promienia porów od względnej prężności pary wodnej określano na podstawie równania Kelvina [12].

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

$$f(\log r_i) = [\Xi_r(r_{i+1}) - \Xi_r(r_i)] / (\log r_{i+1} - \log r_i). \quad (5)$$

Do obliczeń używano danych eksperymentalnych desorpcji z zakresu  $0,35 \leq p/p_0 \leq 0,98$ , który podzielono w skali logarytmicznej na cztery jednakowe przedziały. Wielkości adsorpcji (objętości kondensatu) interpolowano liniowo do wartości  $p/p_0$  na krańcach przedziałów.

Do określenia niejednorodności geometrycznej powierzchni badanych materiałów, stosowano model adsorpcji na powierzchniach fraktalnych [8]. Wymiar fraktalny powierzchni obliczano ze wzoru:

$$D = 3 + d[\ln(p/p_0)]/d[\ln(-\ln(p/p_0))], \quad (6)$$

w tych przedziałach, dla których wykres zależności  $\ln(p/p_0)$  od  $\ln(-\ln(p/p_0))$  był liniowy.

Badane próbki przeprowadzono w monojonowe formy sodowe, które w postaci zawiesin miareczkowano przy użyciu automatycznego titratora (Radiometer, Copenhagen), przy najniższej szybkości dodawania titranta (0.5ml/min) według metodyki podanej w pracy Józefaciuka i Shina [9]. Punkty eksperymentalne krzywych miareczkowania rejestrowano automatycznie co 0,195 jednostki pH w przedziale  $3,0 \leq \text{pH} \leq 8,3$ . Dodatkowo miareczkowano roztwory równowagowe oddzielone z odpowiednich zawiesin metodą wirówkową.

Niejednorodność ładunku powierzchniowego określano obliczając funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji,  $K_{app,i}$ , powierzchniowych grup funkcyjnych. Frakcje powierzchniowych grup funkcyjnych,  $f_i(\text{p}K_{app,i})$ , o danej wartości ujemnego logarytmu pozornej stałej dysocjacji  $\text{p}K_{app,i}$  obliczano z krzywych miareczkowania fazy stałej minerału, otrzymanych po odjęciu od krzywej miareczkowania zawiesiny krzywej miareczkowania jej roztworu równowagowego [9], na podstawie zależności [10]:

$$f_i(\text{p}K_{app,i}) = 1/N(\text{pH}_{max}) [N(\text{pH}_{i+1}) - N(\text{pH}_i)] / (\text{p}K_{app,i+1} - \text{p}K_{app,i}) \quad (7)$$

gdzie:  $N(\text{pH})$  jest ilością zasady zużytej w trakcie miareczkowania fazy stałej od pH początkowego do danej wartości pH, a wartość  $\text{p}K_{app}$  przyjęto za równą pH [11], zgodnie z zasadami przybliżenia kondensacyjnego.

Dla celów porównawczych, tak otrzymane wyniki autorzy uznali za wystarczające.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Ilość niektórych pierwiastków, uwolniona podczas reakcji badanego minerału z kwasem i zasadą oraz zmiany pojemności wymiennej kationów przedstawione są w Tabeli 1.

W ogólnej ilości roztworzonego materiału przy niskich pH dominują związki wapnia i glinu a następnie krzemu, żelaza i potasu, natomiast przy wysokich pH, roztwarzają się głównie związki krzemu, glinu i potasu.

**Tabela 1.** Ilości niektórych pierwiastków [%], które przeszły do roztworu przy zmianie odczynu oraz wielkość pojemności wymiennej kationów [cMol kg<sup>-1</sup>]

**Table 1.** Amounts of selected elements [%] in solutions after acid and alkaline treatments and values of CEC [cMol kg<sup>-1</sup>]

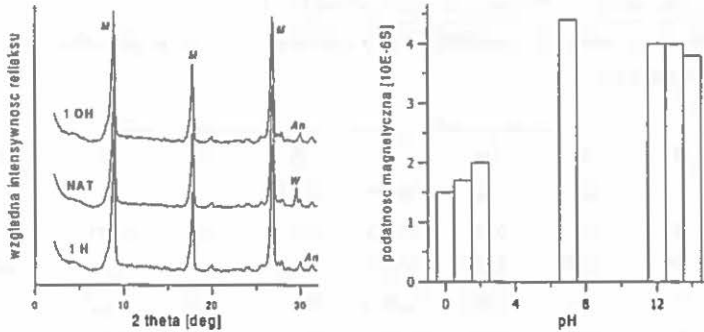
pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si	CEC
0	2,05	6,86	0,507	0,45	0,19	1,50	5,76
1	1,57	6,64	0,145	0,10	0,04	1,33	6,13
2	1,04	3,78	0,056	0,08	0,04	0,77	6,88
7	0	0,50	0,0003	0,03	0,01	0,03	7,13
12	0,43	0,06	0,0059	0,22	0,04	0,63	6,44
13	0,75	0,12	0,0105	0,28	0,08	1,96	6,54
14	1,62	0,34	0,056	1,44	0,03	3,37	5,70

Pojemność wymienna badanego minerału maleje zarówno pod wpływem obróbki kwasem jak i zasadą. Fakt, iż nawet po obróbce przy ekstremalnym stężeniu kwasu, wielkość CEC ulega tylko stosunkowo niewielkiemu spadkowi, może świadczyć o tym, że roztworzenie minerału zachodzi kongruentnie, bądź też, że efekty destrukcji sieci krystalicznej i obniżenia ładunku sieciowego kompensowane są przez wzrost ładunku zmiennego pozostałych w próbkach produktów rozkładu (głównie amorficznych tlenków krzemu bądź tlenków mieszanych glinu i krzemu).

Na Rys. 1 przedstawiono widma rentgenowskie badanego minerału po obróbce maksymalnymi stężeniami kwasu i zasady oraz wartości podatności magnetycznej w zależności od pH obróbki.

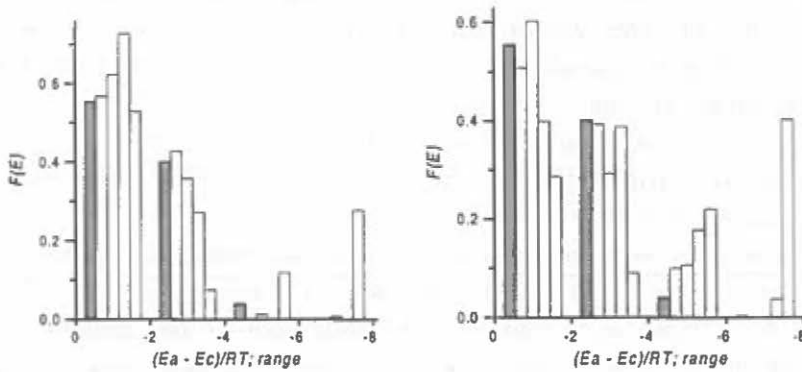
Widma rentgenowskie próbek badanego minerału przed i po obróbce kwasem i zasadą, za wyjątkiem zaniku piku węglanów, nie wykazują istotnych różnic. Świadczy to o tym, że w stosowanych warunkach eksperymentalnych sieć krystaliczna minerału nie ulega większym zmianom podczas zmian odczynu. Wyraźny spadek wielkości podatności magnetycznej w środowisku kwaśnym, świadczy o roztwarzaniu krystalicznych form tlenków żelaza, posiadających właściwości ferromagnetyczne.

Pomimo braku zasadniczych zmian sieci krystalicznej, właściwości powierzchniowe badanego minerału ulegają wyraźnym zmianom. Rysunek 2 przedstawia zmiany funkcji rozkładu energii adsorpcji po zakwaszeniu i alkalizacji minerału.



Rys. 1. Po lewej: widma rentgenowskie badanego mineralu w formie naturalnej (NAT) oraz po obróbce 1N HCl (1H) i 1N zasadą (1OH). Oznaczenia: M-mika, An-anortyt, W-węglany. Po prawej: Wielkość podatności magnetycznej w zależności od odczynu.

Fig. 1. Left: XRD spectra of the studied mineral in natural form (NAT) and after extreme acid (1H) and alkaline (1OH) treatments. Right: Magnetic susceptibility and its dependence on the pH of the treatments.

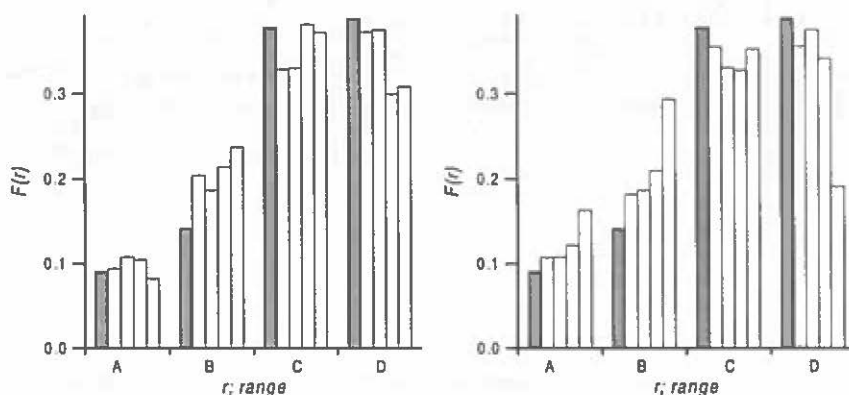


Rys. 2. Rozkłady energii adsorpcji muskowitu po zakwaszeniu (z lewej) i alkalizacji (z prawej). Słupki zaciemnione odpowiadają wartościom dla mineralu naturalnego, a słupki białe, w danym przedziale energii adsorpcji, od lewej do prawej, próbkom poddanym reakcji z kwasem lub zasadą o coraz to większym stężeniu.

Fig. 2. Adsorption energy distribution functions after acidification (left) and alkalization (right). Gray bars – natural mineral. White bars in a given energy range are drawn from left to right according to the increase of the reagent concentration.

Wraz ze wzrostem zakwaszenia, ilość centrów adsorpcyjnych o niskich energiach (w przedziale 0 do -2) wzrasta, natomiast tych o energiach średnich ( w przedziale -2 do -4) spada. W próbce najbardziej zakwaszonej pojawia się znaczna ilość centrów o wyższych energiach adsorpcji. Wraz ze wzrostem stężenia zasady, ilość centrów adsorpcyjnych o niższych energiach (w przedziale 0 do -4) maleje, natomiast tych o energiach wyższych (-4 do -8) wyraźnie wzrasta.

Na Rys. 3 przedstawione są rozkłady promieni porów muskowitu po zakwaszeniu i alkalizacji. Zakwaszenie powoduje wzrost względnej ilości porów w zakresie 2-5,9 nm oraz spadek ilości porów szerszych. Alkalizacja powoduje wyraźny wzrost względnej ilości porów węższych oraz spadek ilości porów szerszych.



Rys. 3. Rozkłady rozmiarów porów muskowitu po zakwaszeniu (z lewej) i alkalizacji (z prawej). Zakresy A, B, C i D na osi odciętych odpowiadają kolejno promieniom porów w przedziałach 0,7-2,0; 2,0-5,9; 5,9-18,0 oraz 18,0-53 nanometrów. Kolejność słupków jak na Rys. 2.

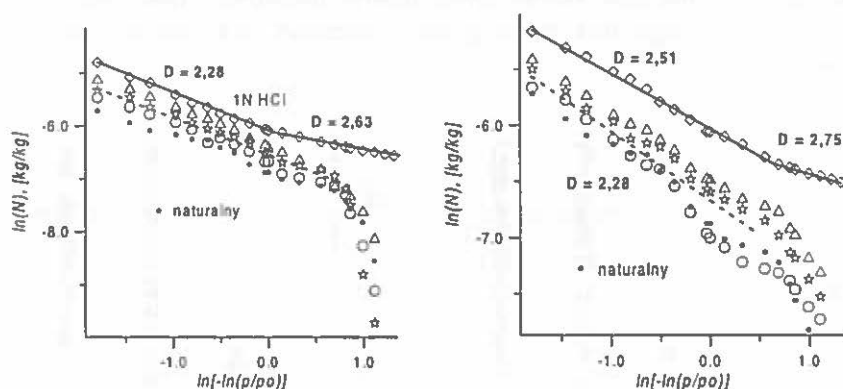
Fig. 3. Pore size distribution functions after acidification (left) and alkalization (right). Pore ranges A, B, C and D denote 0,7-2,0; 2,0-5,9; 5,9-18,0 oraz 18,0-53 nanometers, respectively. Bars are drawn as in Fig. 2.

Rysunek 4 przedstawia zależność logarytmu z ilości zaadsorbowanej od logarytmu z potencjału adsorpcyjnego.

Powyższe zależności dla wszystkich próbek minerału są zbliżone do liniowych w zakresie potencjału adsorpcyjnego poniżej zera. Zarówno dla muskowitu w formie naturalnej, jak i poddanego reakcji z kwasem i zasadą, wymiary fraktalne obliczane w tym zakresie potencjału są podobne i wynoszą

około 2,28. Niskie wartości wymiaru fraktalnego wskazują, że powierzchnia jest mało skomplikowana, zbliżona do płaskiej, dwuwymiarowej powierzchni. W próbkach poddanych reakcji z kwasem i zasadą o najwyższych stężeniach, występuje wyraźny wzrost wymiaru fraktalnego w tym zakresie potencjału adsorpcyjnego oraz pojawia się dodatkowy zakres liniowości dla potencjału adsorpcyjnego powyżej 0,5, gdzie wymiar fraktalny jest jeszcze większy, co świadczy o większym geometrycznym skomplikowaniu powierzchni.

Funkcje rozkładu pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji badanego minerału przedstawione są na Rys. 5.



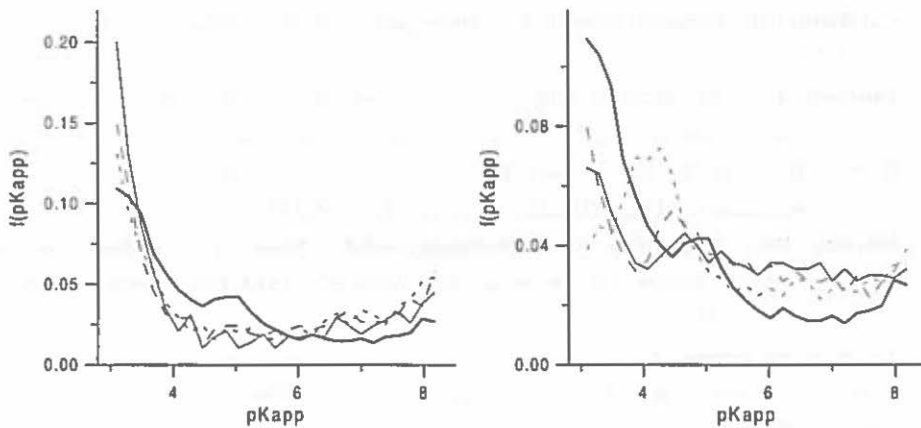
Rys. 4. Wykresy zależności logarytmu z adsorpcji od logarytmu z potencjału adsorpcyjnego, pokazujące fraktalny charakter porów muskowitu po zakwaszeniu (z lewej) i alkalizacji (z prawej). Linie ciągłe poprowadzone są przez punkty dla próbek poddanych reakcji z największymi stężeniami reagentów. Linia przerywana przechodzi przez wartości średnie dla pozostałych próbek.

Fig. 4. Log-log plots of adsorption vs. adsorption potential showing fractal character of muscovite pores after acidification (left) and alkalization (right). Solid lines are drawn for data of maximal reagents concentrations. The dashed line goes through average data for other samples.

Wśród powierzchniowych grup funkcyjnych badanego minerału w formie naturalnej przeważają grupy o charakterze dość silnie kwaśnym, o wartościach  $pK_{app}$  poniżej 4. Widoczny jest również dość wyraźnie zaznaczony pik dla grup słabiej kwaśnych, o  $pK_{app}$  około 5. Po zakwaszeniu pik ten zanika. Względna ilość grup silnie kwaśnych wzrasta po reakcji z kwasem o najniższym stężeniu, a w miarę zwiększania stężenia ulega wyraźnemu spadkowi. Ilość grup bardzo słabo kwaśnych, o  $pK_{app}$  około 8 wzrasta wraz ze wzrostem zakwaszenia. Pochodzą one najprawdopodobniej od bardzo słabo kwaśnych grup silanolowych,



pochodzących od amorficznej krzemionki, powstałej w wyniku destrukcji powierzchni minerału. Zmiany względnych ilości powierzchniowych grup funkcyjnych o różnej mocy są zdecydowanie różne podczas alkalizacji. Najbardziej charakterystyczny jest w tym przypadku wyraźny wzrost wielkości piku dla grup o  $pK_{app}$  około 5 oraz jego przesunięcie w stronę niższych wartości  $pK_{app}$  w miarę wzrostu stężenia zasady. Może to być wynikiem oczyszczania powierzchni minerału podczas reakcji z zasadą, bądź też rozpadu pakietów minerału i pojawiania się nowych, czystych powierzchni.



Rys. 5. Funkcje rozkładu pozornych powierzchniowych stałych dysocjacji muskowitu po zakwaszeniu (z lewej) i alkalizacji (z prawej). Linie ciagle pogrubiowane – próbki w formie naturalnej. Linie cienkie: ciagle – dla stężenia kwasu lub zasady 0.01N, przerywane długie - dla stężenia 0.1N, przerywane krótkie – dla stężenia 1N.

Fig. 5. Apparent surface dissociation constants distribution functions after acidification (left) and alkalization (right). Thick solid lines – natural mineral. Thin solid lines – 0.01 N reagents. Long dashed lines 0.1N reagents. Short dashed lines – 1N reagents.

## WNIOSKI

Wyniki badań niejednorodności powierzchni muskowitu pod wpływem zakwaszania i alkalizacji wskazują, że mechanizmy reakcji tego minerału z kwasem i zasadą są inne. W środowisku kwaśnym dominującym procesem winna być destrukcja powierzchni sieci krystalicznej oraz tworzenie amorficznej krzemionki, natomiast w zasadowym, rozpad pakietów minerału i oczyszczanie

jego powierzchni. W obu środowiskach następuje roztwarzanie zanieczyszczeń o charakterze amorficznym. W środowisku kwaśnym - głównie tlenków glinu i żelaza, natomiast w zasadowym - tlenków glinu oraz krzemu.

#### PIŚMIENNICTWO

1. **Aranovich G.L.:** The theory of polymolecular adsorption. *Langmuir*, 8, 736-739, 1992.
2. **Brown D., Rhodes C.N.:** Acid-treated and ion exchanged montmorillonite catalysts: dependence of activity on composition. *Proc. Euroclay'95*, Leuven, 189-190, 1995.
3. **Cerofolini G.F.:** Localized adsorption on heterogeneous surfaces. *Thin Solid Films*, 23, 129-152, 1974.
4. **Chermak J.A.:** The effect of high pH solutions on the opalinus shale, Switzerland, an experimental investigation at 175 °C. *Proc 7th Euroclay Conf. Dresden*, 203-206, 1991.
5. **Eberl D.D., Velde B., Mc Cormick T.:** Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. *Clay Minerals*, 28, 49-60, 1993.
6. **Fanning D.S., Keramidas V.Z., El-Desosky M.A.:** *Micas. [w]: Minerals in soil environments. 2nd Edition.* J.B. Dixon and S.B. Weed Eds. SSSA Book Series 1. Madison, Wisc., 527-634, 1989.
7. **Jaroniec, M. Brauer, P.:** Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. *Surface Sci. Reports*, 6, 65-117, 1986.
8. **Jaroniec, M., Kruk M.:** Fractal analysis of composite adsorption isotherms by using density functional theory data for argon in slitlike pores. *Langmuir*, 13, 1031-1035, 1997.
9. **Józefaciuk G., Shin J.S.:** A modified back-titration method to measure soil titration curves minimizing soil acidity and dilution effects. *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer*. 29/4, 321-327, 1996.
10. **Józefaciuk G., Shin J.S.:** Distribution of apparent surface dissociation constants of some Korean soils as determined from back titration curves. *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer*. 29/4, 328-335, 1996.
11. **Nederlof M.M., Venema P., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K.:** Modeling variable charge behaviour of clay minerals. *Proc 7th Euroclay Conf., Dresden*, 795-800, 1991.
12. **Ościak, J.:** Adsorpcja. PWN, Warszawa. 1979.
13. **Samarin E.N., Shlykov V.G., Krivosheeva Z.A.:** The influence of real kaolinite structure on kinetics of its interaction with alkaline solutions at 25 °C. *Proc 7th Euroclay Conf., Dresden*, 915-920, 1991.
14. **Szabolcs I.:** Prospects of soil salinity for the 21st century. *Trans. 15th Con-gress Soil Sci., Mexico*, 1, 123-142, 1994.

15. **Tabatabai M.A.:** Effect of acid rain on soils. *CRC Crit. Rev. Environ. Contr.*, 15, 65-110, 1984.
16. **Yatsu E.:** The nature of weathering. An introduction. *Sozoshia Tokyo*, 401-485, 1988.

EFFECT OF EXTREME ACID AND ALKALINE TREATMENT ON  
ENERGETIC AND GEOMETRIC HETEROGENEITY  
OF SURFACE OF MUSCOVITE

*G. Józefaciuk, Z. Sokołowska*

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences  
Str. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland

SUMMARY

Well crystalized muscovite was treated with hydrochloric acid and sodium hydroxide of various concentrations between 1.0 and 0.001 mol dm<sup>-3</sup>. From water vapor adsorption and desorption isotherms adsorption energy distribution functions, fractal dimensions and pore size distribution functions were evaluated. From back-titration curves the apparent surface dissociation constant distribution functions were calculated. The alteration of muscovite surface heterogeneous character was concluded from the above data, which were most pronounced at the highest concentrations of the reagents used. In the acidic and alkaline regions, the surface changes were different.

**Keywords:** muscovite, surface heterogeneity, energy adsorption, microporosity, fractal dimension, surface dissociation constants.