

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • INSTYTUT AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 58

rok 1989

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

INSTYTUT AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 58

ZOFIA SOKOŁOWSKA

ROLA NIEJEDNORODNOŚCI POWIERZCHNI W PROCESACH ADSORPCJI ZACHODZĄCYCH NA GLEBACH

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK
1989

Komitet redakcyjny

JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

IGNACY DECHNIK, BOGUSŁAW SZOT, RYSZARD WALCZAK

Rozprawa habilitacyjna

Okładkę projektował Zygmunt Ziemia

Redaktor Wydawnictwa Małgorzata Wicczorek

Wykonano ze składopisu dostarczonego przez Instytut Agrofizyki

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1989
Printed in Poland

PL ISSN 0137-6586
ISBN 83-04-03370-4

SPIS TREŚCI

1. Wstęp i cel pracy.....	5
2. Rola niejednorodności energetycznej w procesie adsorpcji gazów na glebach i składnikach glebowych.....	11
2.1. Definicje.....	11
2.2. Całkowe równanie izotermy adsorpcji na powierzchniach energetycznie niejednorodnych.....	13
2.3. Przykłady zastosowań eksponencjalnej izotermy adsorpcji do badania adsorpcji na glebach i minerałach ilastych.....	18
2.4. Wpływ niejednorodności energetycznej powierzchni na ciepła zwilżania.....	26
2.5. Systematyczna analiza wyników adsorpcji pary wodnej na glebach i minerałach ilastych.....	30
2.5.1. Minerały.....	31
2.5.2. Gleby.....	40
2.5.2a. Mady.....	40
2.5.2b. Gleby wytworzone z lessów.....	48
2.5.2c. Gleby wytworzone z iłów.....	52
2.5.2d. Gleby wytworzone z utworów pyłowych.....	57
2.5.2e. Gleby wytworzone z piasków gliniastych i luźnych.....	66
2.5.2f. Gleby wytworzone z glin.....	71
2.5.2g. Wnioski.....	80
3. Opis adsorpcji gazów na powierzchniach geometrycznie niejednorodnych.....	82
3.1. Wymiar fraktalny.....	82
3.2. Równania izoterm adsorpcji na powierzchniach fraktalnych.....	86
3.3. Wybrane wyniki zastosowania teorii fraktalnej do opisu adsorpcji gazów na glebach i minerałach ilastych.....	88
4. Opis adsorpcji gazów na powierzchniach geometrycznie i energetycznie niejednorodnych.....	94
4.1. Zastosowanie metody symulacji numerycznych do badania związku pomiędzy niejednorodnością geometryczną i energetyczną powierzchni.....	95

4.2. Równania izoterm adsorpcji na powierzchni geometrycznie i energetycznie niejednorodnej.....	100
4.3. Zastosowanie równania uogólnionej eksponencjalnej izoterm adsorpcji do opisu danych doświadczalnych adsorpcji na glebach.....	106
5. Rola niejednorodności energetycznej w procesie adsorpcji anionów na glebach.....	117
5.1. Izotermy adsorpcji anionów na powierzchniach niejednorodnych.....	118
5.2. Analiza wyników doświadczalnych adsorpcji fosforanów na glebach i minerałach.....	124
6. Podsumowanie.....	133
7. Literatura.....	136
8. Streszczenie.....	154
9. Summary.....	159
10. Spis ważniejszych symboli.....	164

1. Wstęp i cel pracy

Procesy adsorpcyjne odgrywają decydującą rolę w wielu zjawiskach fizykochemicznych zachodzących w glebach. Poznanie ich pozwala na wyjaśnienie szeregu zagadnień związanych z żyznością gleb, mineralnym odżywianiem roślin, odczynem gleb, zachowaniem się nawozów w glebie, a także jest pomocne przy interpretacji innych procesów zachodzących w glebach, takich jak zaskorupianie, erozja, transport roztworów i gazów.

Literatura dotycząca zjawisk powierzchniowych zachodzących w glebach jest bardzo obszerna [19,28,45,49,61,102,118,177,188,189,192,201]. Badania zjawisk adsorpcyjnych zachodzących w glebach są prowadzone od wielu dziesiętków lat, a mimo to zjawiska te są nadal niedostatecznie wyjaśnione. Główną przyczyną tego jest fakt, że gleba jest układem wybitnie niejednorodnym: wielofazowym i wieloskładnikowym. Dlatego też każda próba opisu mechanizmu procesów adsorpcyjnych powinna uwzględniać złożony charakter badanego układu glebowego. Badania prowadzone na wydzielonych z gleby, czystych i dobrze zdefiniowanych składnikach (takich jak np. minerały ilaste, kwarc, tlenki glinu i żelaza) mają raczej charakter modelowy i opis matematyczny wyprowadzony dla takich układów może okazać się mało przydatny do interpretacji procesów zachodzących w naturalnej glebie. Pomimo tego, podkreślić należy, że najwłaściwszą metodą prowadzącą do wyjaśnienia mechanizmów zjawisk adsorpcji zachodzących w glebach jest rozpoczynanie badań na prostych, modelowych układach.

Z fizykochemicznego punktu widzenia badania adsorpcji z fazy gazowej i ciekłej na powierzchniach ciał stałych podzielić można na dwie zasadnicze grupy. Grupa pierwsza [1,61,67,68,77,123,127,132,135,138,165,166,167,169,175,176,186,192] dotyczy adsorpcji na powierzchniach dobrze definiowanych (np.: idealnych kryształów), grupa druga [1,22,30,31,39,71-74,77-84,114,127,133,138,150-154,158-164,170-173,184,185] adsorpcji na powierzchniach rzeczywistych.

Podstawowe problemy poruszane w pracach należących do pierwszej grupy to, między innymi, wyznaczanie potencjałów oddziaływań cząsteczek zaadsorbowanych z powierzchnią ciała stałego i między sobą, badanie struktury warstwy zaadsorbowanej oraz przemian fazowych zachodzących w filmie przy powierzchni ciała stałego. Opis

teoretyczny oparty jest tutaj na metodach termodynamiki statystycznej, bądź wykorzystuje się w nim metody numerycznego symulowania procesu adsorpcji. Do tej grupy prac można zaliczyć szereg wcześniej opublikowanych prac [135, 165-169].

Zastosowanie wyżej wspomnianych teorii do opisu danych doświadczalnych ogranicza warunków dokładnej znajomości struktury ciała stałego, dlatego też stosowane być one mogą jedynie do opisu adsorpcji na powierzchniach idealnych kryształów.

Powierzchnie większości rzeczywistych adsorbentów nie mogą być traktowane jako powierzchnie idealnych kryształów. W istocie są to powierzchnie w wysokim stopniu niejednorodne [1, 61, 77-84, 123, 127, 150-154] (pojęcie niejednorodności sprecyzowane zostanie w rozdziale następnym). Dlatego też prace należące do drugiej grupy koncentrują się wokół zagadnienia wpływu niejednorodności powierzchni na jej właściwości adsorpcyjne i ich celem jest wyprowadzenie równań, które pozwoliłyby na jak dokładniejszy opis i przewidywanie adsorpcji na powierzchniach rzeczywistych ciał stałych.

Większość dotychczas opublikowanych prac badających zjawiska adsorpcyjne zachodzące na glebach i minerałach glebowych wykorzystywała do opisu wyników doświadczalnych równania wyprowadzone w oparciu o bardzo proste modele matematyczne, które zakładały całkowitą jednorodność opisywanych powierzchni [1, 15-21, 26, 27, 29, 35, 37, 38, 40, 45, 49, 52, 57, 63, 66, 68, 69, 76, 85, 87, 89, 95-98, 105, 113, 119, 121, 125, 127, 130, 137, 147, 148, 156, 177, 190, 194, 202] (typowym przykładem są tutaj modele Langmuira i BET). Uwzględnienie niejednorodności powierzchni polegało najczęściej na stosowaniu dyskretnych modeli, zgodnie z którymi rozważana powierzchnia mogła być traktowana jako suma pewnej niewielkiej liczby (dwu lub trzech) jednorodnych układów [19, 21, 29, 50, 51, 69, 70, 75, 88, 93, 97, 100, 107, 178, 179, 192].

Ze względu na złożony skład chemiczny i nieregularności struktury nie wydaje się właściwym opis adsorpcji na naturalnych adsorbentach glebowych i minerałach ilastych przy pomocy modeli dyskretnych. Liczba możliwych "jednorodnych składników" takich układów jest tak duża, że należy tu mówić o ciągłej niejednorodności tych układów [30, 31, 77-84, 150-154, 162, 170-172, 184, 185].

Teoria adsorpcji gazów na powierzchniach niejednorodnych przedstawiona w niniejszej rozprawie jest teorią ogólną, chociaż najczęściej odnosi się ją do opisu adsorpcji pary wodnej.

Badanie adsorpcji pary wodnej na glebach i minerałach glebowych ma długą tradycję. Jakkowiek nie jest celem niniejszej pracy przedstawianie przeglądu literatury na ten temat, właściwym wydaje się krótkie wymienienie najważniejszych tematów dyskutowanych w literaturze.

Dyskutowano, między innymi, takie zagadnienia jak: (i) wpływ substancji organicznej na adsorpcję pary wodnej [17,21,192,202], (ii) strukturę zaadsorbowanej warstwy pary wodnej i oddziaływania cząsteczek H_2O z powierzchnią [29,37,54,57,68,95,99,100,105,117,144-148,177,181,188,192,194], (iii) zagadnienie pęcznienia adsorbentu pod wpływem zaadsorbowanej pary wodnej [38,39,90,97,98,105,113, 117,119,126,130], (iv) wpływ obsadzania gleby i minerałów glebowych różnymi kationami na ich właściwości sorpcyjne [21,38,39,44,85,88,90,91,105,125,137,144,182,184], (v) rolę poszczególnych centrów energetycznych w procesie adsorpcji pary wodnej [18,21,34,37,86,99, 105,119,192,194], (vi) wyznaczanie pola powierzchni i porowatości próbek glebowych z pomiarów adsorpcyjnych [27,85,118,202] oraz rozważano (vii) wpływ przygotowania próbki (suszenia, "obróbki" mechanicznej, np. ściskania) na uzyskiwane wyniki pomiarów adsorpcji pary wodnej [27,65,85,118,119,183,202]. Proponowano również nowe równania izoterm adsorpcji do opisu danych doświadczalnych adsorpcji pary wodnej na glebach i minerałach ilastych [50,53,68,89,93,198].

Oprócz zagadnienia wpływu niejednorodności cząsteczek glebowych na proces adsorpcji gazów, w pracy niniejszej dyskutuje się również rolę niejednorodności energetycznej w procesie adsorpcji anionów przez gleby.

Zjawiska adsorpcji anionów na glebach są znacznie bardziej skomplikowane niż adsorpcji kationów [68,102]. Praktyczne znaczenie adsorpcji anionów jest bardzo ważne dla rolnictwa, ponieważ od tego zależy los niektórych pierwiastków wchodzących w zespół składników pokarmowych roślin [19,68,102]. Jednym z najważniejszych anionów jest anion fosforanowy.

Problem opisu adsorpcji fosforanów na glebach był przedmiotem badań przedstawionych w wielu pracach. Dyskutowano w nich między

innymi takie zagadnienia jak: (i) mechanizm adsorpcji fosforanów i strukturę powstającej warstwy adsorpcyjnej [16,19,20,32,76,77,115,129,146,155], (ii) wpływ adsorpcji na transport fosforanów w glebach [19,51,147,200], (iii) rolę wymiany jonowej w procesie sorpcji fosforanów [19,68,102,178,180,205], (iv) porównanie własności adsorpcyjnych szeregu gleb i rolę poszczególnych składników glebowych [19,32,115,116,124,191]. Proponowano też szereg równań do opisu adsorpcji anionów na glebach [16,19,51,66,75,102,107,146,147,178,179,203]. Jednak podobnie jak w przypadku adsorpcji gazów, zasadnicza większość cytowanych wyżej prac zaniedbywała rzeczywistą niejednorodność powierzchni adsorbentów, bądź też stosowała bardzo proste (najczęściej dwucentrowe) dyskretne modele niejednorodności.

Z formalnego, czysto matematycznego punktu widzenia równania izoterm adsorpcji jonów fosforanowych zaproponowane w pracach [133,134,171,173] są w pełni analogiczne do równań adsorpcji gazów [77,79]. To podobieństwo pozwala na stosowanie podczas analizy danych doświadczalnych adsorpcji anionów analogicznych metod matematycznych jak w przypadku adsorpcji gazów. Podkreślić jednak należy, że ponieważ inne centra adsorpcyjne biorą udział w procesie adsorpcji anionów, a inne w procesie adsorpcji gazów, jak też że w przypadku adsorpcji anionów zasadniczą rolę odgrywają oddziaływania elektrostatyczne anion-powierzchnia, inna jest niejednorodność powierzchni w stosunku do adsorbującego się gazu, a inna w stosunku do anionu. W istocie, szeroko rozumiana niejednorodność powierzchni związana jest raczej z całym układem adsorpcyjnym (tj. adsorbentem i adsorbatem) [79] niż z "czystą" powierzchnią ciała stałego. Oczywiście, pewne charakterystyki niejednorodności (np. porowatość) są charakterystykami "absolutnymi" powierzchni, lecz w wyniku istnienia w różnych porach różnych aktywnych centrów adsorpcyjnych pory o takich samych rozmiarach mogą w różny sposób adsorbować różne substancje.

Celem niniejszej rozprawy było wprowadzenie i zastosowanie do opisu adsorpcji na glebach modeli o ciągłym rozkładzie niejednorodności, a także wykazanie wpływu niejednorodności geometrycznej i energetycznej na procesy adsorpcji, szczególnie pary wodnej i anionów, zachodzące na glebach i ich składnikach. Ten główny cel rozłożono na szereg bardziej szczegółowych zagadnień,

które dokładnie rozważano w kolejnych rozdziałach tej pracy. Tak więc omawiano:

- rolę niejednorodności energetycznej w procesie adsorpcji gazów na glebach i minerałach ilastych i jej wpływ na ciepła zwilżania,
- rolę niejednorodności geometrycznej powierzchni w procesie adsorpcji gazów na glebach,
- związek pomiędzy niejednorodnością geometryczną a niejednorodnością energetyczną powierzchni,
- wpływ rodzaju jonu powierzchniowego, modyfikującego powierzchnię gleby na jej właściwości sorpcyjne, a szczególnie na energię adsorpcji pary wodnej,
- rolę niejednorodności energetycznej gleb podczas adsorpcji na ich powierzchni anionów.

Podstawę niniejszej rozprawy stanowią prace autorki:

1. Z. Sokołowska: On physical adsorption on geometrically and energetically heterogeneous solid surfaces, Z. phys. Chem., w druku;
 2. Z. Sokołowska: On the role of energetic and geometric heterogeneity in sorption of water vapour by soils, Geoderma, w druku;
 3. Z. Sokołowska: A new adsorption isotherm equation for describing adsorption of gases by soils, Z. Prob. Postęp. Nauk Roln., w druku;
 4. Z. Sokołowska: Investigations of water sorption by soil: on the role of energetic and geometric heterogeneity, International Agrophysics, w druku;
- a także następujące prace współautorskie:
5. A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, Z. Sokołowska: On the nonideality effects in adsorption of anions in soils, International Agrophysics 3, 165-176, 1987;
 6. A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, Z. Sokołowska: On the kinetics of phosphate sorption by soils, International Agrophysics, w druku;
 7. A. Patrykiewicz, S. Sokołowski, Z. Sokołowska: A note on the BET method for the surface area determination of soils, Z. Prob. Postęp. Nauk Roln., w druku;
 8. Z. Sokołowska, L. Łajtar, A. Patrykiewicz, S. Sokołowski: Multilayer localized adsorption of gases on solid surfaces: Heats of immersion of heterogeneous solid surfaces, Z. phys. Chem., w druku;

9. Z. Sokołowska, A. Patrykiewicz, S. Sokołowski: Application of the exponential adsorption equation to description of adsorption on soils, *Pol. J. Soil Sci.*, w druku;
10. Z. Sokołowska, A. Patrykiewicz, S. Sokołowski: A note on fractal analysis of adsorption process by soils and soil minerals, *International Agrophysics*, w druku;
11. Z. Sokołowska, A. Patrykiewicz, S. Sokołowski: A note of the fractal dimension of geometrically irregular solid surfaces: the role of attractive molecule-surface interactions. *Langmuir*, w druku;
12. Z. Sokołowska, S. Sokołowski: Teorie fraktalne adsorpcji. *Problemy Agrofizyki*, vol. 55, Ossolineum, 1988;
13. Z. Sokołowska, S. Sokołowski, A. Patrykiewicz: Equation for describing anion sorption in soils with their heterogeneous surfaces, *Geoderma* 41, 327-336, 1988;
14. Z. Sokołowska, J. Szczypa: Sorption of phosphate in aggregated soil of various iron content. *Pol. J. Soil Sci.* 12, 117-124, 1980;
15. Z. Sokołowska, J. Szczypa: Adsorption isotherms for weak acid anions in soils, *Geoderma* 24, 349-361, 1980;
16. J. Stawiński, Z. Sokołowska: An energetic effect of water-vapour desorption from the surface of clay minerals. *Z. Prob. Postęp. Nauk Roln.* 281, 219-226, 1982;
17. J. Stawiński, Z. Sokołowska, S. Sokołowski: Adsorption de vapeur d'eau les constituants du sol chaisis et l'heterogeneite energetique le leur surface. *Z. Prob. Postęp. Nauk. Roln.* 312, 124-133, 1986;

Ponadto w rozprawie wykorzystano obszernie, nieopublikowane dotychczas wyniki doświadczeń adsorpcji pary wodnej na reprezentatywnych próbkach gleb polskich.

Ze względu na ograniczoną ilość miejsca, w rozprawie niniejszej pominięto większość szczegółów opisu technik doświadczalnych i metod obliczeń. Opisy te można znaleźć w cytowanych pracach autorki.

2. Rola niejednorodności energetycznej w procesie adsorpcji gazów na glebach i składnikach glebowych

2.1. Definicje

Zgodnie z powszechnie przyjmowaną w termodynamice zasadą addytywności [68], energia oddziaływania pojedynczej cząsteczki gazu (adsorbatu) z powierzchnią ciała stałego (adsorbentu) przedstawiona być może jako suma oddziaływań tej cząsteczki ze wszystkimi centrami energetycznymi (tj. jonami, atomami lub grupami atomów) tworzącymi ciało stałe [68,123,187]. Nawet w przypadku ciał stałych o idealnej strukturze krystalograficznej, energia ta jest skomplikowaną funkcją współrzędnych cząsteczki gazu, zmieniającą się zarówno wraz ze zmianą odległości cząsteczki gazu od powierzchni, jak też przy przesunięciu cząsteczki w płaszczyźnie równoległej do powierzchni. Tak więc tzw. jednorodne ciała stałe, których potencjał adsorpcyjny jest jedynie funkcją odległości od powierzchni, przyjmowane powszechnie jako model w wielu teoriach adsorpcji (np. teoria BET, Langmuira, teoria FHH [68]) w rzeczywistości nie istnieją.

O ile w przypadku idealnych kryształów (np. NaCl, grafitu, MgO, czy też nawet tak skomplikowanych jak np. miki) jest możliwe wyprowadzenie równań analitycznych opisujących zależność potencjału adsorpcyjnego powierzchni od współrzędnych cząsteczki gazu [187], o tyle w przypadku rzeczywistych adsorbentów zadanie to jest praktycznie niemożliwe do rozwiązania [79]. Istnienie wielu płaszczyzn krystalograficznych, nieidealności struktury sieci krystalograficznej, istnienie na powierzchni atomów lub grup atomów "domieszek" oraz porowatość powierzchni powodują, że metody matematyczne wyprowadzone do opisu powierzchni kryształów stają się nieprzydatne, głównie ze względu na "przypadkowy" charakter zmian struktury rzeczywistych adsorbentów w porównaniu do modelu idealnego kryształu. Ponadto, szereg naturalnych adsorbentów, jak też adsorbentów otrzymywanych przemysłowo (np. silica gel) posiada strukturę bezpostaciową. Tak więc posługiwanie się w tym przypadku potencjałem oddziaływania adsorbat-ciało stałe jest praktycznie niemożliwe [79].

W miejsce pełnego, zależnego od współrzędnych cząsteczki adsorbatu potencjału adsorpcyjnego, teorie adsorpcji na powierzchniach niejednorodnych posługują się pojęciem "energii adsorpcji". Jakkolwiek pojęcie to jest ściśle definiowane jedynie w modelach adsorpcji zlokalizowanej [77,79] (tzw. modelach siatkowych), jego stosowanie przenosi się również na modele adsorpcji mobilnej. W modelach zlokalizowanych energią adsorpcji ϵ definiuje się jako różnicę pomiędzy energią potencjalną cząsteczek adsorbatu w fazie gazowej a energią cząsteczek zaadsorbowanych na danym położeniu adsorpcyjnym. Stosowanie powyższej definicji w przypadku modeli adsorpcji mobilnej wymaga założenia, że ruchy cząsteczek zaadsorbowanych możliwe są jedynie w płaszczyźnie równoległej do powierzchni ciała stałego. W przypadku powierzchni kryształów energią adsorpcji ϵ identyfikować można z wartością minimum (w danym punkcie na powierzchni) potencjału adsorpcyjnego, wziętą ze znakiem przeciwnym.

W przypadku adsorbentu niejednorodnego, poszczególne położenia "i" rozróżniane są wartościami ich energii adsorpcji ϵ_i . Kiedy liczba różnych położen adsorpcyjnych jest skończona (i niewielka) mówi się o tzw. dyskretnej niejednorodności powierzchni, w przeciwnym przypadku określa się niejednorodność jako ciągłą. Podanie dla danego ciała stałego zarówno zakresu możliwych wartości ϵ , jak też rozkładu tych wartości określa w sposób statystycznie jednoznaczny niejednorodność energetyczną danej powierzchni. Adsorpcję na powierzchni niejednorodnej traktować więc można jako "statystyczną średnią" adsorpcji na poszczególnych centrach adsorpcyjnych o znanym rozkładzie energii ϵ [77,79].

W przypadku, kiedy oddziaływania dalszego zasięgu (poza efektem wykluczania objętości, tzn. przyjęciem założenia, że jedno położenie adsorpcyjne zajmowane jest przez tylko jedną cząsteczkę adsorbatu) są zaniedbywane, statystyczny rozkład energii adsorpcji jest jedyną charakterystyką niejednorodności powierzchni. W przeciwnym wypadku konieczne jest również określenie topografii powierzchni, tj. sposobu przestrzennego rozkładu centrów adsorpcyjnych [77-84,150-154].

W dotychczasowej literaturze dotyczącej adsorpcji zaproponowano dwa różne modele topografii powierzchni [77,79]. Zgodnie z tzw. płatowym modelem powierzchni zakłada się, że centra o jednakowych

energiach adsorpcji zgrupowane są w "płaty", których rozmiary są na tyle duże, że oddziaływania na cząsteczkach zaadsorbowanych na różnych płatach mogą być zaniedbane. Drugim modelem jest tzw. model topografii przypadkowej, w którym przyjmuje się, że rozkład centrów adsorpcyjnych na powierzchni ma charakter całkowicie przypadkowy. Próbowano również proponować modele o topografii pośredniej pomiędzy dwoma rodzajami podanymi wyżej [151].

Samo pojęcie niejednorodności energetycznej powierzchni jest precyzyjnie definiowane jedynie w przypadku adsorpcji zlokalizowanej. W modelach adsorpcji mobilnej pojęcie "centrum adsorpcji" nie jest ściśle. Translacja cząsteczek zaadsorbowanych wzdłuż powierzchni oznacza, że dana cząsteczka adsorbatu znajduje się kolejno nad różnymi częściami powierzchni, "wykrywając" kolejno różne wartości potencjału adsorpcyjnego. Droga przebywana przez cząsteczkę adsorbatu zależy od rodzaju kolejnych "centrów" adsorpcyjnych znajdujących się w jej kolejnych najbliższych otoczeniach. Dlatego też w przypadku adsorpcji mobilnej topografia powierzchni ciała stałego odgrywa dużo większą rolę, niż w przypadku adsorpcji zlokalizowanej [77,79]. W przypadku modeli adsorpcji zlokalizowanej bez oddziaływań (np. modeli Langmuira lub BET) topografia powierzchni nie odgrywa żadnej roli. Podkreślić należy, że w literaturze nie zaproponowano dotychczas zadowalającej teorii adsorpcji mobilnej gazów na powierzchniach niejednorodnych o przypadkowej topografii centrów adsorpcyjnych.

2.2. Całkowe równanie izotermy adsorpcji na powierzchniach energetycznie niejednorodnych

Zgodnie z uwagami przedstawionymi w rozdziale poprzednim, całkowita izoterma adsorpcji gazu na powierzchni energetycznie niejednorodnej jest równa sumie izoterm adsorpcji na poszczególnych rodzajach centrów adsorpcyjnych. Tak więc, w najbardziej ogólnym przypadku ma ona postać [22,71-74,77,84,114,161,162,170,185]:

$$\theta_t(p) = \int_{\Delta} \theta_1(p, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon, \quad (1)$$

gdzie $\theta_t(p)$ i $\theta_1(p, \epsilon)$ są kolejno całkowitą izotermą adsorpcji i równaniem izotermy lokalnej, opisującej równowagę adsorpcyjną na położeniach adsorpcyjnych o energii adsorpcji ϵ , p jest ciśnieniem równowagowym, Δ jest przedziałem całkowania, $\Delta = [\epsilon_{\min}, \epsilon_{\max}]$, $\epsilon_{\min}$ i $\epsilon_{\max}$ są energiami adsorpcji najsłabszych i najsilniejszych energetycznie położen adsorpcyjnych na powierzchni, zaś $\chi(\epsilon)$ jest funkcją opisującą rozkład położen adsorpcyjnych wraz z energiami adsorpcji. Funkcja ta, zwana funkcją rozkładu energii adsorpcji, spełnia warunek normalizacji

$$\int_{\Delta} \chi(\epsilon) d\epsilon = 1. \quad (2)$$

Jeżeli funkcja $\chi(\epsilon)$ jest równa sumie funkcji Diraca

$$\chi(\epsilon) = \sum_i c_i \delta(\epsilon - \epsilon_i), \quad (3)$$

to wówczas izoterma całkowita jest równa sumie izoterm lokalnych dla określonych centrów adsorpcyjnych

$$\theta_t(p) = \sum_i c_i \theta_1(p, \epsilon_i), \quad (4)$$

gdzie c_i jest ułamkiem położen adsorpcyjnych o energii adsorpcji ϵ_i . Ponieważ liczba wyróżnionych położen adsorpcyjnych jest skończona, więc przypadek powyższy odpowiada powierzchni o niejednorodności dyskretnej [77, 79].

Równanie całkowite adsorpcji (1) analizowane być może w dwojaki sposób. W pierwszym przypadku, przy założonej postaci analitycznej izotermy lokalnej i założonej z góry postaci analitycznej funkcji rozkładu energii adsorpcji wyznacza się równania izoterm całkowitych, obliczając całkę (1). W przypadku drugim przyjmuje się określony model adsorpcji lokalnej i na podstawie doświadczalnie wyznaczonej izotermy całkowitej wyznacza się funkcję rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$.

W obu wspomnianych wyżej przypadkach model adsorpcji lokalnej jest przyjmowany a priori. Istnieją pewne przybliżone metody, które mogą być pomocne w doborze właściwego, dla danego układu badanego,

modelu adsorpcji lokalnej. Metody te przedstawione zostały w pracy przeglądowej Jarońca [79]. W przypadku badania adsorpcji wielowarstwowej i ciągłych rozkładów niejednorodności, wybór możliwych równań izoterm lokalnych jest ograniczony. Przy zaniedbaniu oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami w zasadzie jedynym modelem lokalnym pozostaje model BET, jakkolwiek w literaturze zgłaszano również propozycje zastosowania innych równań (np. równania adsorpcji wielowarstwowej Jovanovića [77,79]). Równanie BET jest również stosowane w niniejszym rozdziale jako równanie opisujące adsorpcję lokalną.

Liczba równań izoterm adsorpcji całkowitej otrzymanych w literaturze jest bardzo duża. W niniejszej rozprawie przedstawione zostaną jedynie niektóre spośród nich. Inne równania można znaleźć w pracach [22,71-74,77-84,114,161,162,170,185]. Oba te równania otrzymane zostały przy założeniu, że adsorpcja lokalna opisana może być równaniem BET dla nieskończonej liczby warstw adsorpcyjnych

$$\theta_1(p, \epsilon) = \frac{1}{1-x} \frac{c(\epsilon)x}{1-x+c(\epsilon)x}, \quad (5)$$

gdzie $x=p/p_s$, p_s jest prężnością pary nasyconej, $c = \exp[(\epsilon - \epsilon_c)/RT]$, T jest temperatura, R stałą gazową, a ϵ_c jest energią kondensacji adsorbatu.

Równanie pierwsze to tzw. wielowarstwowa uogólniona izoterma Langmuira [81,82]

$$\theta_t(p) = \frac{1}{1-x} \left[\frac{[y/g_s]^\nu}{1 + [y/g_s]^\nu} \right]^{m/\nu} \quad (6)$$

odpowiadająca funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$ w postaci

$$\chi(\epsilon) = [\sin(m\gamma/\nu) / mRT] (\exp(2\nu\epsilon) + 2\cos(m\nu) \exp(\nu\epsilon) + 1)^{-m/2\nu},$$

(7)

gdzie $y=x/(1-x)$,

$$\gamma = \arccos \frac{\cos(\pi\nu) \exp(\nu E) + 1}{[\exp(2\nu E) + 2\cos(\pi\nu) \exp(\nu E) + 1]^{1/2}} \quad (8)$$

$E = (\epsilon - \epsilon_0)/RT$, ν i m są parametrami niejednorodności energetycznej określającymi kształt funkcji rozkładu [81,82], a parametr ϵ_0 determinuje położenie funkcji $\chi(\epsilon)$ na osi energii i jest związany ze stałą g_s w równaniu (6) zależnością $g_s = \exp(-\epsilon_0/RT)$.

W szczególnym przypadku $m=1$ oraz ν z przedziału $(0,1)$ równanie (6) sprowadza się do wielowarstwowej izotermi adsorpcji Tótha [153], podczas gdy dla $\nu=1$ i dla dowolnego $\gamma \in (0,1)$ do wielowarstwowej izotermi Freundlicha.

W podobny sposób można wykazać, że uogólnione równanie izotermi Dubinina-Raduszkiewicza (DR) [114]

$$\theta_t(p) = \frac{1}{1-x} \exp\{-B[\ln(y/g_m)]^2\}, \quad (10)$$

otrzymuje się całkując równanie (1) z funkcją rozkładu

$$\chi(\epsilon) = 2B(\epsilon - \epsilon_m) \exp[-B(\epsilon - \epsilon_m)^2]/RT, \quad (11)$$

gdzie $\epsilon_m = RT \ln g_m$.

W literaturze szeroko dyskutowano [77-80,83,159,162,170,185] zastosowanie równania tzw. eksponencjalnej izotermi adsorpcji do opisu danych doświadczalnych sorpcji gazów na szeregu adsorbentach takich jak silica gel, węgle aktywne, tlenki metali, krzemionka, szkła porowate, minerały glębowe i gleby. Równanie to ma postać

$$\theta(x) = N/n = (1-x)^{-1} \exp \left[\sum_{i=0}^M B_i \ln^i(y) \right], \quad (12)$$

gdzie współczynniki B_i dla $i \neq 0$ związane są z funkcją rozkładu energii adsorpcji

$$\chi(\epsilon) = F'(E) \exp\{F(E)\}, \quad F(E) = \sum_{n=1}^m B_n E^n, \quad E = (\epsilon - \epsilon_c)/RT \quad (13)$$

i zwane są parametrami niejednorodności, natomiast współczynnik najniższy B_0 związany jest z pojemnością monowarstwy n zależnością

$$n = \exp(B_0). \quad (14)$$

Podkreślić należy, że równanie (1.13) może opisywać rozkłady dowolnego kształtu, mające jedno lub wiele maksimum odpowiadających różnym rodzajom centrów adsorpcyjnych występujących na powierzchni badanego ciała stałego.

Najprostsza metoda wyznaczenia współczynników $\{B\}$ polega na aproksymowaniu doświadczalnie zmierzonej izotermy adsorpcji wielomianem

$$v = \sum_{n=0}^m B_n z^n, \quad v = \ln[N(1-x)], \quad z = \ln y. \quad (15)$$

Wyznaczone w ten sposób współczynniki wielomianu (15) pozwalają nie tylko na wyznaczenie funkcji rozkładu (13), lecz również pojemności monowarstwy z równania (14). Szczegóły algorytmu obliczeń numerycznych, łącznie z zagadnieniem uwzględnienia możliwych błędów doświadczalnych i ich korekty poprzez odpowiednie "wygładzenie" doświadczalnej izotermy adsorpcji przedstawiono w pracach [77-80, 83, 159, 162, 170, 185].

Nadmienić należy, że równanie funkcji rozkładu (13) odpowiadające izotermie adsorpcji (12) jest równaniem przybliżonym - do jego otrzymania stosuje się przybliżoną metodę rozwiązywania równania całkowego (1), znaną pod nazwą przybliżenia kondensacyjnego. Jakkolwiek istnieją w literaturze wzory pozwalające na uwzględnianie dalszych poprawek do przybliżenia kondensacyjnego, obliczenia przedstawione w pracy [170] wykazały, że w przypadku badanych układów glebowych poprawki te są stosunkowo niewielkie i dlatego w trakcie obliczeń przedstawionych w niniejszej rozprawie były one zaniedbywane. Uzasadnienie takiego postępowania można również znaleźć w szeregu prac literaturowych.

Metoda rozwiązywania równania całkowego adsorpcji (1) oparta na zastosowaniu eksponencjalnej izotermy adsorpcji jest jedną z najprostszych. W literaturze adsorpcyjnej [22, 71, 74, 92, 110, 111, 150] zaproponowano szereg różnych algorytmów numerycznego

rozwiązywania tego równania, lecz ich dyskutowanie wykracza poza ramy niniejszej rozprawy. Omówienie tych metod można znaleźć w pracy przeglądowej [79].

Na poprawność wyznaczenia funkcji rozkładu energii adsorpcji ma wpływ szereg czynników. Najważniejsze z nich to poprawny dobór modelu adsorpcji lokalnej oraz dokładność pomiarów doświadczalnej izotermy adsorpcji. Jeżeli funkcja $\chi(\epsilon)$ ma poprawnie opisywać niejednorodność energetyczną powierzchni w zakresie najwyższych energii adsorpcji, wówczas niezbędne jest przeprowadzenie pomiarów w zakresie możliwie jak najniższych ciśnień adsorbentu. Ograniczenia aparaturowe powodują, że często wyznaczenie izotermy adsorpcji nie jest możliwe poniżej pewnego ciśnienia $p_{\min}$, jak też że dokładność pomiarów w zakresie najniższych ciśnień nie jest zbyt dobra. Dlatego też część funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$ odpowiadająca energiom adsorpcji wyższym niż $\epsilon = \epsilon_c + RT \ln p_{\min}/p_s$ może być niedokładna [79].

2.3. Przykłady zastosowania eksponencjalnej izotermy adsorpcji do badania adsorpcji na glebach i minerałach ilastych

Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale i uzyskane w pracach [159,162,170,185] stanowiąc mają jedynie ilustrację przydatności eksponencjalnego równania adsorpcji do analizy doświadczalnych izoterm adsorpcji gazów na glebach i minerałach glebowych. Systematyczną analizę kolejnych danych adsorpcyjnych pary wodnej na reprezentatywnych próbkach glebowych otrzymanych ostatnio przez autorkę przedstawia podrozdział 2.5.

W pracy [162] badano adsorpcję pary wodnej na szeregu minerałów ilastych i glebach. Pomiarów doświadczalnych wykonano stosując metodykę opisaną szczegółowo w pracach [131,184,185]. Analizowano następujące adsorbenty:

- (a) Illit (Fithian illite) wysycony jonami Ca, Mg, K i Na (układy te oznaczono dalej symbolami: Fi-Ca, Fi-Mg, Fi-K and Fi-Na),
- (b) Montmorylonit (Wyoming bentonite) wysycony jonami Na^+ i K^+ . Układy te oznaczono jako M-Na i M-K.

Minerały badane w naszym laboratorium dostarczone były przez Fithian Illinois (illit) oraz przez American Colloid Co. (Wyoming

bentonite) i ich struktura oraz własności chemiczne są powszechnie znane [192]. Ponadto wykonano pomiary 16 izoterm adsorpcji na próbkach glebowych (gleba pseudobielicowa, wytworzona z lessu, poziomy Ap, A3, B1 i C). W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości badanych gleb.

Ponadto poddano analizie szereg danych zaczerpniętych z literatury. Były to układy (stosowane tu oznaczenia są identyczne z wprowadzonymi w oryginalnych pracach):

(c) Tzw. Hungarian illite, nasycony jonami Ca^{++} (oznaczenie Hi-Ca) [121],

(d) Illit Clum shale clay (oznaczony symbolem De46-Ca [121]),

(e) Illit z Beavers Bend, wysycony jonami wapnia (BB-Ca, [121]),

(e) Montmorylonit nasycony jonami Na^+ i Ca^{++} oraz mieszniną tych jonów. Układy te oznaczono symbolami EFES0, EFES02, EFES04 i EFES1, gdzie cyfry wskazują na ułamek jonów Na^+ [90,91].

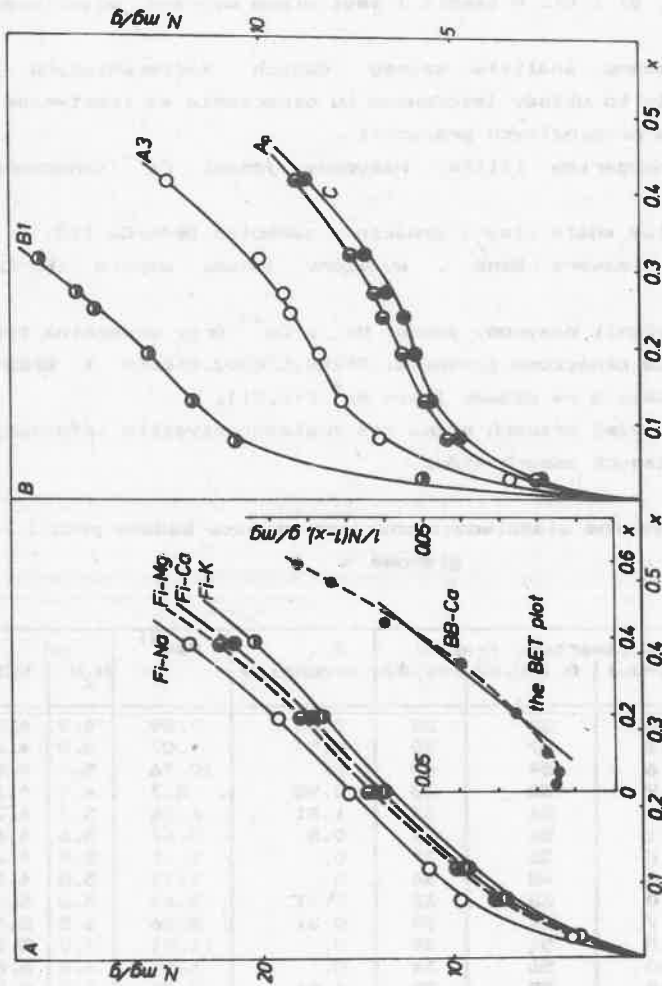
W cytowanych wyżej pracach można też znaleźć wszystkie informacje na temat rozważanych adsorbentów.

TABELA 1. Wybrane właściwości charakteryzujące badane próbki glebowe

Oznaczenie ^{*)} układu	% zawartość frakcji			% próchnicy	PWK ^{*)}	pH	
	1-0.1	0.1-0.02	<0.02			H ₂ O	KCl
1-Ap	15	57	28	2.49	7.59	4.9	4.5
1-A3	13	57	30	0.59	4.07	5.8	4.6
1-B1	6	54	40	0.	10.76	5.9	4.6
1-C	9	58	33	0.98	5.7	4.4	4.1
2-Ap	11	56	33	1.81	6.56	5.2	4.3
2-A3	12	56	32	0.5	3.67	5.6	4.6
2-B1	8	55	37	0.	9.45	5.9	4.6
2-C	6	48	36	0.	9.91	5.8	4.5
3-Ap	10	58	32	2.41	9.63	5.8	5.3
3-A3	7	54	39	0.31	8.06	6.5	5.5
3-B1	10	51	39	0.	11.51	7.0	5.7
3-C	10	56	34	0.	6.14	6.8	5.6
4-Ap	19	55	35	1.96	8.26	6.2	5.9
4-A3	7	59	34	0.38	4.66	5.8	4.7
4-B1	7	58	35	0.	7.07	6.8	5.7
4-C	5	59	36	0.	9.65	6.8	5.2

*) Ap, A3, B1 i C oznaczają poziomy genetyczne.

*) pojemność wymienna kationów



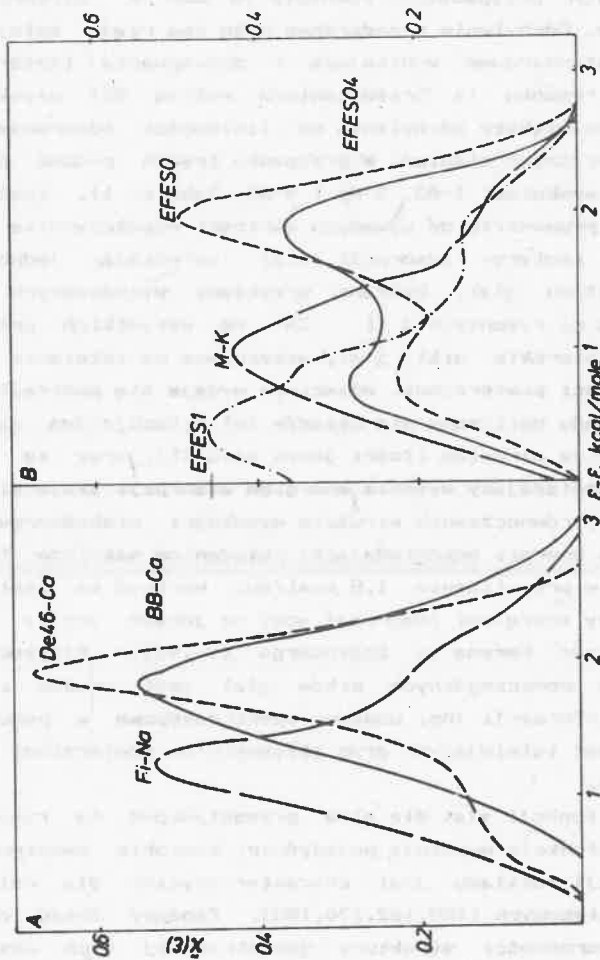
Rys.1. Izoterm adsorpcji pary wodnej na A) illitach oraz B) glebach 2 z tabeli 1 (oznaczenia w tekście). Na rysunku A przedstawiono dodatkowo wykres BEI dla pary wodnej na illicie BB-Ca

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe izotermy adsorpcji pary wodnej. Punkty oznaczają wyniki pomiarów, zaś linie - wyniki aproksymacji danych doświadczalnych opisanymi równaniami (12). We wszystkich badanych przypadkach równanie to dobrze opisywało dane doświadczalne. Odchylenie standardowe było dwa rzędy mniejsze niż odchylenie standardowe wynikające z dopasowania izotermy BET. Dodatkowo na rysunku 1a przedstawiono wykres BET uzyskany dla układu (c). Największe odchylenia od liniowości obserwuje się w zakresie najniższych ciśnień. W przypadku trzech próbek glebowych (oznaczonych symbolami 1-A3, 2-Ap i 4-A3, Tabela 1), zastosowanie równania BET prowadziło do ujemnych wartości współczynnika c .

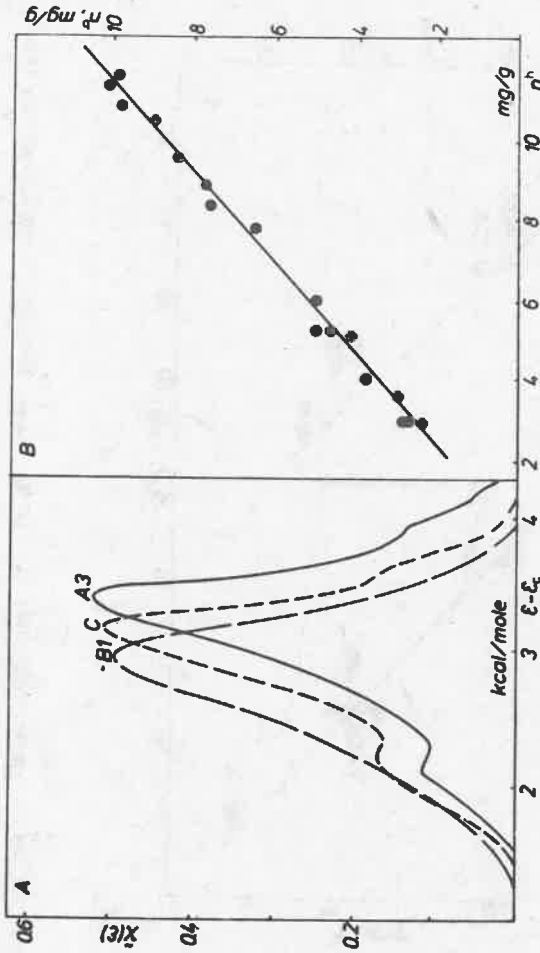
Parametry izotermy adsorpcji (12) określają jednoznacznie funkcję rozkładu $\chi(\epsilon)$. Wybrane przykłady wyznaczonych funkcji przedstawiono na rysunkach 2 i 3A. We wszystkich przypadkach obserwowano szerokie piki $\chi(\epsilon)$, wskazujące na istnienie znacznej niejednorodności powierzchni. Właściwym wydaje się podkreślenie, że funkcje rozkładu obliczone dla układów (e) wykazują dwa zasadnicze maksima. Wraz ze wzrostem ilości jonów sodu (tj. wraz ze wzrostem EFES) pik odpowiadający wysokim energiom adsorpcji staje się mniej widoczny, przy równoczesnym wzroście wysokości niskoenergetycznego piku. Różnica energii odpowiadającej położeniom maksimów tych dwu pików wynosi w przybliżeniu 1.8 kcal/mol. Wartość ta jest bliska różnicy między energiami adsorpcji wody na jonach wapnia i sodu, obliczonej przez Kerena i Shainberga [91,92]. Fizykochemiczna interpretacja poszczególnych pików $\chi(\epsilon)$ jest trudna i wymaga dodatkowych informacji (np. pomiary spektroskopowe w podczerwieni [192]) na temat istniejących grup aktywnych na powierzchni badanego ciała stałego.

Przykłady funkcji $\chi(\epsilon)$ dla gleb przedstawiono na rysunku 3A. Wszystkie te funkcje wykazują pojedyncze, szerokie maksimum. Taki kształt funkcji rozkładu jest charakterystyczny dla naturalnych adsorbentów glebowych [159,162,170,185]. Złożony skład chemiczny oraz niejednorodności struktury geometrycznej tych adsorbentów powodują, że energie adsorpcji zmieniają się w sposób ciągły, bez zmian skokowych.

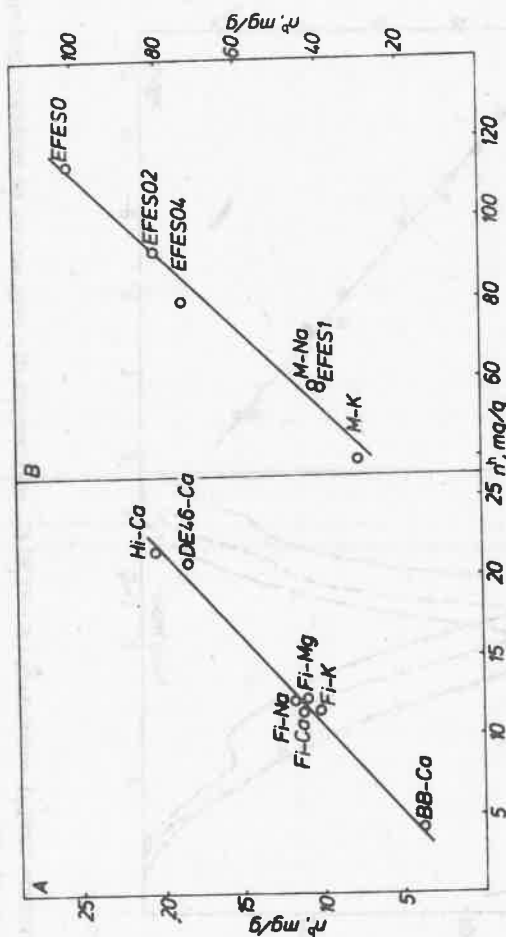
Aproksymowanie danych za pomocą eksponencjalnej izotermy adsorpcji pozwala na równoczesne wyznaczenie pojemności monowarstwy n z równania (4). Właściwym więc wydaje się porównanie wartości n^h



Rys. 2. Funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(s) = RT \ln \chi$ (A) oraz na montorylonitach (B). Oznaczenia w tekście.



Rys. 3. Przykłady funkcji rozkładu $\tilde{X}(\epsilon) = RT \ln(\epsilon)$ obliczonych dla pary wodnej na próbkach glebowych (część A). Odpowiednie izotermę adsorpcji przedstawiono na rysunku 1B. Korelacje pomiędzy wielkościami n^a i n^b dla pary wodnej zaadsorbowanej na badanych próbkach glebowych (część B)



Rys.4. Podobnie jak na rysunku 2.3B, lecz dla illitów (część A) oraz dla montmorillonitów (część B)

wyznaczonych z równania (4) z wartościami n^b uzyskanymi metodą BET [26,35,2011]. Na rysunkach 3B, 4A oraz 4B przedstawiono porównanie wielkości n^h i n^b dla badanych gleb (rysunek 3B), illitów (rysunek 4A) i montmorylonitów (rysunek 4B). Zastosowanie analizy regresyjnej do tych danych prowadzi do następujących zależności liniowych pomiędzy n^h i n^b (w nawiasach podano współczynnik regresji r):

$n^b = 0.894n^h - 0.685$ (0.986) dla badanych próbek glebowych,

$n^b = 0.887n^h - 0.2702$ (0.978) dla illitów,

oraz $n^b = 0.972n^h - 0.1269$ (0.975) dla montmorylonitów.

Wybrane przykłady numeryczne wartości n^h i n^b zebrano w tabeli 2. Zestawiono tutaj również średnie energie adsorpcji

$$\langle \epsilon \rangle = \int \epsilon x(\epsilon) d\epsilon \quad (16)$$

oraz wartości energii adsorpcji wynikające z równania BET $\epsilon_c = RT \ln c + \epsilon_c$, gdzie c jest stałą BET, a energia kondensacji adsorbatu jest równa $\epsilon_c = 10.5$ kcal/mol [91,92]. Dane z tabeli 2, jak też przedstawione równania regresji liniowej wskazują, że wartości n^h są systematycznie wyższe od wartości n^b wyznaczonych z równania BET, a więc przy założeniu homogeniczności powierzchni. Różnice te są jednak niewielkie, pozostające w zasadzie w granicach błędu doświadczalnego (ok.10%). Podobny efekt obserwowany był również w przypadku innych układów adsorpcyjnych [7].

Wiadomo, że jeśli przyjęty model opisu zachodzącego procesu odbiega od rzeczywistości, to wówczas parametry izotermy adsorpcji wyznaczone z dopasowania odpowiedniego równania do danych doświadczalnych mogą nie mieć żadnego sensu fizycznego, pozostając jedynie czysto matematycznymi parametrami dopasowania [69]. Zatem wydawać się może nawet dziwne, że metoda BET, wyprowadzona dla idealnie energetycznie jednorodnych powierzchni, prowadzi do poprawnych (lub obarczonych niewielkim błędem) wartości pojemności monowarstwy. Podkreślić jednak należy, że właściwe stosowanie metody BET do wyznaczenia pojemności monowarstwy (a co za tym idzie i powierzchni właściwej ciała stałego) wymaga użycia punktów doświadczalnych dla ciśnień względnych z określonego przedziału, najczęściej z przedziału (0.05,0.3) [187,2011]. Wykroczenie poza "zalecany" przedział prowadzić może do znacznych błędów. Przy

Tabela 2. Porównanie wartości n^h , n^b , $\langle \epsilon \rangle$ i $\tilde{\epsilon}$ wyznaczonych z izoterm adsorpcji pary wodnej na wybranych minerałach ilastych i glebach

Oznaczenie układu	n^b (mg/g)	n^h (mg/g)	$\langle \epsilon \rangle$ (kcal/mol)	$\tilde{\epsilon}$ (kcal/mol)
BB-Ca	7.4	8.6	12.32	12.58
Hi-Ca	20.2	23.1	12.15	12.30
Fi-Na	13.0	14.8	11.65	11.11
EFES0	102.0	114.0	12.00	11.98
EFES04	75.0	80.0	11.75	11.70
EFES1	40.0	58.0	11.24	10.74
M-K	32.0	40.0	11.86	11.53
1-Ap	5.1	5.3	14.8	15.1
1-A3	7.2	7.7	14.2	14.5
1-B1	10.8	11.6	13.1	13.8
1-C	5.0	5.5	13.6	14.1

analizie danych z tabeli 2 uderza zgodność pomiędzy wyznaczonymi wielkościami średnich energii adsorpcji $\langle \epsilon \rangle$ oraz $\tilde{\epsilon}$. Tak więc podany schemat stosowania metody BET zapewnia, że "średnie warunki energetyczne" na powierzchni rzeczywistej i "hipotetycznej powierzchni jednorodnej" są zbliżone.

Analiza danych adsorpcyjnych przedstawiona wyżej wykazuje, że równanie eksponencjalnej izoterm adsorpcji opisuje bardzo dobrze dane doświadczalne w szerokim zakresie ciśnień i pozwala na jednoczesne wyznaczenie funkcji rozkładu energii adsorpcji i pojemności monowarstw badanych układów. Znajomość funkcji rozkładu stanowi ważne źródło informacji o naturze badanego układu i w wielu wypadkach pozwala na wyprowadzenie wniosków na temat centrów adsorpcyjnych istniejących na powierzchni ciała stałego. Podkreślić również należy, że równanie to pozwala na wyznaczenie pojemności monowarstwy nawet w wypadkach, w których równanie BET zawodzi zupełnie.

2.4. Wpływ niejednorodności energetycznej powierzchni na ciepła zwilżania

Niejednorodność energetyczna powierzchni ma istotny wpływ na

wszystkie wielkości termodynamiczne, charakteryzujące badany układ adsorpcyjny, w szczególności zaś na kalorymetryczne ciepła adsorpcji. Zagadnienie to było szeroko dyskutowane w pracach [27, 29, 39, 40, 59, 90, 91, 105, 150, 154, 161, 170, 206].

W ostatnich latach pojawiły się w literaturze opracowania, w których dyskutowany był wpływ niejednorodności energetycznej powierzchni na wielkości ciepła zwilżania (ciepła imersji) powierzchni adsorbentu ciekłym adsorbentem. Autorzy tych prac [39, 40, 150, 152, 154, 161] proponowali wykorzystanie pomiarów zależności wielkości ciepła zwilżania od ilości zaadsorbowanego uprzednio gazowego adsorbentu do badania niejednorodności energetycznej powierzchni oraz do określania rodzaju topografii centrów adsorpcyjnych.

Problem wyznaczenia wpływu niejednorodności energetycznej powierzchni na wielkości ciepła zwilżania był dyskutowany w pracach [161, 170].

Zgodnie z zasadą addytywności ciepła imersji Q powierzchni ciała stałego cieczą może być przedstawione jako suma dwu składników [206]:

$$Q = W + U. \quad (17)$$

Człon W oznacza pracę związaną z powstawaniem powierzchni cieczy, zaś człon U jest związany z oddziaływaniem cząsteczek cieczy z powierzchnią ciała stałego. Z dobrym przybliżeniem składnik U może być identyfikowany ze średnią energią adsorpcji wielowarstwowego filmu na powierzchni ciała stałego.

Rozważmy zwilżanie powierzchni ciała stałego cieczą, na której zaadsorbowano uprzednio (z fazy gazowej) znaną liczbę cząsteczek n_a tej samej substancji jaka została użyta do zwilżania. Dalej, niech równowagowe ciśnienie izotermy adsorpcji odpowiadające ilości n_a wynosi p_a . Zgodnie z teorią przedstawioną w paragrafie poprzednim mamy

$$N_a/n = \int_0^1 (p_a, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon. \quad (18)$$

Jeśli $N_a = 0$, to wówczas $U = \int \epsilon \chi(\epsilon) d\epsilon$, w przypadku $N_a \neq 0$, średnia liczba cząsteczek adsorbatu zaadsorbowanych na położeniach o energii ϵ_i jest równa $n\theta_1(p_a, \epsilon_i)\chi(\epsilon_i)$, zaś energia oddziaływania tych cząsteczek z powierzchnią jest równa $n\theta_1(p_a, \epsilon_i)\chi(\epsilon_i)\epsilon_i$. Zakładając następnie, że zgodnie z przyjętym modelem adsorpcji lokalnej BET, energia adsorpcji cząsteczek w warstwie drugiej i następnych jest równa energii kondensacji ϵ_c otrzymamy równanie [161,170]

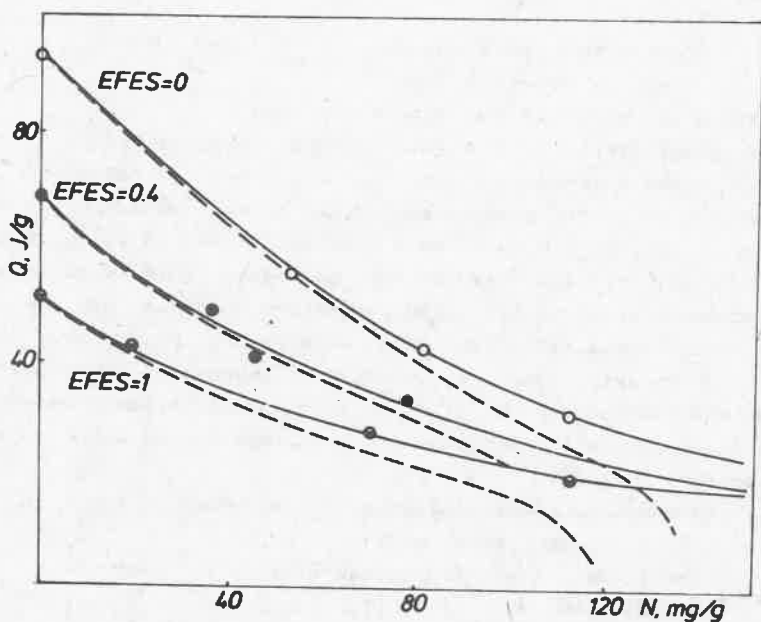
$$Q(N=0) - Q(N=N_a) = n \int (\epsilon_c - \epsilon) \theta_1(p_a, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon, \quad (19)$$

wiążące zmianę ciepła immersji ze zmianą ilości uprzednio zaadsorbowanej substancji N_a . Równanie ostatnie różni się od podobnych równań [152,154] przedstawionych w literaturze obecnością izotermy lokalnej pod znakiem całki. Różnica wynika z faktu, że w pracach [150,152,154] przyjmowano przybliżenie polegające na założeniu, że wszystkie położenia adsorpcyjne o energiach $\epsilon' = \epsilon_c + RT \ln p/K$, gdzie K jest stałą BET (por. równanie 5), są zajęte. Powyższe założenie pociąga przyjęcie w równaniu $\theta_1(p_a, \epsilon') = 1$, co jest oczywistym przybliżeniem.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność ciepła immersji otrzymanych przy zwilżaniu wodą próbek montmorylonitu nasyconego mieszaninami jonów sodowych i wapniowych (układ (e) omawiany w rozdziale 3) od ilości wcześniej zaadsorbowanej pary wodnej. Linie ciągłe i punkty oznaczają wyniki doświadczalne Karena i Shainberga [91,92], podczas gdy linie przerywane wyznaczone zostały z równania (19) przy przyjęciu, że energia kondensacji pary wodnej w $T=298$ K jest równa 10.5 kcal/mol [91,92]. (Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla tego układu przedstawiono w podrozdziale 2.4.)

Aż do $N = n$ (n jest pojemnością monowarstwy) zgodność krzywych doświadczalnych i teoretycznych jest dobra, natomiast przy wyższych wartościach ilości zaadsorbowanej (N), rozbieżności pomiędzy wynikami teoretycznymi i doświadczalnymi wzrastają. Przyczyną obserwowanych rozbieżności mogą być błędy w wyznaczaniu funkcji rozkładu energii adsorpcji. Podkreślić jednak należy, że stosowane lokalne równanie BET postuluje formowanie się nieskończonej ilości warstw adsorpcyjnych, podczas gdy para wodna adsorbująca się w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu może tworzyć film o skończonej liczbie warstw. Ponadto zasięg oddziaływań

adsorbat-adsorbent nie ogranicza się w rzeczywistości tylko to jednej warstwy adsorpcyjnej, lecz jest zazwyczaj większy. Niestety, uwzględnienie powyższych czynników, jakkolwiek teoretycznie możliwe, musiałoby prowadzić do równań, których praktyczne wykorzystanie byłoby trudne. Zagadnienie to było dyskutowane w poprzedniej pracy [161], lecz obliczenia tam przedstawione wykonane zostały jedynie dla układów modelowych, dlatego też nie omawia się ich w niniejszej rozprawie.



Rys. 5. Zależność ciepła immersji montmorylonitu nasyconego mieszaninami jonów $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ wodą od ilości zaadsorbowanej pary wodnej. Linie ciągłe i punkty oznaczają wyniki doświadczalne. Linie przerywane przedstawiają wyniki uzyskane z równania (19)

2.5. Systematyczna analiza wyników adsorpcji pary wodnej na glebach i minerałach ilastych

W odróżnieniu od wyników przedstawionych w pozostałych częściach niniejszej pracy, prawie wszystkie pomiary i obliczenia omawiane w tym podrozdziale wykonane zostały specjalnie dla udokumentowania też niniejszej rozprawy.

Badania prowadzono na szeregu gleb zróżnicowanych typologicznie, rodzajowo i gatunkowo, oraz ich formach monojonowych (K^+ , Na^+ , Ca^{++} i Mg^{++}). Gleby te podzielono na sześć grup :

- I. Mady,
- II. Gleby wytworzone z lessów,
- III. Gleby wytworzone z ilów,
- IV. Gleby wytworzone z utworów pyłowych,
- V. Gleby wytworzone z piasku luźnego i gliniastego,
- VI. Gleby wytworzone z glin lekkich, średnich i ciężkich.

Wszystkie próbki glebowe pochodziły z pól uprawnych o dobrym odpływie, położonych na terenie płaskim lub słabym stoku. Dobierano je tak, aby nie zawierały $CaCO_3$, posiadały dość dużą pojemność sorpcyjną oraz różną zawartość próchnicy. Do badań używano próbek glebowych powietrznie suchych, przesianych przez sito 1 mm. Charakterystyki fizyczne i chemiczne badanych gleb znajdują się w tabelach zamieszczonych w kolejnych podrozdziałach, dotyczących danych gleb. Analizy podstawowych właściwości gleb wykonane zostały przez IUNG, Puławę.

Przeprowadzono również badania na minerałach ilastych i ich monojonowych formach. Były to:

- I. Bentonit bawarski (naturalny i wysycony jonami Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} i Ba^{++}),
- II. Kaolin hiszpański (naturalny i wysycony jonami Li^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Mg^{++} i Ba^{++}), oraz
- III. Fithian Illite (naturalny i wysycony jonami H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} i Mg^{++}).

Charakterystykę bentonitu i kaolinitu zamieszczono w tabeli 3. Ponieważ właściwości Fithian Illite są powszechnie znane [192, 202], pominięto tutaj przedstawianie ich w postaci tabelarycznej.

Tabela 3. Skład mineralogiczny bentonitu (A) i kaolinu (B)

Minerał	Zawartość procentowa					
	montmo- rylonit	mika	chloryt	kwarc	feldszpat	kaolinit
A	61	30	5	-	4	-
B	-	18	-	12	-	70

Monojonowe formy minerałów ilastych i gleb otrzymywano przez wysycenie ich 1N roztworami azotanów odpowiednich kationów wg sposobu podanego przez Tarasewicza i Owczarenkę [192]. Stopień wysycenia minerałów wynosił od 90% do 95% a gleb od 80% do 90 %, co zgadza się z danymi literaturowymi [94].

Pomiary adsorpcji pary wodnej wykonano na mikrowadze próżniowej, stosując metodę opisaną w pracach [131,181,182].

Otrzymane doświadczenia izoterm adsorpcji opisywano równaniem eksponencjalnym, jak też w wybranych przypadkach równaniem BET. Współczynniki równania eksponencjalnego służyły następnie do wyznaczenia funkcji rozkładu energii adsorpcji, pojemności monowarstwowej (i następnie pola powierzchni właściwej, przyjmując pole "siadania" cząsteczki wody równe 0.108 nm^2 [192]) oraz średnich energii adsorpcji, w sposób opisany w poprzednich paragrafach niniejszego rozdziału oraz w pracach [162,170,171,184]. Niżej przedstawiono omówienie uzyskanych wyników.

2.5.1. Minerały

Dyskusja przedstawiona niżej koncentruje się na wyznaczeniu związków pomiędzy niejednorodnością energetyczną i wielkością pojemności monowarstwowej a rodzajem jonu użytego do modyfikacji danego adsorbentu. Oczywiście na podstawie samych pomiarów adsorpcyjnych nie jest możliwe dyskutowanie zmian struktury adsorbentu, struktury warstwy zaadsorbowanej, jak też rodzaju centrów adsorpcyjnych biorących udział w adsorpcji pary wodnej i ich topografii. Problemy te były szeroko omawiane w literaturze - por. monografie [192,202].

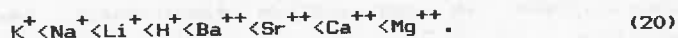
Wiadomo, że struktura bentonitów (montmorylonitów) zależy od rodzaju jonu obsadzającego. Minerał ten należy do grupy tzw.

"expanding minerals" (minerałów pęczniejących), których struktura ulega zmianom wraz ze zmianą ilości polarnego adsorbentu. W temperaturach pokojowych powietrznie suchy montmorylonit Na wykazuje odległość międzypakietową d od ok. 1.1 nm do ok. 1.25 nm. Podobnie zachowuje się montmorylonit K ($d \approx 1.2$ nm). Odległości te pozwalają na wnikanie w przestrzeń międzypakietową i formowanie się monowarstwowego filmu wody. Montmorylonity te zaczynają pęcznieć przy ciśnieniu względnym $x \approx 0.2$, przy $x > 0.4$ odległości międzypakietowe są już na tyle duże, że możliwe jest powstawanie dwuwarstwy.

Odległości międzypakietowe montmorylonitu wysyconego jonami dwuwartościowymi są nieco większe, i tak np. dla montmorylonitu Ca już przy $x > 0.1$ zaczyna się tworzenie dwuwarstwy, a przy $x \approx 0.9$ może powstawać warstwa trzecia w przestrzeniach międzypakietowych.

Należy jednak zaznaczyć, że mogą istnieć wyjątki od zachowania się układów opisanych wyżej. I tak, w szeregu przypadków minerałów pęczniejących wysyconych jonami K obserwowano w zakresie niskiej i średniej prężności pary wodnej zjawisko kontrakcji sieci krystalicznej, nawet do $d < 1$ nm. Ponadto wiadomo, że duże kationy o małym ładunku (K^+ , Rb^+ , Cs^+) nie ulegają hydratacji. Kation potasu wchodzi w strukturę illitu, lokując się również w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu, gdzie następuje jego stabilizacja, a zarazem przejście jego struktury w strukturę miki.

O energii oddziaływania cząsteczek wody z powierzchnią decydują energie oddziaływania jej z jonami metali, jak też z tlenami w sieci krystalograficznej (tworzenie wiązań wodorowych). W pierwszym przybliżeniu energie oddziaływań cząsteczek pary wodnej z powierzchniowymi jonami metali można porównywać z energiami hydratacji danego kationu w roztworze nieskończenie rozcieńczonym [181, 182]. Wiadomo, że energie hydratacji rosną w szeregu :



Jednak energia adsorpcji, definiowana równaniem

$$\tilde{\epsilon} = \int \epsilon \chi(\epsilon) d\epsilon, \quad (21)$$

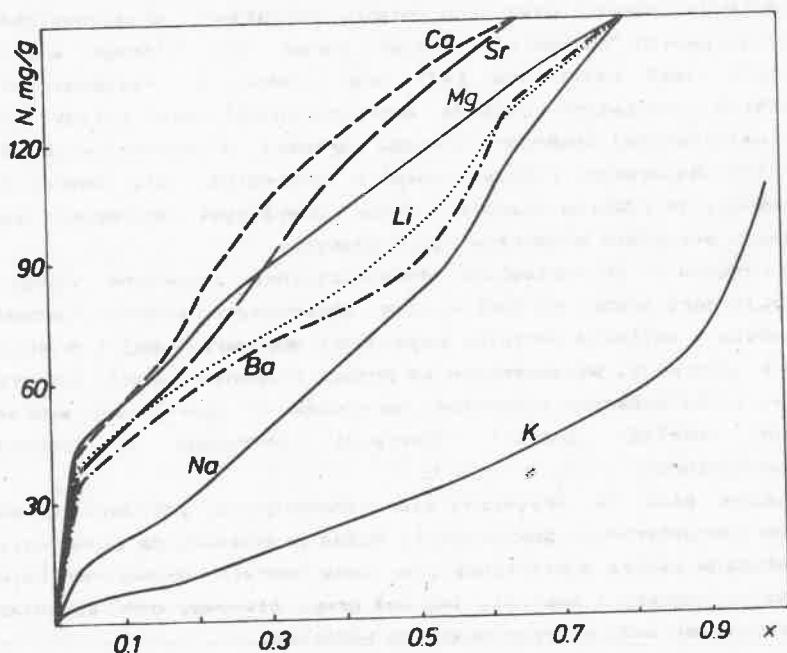
jest wielkością średnią, uśrednioną po całej powierzchni. Na jej wartość mają wpływ: rodzaj jonu metalu, odległości międzypakietowe (istnieje pewien "optymalny" rozmiar porów, dla którego energia adsorpcji jest największa [4]) oraz rodzaj i rozmieszczenie wszystkich pozostałych centrów energetycznych. Nie należy więc oczekiwać idealnej zgodności szeregu wartości $\tilde{\epsilon}$ wyznaczonego dla minerałów obsadzonych różnymi jonami z szeregiem (1). Można też wnioskować, że różnice pomiędzy dwoma powyższymi szeregami będą większe w przypadku minerałów pęczniejących.

Na rysunku 6 przedstawiono doświadczalnie zmierzone izotermy adsorpcji pary wodnej na bentonitach obsadzonych różnymi jonami, zaś tabela 4 zestawia wartości pojemności monowarstwowej i średnich energii adsorpcji, wyznaczonych za pomocą eksponencjalnej izotermy adsorpcji dla badanych minerałów. Na rysunku 7 wykreślono wybrane funkcje rozkładu energii adsorpcji otrzymane z równania eksponencjalnego.

Kolejne piki na krzywych $\chi(\epsilon)$ odpowiadają kolejnym grupom centrów energetycznych powierzchni. Można oczekiwać, że najbardziej energetyczne centra powierzchni to jony metali dwuwartościowych (zwłaszcza magnezu i wapnia), jak też grupy tlenowe, oddziałujące z cząsteczkami wody poprzez wiązania wodorowe.

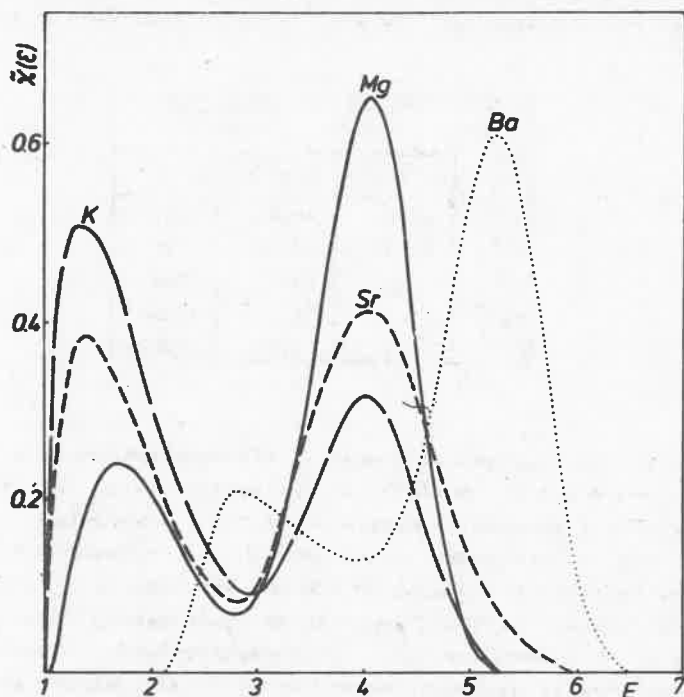
Tabela 4. Pojemności monowarstwy n , wartości pola powierzchni i średnie energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \tilde{\epsilon} - \epsilon_c$ ($\epsilon_c = 10.5$ kcal/mol) dla bentonitów

Jon obsadzający	Izoterma eksponencjalna		
	n (mg/g)	S (m ² /g)	$\Delta\epsilon$
Li ⁺	52.1	188.1	.240E+4
Na ⁺	39.4	142.4	.133E+4
K ⁺	12.4	45.0	.142E+4
Ca ⁺⁺	71.0	256.7	.211E+4
Sr ⁺⁺	59.7	215.9	.202E+4
Ba ⁺⁺	46.8	169.1	.286E+4
Mg ⁺⁺	57.6	208.0	.244E+4



Rys. 6. Izotermy adsorpcji pary wodnej na bentonicie wysyconym różnymi jonami

Wyniki przedstawione wyżej wskazują, że zarówno wartości średnich energii adsorpcji, jak i wielkość adsorpcji w zakresie niskich prężności względnych rośnie w szeregu $\text{Na} < \text{K} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Li} < \text{Mg} < \text{Ba}$. W zakresie wysokich prężności kolejność izoterm adsorpcji ulega zmianie: $\text{K} < \text{Na} < \text{Ba} < \text{Li} < \text{Mg} < \text{Sr} < \text{Ca}$. Szeregi te (zwłaszcza szereg pierwszy) różnią się znacznie od szeregu (20), podobne różnice obserwowano we wcześniejszych pracach [184, 185]. Jak już wspomniano wyżej, są one wynikiem nakładania się wielu efektów energetycznych i geometrycznych. Różnice wielkości adsorpcji w zakresie wysokich prężności są spowodowane głównie zdolnościami pęcznienia adsorbentu i wyniki uzyskane tutaj są ogólnie zgodne z wynikami



Rys. 7. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(E) = \chi(E)RT$ w zależności od $E = (\epsilon - \epsilon_c)/RT$ obliczone z izoterm przedstawionych na rysunku 6

literaturowymi. Natomiast zarówno niska wartość średniej energii adsorpcji, jak i pola powierzchni właściwej bentonitu K może być tłumaczona wspomnianym wyżej efektem kontrakcji stałej sieciowej d. W wyniku tego zjawiska możliwość wnikania wody w przestrzenie międzypakietowe bentonitu K ulega drastycznemu ograniczeniu, tak że w zasadzie jedynie powierzchnie zewnętrzne minerału pozostają dostępne dla cząsteczek pary wodnej.

Rysunek 8 przedstawia izotermę adsorpcji pary wodnej na illicie (Fithian Illite), wysyconym różnymi jonami. Tabela 5 zestawia średnie energie adsorpcji i powierzchnie właściwe tych adsorbentów.

Tabela 5. Pojemności monowarstwy n , wartości pola powierzchni i średnie energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_c$ ($\epsilon_c = 10.5$ kcal/mol) dla illitów

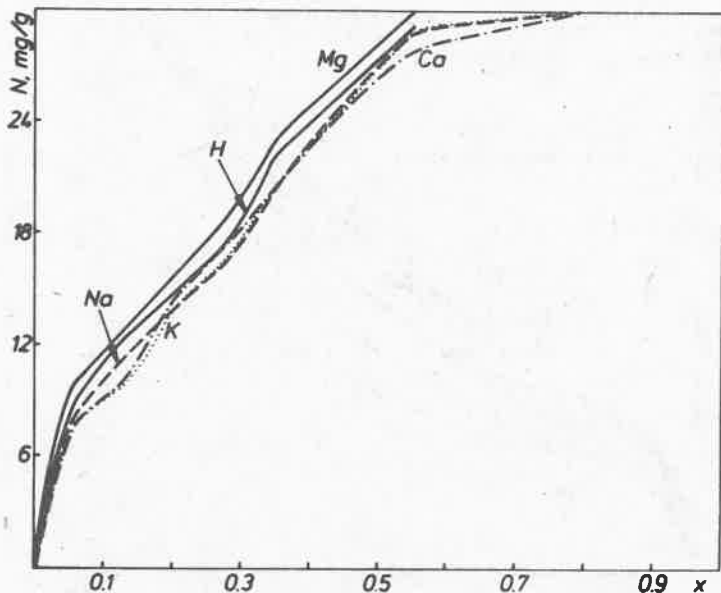
Jon obsa- dza- jący	Izoterma eksponencjalna		
	n (mg/g)	S (m ² /g)	$\Delta\epsilon$
H ⁺	13.8	49.9	.186E+4
Na ⁺	13.2	47.64	.170E+4
K ⁺	12.0	43.5	.166E+4
Mg ⁺⁺	14.1	51.2	.188E+4
Ca ⁺⁺	13.9	50.0	.170E+4

W tym przypadku energie adsorpcji (i izotermy adsorpcji w zakresie niskich i średnich prężności) zmieniają się w kolejności $K > Na \approx Ca > H > Mg$ i zgodność powyższego szeregu z szeregiem (20) jest lepsza niż w przypadku dyskutowanym poprzednio. Powszechnie wiadomo, że illit nie pęcznieje pod wpływem adsorpcji pary wodnej, niemniej jednak wartość powierzchni właściwych wskazuje na istnienie nieregularności geometrycznych powierzchni, prawdopodobnie te nieregularności odpowiedzialne są za obserwowane odstępstwa od sekwencji (20). Podkreślić też należy, że w przypadku illitu K nie obserwuje się tak drastycznej zmiany pola powierzchni właściwej, jak w przypadku bentonitu K.

Ostatnim minerałem badanym w tej pracy był kaolin hiszpański (jego skład mineralogiczny zestawiono w tabeli 3).

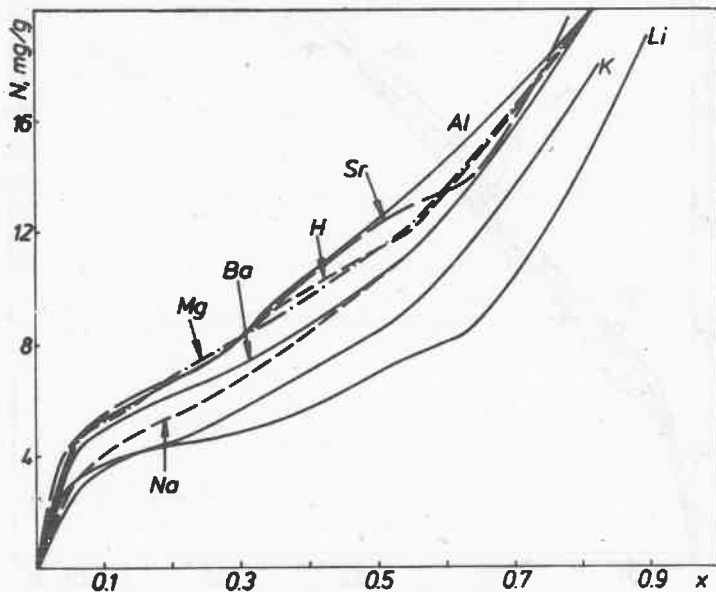
Na rysunku 9 przedstawiono izotermy adsorpcji pary wodnej na różnych monojonowych formach kaolinitu, zaś tabela 6 zestawia, podobnie jak poprzednio, wartości pola powierzchni i średnich energii adsorpcji, wyznaczonych za pomocą izotermy eksponencjalnej, natomiast na rysunku 10 przedstawiono wybrane funkcje rozkładu $\chi(\epsilon)$.

Wyznaczone wartości średnich energii adsorpcji zmieniają się w kolejności $Na > K > Li > H \approx Al > Mg > Sr > Ba$. Na podkreślenie zasługuje fakt, że dla jonów jednowartościowych szereg ten jest w pełni zgodny z szeregiem (20), odstępstwa występują w przypadku jonów dwuwartościowych. Ponadto różnice w średnich wartościach energii



Rys. 8: Izotermy adsorpcji pary wodnej na illicie wysyconym różnymi jonami

adsorpcji są tutaj niewielkie i znacznie mniejsze niż w przypadku bentonitów. Jest to oczywiste, bowiem bardzo małe wartości pola powierzchni właściwej wskazują na planarność adsorbujących powierzchni. W przypadku bentonitów, na skutek wnikania cząsteczek adsorbentu w pory następuje "zagęszczenie" potencjału adsorpcyjnego i, w konsekwencji, zwiększenie różnic w średnich energiach adsorpcji.

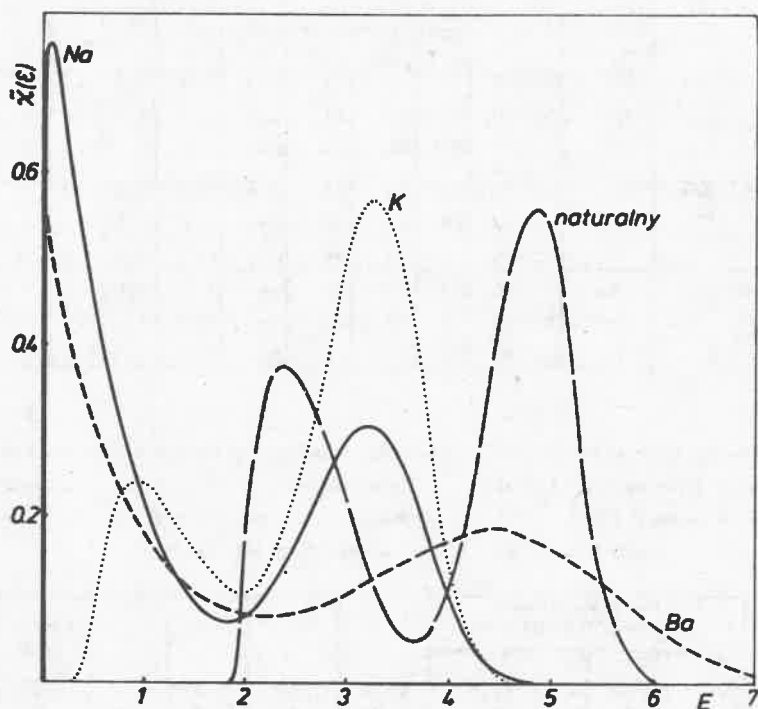


Rys. 9. Izotermy adsorpcji pary wodnej na kaolinie wysyconym różnymi jonami

Srednia energia adsorpcji (jak też wartości pola powierzchni właściwej) formy wodorowej i formy glinowej są praktycznie te same. Formę wodorową otrzymuje się poprzez traktowanie minerału 1N roztworem kwasu solnego. W kwaśnym środowisku następuje rozpuszczanie i hydroliza związków glinu, tak że na powierzchni znajdują się praktycznie jony glinowe. Wynika stąd, że obie formy: glinowa i wodorowa kaolinitu winny być praktycznie takie same.

Tabela 6. Pojemności monowarstwy n , wartości pola powierzchni i średnie energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \bar{\epsilon} - \epsilon_c$ ($\epsilon_c = 10.5$ kcal/mol) dla kaolinu

Jon obsadzający		-	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺
Izoterma eksponen- cjalna	n (mg/g)	6.06	5.90	5.42	4.24	5.92	5.78	6.05	5.24	5.90
	S (m ² /g)	21.9	21.8	19.6	15.3	22.0	20.9	20.8	19.0	21.3
	$\Delta\epsilon \cdot 10^{-4}$	.226	.219	.170	.191	.213	.222	.220	.231	.216



Rys. 10. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(\epsilon) = \chi(\epsilon)RT$ w zależności od $E = (\epsilon - \epsilon_c)/RT$ obliczone z izoterm przedstawionych na rysunku 9

2.5.2. Gleby

2.5.2a. Mady

Mady traktowane są jako oddzielna grupa gleb, ze względu na genezę ich powstawania. Do badań użyto trzech różnych mady: lekka, średnia i ciężka. Ich właściwości podano w tabelach 7 i 8.

Tabela 7. Charakterystyki mady

Nr	Typ gleby	Poziom gene-tycz-ny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. gra- nul.	Pró- chni- ca (%)	pH		CaCO ₃ (%) ³
				1-0.1	1-0.02	<0.02			H ₂ O	KCl	
1	mady lek-ka (Re- gów Sta- ry)	Ap	10-20	32	57	11	płz	1.3	5.0	4.3	-
2		(B)	30-40	28	61	11	płz	0.4	6.7	5.4	-
3		C	120-130	9	58	11	płz	no	7.7	6.2	-
4	mady śred- nia (Ce- zaryn)	A ₁	5-20	26	44	30	płz	2.3	5.5	4.5	-
5		(B)C	30-50	19	46	35	płz	0.7	6.0	4.8	-
6		C	70-85	8	46	46	płz	no	5.6	4.2	-
7	mady cięż- ka (Ka- rów)	Ap	5-15	31	23	46	gs	1.9	6.0	5.2	-
8		(B)C	30-40	15	19	66	gc	0.9	7.1	5.8	-
9		D	60-70	96	2	3	pl	no	7.4	6.9	-

no - nie oznaczano

Tabela 8. Charakterystyki mady, cd. (numery gleb takie same jak w części pierwszej tabeli). Oznaczenia: Σ - suma kationów wymiennych w meq/100g, KH - kwasowość hydrolityczna w meq/100g, zawartość P₂O₅ i K₂O w mg/100g wg Egnera

Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
1	2.05	0.52	0.43	0.06	3.06	3.23	0.8	1.2	6.6
2	3.94	0.87	0.13	0.06	5.00	0.83	1.8	1.2	1.5
3	11.29	2.40	0.17	0.14	14.00	0.52	1.6	0.5	0.6
4	3.99	0.79	0.30	0.16	5.24	3.90	9.0	9.7	10.8
5	4.61	0.63	0.11	0.13	5.48	2.33	6.0	2.5	8.0
6	10.23	1.64	0.30	0.22	12.39	4.05	26.4	6.6	17.5
7	10.04	1.16	0.33	0.08	11.61	2.93	7.7	9.4	10.0
8	19.21	3.54	0.31	0.17	23.23	1.73	0.0	5.5	22.3
9	1.37	0.19	0.06	0.08	1.70	0.38	0.7	1.8	1.9

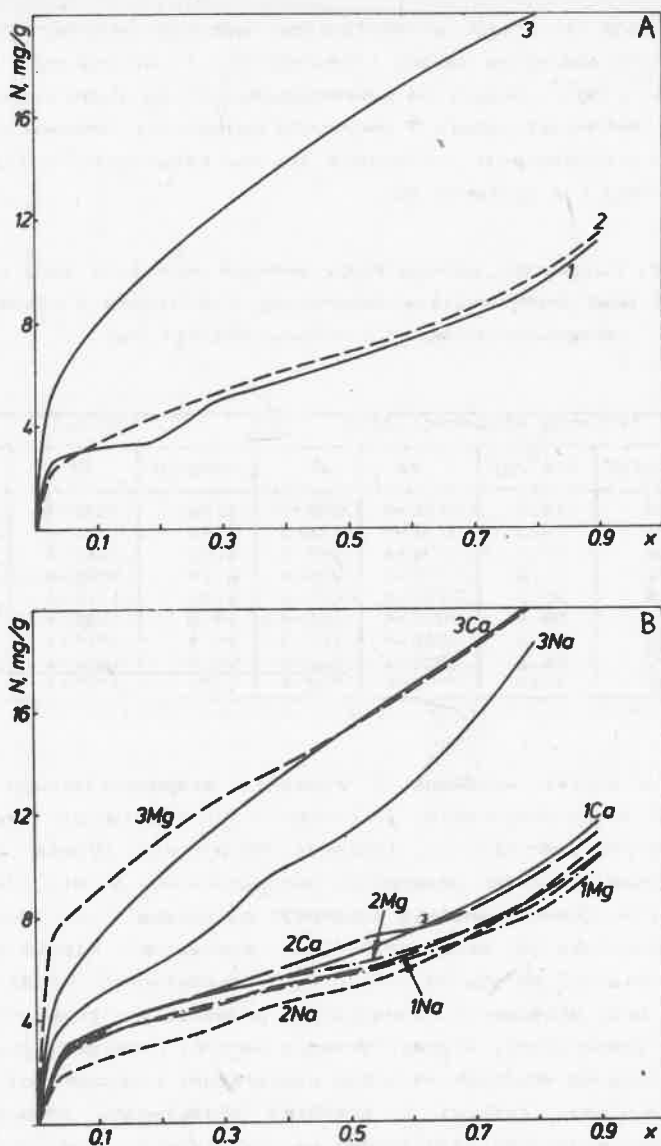
Na rysunkach 11 i 12 przedstawiono wybrane wykresy izoterm adsorpcji pary wodnej na mādach naturalnych i wysyconych jonami Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} . Numery na wykresach oznaczają gleby zestawione w tabeli 3. Natomiast tabela 9 porównuje pojemności monowarstwy i średnie energie adsorpcji wyznaczone dla mād naturalnych z izotermi eksponencjalnej i z izotermi BET.

Tabela 9. Pojemności monowarstwy, energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \tilde{\epsilon} - \epsilon_c$ (cal/mol) oraz średnie błędy kwadratowe δ obliczone z równania eksponencjalnego i równania BET dla mād

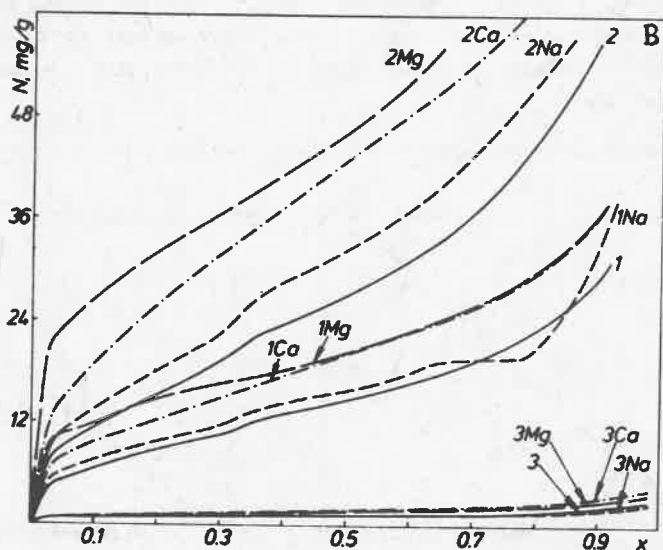
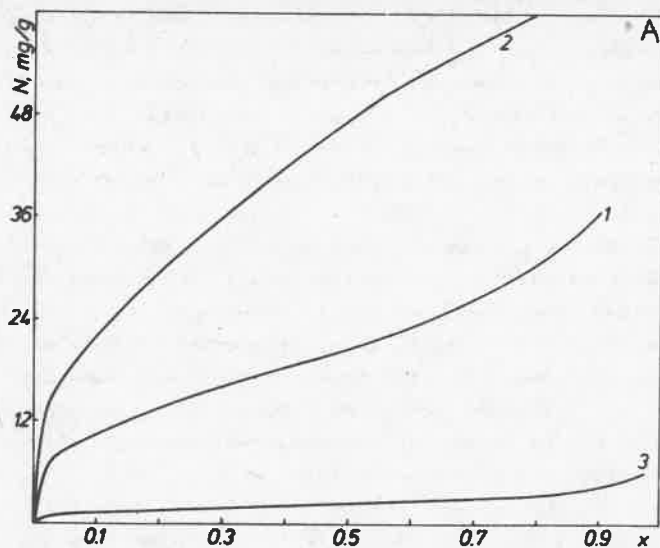
Nr	Izoterma eksponencjalna				BET		
	n(mg/g)	S(m ² /g)	$\Delta\epsilon$	δ	n(mg/g)	$\Delta\epsilon$	δ
1	3.62	12.9	.212E+4	.28E-3	3.56	.222E+4	.84E-3
2	4.01	14.2	.215E+4	.13E-3	3.96	.197E+4	.12E-2
3	9.86	32.7	.215E+4	.29E-3	9.02	.236E+4	.34E-2
4	6.31	21.8	.245E+4	.22E-4	6.79	.209E+4	.65E-2
5	6.99	22.4	.212E+4	.47E-6	6.22	.177E+4	.88E-2
6	16.2	58.4	.187E+4	.15E-4	14.5	.192E+4	.37E-2
7	11.4	41.4	.226E+4	.15E-3	10.4	.231E+4	.56E-2
8	26.7	96.6	.203E+4	.33E-3	25.3	.183E+4	.12E-2
9	1.25	4.45	.229E+4	.52E-4	1.58	.232E+4	.11E-2

Porównując wyniki uzyskane z równania eksponencjalnego i z równania BET można stwierdzić, że podobnie jak w przypadku wyników omawianych w podrozdziale 2.3, izoterma BET prowadzi prawie zawsze do nieco wyższej wartości pojemności monowarstwowej n, niż równanie eksponencjalne. Średnie energie adsorpcji obliczane z obu równań są podobne. Potwierdza to wcześniej (2.3) postawioną hipotezę, że sukces równania BET polega na tym, iż "uśrednianie" właściwości powierzchni przy stosowaniu równania BET prowadzi do hipotetycznej powierzchni jednorodnej, której "średnie warunki energetyczne" są bardzo zbliżone do średnich warunków powierzchni rzeczywistej.

W przypadku mady lekkiej i średniej właściwości adsorpcyjne gleby pobranej z poziomu najniższego są największe, zaś dla dwu pozostałych poziomów są bardzo zbliżone. Natomiast dla mady ciężkiej poziom najniższy wykazuje najsłabsze właściwości adsorpcyjne (był to w istocie prawie czysty piasek rzeczny).



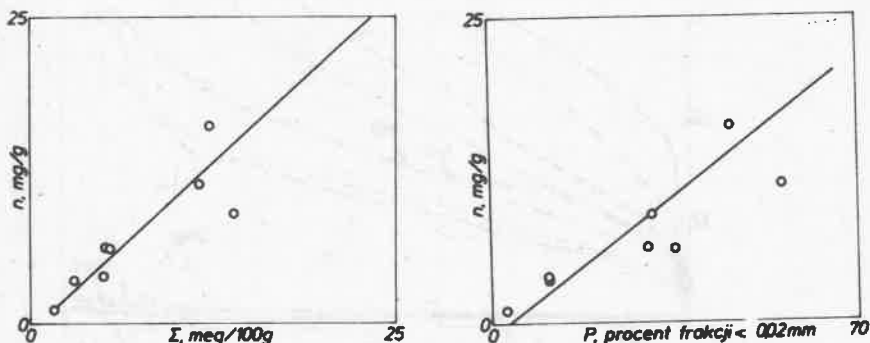
Rys. 11. Izotermy adsorpcji pary wodnej na madyie lekkiej (Regów Stary). Gleba: A - w formie naturalnej, B - monojonowej



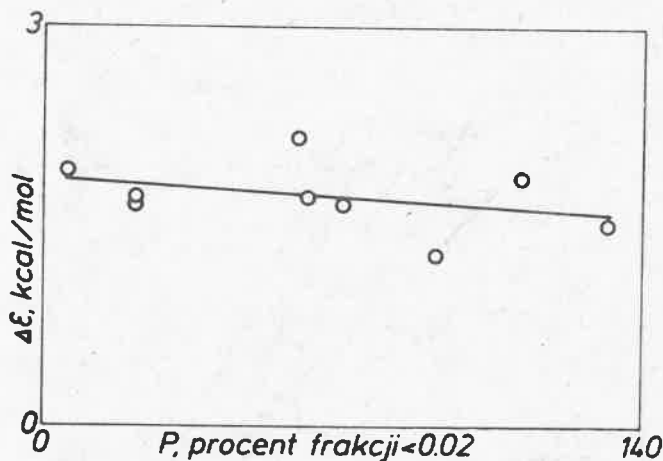
Rys. 12. Izotermy adsorpcji pary wodnej na madzie ciężkiej (Karów). Gleba w formie: A - naturalnej, B - monojonowej

Próbowano określić korelację pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi mad zebranych w tabelach 7 i 8 a pojemnościami monowarstwy i średnimi energiami adsorpcji. Na rysunku 13 przedstawiono korelację pomiędzy wartościami n i Σ oraz n i zawartością procentową p frakcji o średnicy mniejszej niż 0.02 mm. Na podstawie przedstawionych wykresów obliczono regresje liniowe. Otrzymano $n = -0.517 + 1.092\Sigma$ ($|r| = 0.948$) i $n = -1.134 + 0.328p$ ($|r| = 0.883$) (w nawiasach podano wyznaczone współczynniki korelacji, ich wartości bliskie jedności wskazują na istotność korelacji). Nie znaleziono natomiast korelacji pomiędzy średnimi wartościami energii adsorpcji a wielkościami zestawionymi w tabelach 7 i 8. Na rysunku 14 podano przykład szukania korelacji pomiędzy wartościami $\Delta\epsilon$ i p . Widoczne jest, że konstrukcja jakiegokolwiek krzywej regresji nie ma tu sensu (współczynnik korelacji liniowej był tu bardzo niski i wynosił $|r| = 0.13$).

Na rysunku 15 wykreślono zależności pomiędzy pojemnością monowarstwy i energią adsorpcji a rodzajem kationu użytego do modyfikacji gleby. Kationy K^+ , Na^+ , Ca^{++} i Mg^{++} uporządkowano w kolejności zgodnej z szeregiem (20), zachowując odległości pomiędzy nimi proporcjonalne do różnic energii hydratacji [181, 182], zaś na rysunku 16 podano przykłady funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$ wyznaczonych dla badanych mad.

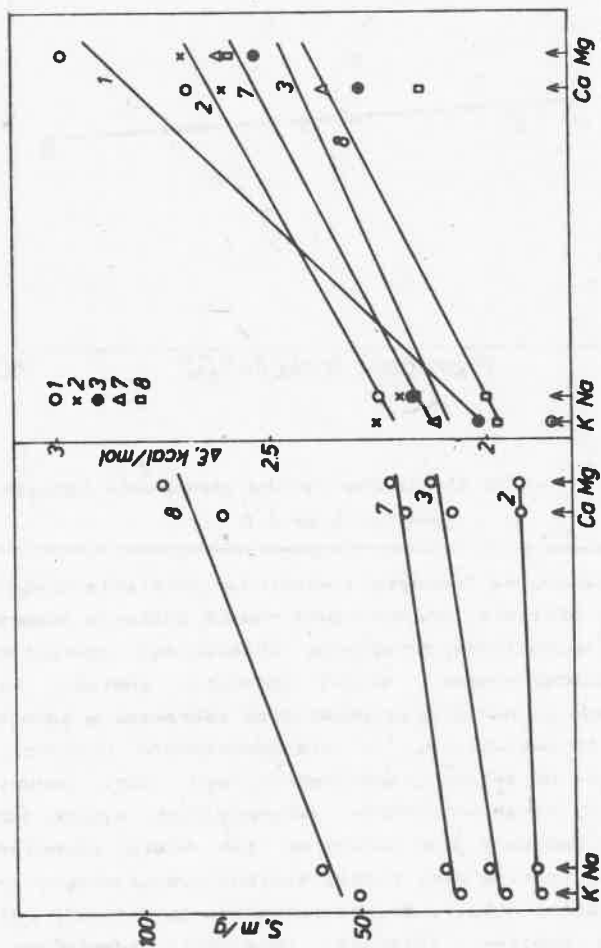


Rys. 13. Korelacje pomiędzy n i Σ oraz n i p dla mad

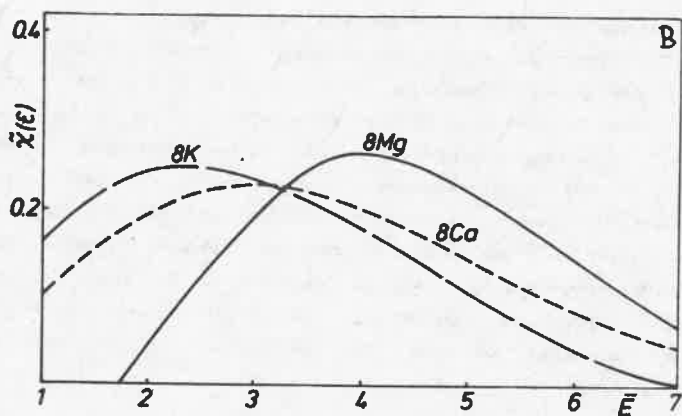
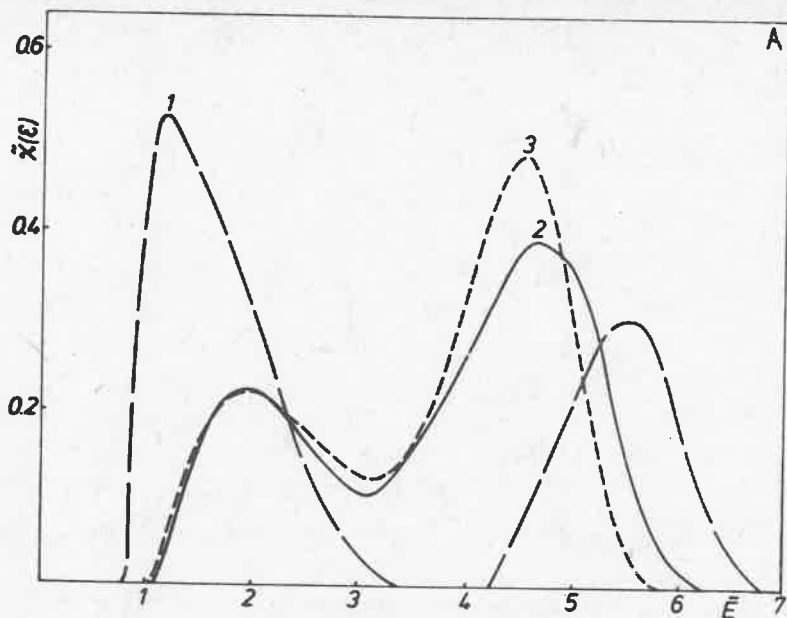


Rys. 14. Przykład ilustrujący próbę określenia korelacji pomiędzy $\Delta \epsilon$ i p

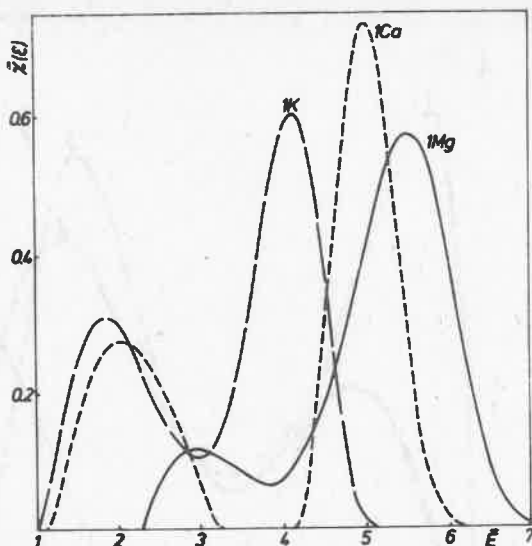
Funkcje rozkładu są "rozmyte", wykazując istnienie wielu centrów adsorpcyjnych. Niestety, na podstawie samych pomiarów adsorpcyjnych nie jest możliwe dokładne określenie chemicznego charakteru tych centrów. Nie zaobserwowano również korelacji pomiędzy kształtem funkcji rozkładu a charakterystykami gleb zebranymi w tabelach 7 i 8. Nie znaczy to oczywiście, że niejednorodność powierzchni nie zależy chociażby od składu granulometrycznego (por. rozdział 4), jednak rodzaj i charakter centrów adsorpcyjnych występujących na powierzchniach badanych gleb zależy od tak wielu czynników (np. skład chemiczny, porowatość, rodzaj kationu wysycającego, zawartość materii organicznej itp.), że znalezienie "prostych" zależności nie wydaje się możliwe. Istotnie, chemicznie identyczne centra adsorpcyjne mogą posiadać całkiem różne wartości energii adsorpcji, w zależności od miejsca ich położenia na powierzchni (np. na płaszczyźnie, czy też wewnątrz poru). Podobnie, możliwa jest sytuacja, w której różne chemicznie centra adsorpcyjne są charakteryzowane podobnymi wartościami energii adsorpcji [4, 1871].



Rys.15. Zależności pomiędzy rodzajem jonu obsadzającego a pojemnością monowarstwy n i średnią energią ΔE dla mied. Na boku rysunku zaznaczono wielkości otrzymane dla czystych gleb



Rys. 16. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(\varepsilon) = \chi(\varepsilon)RT$ w zależności od $E = (\varepsilon - \varepsilon_c)/RT$ obliczone dla sad w formach A - naturalnych, B - monojonowych



Rys. 16 c.d. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(e) = \chi(e)RT$ w zależności od $E = (e - e_c)/RT$ obliczone dla mād w formach monojonowych

Analizując wyniki przedstawione na rysunkach 15 i 16 można jednak stwierdzić, że obsadzenie próbek glebowych jonami jednowartościowymi powoduje zmniejszenie się ich właściwości adsorpcyjnych w wyniku głównie zmniejszenia się pola powierzchni właściwej, zaś obsadzenie ich jonami dwuwartościowymi prowadzi do zwiększenia się ich własności sorpcyjnych, przede wszystkim w wyniku wzrostu energii adsorpcji. Efekt ten maleje, gdy wyjściowa próbka glebowa zawierała znaczne ilości wymiennego jonu dwuwartościowego danego rodzaju (np. próbki 3, 6-8 z tabeli 3). Oczywiście jest, że obsadzanie podanych wyżej próbek jonami jednowartościowymi prowadzi do większego spadku ich własności adsorpcyjnych.

2.5.2b. Gleby wytworzone z lessów

Na rysunku 17 przedstawiono przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na glebie pławowej, wytworzonej z lessu (Rogów). Ich podstawowe właściwości fizykochemiczne zestawiono w tabelach 10 i 11.

Tabela 10. Charakterystyki gleb wytworzonych z lessów

Nr	Typ gleby	Poziom- gene- tycz- ny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. gra- nul.	Próchni- ca (%)	pH		CaCO ₃ (%) ³
				1- 0.1	.1- .02	< .02			H ₂ O	KCl	
1	płowa (Rogów)	Ap	10-20	11	56	33	1	1.81	5.2	4.3	-
2		A ₃	25-45	12	56	32	1	0.5	5.6	4.6	-
3		B ₁	70-80	8	55	37	li	no	5.9	4.6	-
4		C	120- 130	6	58	36	li	no	5.8	4.5	-
5	płowa (Pogórz)	Ap	5-20	15	57	28	1	2.49	4.9	4.5	-
6		A ₃	25-50	13	57	30	1	0.59	5.8	4.6	-
7		B ₁	60-75	6	54	40	li	no	5.9	4.6	-
8		C	100- 120	9	58	33	1	no	5.7	4.4	-

no - nie oznaczano

Tabela 11. Charakterystyki gleb wytworzonych z lessów, cd.
(numery gleb takie same jak w części pierwszej tabeli). Oznaczenia
jak w tabeli 8

Nr	Kationy wymienne J (meq/100 g)				Σ	KH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
1	2.00	0.18	0.25	0.08	2.51	4.05	3.0	9.0	2.1
2	1.50	0.19	0.17	0.08	1.94	1.73	3.4	7.2	2.2
3	6.24	1.10	0.27	0.11	7.72	1.73	6.2	8.4	11.4
4	6.24	1.16	0.30	0.18	7.88	2.03	6.0	9.0	12.0
5	1.50	0.23	0.50	0.11	2.34	5.25	5.3	23.0	2.5
6	1.87	0.24	0.15	0.08	2.34	1.73	4.1	5.4	3.0
7	6.69	1.23	0.30	0.14	8.66	2.10	6.0	9.0	14.0
8	5.74	1.10	0.27	0.14	7.25	1.75	5.7	8.4	11.4

Podobnie jak tabela 9, przedstawiona niżej tabela 12 zawiera wartości n i Δc wyznaczone z równania eksponencjalnego i z równania BET. Równania regresji liniowej pomiędzy wartościami pojemności monowarstwy wyznaczonej z równania eksponencjalnego i z równania BET podano w podrozdziale 2.3.

Ogólne obserwacje wskazują, że adsorpcja jest wyższa dla gleb pobranych z głębszych poziomów. Jest to spowodowane znacznym

wzrostem pola powierzchni właściwej tych próbek, bowiem jednocześnie obserwuje się dla tych próbek niższe wartości energii adsorpcji w porównaniu z próbkami pobranymi z poziomów powierzchniowych (por. tabela 12). Średnie energie adsorpcji pary wodnej na próbkach pobranych z wierzchnich warstw były w większości przypadków wyższe od energii wyznaczonych dla pozostałych próbek.

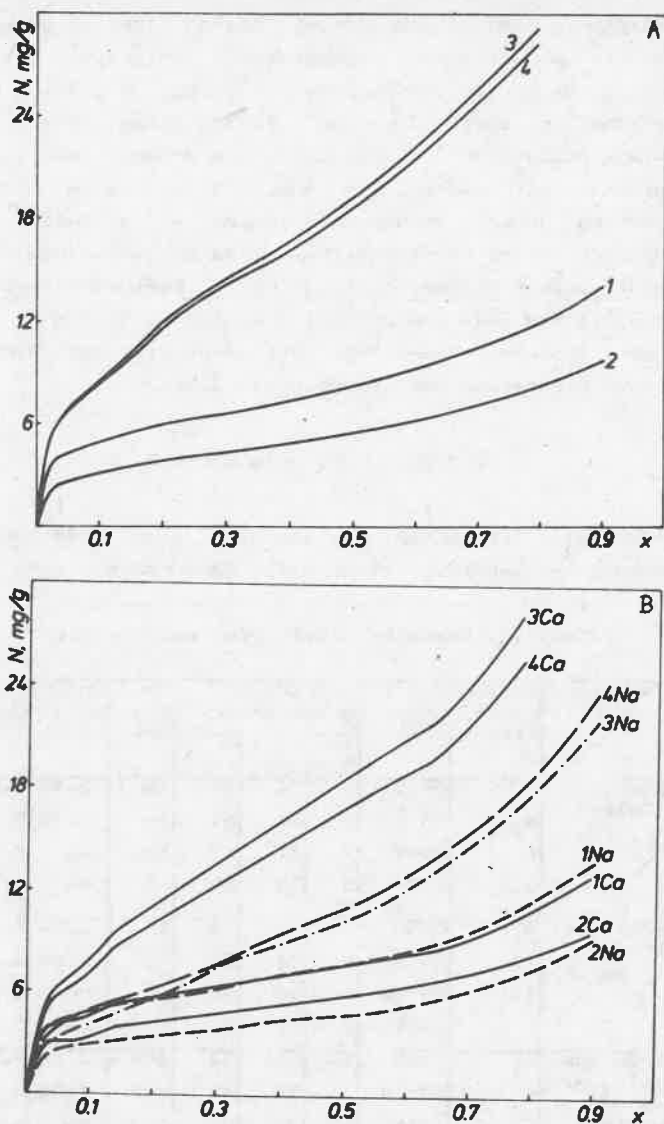
Tabela 12. Pojemności monowarstwy, energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_c$, w cal/mol, oraz odchylenia standardowe δ obliczone z równania eksponencjalnego i równania BET dla gleb 1-4 wytworzonych z lessów

Nr	Izoterma eksponencjalna				BET		
	n(mg/g)	S(m ² /g)	$\Delta\epsilon$	δ	n(mg/g)	$\Delta\epsilon$	δ
1	4.7	16.9	.303E+4	.39E-4	4.4	.328E+4	.25E-2
2	3.1	11.2	.261E+4	.27E-4	2.9	.292E+4	.18E-2
3	10.7	38.7	.202E+4	.16E-3	10.0	.217E+4	.97E-2
4	10.4	37.5	.204E+4	.14E-3	9.5	.222E+4	.10E-1

Podobnie jak w przypadku mad, wartości pojemności monowarstwy były ściśle skorelowane z zawartością kationów wymiennych w kompleksie sorpcyjnym i z zawartością frakcji o promieniach granul <0.02 mm, a wyznaczone współczynniki korelacji były bliskie jedności. Nie znaleziono natomiast korelacji pomiędzy wartościami $\Delta\epsilon$ i p oraz $\Delta\epsilon$ i Σ . Ze względu na brak miejsca wykresy te zostały tutaj pominięte, w podrozdziale 2.3 przedstawiono natomiast przykłady funkcji $\chi(\epsilon)$ (rysunku 3) dla gleby wytworzonej z lessu, pobranej z różnych poziomów. Kolejność tych funkcji jest podobna do kolejności izoterm adsorpcji.

Tabela 13. Porównanie wartości S i $\Delta\epsilon$ dla gleb 1-4 (tabela 10) obsadzonych różnymi jonami

Nr	K		Na		Ca		Hg	
	S m ² /g	$\Delta\epsilon$ kcal/mol	S m ² /g	$\Delta\epsilon$ kcal/mol	S m ² /g	$\Delta\epsilon$ kcal/mol	S m ² /g	$\Delta\epsilon$ kcal/mol
1	14.8	2.73	15.0	2.85	15.9	3.10	17.0	3.13
2	10.8	2.56	10.3	2.80	11.0	2.92	11.0	2.97
3	20.9	1.70	19.2	1.80	31.8	2.10	35.0	2.19
4	21.0	1.69	20.5	1.90	36.0	1.99	34.0	2.17



Rys. 17. Izotermy adsorpcji pary wodnej na glebie pławiej
wytworzonej z lessu (Rogów). Gleba w formie: A - naturalnej,
B - monojonowej

Obsadzenie gleb zarówno jonami jedno- jak i dwuwartościowymi powodowało w większości przypadków obniżenie się wielkości adsorpcji. Efekt ten spowodowany był raczej zmniejszeniem się pól powierzchni. W tabeli 13 podano przykład zmian wartości S i $\Delta\epsilon$ wraz ze zmianą rodzaju jonu obsadzającego. Widoczne jest, że wartości średnich energii adsorpcji są znacznie niższe w przypadku gleb obsadzonych jonami jednowartościowymi w porównaniu do gleb obsadzonych jonami dwuwartościowymi. Na uwagę zasługuje również, w przypadku próbek glebowych pobranych z poziomów głębszych, duże zmniejszenie się pola powierzchni w wyniku ich modyfikacji jonami jednowartościowymi. Efekt ten jest zupełnie analogiczny, jak w przypadku minerałów (por. podrozdział 2.5.1).

2.5.2c. Gleby wytworzone z iłów

Właściwości fizykochemiczne badanych gleb utworzonych z iłów zestawiono w tabelach 14 i 15. Porównanie tych danych z

Tabela 14. Charakterystyki gleb wytworzonych z iłów

Nr	Typ gleby	Poziom gene- tycz- ny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. . gran- nul.	Próchni- ca (%)	pH		CaCO ₃ (%) ³
				1- 0.1	.1- .02	< .02			H ₂ O	KCl	
1	piłowa (Gole- szów)	A ₁	0-25	7	34	59	ip	2.83	7.0	6.2	0.1
2		A ₃ B ₁	35-50	7	32	61	ip	0.38	5.3	4.4	-
3		C	70-90	7	31	62	ip	no	5.0	4.0	-
4		C	110- 130	5	36	59	ip	no	5.2	4.0	-
5	brunatna kwaśna (Cieszyn)	A ₁	0-30	6	40	54	ip	2.09	6.0	5.0	-
6		(B)	30-50	8	34	58	ip	0.54	6.5	5.4	-
7		(B)	50-70	5	30	65	ip	no	6.3	5.0	-
8		C	70-90	9	21	70	i	no	5.2	4.0	-
9	brunatna wylugowa- na (Dzie- gielew)	A ₁	0-25	13	34	53	gcp	2.78	7.0	6.0	0.04
10		A ₁ (B)	25-70	11	29	60	gcp	1.55	6.9	5.8	-
11		C	70-90	10	31	59	gcp	no	6.2	5.0	-
12	czarna z włściwa (Wola Go- łyńska)	A ₁	0-14	29	15	56	gc	2.95	7.5	6.3	0.04
13		A ₁ /C	40-45	10	8	82	i	1.28	7.6	6.4	0.2
14		C	100-	10	5	85	i	no	8.2	7.0	18.5

no - nie oznaczono

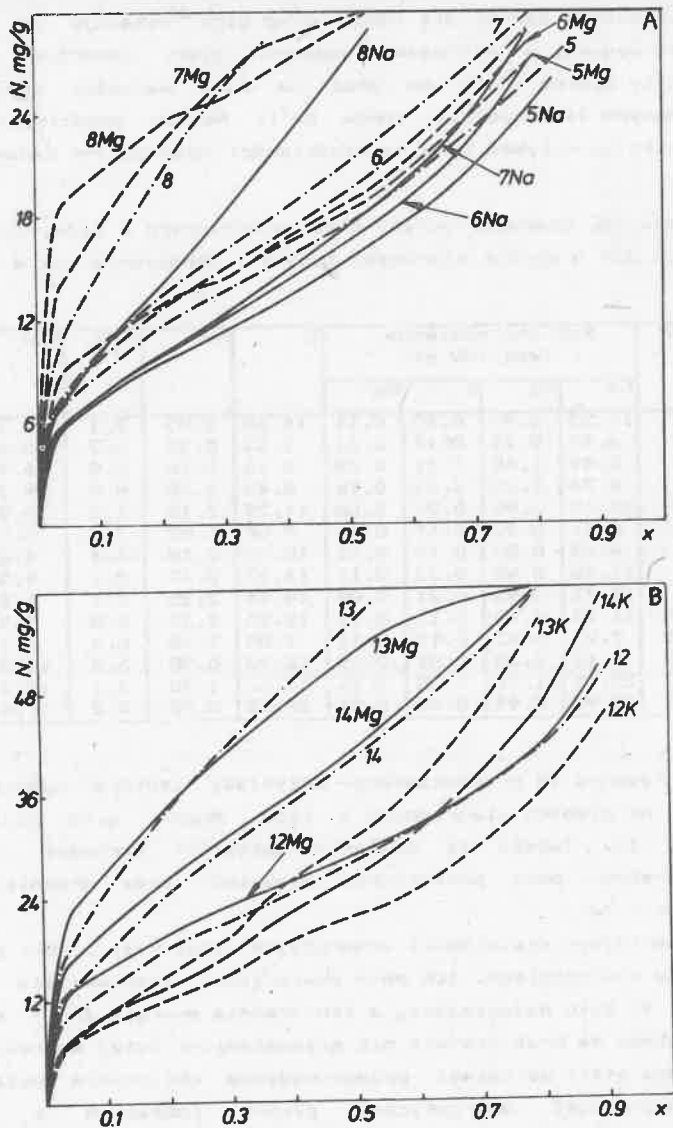
analogicznymi danymi dla innych grup gleb wskazuje na stosunkowo bardzo wysoką, w przypadku badanych gleb, zawartość frakcji o średnicy ziarna <0.02 mm oraz na duże wartości sumy kationów wymiennych (a zwłaszcza jonów Ca^{+}). Należy spodziewać się, że czynniki te wpłyną będą na właściwości adsorpcyjne badanych gleb.

Tabela 15. Charakterystyki gleb wytworzonych z ilów, cd. (numery gleb jak w części pierwszej tabeli). Oznaczenia jak w tabeli 8

Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	$\text{P}_{2.5}^{\text{O}}$	K_2^{O}	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
1	13.22	0.95	0.40	0.11	14.68	2.03	3.1	12.2	8.3
2	6.49	0.74	0.19	0.11	7.53	3.83	0.7	5.0	7.3
3	4.49	1.38	0.21	0.08	6.16	5.10	2.0	6.4	14.6
4	6.74	1.20	0.33	0.16	8.43	3.38	0.9	9.3	31.0
5	10.10	0.90	0.21	0.08	11.29	3.15	1.2	5.8	8.8
6	8.36	0.42	0.14	0.11	9.03	1.88	2.3	3.5	4.0
7	9.48	0.52	0.19	0.11	10.30	2.18	16.4	4.8	4.2
8	11.98	0.95	0.33	0.11	13.37	5.10	2.1	9.5	7.5
9	13.72	0.93	0.21	0.08	14.94	2.25	2.1	6.5	8.3
10	11.35	0.70	0.17	0.11	12.33	2.25	0.8	3.9	6.6
11	7.23	0.42	0.12	0.11	7.88	2.18	0.4	3.3	3.7
12	1.12	3.38	0.51	0.19	15.20	0.98	5.5	15.0	21.4
13	22.15	11.28	0.55	0.64	34.62	1.20	4.1	12.2	54.0
14	25.95	8.99	0.48	0.91	36.33	0.75	0.2	11.0	50.0

Na rysunku 18 przedstawiono przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na glebach utworzonych z ilów. Numery gleb objaśniono w tabeli 14. Tabela 16 zestawia natomiast wartości pojemności monowarstwy, pola powierzchni właściwej oraz średniej energii adsorpcji $\Delta\epsilon$.

Najmniejsze właściwości adsorpcyjne wykazywały próbki pobrane z poziomu wierzchniego. Ich pole powierzchni właściwej (za wyjątkiem próbki 9) było najmniejsze, a ich średnia energia $\Delta\epsilon$ - najwyższa. Ze względu na brak miejsca nie przedstawiono tutaj wykresów funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$; natomiast przeprowadzone obliczenia wykazały, że niejednorodność energetyczna próbek pobranych z poziomów najpłytszych (mierzona szerokością funkcji rozkładu) była największa. Natomiast wartość średnia energii adsorpcji, jak też zakres niejednorodności próbek pobranych z poziomów najniższych były najmniejsze.



Rys. 18. Przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na naturalnych glebach wytworzonych z ilów. Oznaczenia jak w tabeli 14

Tabela 16. Pojemności monowarstwy, energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_c$ (cal/mol) oraz odchylenia standardowe δ obliczone z równania eksponencjalnego dla gleb wytworzonych z ilów

Nr	Izoterma eksponencjalna			
	n(mg/g)	S(m ² /g)	$\Delta\epsilon$	δ
1	12.5	45.1	.251E+4	.15E-4
2	13.2	47.7	.219E+4	.24E-4
3	11.8	42.7	.214E+4	.22E-4
4	13.9	50.1	.207E+4	.17E-4
5	9.8	35.6	.232E+4	.19E-4
6	10.8	39.0	.227E+4	.34E-4
7	11.7	42.4	.216E+4	.40E-4
8	19.2	68.8	.196E+4	.10E-3
9	11.3	40.7	.231E+4	.11E-3
10	11.0	39.9	.227E+4	.12E-3
11	8.5	30.6	.220E+4	.20E-4
12	15.6	56.5	.219E+4	.32E-4
13	31.3	113	.193E+4	.25E-3
14	22.1	80.0	.191E+4	.25E-3

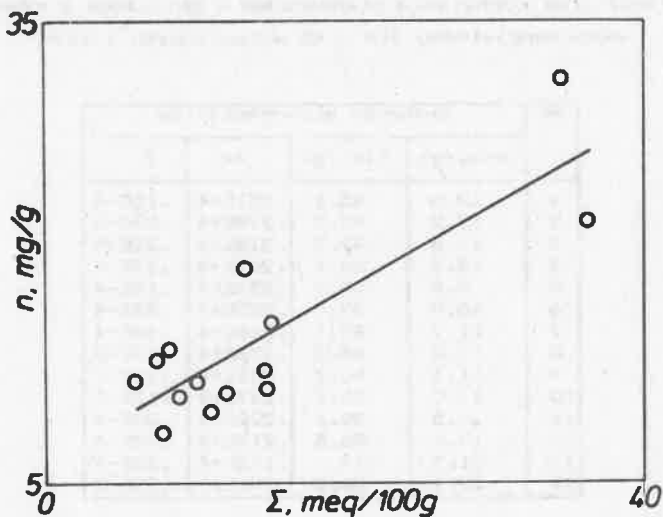
Podobnie jak w przypadku dwu omówionych wyżej rodzajów gleb, badano korelacje pomiędzy wartościami n i $\Delta\epsilon$ a charakterystykami tych gleb zebranych w tabelach 14 i 15. Niżej przedstawiono równania prostych regresji (wielkości w nawiasach to współczynniki korelacji, zaznaczyć też należy, że wszystkie wielkości wyrażono w jednostkach podanych w tabelach 14, 15 i 16), natomiast rysunek 19 przedstawia przykład analizy statystycznej dla określenia korelacji pomiędzy n i Σ . Nie znaleziono statystycznie istotnych korelacji pomiędzy wielkościami $\Delta\epsilon$ a charakterystykami gleb zebranych w tabelach 14 i 15. Otrzymano następujące równania:

$$n = 6.569 + 0.54794\Sigma \quad (r=0.85);$$

$$n = 9.4743 + 0.3050N_{Mg} \quad (r=0.85);$$

$$n = -19.214 + 0.5342p \quad (r=0.85).$$

Wyżej N_{Mg} oznacza ilość magnezu wymiennego (w meq/100g), a p jest procentem frakcji o ziarnie <0.02 mm.



Rys. 19. Przykład analizy statystycznej na korelację pomiędzy n i Σ przeprowadzonej dla gleb wytworzonych z iłów

W tabeli 17 przedstawiono typowe przykłady ilustrujące wpływ jonu modyfikującego na właściwości adsorpcyjne badanych gleb. Ogólnie mówiąc, wpływ ten jest tym większy, im większa jest całkowita pojemność wymienna danej gleby i im mniejsza zawartość danego jonu. Dodatek jonów magnezu prowadzi do istotnego wzrostu wartości Δs i niewielkich zmian (zazwyczaj zmniejszenia się) pola powierzchni właściwej. Jon wapniowy powoduje niewielkie zmiany obu wielkości Δs i S - wydaje się to być zrozumiałe, bowiem naturalne próbki glebowe charakteryzują się znaczną zawartością jonów wapniowych w kompleksie sorpcyjnym. Dodatek jonów jednowartościowych powoduje znaczne zmniejszenie się wielkości pola powierzchni (większe w przypadku jonów potasowych) oraz na ogół niewielkie zmniejszenie się Δs . Uporządkowany szereg wartości Δs jest w większości przypadków zgodny z szeregiem (20).

Tabela 17. Przykłady wpływu jonu modyfikującego na wartości S (w m^2/g) i $\Delta\epsilon$ (w cal/mol) dla gleb z tabeli 14

Nr	Mg		Ca		Na		K	
	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$
5	37.0	.295E+4	36.0	.222E+4	31.3	.210E+4	28.0	.237E+4
6	37.3	.283E+4	37.0	.230E+4	26.0	.208E+4	25.6	.218E+4
7	44.0	.248E+4	40.0	.221E+4	33.0	.198E+4	30.3	.209E+4
8	66.1	.2391E+4	66.3	.196E+4	47.6	.189E+4	35.1	.202E+4
12	55.5	.248E+4	52.5	.227E+4	43.0	.215E+4	39.9	.214E+4
13	101	.239E+4	99.2	.183E+4	68.0	.178E+4	57.0	.173E+4
14	80.3	.234E+4	70.5	.192E+4	53.1	.185E+4	47.0	.190E+4

2.5.2d. Gleby wytworzone z utworów pyłowych

Kolejną grupę gleb badanych w niniejszej pracy stanowiły gleby powstałe z utworów pyłowych. Podstawowe informacje o badanych glebach zawierają tabele 18 i 19.

Tabela 18. Charakterystyki gleb wytworzonych z utworów pyłowych

Nr	Typ gleby	Poziom gene-tycz-ny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. gran- ul.	Próchni- ca (%)	pH		CaCO_3 (%) ³
				1-0.1	.1-.02	<.02			H ₂ O	KCl	
1	płowa (Rudnik)	A ₁	10-20	8	50	42	płi	1.38	6.2	5.0	-
2		A ₃	35-50	6	57	37	płi	0.31	5.3	4.3	-
3		B ₁ C	60-80	3	53	44	płi	no	5.5	4.2	-
4		C	110-130	4	57	39	płi	no	5.6	4.3	-
5	płowa (Siemia- nowice)	Ap	5-20	39	40	21	płz	1.50	5.6	4.6	-
6		A ₃	30-40	21	51	28	płz	0.34	6.4	4.9	-
7		B ₁ C	55-65	13	53	34	płz	no	6.6	5.2	-
8		C	70-80	13	44	43	płi	no	6.4	5.0	-
9	brunatna wylugowa- na (Wą- wolnica)	A ₁	10-25	29	45	26	płz	1.55	6.3	5.3	-
10		(B)C	40-50	31	42	27	płz	0.25	6.5	5.2	-
11		(B)C	80-90	29	41	30	płz	no	6.6	5.3	-

Tabela 19. Charakterystyki gleb wytworzonych z utworów pyłowych, cd. (numery gleb takie same jak w części pierwszej tabeli).

Oznaczenia takie same jak w tabeli 8

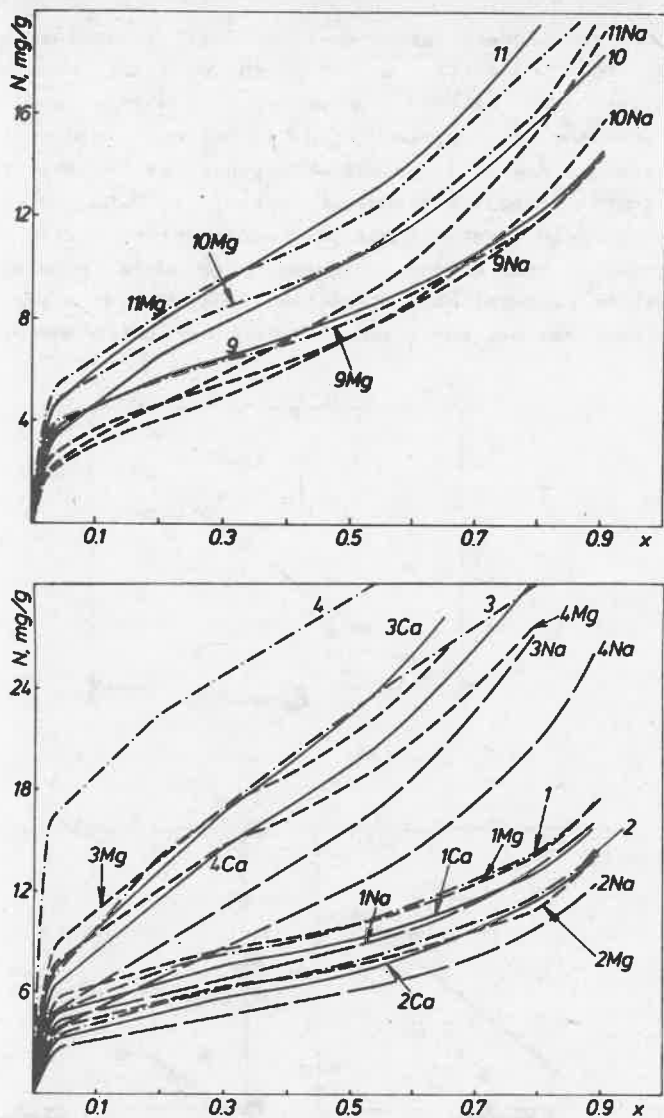
Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	P_2O_5	K_2O	Mg przy- swajal- ny
	Ca	Mg	K	Na					
1	2.49	0.15	0.32	0.06	3.02	3.08	3.6	13.0	2.0
2	2.00	0.29	0.12	0.13	2.54	2.63	4.4	2.4	3.0
3	5.24	1.69	0.24	0.13	7.40	3.30	9.0	8.8	20.0
4	5.24	1.75	0.32	0.13	7.44	2.63	8.4	8.0	18.8
5	2.49	0.34	0.40	0.11	3.34	2.85	6.0	11.9	3.6
6	2.99	0.63	0.15	0.08	3.85	1.43	2.2	4.0	6.0
7	5.49	1.17	0.17	0.08	6.91	1.20	3.6	3.2	12.4
8	7.23	1.58	0.21	0.18	9.20	1.35	1.4	4.0	17.0
9	4.49	0.39	0.57	0.13	5.58	2.55	8.8	24.4	4.0
10	5.11	0.71	0.21	0.19	6.22	1.58	8.6	3.2	6.8
11	5.99	0.85	0.23	0.19	7.26	1.35	10.0	3.8	8.0

Na rysunku 20 przedstawiono przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej otrzymanych na naturalnych i obsadzonych jonami glebach powstałych z utworów pyłowych, zaś tabela 20 zestawia porównanie pojemności monowarstwowych i energii $\Delta\epsilon$ otrzymanych dla gleb naturalnych na podstawie równania eksponencjalnego i równania BET.

Tabela 20. Pojemności monowarstwy, energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \tilde{\epsilon} - \epsilon_c$ (cal/mol) oraz odchylenia standardowe δ obliczone z równania eksponencjalnego i równania BET dla gleb wytworzonych z utworów pyłowych

Nr	Izoterma eksponencjalna				BET		
	n(mg/g)	S(m ² /g)	$\Delta\epsilon$	δ	n(mg/g)	$\Delta\epsilon$	δ
1	5.7	20.6	.256E+4	.21E-3	5.4	.291E+4	.25E-2
2	4.4	15.9	.240E+4	.80E-3	4.8	.222E+4	.53E-2
3	12.2	44.2	.200E+4	.10E-3	10.8	.186E+4	.74E-2
4	18.2	65.8	.301E+4	.40E-4	15.0	.348E+4	.38E-2
5	3.5	12.7	.288E+4	.10E-3	uj.	-	-
6	3.8	13.6	.234E+4	.94E-4	3.9	.212E+4	.14E-2
7	13.8	50.0	.221E+4	.56E-3	13.2	.215E+4	.10E-1
8	11.2	40.5	.192E+4	.10E-3	11.4	.189E+4	.59E-2
9	4.6	16.6	.258E+4	.10E-3	4.5	.244E+4	.38E-2
10	5.8	20.9	.199E+4	.16E-3	5.0	.218E+4	.52E-2
11	7.0	25.2	.205E+4	.24E-3	uj.	-	-

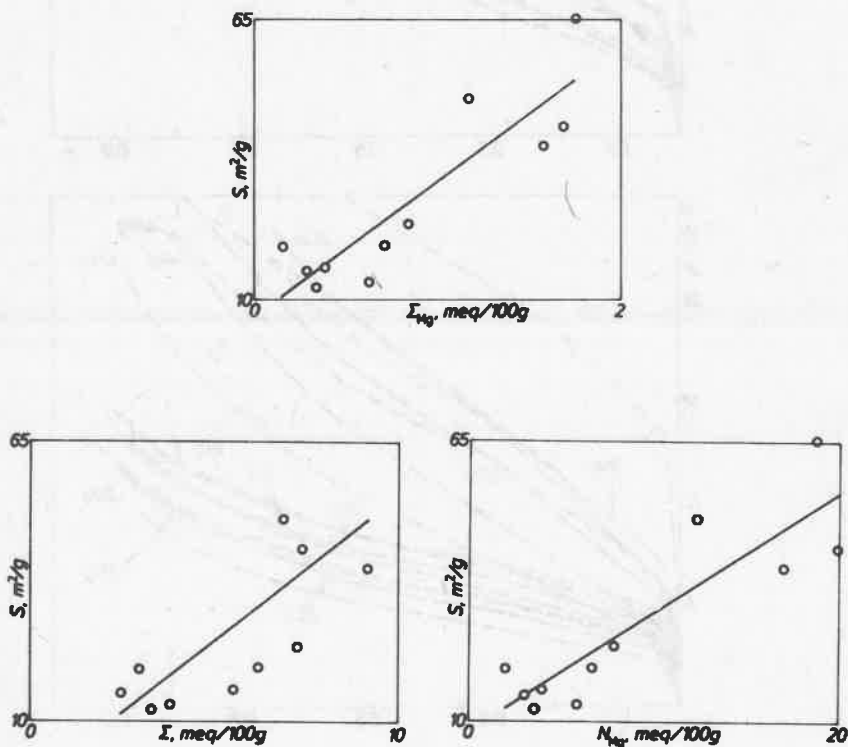
uj - ujemne c.



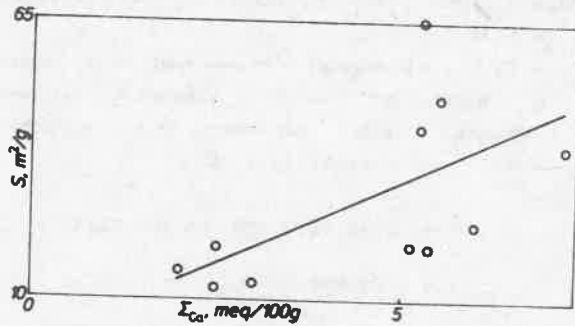
Rys. 20. Przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na naturalnych i modyfikowanych glebach powstałych z utworów pyłowych. Numery są zgodne z podanymi w tabeli 18

W dwu przypadkach (gleby nr 5 i 11) zastosowanie klasycznej metody BET prowadziło do ujemnych wartości współczynnika c . Oczywiście w takich przypadkach wyznaczanie pojemności monowarstwowej na podstawie równania BET nie miało sensu.

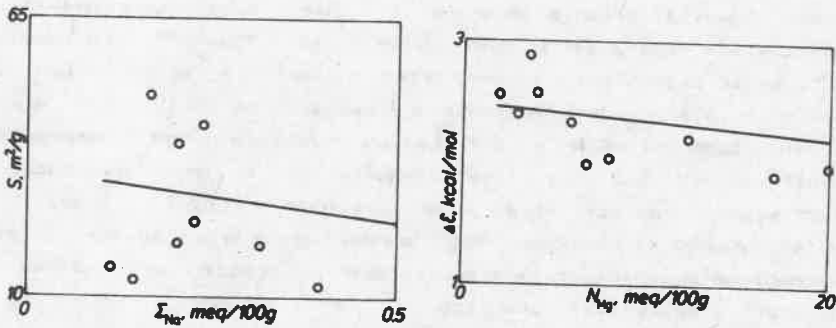
Wszystkie badane gleby charakteryzują się wysoką (i zbliżoną) zawartością frakcji o średnicach granul < 0.02 mm (p). Z tego powodu badanie korelacji pomiędzy wielkościami S (lub Δc) a p nie miało sensu. Analizowano natomiast dokładnie korelacje pomiędzy wszystkimi pozostałymi wielkościami zestawionymi w tabelach 18 i 19 a wielkościami pól powierzchni S gleb i średnich energii Δc .



Rys. 21. Korelacje pomiędzy S i Σ_x , gdzie x jest rodzajem jonu, pomiędzy S i Σ oraz S i N_{Mg} dla gleb z tabeli 18



Rys. 21 c.d. Korelacje pomiędzy S i Σ_x , gdzie x jest rodzajem jonu, pomiędzy S i Σ oraz S i N_{Mg} dla gleb z tabeli 18



Rys. 22. Przykład ilustrujący próbę określenia korelacji pomiędzy $\Delta\epsilon$ i N_{Mg} oraz S i Σ_{Na}

Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy wielkością pola powierzchni właściwej S a całkowitą ilością kationów wymiennych Σ , ilością kationów wapnia i magnezu Σ_{Ca} i Σ_{Mg} oraz ilością magnezu

przyswajalnego N_{Mg} oraz brak korelacji (współczynniki $|r|$ rzędu 0.1) pomiędzy S i wszystkimi pozostałymi wielkościami zestawionymi w tabelach 18 i 19.

Na rysunku 21 przedstawiono liniowe regresje pomiędzy S i ΣCa , ΣMg i N_{Mg} . Wyznaczone równania regresji liniowej zestawiono niżej (w nawiasach podano wartości $|r|$, wszystkie wielkości wyrażono w jednostkach z tabel 19 i 20):

$$S = -3.026 + 5.7248 \Sigma Ca \quad (|r| = 0.72);$$

$$S = 0.8419 + 6.495 \Sigma Mg \quad (|r| = 0.63);$$

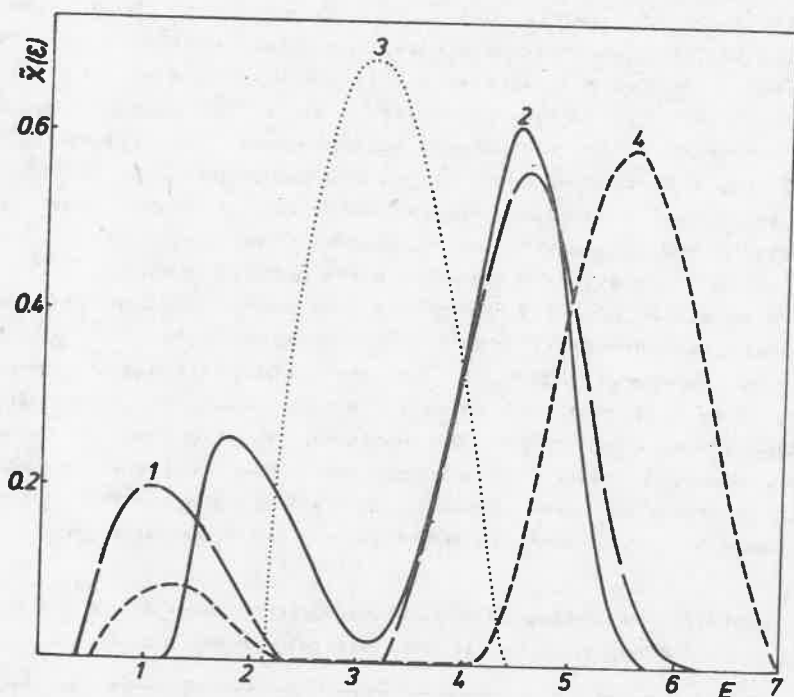
$$S = 6.597 + 2.6537 N_{Mg} \quad (|r| = 0.89);$$

$$S = 7.9874 + 2.3434 N_{Mg} \quad (|r| = 0.90).$$

Wyniki te wskazują na największą korelację pomiędzy wielkościami S i N_{Mg} , nie stwierdzono natomiast korelacji pomiędzy zawartością jonów jednowartościowych i wielkością S (np. w przypadku jonów Na^+ wartość współczynnika korelacji $|r|$ wynosiła 0.17, por. rysunek 22A). Również średnie energie $\Delta\epsilon$ nie były skorelowane z wielkościami zebranymi w tabelach 18 i 19. Ilustruje to rysunek 22B, gdzie przedstawiono wynik próby znalezienia regresji liniowej pomiędzy $\Delta\epsilon$ i N_{Mg} (współczynnik $|r|$ wynosił tu 0.15). W świetle badań przedstawionych w pozostałych punktach tego podrozdziału wynik ten nie jest oczywiście zaskoczeniem i jego wytłumaczenie jest w pełni analogiczne do przedstawionego w punkcie 2.5.2a.

Na rysunku 23 porównano funkcje rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$ wyznaczone z doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na próbkach gleby płowej utworzonej z pyłu (Rudnik), pobranych z różnych poziomów genetycznych.

Za wyjątkiem próbki 3 (poziom genetyczny B_1C), wszystkie pozostałe funkcje rozkładu wskazują na istnienie znacznej niejednorodności energetycznej powierzchni: dwa szerokie maksima odpowiadają dwu różnym grupom centrów adsorpcyjnych. Jak już stwierdzono poprzednio, na podstawie danych adsorpcyjnych, jak też danych zawartych w tabelach 18 i 19, nie jest możliwa interpretacja poszczególnych pików na krzywych $\chi(\epsilon)$. W szczególności trudne jest uzasadnienie kształtu funkcji rozkładu dla próbki 3. Zaznaczyć



Rys. 23. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(e) = \chi(e)RT$ w zależności od $E = (e - e_c)/RT$ obliczone dla gleb 1-4 z tabeli 18

tutaj należy, że w tym przypadku zarówno wielomian najlepiej aproksymujący dane doświadczalne, jak też dwa "kolejne" (w sensie minimum sumy kwadratów odchyłeń) wielomiany aproksymujące prowadzą do praktycznie takiej samej funkcji rozkładu $\chi(e)$, co wskazuje na stabilność rozwiązań równania całkowitego adsorpcji względem $\chi(e)$.

Próbki pobrane z niższych poziomów genetycznych wykazywały większą adsorpcję, przy czym spowodowane to jest głównie ich

większym polem powierzchni właściwej, bowiem wartości energii $\Delta\epsilon$ były większe dla próbek pobranych z poziomów płytszych (por. tabela 20 i rysunek 23). Wyjątkiem jest tu próbka 4 (gleba płowa, Rudnik, poziom C), charakteryzująca się zarówno dużą energią ($\Delta\epsilon=0.301E+4$ cal/mol), jak też dużą wartością pola powierzchni właściwej ($S=65.8$ m²/g). Podkreślić należy, że wysycenie tej próbki jonami powoduje zmniejszenie się jej właściwości adsorpcyjnych (por. rysunek 20).

W tabeli 21 zestawiono wielkości pól powierzchni i energii $\Delta\epsilon$ wyznaczonych z równania eksponencjalnego dla próbek 1-4 (por. tabelę 9) modyfikowanych różnymi jonami. Obserwowane tutaj zmiany są typowe dla wszystkich badanych w tym punkcie gleb.

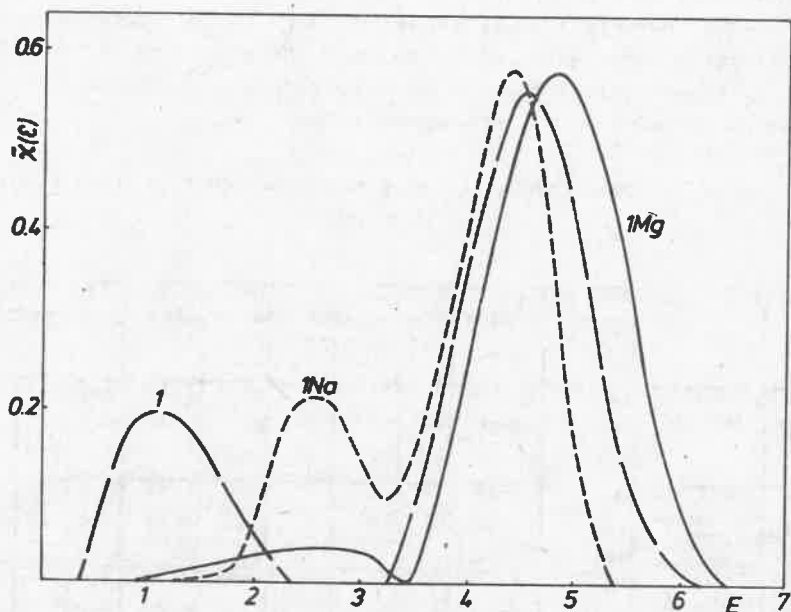
Za wyjątkiem próbki 4 obsadzenie gleb jonami magnezu powodowało wzrost średnich energii adsorpcji (przeciętnie o ok. 300 cal/mol), podczas gdy energie adsorpcji wszystkich pozostałych modyfikowanych gleb były zbliżone do energii adsorpcji gleb naturalnych. Jednocześnie obserwowano, że wartości S gleb naturalnych i modyfikowanych jonami dwuwartościowymi były zbliżone, natomiast pola powierzchni gleb obsadzonych jonami jednowartościowymi - znacznie niższe od wartości wyznaczonych dla gleb naturalnych.

Tabela 21'. Przykłady wpływu jonu modyfikującego na wartości S (w m²/g) i $\Delta\epsilon$ (w cal/mol) dla gleb 1-4 z tabeli 18

Nr	Mg		Ca		Na		K	
	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$
1	22.2	.291E+4	19.2	.271E+4	17.9	.260E+4	16.1	.268E+4
2	16.3	.274E+4	14.5	.247E+4	12.3	.239E+4	11.6	.244E+4
3	44.6	.218E+4	43.2	.198E+4	28.7	.190E+4	22.8	.200E+4
4	39.0	.2301E+4	38.1	.201E+4	24.9	.189E+4	21.5	.192E+4

Na rysunku 24 porównano funkcje rozkładu $\chi(\epsilon)$ wyznaczone dla gleby 1 modyfikowanej różnymi jonami. Podczas modyfikacji próbki jonem następuje zastępowanie składników kompleksu sorpcyjnego przez dany jon modyfikujący. Jednocześnie, ponieważ proces modyfikacji przebiega na mokro, nie jest możliwe uniknięcie wymywania z gleby pewnych składników (np. materii organicznej). Dlatego też interpretacja uzyskanych wyników jest bardzo trudna. Pomimo tego, autorka jest skłonna wiązać najbardziej energetyczne położenia

z hydratacją jonów dwuwartościowych. Na możliwość takiej interpretacji wskazuje charakter zmian funkcji $\chi(\epsilon)$ na rysunku 24.



Rys. 24. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(\epsilon) = \chi(\epsilon)RT$ w zależności od $E = (\epsilon - \epsilon_c)/RT$ obliczone dla gleby 1 z tabeli 18 modyfikowanej różnymi jonami

Niestety, "zachowanie się" próbki 4, której własności zebrane w tabelach 18 i 19 są bardzo zbliżone do własności próbki 3 nie może być tu objaśnione. Podanie właściwej interpretacji wymagałoby przeprowadzenia badań (składu mineralogicznego, rentgenowskich itp.), które, jak dotychczas nie są możliwe do przeprowadzenia w laboratorium autorki.

2.5.2e. Gleby wytworzone z piasków gliniastych i luźnych

Badania gleb wytworzonych z piasków luźnych i gliniastych (por. tabele 22 i 23) prowadzono wg takiego samego schematu, jak w przypadku pozostałych gleb. W odróżnieniu od gleb omawianych poprzednio, gleby wytworzone z piasków charakteryzowały się bardzo wysoką zawartością frakcji o średnicy ziarna z zakresu 0.1-1 mm. Również wartości Σ były stosunkowo niewielkie.

Tabela 22. Charakterystyki gleb wytworzonych z piasków luźnych i gliniastych

Nr	Typ gleby	Poziomogene-tyczny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. granu- l.	Próchni- ca (%)	pH		CaCO ₃ (%)
				1-0.1	.1-0.02	<.02			H ₂ O	KCl	
1	płowa (Sitno)	Ap	10-20	71	21	8	ps	1.10	6.5	5.0	-
2		A ₃	25-35	81	14	5	pl	0.20	6.8	5.5	-
3		B ₁ C	45-55	67	27	6	psp	-	7.1	5.8	-
4	brunatna wyługowa- na (Po- wiadacze)	A ₁	5-15	81	12	7	ps	1.42	6.1	4.8	-
5		(B)	25-35	86	8	6	ps	0.31	6.0	4.8	-
6		(B)	50-60	90	7	3	pl	no	6.7	5.3	-
7	płowa (Malewi- cze Dol- ne)	A ₁	5-15	46	34	20	pgmp	2.29	5.6	4.7	-
8		A ₃	30-40	42	34	24	plp	0.72	6.0	4.8	-
9		B ₁	50-60	58	25	17	pgm	no	6.2	4.9	-
10		C	79-80	64	64	17	pgm	no	5.8	4.8	-
11	brunatna wyługowa- na (Pło- cicz)	Ap	5-20	61	28	11	pglp	2.51	6.1	4.8	-
12		(B)	30-40	64	26	10	psp	0.94	6.2	4.9	-
13		(B)/C	70-80	54	26	20	pgmp	no	6.4	5.2	-
14		C	130-150	57	26	17	pgmp	no	6.9	5.6	-

no - nie oznaczano

Na rysunku 25 przedstawiono przykładowe izotermy adsorpcji, zaś tabela 24 zestawia podstawowe wyniki uzyskane z równania eksponencjalnej izotermy adsorpcji.

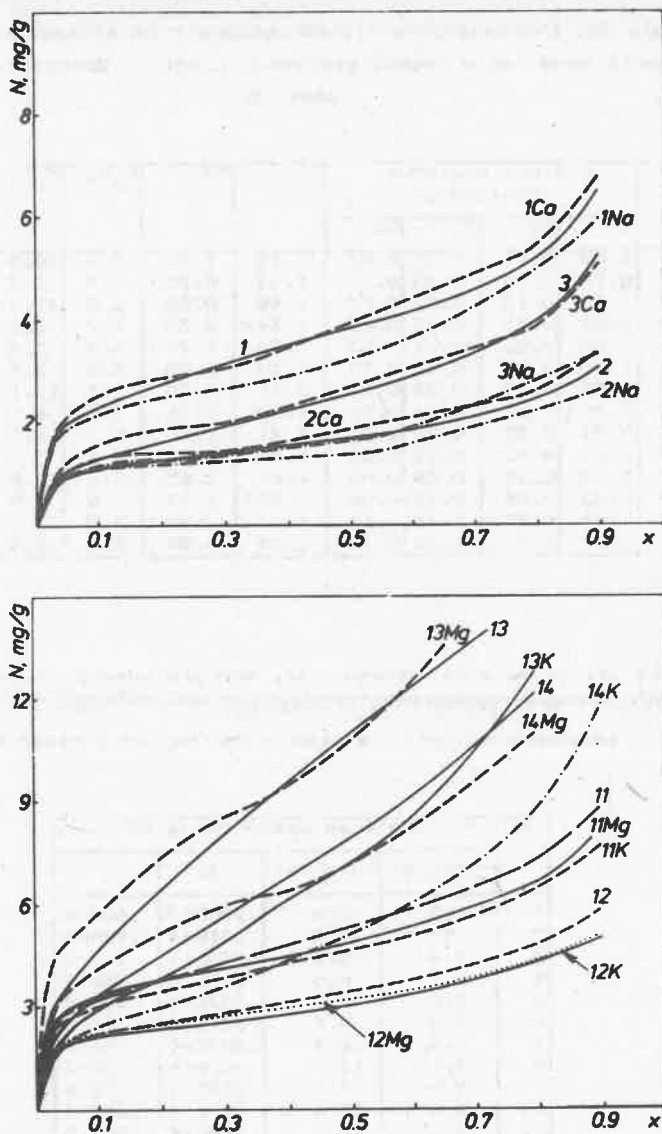
Za wyjątkiem gleb 11-14 (brunatna wyługowana, Płocicz), najwyższą adsorpcję pary wodnej obserwowano na próbkach pobranych z

Tabela 23. Charakterystyki gleb wytworzonych z piasków (numery gleb takie same jak w części pierwszej tabeli). Oznaczenia jak w tabeli 8

Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
1	1.00	0.11	0.30	0.03	1.44	1.88	5.4	10.0	0.9
2	0.75	0.10	0.15	0.03	1.03	0.75	3.4	5.2	0.9
3	1.00	0.13	0.32	0.03	1.48	0.60	1.8	12.4	1.3
4	1.12	0.06	0.13	0.03	1.34	2.33	4.9	3.6	0.7
5	1.00	0.06	0.11	0.03	1.20	1.73	4.7	3.2	0.5
6	1.00	0.06	0.06	0.03	1.15	0.98	3.3	2.3	0.7
7	1.50	0.29	0.34	0.03	2.16	4.20	8.4	12.1	1.9
8	0.75	0.21	0.21	0.06	1.23	2.25	9.0	4.9	0.4
9	0.75	0.35	0.08	0.03	1.21	1.20	5.7	6.4	6.0
10	1.25	0.43	0.11	0.03	1.82	1.13	5.7	5.2	5.0
11	1.00	0.25	0.38	0.06	1.69	2.85	4.8	11.0	3.0
12	0.62	0.06	0.15	0.06	0.89	1.73	5.0	7.0	2.3
13	3.49	0.77	0.18	0.13	4.57	1.20	2.8	2.0	3.6
14	2.99	0.66	0.13	0.13	3.94	0.83	2.8	3.4	5.5

Tabela 24. Pojemności monowarstwy, energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \epsilon^{\infty} - \epsilon_c$ (cal/mol) oraz odchylenia standardowe δ obliczone z równania eksponencjalnego dla gleb wytworzonych z piasków

Nr	Izoterma eksponencjalna			
	n (mg/g)	S (m ² /g)	$\Delta\epsilon$	δ
1	2.2	7.8	.290E+4	.60E-4
2	.97	3.5	.331E+4	.18E-4
3	1.4	5.1	.225E+4	.12E-3
4	2.3	8.6	.297E+4	.35E-4
5	2.0	7.2	.337E+4	.10E-4
6	1.5	5.4	.327E+4	.13E-4
7	4.5	16.4	.284E+4	.10E-4
8	3.1	11.2	.301E+4	.28E-4
9	2.5	9.1	.230E+4	.17E-4
10	3.5	12.6	.197E+4	.20E-4
11	3.1	11.2	.294E+4	.96E-5
12	2.0	7.1	.362E+4	.12E-4
13	6.1	21.9	.184E+4	.61E-5
14	4.3	15.5	.186E+4	.27E-5



Rys. 25. Przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na naturalnych i modyfikowanych glebach wytworzonych z piasków

warstwy wierzchniej, próbki te charakteryzowały się (w porównaniu do próbek pobranych z pozostałych poziomów) stosunkowo dużymi wielkościami $\Delta\epsilon$ i S . Natomiast najwyższe wartości energii adsorpcji obserwowano w przypadku próbek pobranych z drugiego kolejnego poziomu.

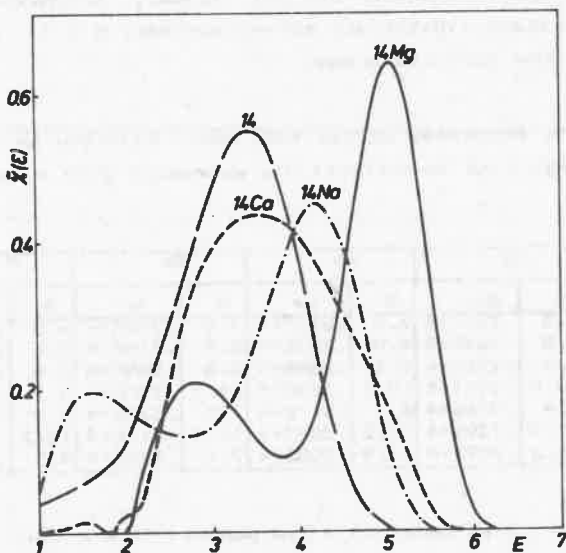
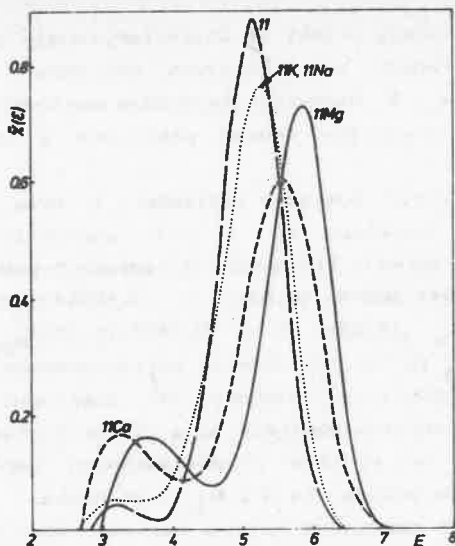
Badanie korelacji pomiędzy wielkością S oraz charakterystykami zestawionym w tabelach 22 i 23 pozwoliło na otrzymanie następujących regresji liniowych (w nawiasach podano współczynniki $|r|$): $S = 2.9984 + .58844p$ (0.80); $S = 3.0831 + 3.9537\epsilon$ (0.86); $S = 3.8978 + 4.8315\sum_{Ca}$ (0.82); $S = 5.3435 + 19.150\sum_{Mg}$ (0.87) i $S = 7.2059 + 1.275N_{Mg}$ (0.48). Oznaczenia tu zastosowane są takie same jak w poprzednich punktach. Podobnie jak poprzednio nie znaleziono bezpośredniego związku pomiędzy $\Delta\epsilon$ a innymi cechami gleb. Natomiast w odróżnieniu od wyników przedstawionych poprzednio, wartość współczynnika korelacji dla S i N_{Mg} jest niska.

Na rysunku 25 porównano funkcje rozkładu dla wybranych gleb z tabeli 22, modyfikowanych różnymi jonami, natomiast tabela 25 zawiera przykłady ilustrujące zmiany wartości S i $\Delta\epsilon$ w zależności od rodzaju jonu modyfikującego.

Tabela 25. Przykłady wpływu jonu modyfikującego na wartości S (w m^2/g) i $\Delta\epsilon$ (w cal/mol) dla wybranych gleb z tabeli 22

Nr	Mg		Ca		Na		K	
	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$
1	7.5	.351E+4	7.6	.316E+4	7.0	.292E+4	6.8	.301E+4
2	2.8	.364E+4	4.0	.303E+4	3.5	.310E+4	3.6	.281E+4
3	4.3	.271E+4	5.1	.260E+4	3.6	.265E+4	3.6	.281E+4
11	10.0	.3501E+4	10.1	.310E+4	11.3	.290E+4	9.2	.307E+4
12	6.4	.376E+4	6.7	.317E+4	7.2	.324E+4	6.0	.314E+4
13	21.0	.239E+4	22.3	.204E+4	13.5	.211E+4	13.2	.191E+4
14	14.2	.247E+4	14.9	.208E+4	7.6	.224E+4	9.7	.212E+4

W przypadku gleb badanych w tym punkcie trudno jest sformułować ogólne spostrzeżenia dotyczące wpływu jonu modyfikującego na właściwości adsorpcyjne badanych próbek. Dla gleb pobranych z poziomów głębszych jony jednowartościowe powodowały zazwyczaj znaczne obniżenie wartości S , jednak dla próbek pobranych z poziomów płytszych efekt ten był słaby. Jony magnezowe powodowały



Rys. 26. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(e) = \chi(e)RT$ w zależności od $E = (e - e_c)/RT$ obliczone dla gleb z tabeli 22 modyfikowanych różnymi jonami

zazwyczaj znaczący wzrost energii $\Delta\epsilon$. W odróżnieniu od wyników uzyskanych poprzednio, często wartości $\Delta\epsilon$ otrzymane dla gleb obsadzonych jonami jednowartościowymi były wyższe niż dla gleb modyfikowanych jonem wapnia (np. próbki 3 i 14 z tabeli 25, por. również rysunek 26B).

Zazwyczaj kolejność funkcji rozkładu dla danej gleby obsadzonej różnymi jonami była taka jak na rysunku 26A, jednak i tutaj obserwowano w kilku przypadkach znaczące różnice (rysunek 26B), związane z "anomalnym" (w porównaniu do obserwowanego poprzednio) zachowaniem się próbek obsadzonych jonem wapniowym. O dużej niejednorodności badanych gleb świadczą szerokie piki funkcji $\chi(\epsilon)$, ich szerokość nie ulegała zasadniczym zmianom wraz z wprowadzeniem jonu modyfikującego. Na powierzchniach badanych gleb występowały zazwyczaj dwie grupy różnych centrów adsorpcyjnych, o szerokim zakresie energii adsorpcji i obsadzanie próbek jonami najczęściej zmieniało jedynie proporcje w ilości poszczególnych centrów (zmieniając też oczywiście ich energie), nie powodowało natomiast "zanikania" określonych pików $\chi(\epsilon)$. Wyjątkiem jest tutaj próbka 14, obsadzona jonem wapnia.

2.5.2f. Gleby wytworzone z glin

Ostatnią grupę gleb badanych w niniejszej pracy stanowiły gleby wytworzone z glin. Podstawowe informacje na temat tych gleb zawarto w tabelach 26-31.

Rysunek 27 przedstawia przykłady izoterm adsorpcji na próbkach naturalnych i modyfikowanych jonami sodu, potasu, wapnia i magnezu. Podobnie jak poprzednio, izotermy te analizowano stosując eksponencjalne równanie izotermy adsorpcji. Określone na podstawie tego równania wielkości pola powierzchni właściwej i średnich energii $\Delta\epsilon$ zestawia tabela 32.

Za wyjątkiem gleb 5-8 (brunatna wylugowana, Bieślin), w przypadku których najwyższą wartość energii $\Delta\epsilon$ obserwuje się dla próbki 7 (poziom B/C), we wszystkich pozostałych przypadkach najwyższe wartości $\Delta\epsilon$ były otrzymane dla próbek pobranych z wierzchnich warstw (poziomy A_p i A_1). Najczęściej najwyższe wartości pola powierzchni obserwuje się dla próbek pobranych z drugiego poziomu genetycznego, jednak od tej reguły występują

Tabela 26. Charakterystyki gleb wytworzonych z glin lekkich.

Nr	Typ gleby	Poziom gene-tycz-ny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. gra- nul.	Próchni- ca (%)	pH		CaCO ₃ (%) ³
				1- 0.1	.1- .02	< .02			H ₂ O	KCl	
1	piłowa (Toninek)	Ap	10-20	62	22	16	pgm	1.57	6.4	5.2	-
2		A ₃	30-40	59	25	16	pgm	0.41	6.9	5.6	-
3		B ₁ C	60-70	44	22	34	gl	no	7.0	5.7	-
4		B ₁ C	110-150	49	21	30	gl	no	7.1	5.8	-
5	brunatna wylugowa- na (Bieślin)	Ap	10-20	65	20	15	pgl	1.25	7.0	6.4	-
6		(B)	25-35	61	24	15	pgl	0.47	7.0	5.9	-
7		B/C	50-60	62	26	12	pglp	no	7.5	6.1	-
8		D	110-120	45	22	33	gl	no	7.6	6.3	-
9	brunatna kwaśna (Wydarto- wo)	A ₁	5-15	58	26	16	pgmp	1.31	5.1	4.0	-
10		(B)	30-45	41	18	41	gs	0.49	5.2	4.0	-
11		C	90-100	40	17	43	gs	no	5.0	3.7	-

no - nie oznaczano

Tabela 27. Charakterystyki gleb wytworzonych z glin lekkich, cd. (numery gleb takie same jak w części pierwszej tabeli).

Oznaczenia jak w tabeli 8

Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
1	2.49	0.27	0.32	0.06	3.14	2.03	5.4	9.3	2.6
2	2.24	0.27	0.21	0.10	2.82	0.83	1.6	3.4	2.9
3	6.36	1.38	0.25	0.16	8.15	1.05	5.4	6.7	12.0
4	6.11	0.97	0.21	0.26	7.55	0.75	7.6	5.2	8.1
5	3.99	0.92	0.44	0.10	5.45	0.98	12.6	17.0	7.4
6	2.24	0.51	0.11	0.10	2.96	0.68	2.1	3.5	4.1
7	1.50	0.44	0.06	0.10	2.10	0.38	1.3	1.6	3.4
8	8.75	0.95	0.25	0.16	10.09	0.52	2.8	7.4	6.0
9	1.25	0.11	0.17	0.06	1.59	2.93	4.4	5.1	0.9
10	6.74	1.85	0.25	0.13	8.97	2.85	2.0	7.1	14.5
11	6.74	2.25	0.32	0.13	9.44	3.53	0.7	9.6	16.4

Tabela 28. Charakterystyki gleb wytworzonych z glin
średniociężkich

Nr	Typ gleby	Poziom gene- tycz- ny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. gran- nul.	Próchni- ca (%)	pH		CaCO ₃ (%)
				1- 0.1	1- .02	< .02			H ₂ O	KCl	
12	piłowa (Proszów)	Ap	5-15	34	40	26	glp	1.90	6.5	5.9	-
13		A ₃	30-40	46	31	23	glp	0.55	6.2	5.2	-
14		B ₁	55-65	48	22	30	gl	no	6.0	4.8	-
15		C	120- 130	45	23	32	gl	no	5.3	4.4	-
16	brunatna wyługowa- na (Rady- le)	A ₁	5-15	46	28	26	glp	2.26	6.9	5.8	-
17		(B)	35-45	33	25	42	gs	0.54	6.5	5.0	-
18		C	65-75	33	26	41	gsp	no	8.0	6.0	2.37
19	czarna ziemia wi. (Sie- rakowo)	Ap	20	49	25	26	gl	2.93	7.3	6.3	0.1
20		B ₁ /C	50	42	21	37	gs	1.15	7.4	6.0	-
21		C	70	41	26	33	glp	no	7.7	6.3	-
22		C	120	43	25	32	gl	no	8.2	7.1	13.36

no - nie oznaczono

Tabela 29. Charakterystyki gleb wytworzonych z glin
średniociężkich, cd. (numery gleb takie same jak w części pierwszej
tabeli). Oznaczenia jak w tabeli 8

Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
12	5.49	0.39	0.61	0.13	6.62	1.95	13.8	21.6	3.8
13	2.49	0.21	0.23	0.13	3.06	1.50	3.4	6.9	2.6
14	4.49	0.88	0.19	0.13	5.69	1.13	2.2	5.1	10.8
15	5.49	1.30	0.19	0.16	7.14	1.65	3.4	4.8	14.8
16	6.11	0.99	0.52	0.09	7.71	2.03	9.1	23.7	11.7
17	8.79	2.61	0.42	0.17	11.99	1.43	1.3	12.6	21.5
18	24.57	2.73	0.30	0.15	27.57	0.52	10.9	7.3	19.6
19	9.48	1.07	0.49	0.10	11.14	0.90	6.5	12.1	7.2
20	10.23	2.19	0.32	0.13	12.87	0.75	2.8	7.4	16.0
21	9.23	2.07	0.30	0.13	11.73	0.60	5.6	7.4	15.0
22	18.06	1.36	0.25	0.26	19.93	0.30	1.3	4.6	10.9

Tabela 30. Charakterystyki gleb wytworzonych z glin ciężkich

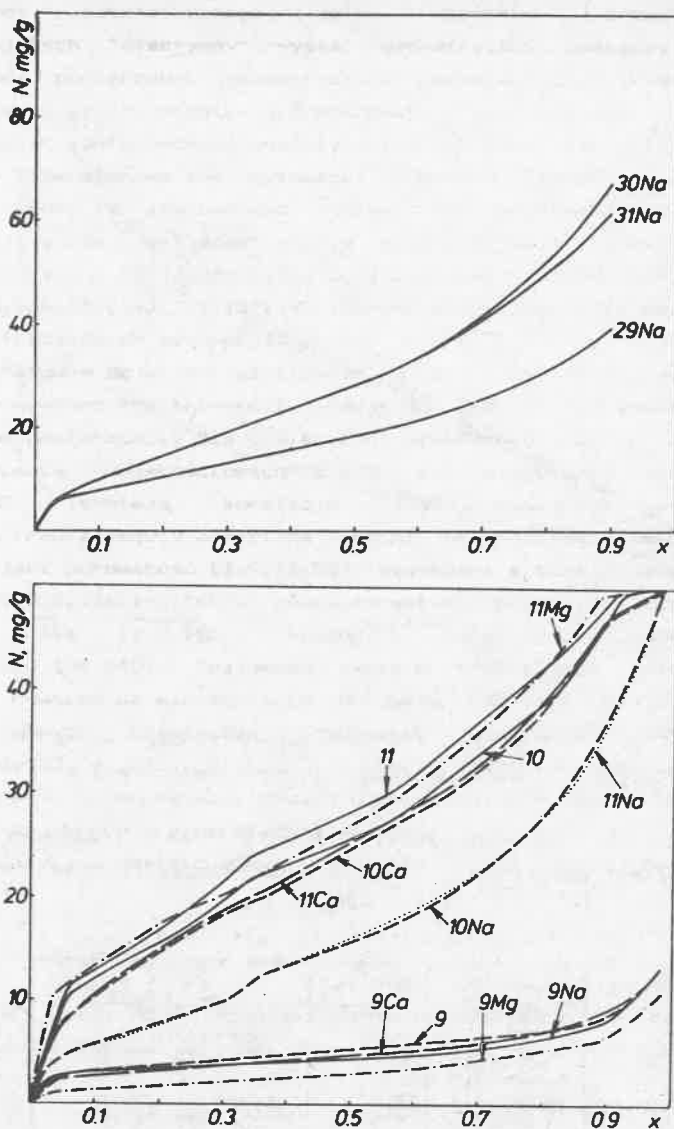
Nr	typ gleby	Poziom gene-tyczny	Głę- bokość (cm)	% frakcji granulometr.			Gr. gran- ul.	Pródh- nica (%)	pH		CaCO ₃ (%)
				1- 0.1	.1- .02	< .02			H ₂ O	KCl	
23	brunatna	A ₁	5-20	24	23	53	gc	2.76	5.5	4.5	-
24	wyługowa- na	(B)	35-50	14	15	71	gc	0.83	5.8	4.3	-
25	(Zarnowo)	C	90- 110	15	28	57	gc	no	6.5	4.9	-
26	brunatna	Ap	5-20	45	17	38	gs	1.20	5.9	4.9	-
27	kwaśna	(B)	50-60	42	16	42	gs	0.21	4.8	3.6	-
28	(Komorów)	C	130- 140	48	15	37	gs	no	4.9	3.8	-
29	czarna	A ₁	0-30	34	18	48	gs	3.08	7.1	6.3	0.2
30	ziemia wł. (Za- łuże)	A ₁ /C	35-55	11	8	81	i	0.77	8.1	7.0	0.5
31		C	55- 115	10	11	79	i	no	8.1	6.9	0.2

no - nie oznaczono

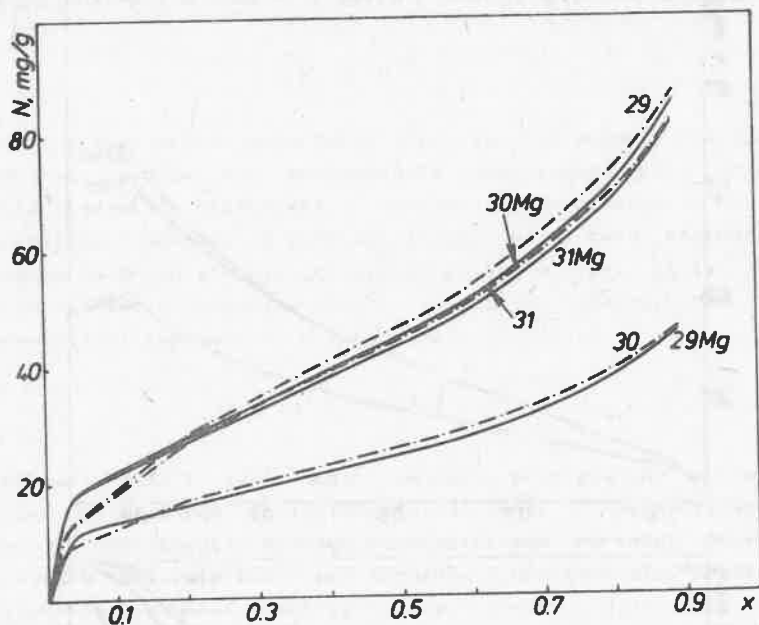
Tabela 31. Charakterystyki gleb wytworzonych z glin ciężkich, cd. (numery gleb takie same jak w części pierwszej tabeli).

Oznaczenia jak w tabeli 8

Nr	Kationy wymienne (meq/100 g)				Σ	KH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg przy- swaja- lny
	Ca	Mg	K	Na					
23	6.49	1.74	0.36	0.10	8.69	4.28	1.1	9.4	15.9
24	10.35	4.35	0.53	0.16	15.39	3.08	0.5	15.2	28.0
25	8.75	3.08	0.38	0.16	12.35	1.73	5.8	9.2	22.6
26	8.86	1.74	0.59	0.13	11.32	2.70	7.2	24.6	16.0
27	9.11	2.02	0.38	0.26	11.77	3.60	0.6	12.2	19.6
28	8.36	1.42	0.32	0.22	10.32	2.33	1.0	10.9	14.4
29	13.47	2.71	0.42	0.14	16.74	1.80	2.0	12.2	23.4
30	22.95	6.00	0.56	0.12	29.63	0.52	16.5	15.8	37.2
31	20.66	5.64	0.53	0.33	27.16	0.60	9.1	15.2	37.2



Rys. 27. Przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na naturalnych i modyfikowanych glebach powstałych z glin



Rys. 27 cd. Przykłady izoterm adsorpcji pary wodnej na naturalnych i modyfikowanych glebach powstałych z glin

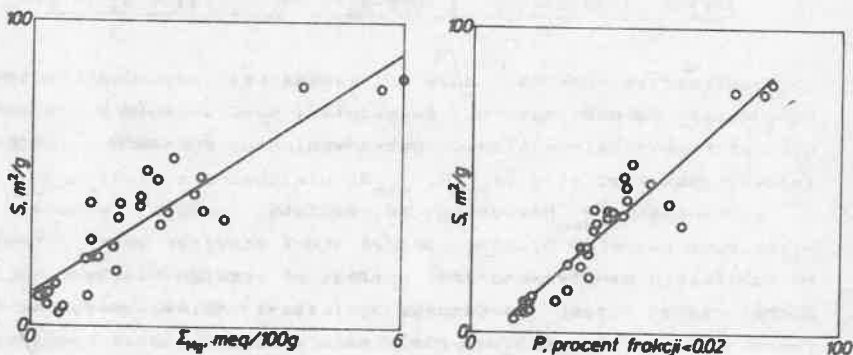
Tabela 32. Pola powierzchni i energie adsorpcji $\Delta\epsilon = \epsilon^{\infty} - \epsilon_c$ (cal/mol) obliczone z równania eksponencjalnego dla gleb wytworzonych z glin

Nr	$S(m^2/g)$	$\Delta\epsilon$	Nr	$S(m^2/g)$	$\Delta\epsilon$	Nr	$S(m^2/g)$	$\Delta\epsilon$
1	11.5	.239E+4	12	14.5	.316E+4	23	42.8	.251E+4
2	7.8	.230E+4	13	10.9	.270E+4	24	79.3	.190E+4
3	36.2	.212E+4	14	22.1	.234E+4	25	35.8	.227E+4
4	28.4	.200E+4	15	26.3	.246E+4	26	39.6	.218E+4
5	10.6	.267E+4	16	23.2	.249E+4	27	48.0	.215E+4
6	6.8	.252E+4	17	44.1	.233E+4	28	40.5	.211E+4
7	4.6	.271E+4	18	38.6	.244E+4	29	49.5	.237E+4
8	40.7	.196E+4	19	23.2	.260E+4	30	82.3	.216E+4
9	10.4	.331E+4	20	38.0	.241E+4	31	79.1	.217E+4
10	51.5	.205E+4	21	34.0	.235E+4			
11	55.7	.206E+4	22	18.5	.239E+4			

liczne odstępstwa: gleby płowe 12-15, Proszów (IV), brunatne kwaśne 9-11, Wydartowo (III), brunatne wylugowane 5-8, Bieślin (IV), płowe 1-4, Toninek (III) (w nawiasach podano numer poziomu, z którego pobrane próbki charakteryzowały się najwyższą wartością S).

Badając statystycznie wpływ różnych czynników na wartości pola powierzchni właściwej wyznaczono następujące równania regresji liniowych: $S = -6.9017 + 1.1275p$ (0.94); $S = 10.906 + 2.1636\Sigma$ (0.74); $S = 10.844 + 13.199\Sigma_{Mg}$ (0.91); $S = 14.25 + 2.3383\Sigma_{Ca}$ (0.67); $S = 5.7947 + 2.0517N_{Mg}$ (0.91). W nawiasach podano współczynniki korelacji, oznaczenia pozostawiono takie same jak w punktach poprzednich, zaś wszystkie wielkości wyrażono w jednostkach z tabel 26-31 i 32. Zwraca uwagę niska wartość współczynnika korelacji dla S i Σ_{Ca} . Rysunek 28 ilustruje wybrane zależności statystyczne. Ponownie nie stwierdzono korelacji pomiędzy wartościami $\Delta\epsilon$ a charakterystykami zebranymi w tabelach 26-31.

Podobnie jak poprzednio, obsadzenie gleb jonami jednowartościowymi powodowało znaczne zmniejszenie się pola powierzchni właściwej próbek i w wielu wypadkach zmniejszenie się energii $\Delta\epsilon$. Modyfikacja próbek jonami dwuwartościowymi prowadziła do niewielkich zmian wartości pól powierzchni. Jedynym istotnym



Rys. 28. Korelacje pomiędzy S i Σ_{Mg} oraz S i p dla gleb wytwarzanych z glin

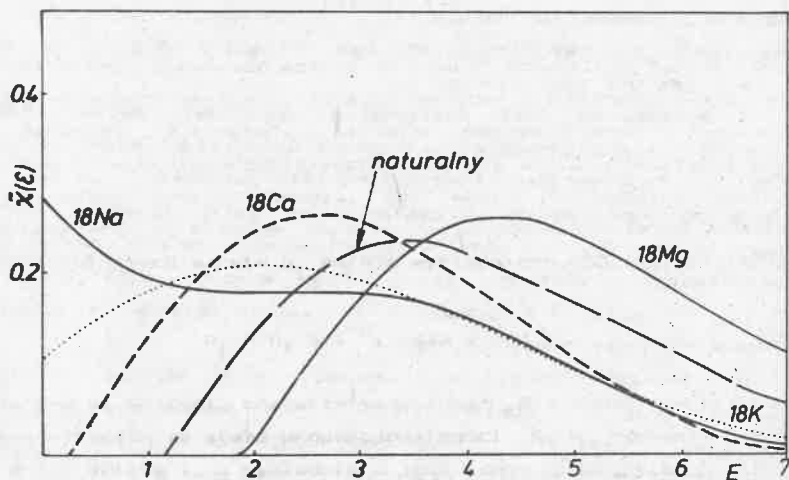
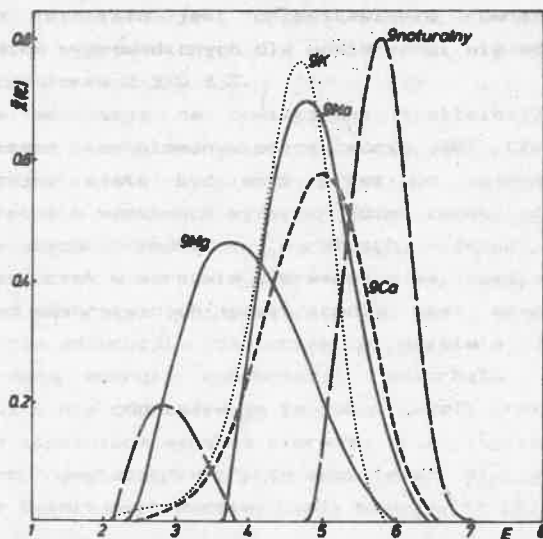
wyjątkiem jest tutaj próbka 9 (gleba brunatna kwaśna, poziom A_1 , Wydartowo), w przypadku której obsadzenie jej jonami magnezu spowodowało znaczne zmniejszenie się pola S (por. tabele 32 i 33). Wprowadzenie jonów magnezu powodowało zazwyczaj zauważalny wzrost wartości $\Delta\epsilon$ (ponownie wyjątkowo zachowywała się próbka 9; na podstawie przeprowadzonych pomiarów wytłumaczenie takiego zachowania się tej próbki jest trudne). Wartości pola powierzchni S i energii $\Delta\epsilon$ dla wybranych próbek modyfikowanych jonami zebrano w tabeli 33.

Tabela 33. Przykłady wpływu jonu modyfikującego na wartości S ($\text{w m}^2/\text{g}$) i $\Delta\epsilon$ (w cal/mol) dla wybranych gleb wytworzonych z glin

Nr	Mg		Ca		Na		K	
	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$	S	$\Delta\epsilon$
9	5.6	.226E+4	9.6	.271E+4	8.2	.267E+4	8.9	.256E+4
10	48.5	.242E+4	47.1	.196E+4	26.5	.175E+4	27.7	.173E+4
11	53.7	.223E+4	48.3	.198E+4	29.0	.175E+4	27.0	.168E+4
16	24.0	.263E+4	22.0	.234E+4	13.1	.220E+4	12.8	.221E+4
17	40.9	.251E+4	39.1	.190E+4	25.2	.182E+4	21.4	.198E+4
18	37.8	.285E+4	37.5	.187E+4	23.4	.168E+4	18.0	.182E+4
29	48.8	.257E+4	44.4	.234E+4	33.1	.180E+4	28.6	.191E+4
30	83.3	.240E+4	86.9	.188E+4	46.7	.161E+4	37.3	.167E+4
31	84.2	.231E+4	82.7	.185E+4	46.2	.159E+4	39.5	.163E+4

Modyfikacja próbek jonami (zwłaszcza jednowartościowymi) powodowała bardzo często "zlewanie się" izoterm adsorpcji wyznaczonych dla próbek pobranych z poziomów głębszych (por. rysunek 27).

Na rysunku 29 przedstawiono wykresy funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$ wyznaczone dla gleb 9 i 18: naturalnych i modyfikowanych jonami. W odróżnieniu od większości funkcji przedstawianych w tym podrozdziale, funkcje na rysunku 29 (za wyjątkiem funkcji $\chi(\epsilon)$ na rysunku 29A wyznaczonej dla gleby naturalnej) wykazują pojedyncze, szerokie maksimum, przy czym niejednorodność powierzchni jest wyraźnie większa w przypadku próbki 18 (pobranej z poziomu C) niż próbki 9 (pobranej z poziomu A_1). Przesuwanie się położenia maksimum funkcji rozkładu koresponduje ze zmianami energii $\Delta\epsilon$ (por. tabela 33). W przypadku próbki 9 widoczne jest "anomalne"



Rys. 29. Wybrane funkcje rozkładu $\tilde{\chi}(E) = \chi(E)RT$ w zależności od $E = (E - E_c)/RT$ obliczone dla gleb wytworzonych z glin

(w porównaniu z typowym) zachowanie się gleby modyfikowanej jonami magnezowymi. Wprowadzenie magnezu powoduje zazwyczaj przesuwanie się funkcji $\chi(\epsilon)$ w kierunku wyższych energii (por. rysunek 29B, zachowanie się funkcji rozkładu przedstawionych tutaj jest typowe dla większości przypadków). Natomiast wprowadzenie jonów jednowartościowych powoduje przesunięcie się funkcji w kierunku niższych energii. Ma to oczywiście związek zarówno z mniejszymi wartościami energii hydratacji tych jonów, jak też zmniejszaniem się możliwości wnikania cząsteczek wody w przestrzenie międzypakietowe (por. punkt 2.5.1). Widoczne jest również, że obsadzenie gleb jonami nie powoduje ich "ujednorodnienia" (tj. zawężenia się funkcji $\chi(\epsilon)$).

2.5.2g. Wnioski

Podsumowując wyniki podrozdziału 2.5 należy stwierdzić, że:

1) Równanie eksponencjalne prowadzi zawsze do dokładnego opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na glebach. Na podstawie znajomości współczynników tego równania wyznacza się zarówno pojemność monowarstwy (i w konsekwencji pole powierzchni właściwej), jak też funkcję rozkładu energii adsorpcji (i wartość średnią energii adsorpcji).

2) Wyznaczone pola powierzchni właściwej były stosunkowo niewielkie i w zasadniczej większości przypadków mniejsze od $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Wskazuje to na brak struktury mikroporowatej badanych gleb. Biorąc pod uwagę wyniki przedstawione w dalszych rozdziałach tej pracy (rozdz. 3 i 4), można więc wnioskować, że zaniedbanie podczas przedstawionej analizy rzeczywistego wymiaru fraktalnego (por. rozdz. 4) gleb nie powoduje znaczących błędów w ocenie ich niejednorodności energetycznej.

3) Badając korelacje pomiędzy wielkościami pojemności monowarstwy n (pola powierzchni S) i podstawowymi charakterystykami fizykochemicznymi gleb, stwierdzono istnienie korelacji liniowych (o dodatnim współczynniku kierunkowym) pomiędzy n (S) i Σ (suma kationów wymiennych), Σ_x , $x=\text{Mg, Ca}$ (ilością wapnia i magnezu), N_{Mg} (ilością magnezu przyswajalnego) i p (procentową ilością frakcji o ziarnie $< 0.02 \text{ mm}$). W większości wypadków wyznaczone współczynniki korelacji były większe od 0.8.

4) Nie stwierdzono istnienia podobnych korelacji w przypadku badania średnich energii adsorpcji $\Delta\epsilon$. Próbe objaśnienia tego faktu podano w punkcie 2.5.2a.

5) Wartości średnich energii adsorpcji $\Delta\epsilon$ dla poszczególnych gleb zmieniały się w stosunkowo wąskim zakresie: od ok. 1500 cal/mol do ok. 3500 cal/mol. Ponieważ wartość energii ϵ_c w temperaturze pomiarów jest równa ok. 10500 cal/mol, oznacza to, że absolutne średnie wartości energii adsorpcji zawarte były w przedziale od 12000 cal/mol do ok. 14000 cal/mol.

6) Modyfikacja gleb jonami ma tym większy wpływ na ich właściwości adsorpcyjne, im większa jest pojemność wymienna gleb w stosunku do kationów i im mniejsza zawartość danego jonu w kompleksie sorpcyjnym badanej próbki.

7) Modyfikacja gleb jonami magnezu powodowała zauważalne zwiększenie się wartości $\Delta\epsilon$. W przypadku jonów wapniowych efekt ten był dużo słabszy, obserwowano też obniżanie się wartości $\Delta\epsilon$. Jony jednowartościowe powodowały w wielu przypadkach obniżenie się wartości $\Delta\epsilon$. Uporządkowanie wartości $\Delta\epsilon$ dla danej próbki glebowej prowadziło zazwyczaj do szeregu zgodnego z szeregiem (20). W przypadku czystych minerałów uporządkowane szeregi wartości $\Delta\epsilon$ różniły się zazwyczaj od szeregu (20). Różnice te były większe w przypadku tzw. "expanding minerals".

8) Jony dwuwartościowe miały raczej niewielki wpływ na wartości pola powierzchni S, natomiast modyfikacja gleb jonami jednowartościowymi prowadziła najczęściej do znacznego obniżenia się wartości S (silniejszego w przypadku jonów potasowych). Efekt ten, występujący również w przypadku minerałów, wiązany być może zarówno z mniejszymi zdolnościami jonów jednowartościowych do hydratacji, jak też ze zmniejszaniem się (w wyniku obsadzenia próbek tymi jonami) objętości przestrzeni międzypakietowych.

9) Wpływ badanych jonów modyfikujących na niejednorodność energetyczną powierzchni próbek glebowych nie jest jednoznaczny. Oczywiście modyfikacja gleb jonami nie powoduje "ujednorodnienia" próbki. Pamiętać natomiast należy, że podczas modyfikacji następuje również wymywanie z próbki glebowej pewnych jej składników (zwłaszcza materii organicznej). Komplikuje to interpretację otrzymywanych wyników.

Ze względu na ograniczoną ilość miejsca, autorka nie była w stanie przedstawić tu wszystkich uzyskanych wyników. Z tego też względu pominięto szczegóły obliczeń numerycznych. Należy jednak stwierdzić, że dokładność wyznaczenia funkcji $\chi(\epsilon)$ zależy od dokładności pomiarów adsorpcyjnych, zwłaszcza w zakresie niewielkich ciśnień. Podkreślić również ponownie należy, że interpretacja poszczególnych pików na krzywych $\chi(\epsilon)$ wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań (np. spektroskopowych), które pozwoliłyby na wyznaczenie energii wiązania cząsteczek adsorbentu z określonymi centrami energetycznymi powierzchni.

3. Opis adsorpcji gazów na powierzchniach geometrycznie niejednorodnych

3.1. Wymiar fraktalny

Powierzchnie wielu adsorbentów są tak nieregularne, że nawet pojęcie pola powierzchni właściwej może tracić sens [14,35,187]. Wielkość pola powierzchni wyznaczona z doświadczalnie zmierzonych pojemności monowarstwy zależy wówczas od rozmiarów cząsteczek adsorbentu. Mniejsze cząsteczki mogą wnikać w węższe pory "wykrywając" więcej szczegółów powierzchni [61,192]. W granicznym przypadku pochłanianie gazu przez adsorbent zachodzi w całej jego objętości i układ taki powinien być traktowany jako trójwymiarowa miesznina składników stałych i gazowych [140]. Większość układów adsorpcyjnych wykazuje własności pośrednie pomiędzy układami idealnie dwuwymiarowymi, w przypadku których adsorpcja zachodzi na geometrycznie płaskiej powierzchni, a układami trójwymiarowymi, pochłaniającymi gaz całą objętością [42,43]. Natomiast w zasadzie wszystkie teorie stosowane do opisu adsorpcji gazów i cieczy na ciałach stałych wyprowadzone zostały dla powierzchni geometrycznie płaskich (typowym przykładem jest tutaj teoria BET [1,26,35,61,123,187]) lub też oparto je na koncepcji objętościowego zapełniania porów (przykładem jest tu teoria Dubinina [42,43,89]).

Metody matematycznego opisu struktur geometrycznych posiadających "efektywny" wymiar geometryczny pomiędzy 2 (co odpowiada powierzchni geometrycznie płaskiej) i 3 (wymiar ten charakteryzuje adsorbenty mikroporowate, pochłaniające gaz całą objętością) zaproponowane zostały wiele lat temu (por. [103,104] i pozycje literaturowe tam cytowane). Dopiero jednak w ostatnich latach idee te zastosowane zostały do wyprowadzenia teorii adsorpcji gazów na geometrycznie niejednorodnych powierzchniach ciał stałych [5-14,46-48,53,55,57,60,62,103,104,106,109,112,120,122,128,136,139,143,149,157,190,196-198,204]. Teorie te noszą nazwę teorii fraktalnych adsorpcji.

Podstawowym pojęciem stosowanym w teoriach fraktalnych jest pojęcie wymiaru fraktalnego D , będącego efektywnym geometrycznym wymiarem powierzchni. Dla powierzchni płaskich $D = 2$, w przypadku pochłaniania objętościowego $D = 3$, dla większości adsorbentów $2 \leq D \leq 3$. Istnieją korelacje [168] pomiędzy wielkością wymiaru fraktalnego D a wieloma innymi własnościami adsorbentów, takimi jak: porowatość [7,9,47,55], własności sitowe ciał stałych [7,12,14,122,136,143,149], charakterystyki przepływu gazu przez ciała stałe [2,5,120], własności katalityczne powierzchni [5,6,11,60,101,140]. Znajomość wymiaru fraktalnego powierzchni pozwala również na wyciągnięcie wniosków odnośnie do orientacji wieloatomowych cząsteczek adsorbentu, tworzących monowarstwę [7,10,62,112,141,142]. Dlatego też teorie fraktalne mogą być bardzo przydatne do interpretacji danych doświadczalnych adsorpcji gazów i cieczy na glebach i minerałach glebowych.

Matematyczną definicję wymiaru fraktalnego D podaje równanie

$$D = - \lim_{r \rightarrow 0} \ln N(r) / \ln r, \quad (22)$$

gdzie $N(r)$ jest liczbą kul o promieniu r , pokrywających całkowicie badaną powierzchnię, których środki znajdują się na powierzchni ciała stałego.

Podczas pomiarów adsorpcyjnych doświadczalnie określa się liczbę cząsteczek adsorbentu tworzących monowarstwę. Jeżeli dla tego typu doświadczeń stosujemy kolejno różne adsorbenty, których cząsteczki mogą być traktowane jako sferyczne, wówczas, jak wykazano w pracach [6-11,139-142], ilość cząsteczek gazu tworzących monowarstwę jest

proporcjonalna (α) do r^{-D} , gdzie r jest promieniem cząsteczki:

$$n \propto r^{-D}. \quad (23)$$

Cząsteczki wielu adsorbatów nie są sferyczne. Dlatego też właściwsze wydaje się wprowadzenie efektywnego pola przekroju ("pola siadania") cząsteczki σ . Zakładając, że cząsteczki kolejnych adsorbatów stosowanych w doświadczeniach mają taką własność, że stosunek kwadratu ich wymiaru liniowego do σ jest stały (szereg takich cząsteczek nazywany jest szeregiem homologicznym [42]), równanie (23) zapisać można jako [6-11, 139-142]:

$$n \propto \sigma^{-D/2}. \quad (24)$$

Równania (23) i (24) mogą stanowić podstawę do wyznaczania wymiaru fraktalnego [6-11, 139-142, 163, 168]. Wyznaczając dla kolejnych substancji z szeregu homologicznego wartości pojemności monowarstwy oraz wielkości pól siadania σ wykreśla się prostą $\ln n$ od $\ln \sigma$. Współczynnik nachylenia tej prostej daje bezpośrednio wielkość wymiaru fraktalnego D . Oczywiście, nie zawsze jest możliwe poprawne wyznaczenie wielkości pola siadania cząsteczek adsorbentu σ . Często stosowana metoda określania σ z pomiarów objętości molowej adsorbentu, jak też statystyczne równanie zaproponowane przez McClellana i Harnsberga [108] prowadzić mogą do błędnych wyników. W pełni poprawne wyznaczenie σ wymaga znajomości struktury warstwy zaadsorbowanej w najbliższym otoczeniu powierzchni adsorbentu. Ponadto w metodzie tej niezbędne jest użycie szeregu homologicznego adsorbatów, tylko wówczas współczynnik proporcjonalności w równaniach (23) i (24) będzie taki sam (lub bardzo zbliżony) dla wszystkich cząsteczek. Dlatego też wyznaczanie D za pomocą tej metody wymaga ostrożności i statystycznego opracowywania wyników [168].

Innym problemem pojawiającym się przy stosowaniu omawianej metody jest pytanie o najmniejszy zakres pól siadania [$\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$] jaki należy zbadać, aby uzyskać dokładne wyniki. Oczywiście jest, że pole siadania najmniejszych cząsteczek użytych w doświadczeniach, $\sigma_{\min}$, powinno być "małe", tylko wówczas cząsteczki te mogą "wykrywać" bardzo małe nieregularności powierzchni. Dla dużych

cząstek w porównaniu z krzywiznami powierzchni może ona pozostać "efektywnie płaska". Natomiast, jak wykazują liczne badania, pole siadania największych cząstek adsorbentu, $\sigma_{\max}$ powinno być co najmniej dwa razy większe od $\sigma_{\min}$ [168].

Ponieważ znajomość pola powierzchni σ dla szeregu homologicznego nie zawsze jest możliwa, jak też nie zawsze jest możliwe samo dobranie takiego szeregu, w literaturze przedstawiono metodę alternatywną do opisanej wyżej. Polega ona na wyznaczaniu pojemności monowarstwy pojedynczego adsorbentu na kolejnych frakcjach adsorbentu o dokładnie określonych rozmiarach granul [6-11, 139-142, 163, 168].

W próbce adsorbentu o stałej objętości V , zawierającej granule o promieniu R liczba tych granul jest proporcjonalna do R^{-3} . Tak więc dla ustalonego adsorbentu liczba jego cząstek konieczna do pokrycia monowarstwowego próbki zmienia się z promieniem granul jak [6-11, 139-142]

$$n \propto R^{D-3}. \quad (25)$$

Oznacza to również, że pole powierzchni ustalonej objętości granul adsorbentu o promieniu R dane jest zależnością:

$$A \propto R^{D-3}. \quad (26)$$

Wystarczy zatem wykreślić prostą $\ln n$ (lub $\ln A$) od $\ln R$, aby z jej współczynnika kierunkowego obliczyć wymiar fraktalny powierzchni.

W badaniach tego typu należy przeprowadzić wiele doświadczeń dla granul adsorbentu z przedziału $(R_{\min}, R_{\max})$, przy czym aby wyniki były dokładne, wymiar największych granul $R_{\max}$ winien być co najmniej 10 razy większy niż wymiar granul najmniejszych $R_{\min}$ [168]. Podkreślić należy, że jeśli n jest praktycznie niezależne od R to wówczas wymiar fraktalny adsorbentu jest równy 3 i pochłanianie gazu zachodzi w sposób objętościowy.

Zastosowanie powyższej metody wymaga, aby granule adsorbentu o różnej wielkości były geometrycznie podobne i chemicznie identyczne. Nie mogą to być więc różne składniki tworzące chemicznie złożony adsorbent.

Obie przedstawione metody wyznaczania wymiaru fraktalnego D

prowadzą do identycznych lub bardzo zbliżonych wyników [6-11, 139-142].

Oprócz metod wyznaczania wymiaru fraktalnego powierzchni D przedstawionych wyżej, w literaturze zaproponowano szereg innych metod, jak np. metody oparte na badaniu przebiegu reakcji chemicznych w których bierze udział powierzchnia, jak też metody polegające na badaniu przepływu gazu przez złożone ciała stałe. Metody te omówiono szerzej w pracy przeglądowej [168].

Wymiar fraktalny wyznaczony za pomocą równań (24) lub (25) nie odpowiada ściśle matematycznej definicji (22) [197]. Po pierwsze nie jest możliwe, aby środki cząsteczek zaadsorbowanych położone były dokładnie na powierzchni ciała stałego. W wyniku bardzo silnych oddziaływań odpychających na bardzo bliskich odległościach od powierzchni, cząsteczki adsorbatu tworzące monowarstwę położone są w pewnej niewielkiej odległości od ciała stałego. Po drugie, zazwyczaj istniejące pory połączone są ze sobą siecią kanałów, których średnica jest tak mała, że nie jest możliwe przenikanie przez nie większych cząsteczek adsorbatu. W konsekwencji, badać możemy jedynie dostępną część powierzchni ciała stałego.

Inna zasadnicza różnica pomiędzy ściśle matematyczną definicją wymiaru fraktalnego (22) a definicjami (24) i (25) polega na tym, że [168, 197] niejednorodność geometryczna matematycznych powierzchni fraktalnych jest powtarzalna w każdej skali rozmiarów układu. W przypadku rzeczywistych powierzchni ciał stałych można jedynie mówić o ich fraktalności w odniesieniu do cząsteczek adsorbatu o rozmiarach z pewnego przedziału $[\sigma_{\text{dol}}, \sigma_{\text{gor}}]$. Przedział ten nosi nazwę przedziału fraktalności lub przedziału skali. Dla cząsteczek o polach siadania spoza rozważanego przedziału powierzchnia nie może być traktowana jako fraktalna [197].

3.2. Równania izoterm adsorpcji na powierzchniach fraktalnych

Jak już wspomniano wyżej, szeroko stosowana przy interpretacji danych adsorpcji gazów na glebach i minerałach elastyczna teoria BET (por. [1, 26, 30, 31, 61, 67, 71-74, 77-84, 114]) i teorie pochodne przedstawione w rozdziale 2, zakładające istnienie na powierzchni adsorbentu szeregu centrów adsorpcyjnych o różnych energiach

adsorpcji, są słuszne dla powierzchni o wymiarze fraktalnym $D = 2$. Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie równań izoterm adsorpcji [53] gazów wyprowadzonych dla powierzchni niejednorodnych geometrycznie, o wymiarze $2 \leq D \leq 3$.

Zakładając, że adsorpcja na powierzchni fraktalnej zachodzi zgodnie z mechanizmem postulowanym przez teorię BET [26]: jedno położenie adsorpcyjne zajęte być może przez co najwyżej jedną cząsteczkę, adsorpcja w warstwach wyższych może zachodzić jedynie na położeniach zajętych uprzednio w warstwach niższych, energie adsorpcji dla cząsteczek w warstwie pierwszej są identyczne dla wszystkich położeniach adsorpcyjnych (powierzchnia jest energetycznie jednorodna), energie adsorpcji cząsteczek w warstwie drugiej i następnych są równe energii kondensacji adsorbentu ϵ_c oraz cząsteczki adsorbentu nie oddziałują ze sobą. Jeżeli traktować się będzie całkowicie zapełnioną warstwę pierwszą (i analogicznie każdą z następnych) jako "nowy adsorbent", to spodziewać się można, że wymiary fraktalne D_i kolejnych warstw będą różne i że [53,197]:

$$2 \leq D_{i+1} \leq D_i \quad (27)$$

Innymi słowy, oczekiwać można, że wymiar fraktalny maleje wraz ze wzrostem numeru warstwy. Kolejne warstwy adsorpcyjne stają się coraz bardziej "gładkie", bliższe dwuwymiarowym. Symulacje numeryczne potwierdzają takie zachowanie się wymiaru fraktalnego D_i [53]. Uzyskane wyniki dowodzą, że wymiar fraktalny maleje wykładniczo wraz z numerem warstwy adsorpcyjnej. Zatem również pojemność kolejnych warstw n_i maleje wykładniczo [53,163,164,168]:

$$n_i = n_1 K i^{-\beta}, \quad \text{dla } i > 1, \quad (28)$$

gdzie K i β są stałymi, charakterystycznymi dla danej powierzchni.

Można wykazać, że stała proporcjonalności K w równaniu (2.7) jest bardzo bliska 1, a wykładnik β jest równy $D-2$, gdzie D ($D = D_1$) jest wymiarem fraktalnym powierzchni [53]. Wówczas analog równania BET dla powierzchni fraktalnej o wymiarze D ma postać [53,163,164,168]:

$$\theta_1^D(p, \epsilon) = N(p, \epsilon) / n = \frac{c(\epsilon) f(x)}{1 + c(\epsilon) g(x)} \quad (29)$$

gdzie $f(x) = \sum_{i=1}^L i^{2-D} \sum_{j=i}^L x^j$, $g(x) = \sum_{i=1}^L x^i$, L jest liczbą powstających warstw zaadsorbowanych, N jest ilością zaadsorbowaną, n jest (jak poprzednio) pokryciem monowarstwy, c jest stałą BET, $c = \exp \{ -(\epsilon - \epsilon_c)/kT \}$, k jest stałą gazową, T jest temperatura, $x = p/p_s$ jest ciśnieniem względnym a p_s prężnością pary nasyconej.

Dla $L = \infty$ i $D=2$ równanie ostatnie redukuje się do izoterm BET dla nieskończonej liczby warstw zaadsorbowanych (równanie 2.5)

Podobnie jak równanie BET, równanie izoterm adsorpcji (29) może być zastosowane do wyznaczania pojemności monowarstwowej n , a w konsekwencji do wyznaczania pola powierzchni właściwej adsorbentu. Łatwo zauważyć, że wykreślając prostą przechodzącą przez punkty $(g(x), f(x)/N)$, i wyznaczając jej współczynnik kierunkowy C , oraz wyraz wolny B z zależności: $C=1/\ln c(c)$ i $B=1/n$, otrzymuje się wartość pojemności monowarstwowej n oraz współczynnika $c(c)$ [163,168]. Ponieważ posługiwanie się równaniem (29) wymaga znajomości wymiaru fraktalnego D , a ten z kolei może być uzyskany z równania (24) lub (25), których użycie wymaga znajomości wielkości pokrycia monowarstwowego, w pracach poprzednich [163,164,168] zaproponowano zastosowanie następującej metody iteracyjnej jednoczesnego obliczania wartości wymiaru fraktalnego D i pojemności monowarstwowej n .

W pierwszym kroku stosuje się klasyczną metodę BET wyznaczenia wartości n . Tak otrzymane pojemności monowarstwy są w kroku drugim użyte do wyznaczenia wymiaru fraktalnego D z równania (24) lub (25). W kroku trzecim używa się otrzymanej wartości D do obliczenia "poprawionych" wielkości n z równania (29). Obliczenia powtarza się od kroku drugiego, aż różnice pomiędzy kolejno wyznaczanymi wymiarami fraktalnymi i pojemnościami monowarstw są zaniedbywalnie małe. Obliczenia numeryczne wykonane w pracy [163] wykazały, że proponowana metoda jest bardzo szybko zbieżna.

3.3. Wybrane wyniki zastosowania teorii fraktalnej do opisu adsorpcji gazów na glebach i minerałach ilastych

W rozdziale tym omówione zostaną wyniki uzyskane i opublikowane poprzednio w pracy [163]. Ilustrują one dobrze przydatność

klasycznej analizy fraktalnej przy opisie adsorpcji gazów na glebach i minerałach glebowych.

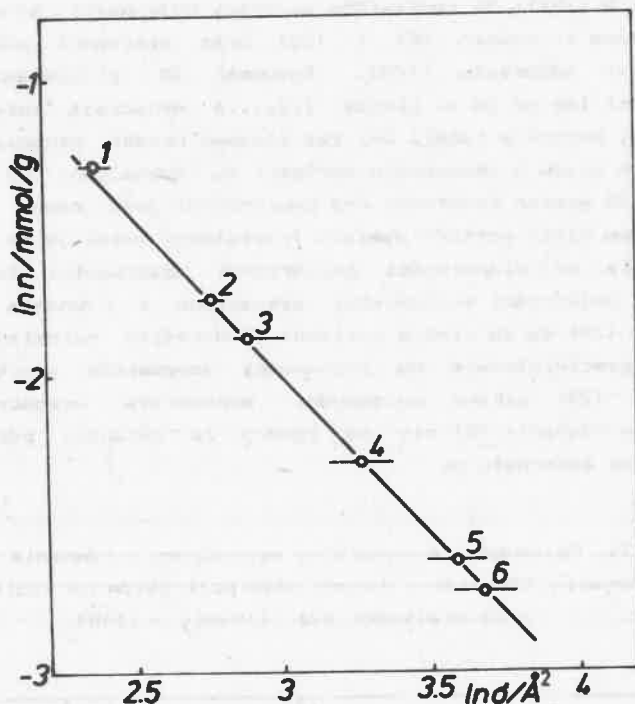
Analizowano dane adsorpcji azotu, pary wodnej i serii związków organicznych na czystym (95%) Georgia kaolinicie w temperaturze $T=373$ K. W tabeli 34 zestawiono wartości pojemności monowarstwowej n otrzymane z równań BET i (29) oraz wielkości pól siadania cząsteczek adsorbentu [108]. Rysunek 30 przedstawia wykres zależności $\ln n$ od $\ln \sigma$. Liczby 1,2,...,6 oznaczają tutaj kolejne adsorbenty podane w tabeli 34, zaś pionowe kreski oznaczają zakres możliwego błędu w oznaczeniu wartości σ . Wyznaczony na podstawie wykresu 30 wymiar fraktalny tej powierzchni jest równy 2.12 ± 0.05 . Stosunkowo niska wartość wymiaru fraktalnego wskazuje na niewielkie odchylenia od planarności powierzchni adsorbentu. Jednocześnie wartości pojemności monowarstwy wyznaczone z równania BET i z równania (29) są do siebie zbliżone. Podkreślić natomiast należy, że w przeciwieństwie do pojemności monowarstw wynikających z równania (29) zmiany pojemności monowarstw wyznaczonych na podstawie równania BET nie są zgodne ze zmianami pól siadania cząsteczek adsorbentu σ .

Tabela 34. Pojemności monowarstwy wyznaczone z równania BET (α) i z równania (29) (β) z danych adsorpcji gazów na kaolinicie oraz wielkości pól siadania σ [108]

Adsorbat	σ ($\text{nm}^2 \cdot 10^2$)	n^α (mmol/g)	n^β (mmol/g)
1. para wodna	10.8	0.281	0.275
2. azot	16.2	0.168	0.174
3. metanol	18	0.164	0.152
4. etanol	26.3	0.104	0.101
5. czterochlorek węgla	36.2	0.065	0.072
6. benzen	40	0.066	0.065

Podobnej analizie poddano dane adsorpcji dwu grup adsorbatów: polarnych i niepolarnych na powierzchni montmorylonitu [163]. Wiadomo, że w odróżnieniu od kaolinitu, w przypadku montmorylonitu cząsteczki polarnych związków wnikają w przestrzenie

międzypakietowe minerału, adsorbując się na powierzchniach wewnętrznych [177,192,193]. Cząsteczki niepolarne mogą adsorbować się jedynie na powierzchni zewnętrznej montmorylonitu.



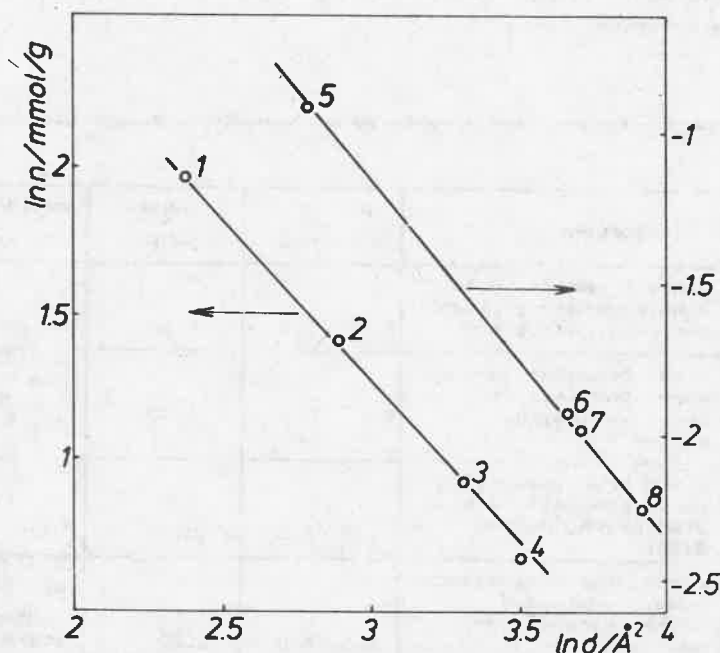
Rys. 30. Zależność $\ln n$ od $\ln \sigma$ dla danych zestawionych w tabeli 34

W tabeli 35 zestawiono pojemności monowarstwy n wyznaczone na podstawie równania (29) zastosowanego do opisu danych adsorpcji szeregu polarnych i niepolarnych adsorbatów. Rysunek 31 przedstawia wykresy zależności $\ln n$ od $\ln \sigma$ otrzymane z danych zestawionych w tabeli 35. Analiza tych wykresów prowadzi do zaskakującego wyniku: wymiar fraktalny powierzchni zewnętrznej (otrzymany z analizy danych adsorpcji cząsteczek niepolarnych), $D=2.3 \pm 0.07$, jest większy od wymiaru fraktalnego powierzchni całkowitej, $D=2.1 \pm 0.06$ (tj.

zewewnętrznej i wewnętrznej, otrzymanego z badania adsorpcji związków polarnych). Oznacza to, że powierzchnia zewnętrzna jest znacznie bardziej geometrycznie nieregularna niż powierzchnia wewnętrzna.

Tabela 35. Wartości pojemności monowarstwowej i pola siadania σ dla gazów zaadsorbowanych na montmorylonicie (Wyoming bentonite)

Adsorbat	σ (nm ²) · 10 ²	n (mmol/g)
1. para wodna	10.8	7.01
2) metanol	18	4.10
3) etanol	28	2.56
4) propanol	33	1.98
5) azot	16.2	0.40
6) cykloheksan	39	0.145
7) benzen	40	0.139
8) heksan	50	0.105



Rys. 31. Zależność $\ln n$ od $\ln \sigma$ dla danych z tabeli 35

W dwu wyżej omówionych przypadkach wymiar fraktalny powierzchni D wyznaczany był na podstawie równania (34). Jak opisano w rozdziale 3.1, wymiar fraktalny powierzchni może być również wyznaczony w wyniku badania adsorpcji jednego adsorbentu na kolejnych frakcjach adsorbentu o dokładnie określonych promieniach granul R [28,36,64]. Zaletą tej metody jest fakt, że jej stosowanie nie wymaga dokładnej znajomości pola siadania σ ; współczynnik kierunkowy prostej przechodzącej przez punkty $(\ln R, \ln n)$ nie jest zależny od σ . Natomiast jej stosowanie związane jest z przyjęciem założenia, że aglomeracja granul adsorbentu ma zanedbywalny wpływ na wynik pomiaru pojemności monowarstwy.

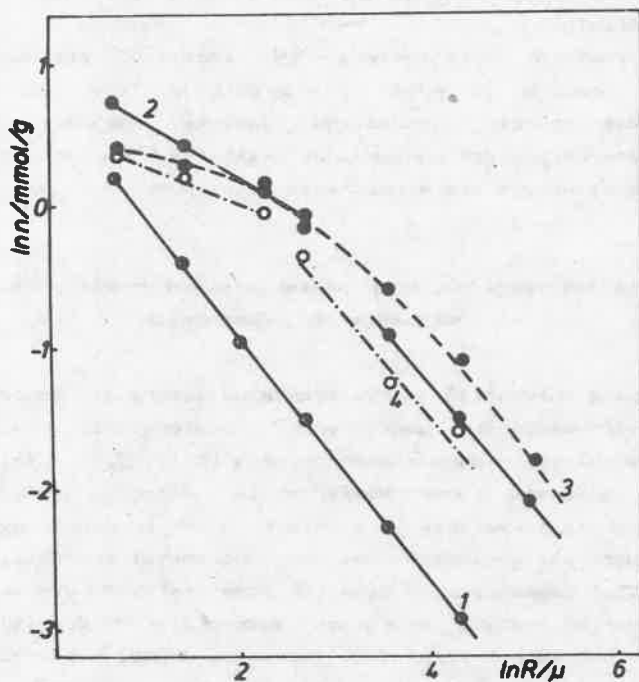
W pracach [163,166] zastosowano równanie (25) do analizy danych adsorpcji azotu na próbkach glebowych. Pojemności monowarstwy wyznaczano tutaj stosując metodę termicznej desorpcji azotu [41]. Tabela 36 zawiera podstawowe informacje o użytych adsorbentach oraz podaje wartości wyznaczonych wymiarów fraktalnych, natomiast rysunek 32 przedstawia otrzymane wykresy $\ln n$ od $\ln R$. Wszystkie szczegóły pomiarów doświadczalnych i obliczeń numerycznych znaleźć można w cytowanej pracy [161].

Tabela 36. Podstawowe informacje o badanych próbkach glebowych

Nr	Adsorbent	pH KCl H_2O	% subst. organicz.	Wymiar fraktalny
1	gleba brunatna, wyługowana, powstała z gliny żwałowej, poziom A_1	5.2 5.6	1.83	2.13 ± 0.05
2	gleba brunatna, wyługowana, powstała ze skał piaskowych, poziom A_1	4.0 5.6	1.85	2.61 ± 0.05 dla $R < 15\mu$ 2.21 ± 0.08 dla $R > 15\mu$
3	gleba brunatna, wyługowana, powstała ze skał piaskowych, poziom B(CG)	4.7 6.5	0.79	-
4	gleba brunatna, wyługowana, powstała z fliszu karpackiego, poziom A_p	4.5 6.0	2.52	2.71 ± 0.05 dla $R < 10\mu$ 2.25 ± 0.10 dla $R > 10\mu$

Tabela 36a. Skład granulometryczny badanych próbek glebowych

Nr	% frakcji glebowych, rozmiary w mm				
	1-0.1	0.1-0.05	0.05-0.02	0.02-0.002	<0.002
1	56	15.4	8.6	12.8	7.2
2	26	12	16	36	10
3	12	6	8	40	34
4	26	10	16	36	12

Rys. 32. Wykresy zależności $\ln n$ od $\ln R/\mu$ dla próbek glebowych opisanych w tabeli 36

Na omawianym rysunku 32 można wyróżnić trzy rodzaje zależności $\ln n$ od $\ln R$:

- a) liniową zależność w całym badanym zakresie R ,
- b) zależność $\ln n$ od $\ln R$ opisana jest krzywą składającą się z dwu prostoliniowych odcinków,

c) dane $\ln n$ od $\ln R$ nie mogą być opisane linią prostą.

Zgodnie z Avnirem [9] przypadek b) interpretowany być może jako wynik gwałtownej zmiany w składzie chemicznym ciała stałego wraz ze zmianą promienia granu R . Przypadek c) może natomiast wskazywać na ciągłą zmianę składu chemicznego wraz ze zmianami promieni granu R . Tak więc zastosowanie analizy fraktalnej może dostarczyć danych na temat zmian składu mineralogicznego wraz ze zmianami rozmiarów granu adsorbentu.

Teoria fraktalna przedstawiona w tym rozdziale pomija problem energetyki procesu adsorpcji i koncentruje się jedynie na geometrycznym aspekcie zachodzącego zjawiska. Zagadnienie wpływu własności energetycznych powierzchni fraktalnych na ich właściwości adsorpcyjne dyskutuje się w rozdziale następnym.

4. Opis adsorpcji gazów na powierzchniach geometrycznie i energetycznie niejednorodnych

Proponowane dotychczas teorie fraktalne adsorpcji koncentrowały się na niejednorodności geometrycznej powierzchni, pomijając w zasadzie jej niejednorodność energetyczną [5-12, 53, 55, 139-143]. Jak omówiono w rozdziale 2 nawet powierzchnie jednorodne geometrycznie, tj. powierzchnie o wymiarze fraktalnym $D = 2$, mogą być (i w rzeczywistości są) powierzchniami niejednorodnymi energetycznie: na powierzchniach geometrycznie płaskich może istnieć wiele położeń adsorpcyjnych o różnych energiach adsorpcji. Z drugiej strony niejednorodność geometryczna jest jednym ze źródeł niejednorodności energetycznej [4, 79]. Porowatość oraz istnienie lokalnych krzywizn powodują oczywiste zmiany w wielkości oddziaływań cząsteczek adsorbentu z powierzchnią. Można więc stwierdzić, że niejednorodność geometryczna powierzchni indukuje jej niejednorodność energetyczną. Ze względu na przypadkowy charakter tych zmian nie jest możliwe wyprowadzenie równań analitycznych opisujących potencjał adsorpcyjny rzeczywistych powierzchni niejednorodnych.

Jak przedstawiono w rozdziale 2, niejednorodność energetyczną powierzchni charakteryzuje się przez podanie funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$. Funkcja ta stanowi globalną charakterystykę powierzchni i na podstawie jej znajomości nie jest możliwe określenie topografii centrów adsorpcyjnych. Podobnie wymiar fraktalny powierzchni D stanowi charakterystykę globalną i odnosi się do całej powierzchni badanego ciała stałego. Nie istnieje pojęcie "lokalnego" wymiaru fraktalnego, który charakteryzowałby dowolne otoczenie wybranego punktu na powierzchni.

Pomimo przedstawionych wyżej stwierdzeń otwartą kwestią pozostaje odpowiedź na pytanie czy dla ciała stałego o określonej z góry geometrii jego wymiar fraktalny zależy jest od ilości i rozkładu centrów energetycznych na jego powierzchni. W rozdziale 4.1 podjęto próbę odpowiedzi na wyżej przedstawione pytanie, stosując w tym celu metodę symulacji numerycznych.

4.1 Zastosowanie metody symulacji numerycznych do badania związku pomiędzy niejednorodnością geometryczną i energetyczną powierzchni

W latach ostatnich obserwuje się w literaturze gwałtowny rozwój liczby prac dotyczących zastosowania metod modelowania numerycznego [123] do badania procesów adsorpcji gazów i cieczy na ciałach stałych. Główną zaletą tych metod w porównaniu z klasycznymi metodami doświadczalnymi jest fakt, że podczas symulacji numerycznych możliwe jest wprowadzanie dowolnych zmian parametrów charakteryzujących badany układ (np. zmian potencjałów oddziaływań międzycząsteczkowych, zmian parametrów geometrycznych układu itp.). Po raz pierwszy metody symulacji numerycznych zastosowane zostały do badania adsorpcji gazów na powierzchniach fraktalnych przez Fripiata i Van Damme [53,55,197]. Algorytm zastosowany przez tych autorów był następujący. W pierwszym kroku obliczeń konstruowano deterministyczną (np. powierzchnię Kocha) [103,104] lub statystyczną [103,104] powierzchnię fraktalną. Następnie na wygenerowanej powierzchni symulowano proces powstawania monowarstwy, rozmieszczając na niej cząsteczki adsorbentu o zadanej geometrii i rozmiarach. Szereg przeprowadzonych przez Fripiata

i Van Damme [1977] doświadczeń pozwolił na zbadanie wpływu kształtu i orientacji cząsteczek na dokładność pomiaru wymiaru fraktalnego, oraz na wyznaczenie różnic pomiędzy matematycznym a uzyskanym za pomocą równań (24) i (25) wymiarem fraktalnym (o przyczynach tych różnic dyskutowano w rozdziale 3). Najbardziej ogólnym wnioskiem wynikającym z referowanych obliczeń jest ten, że dla powierzchni o wymiarach fraktalnych $D \leq 2.5$ różnice pomiędzy matematycznym wymiarem fraktalnym a wymiarem "doświadczalnym" są zaniedbywalnie małe, natomiast dla $D > 2.5$ mogą one być znaczne [1977].

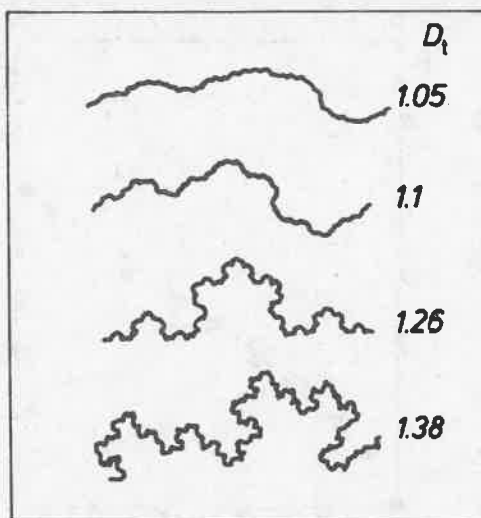
W swoich obliczeniach numerycznych Fripiat i Van Damme [1977] pomijali całkowicie możliwość istnienia na powierzchni ciała stałego centrów adsorpcyjnych o różnych energiach adsorpcji, a więc problem niejednorodności energetycznej powierzchni ciała stałego. Zagadnienie to natomiast przedyskutowane zostało w pracach opublikowanych poprzednio [158, 159, 160, 164].

Podobnie jak w pracy Fripiata i Van Damme [1977], w pierwszym kroku obliczeń generowano deterministyczne [103] lub statystyczne [103, 104] powierzchnie fraktalne, zgodnie z metodami podanymi w pracach [53, 1971]. Na rysunku 33 podano przykłady badanych powierzchni (tzw. triad Kocha). Biorąc pod uwagę wyniki pracy [1977] badano jedynie powierzchnie o wymiarach D mniejszych niż 2.5.

Środek każdego z odcinków wygenerowanych krzywych traktowany był jako centrum adsorpcyjne, oddziaływające na cząsteczki adsorbentu potencjałem Lennard-Jonesa (12,6) (zasadność użycia potencjału Lennard-Jonesa do opisu oddziaływań centrum adsorpcji-cząsteczka adsorbentu dyskutowano szeroko w książce Steele [187]):

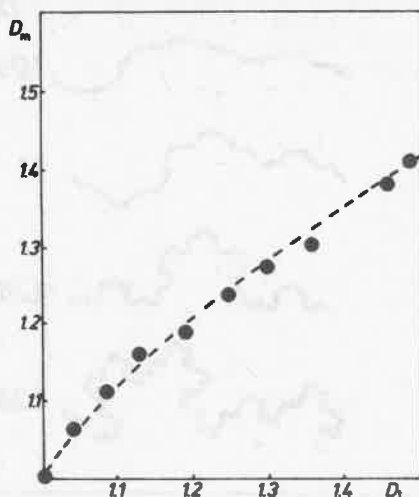
$$u(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (30)$$

gdzie $u(r)$ jest wartością energii oddziaływania, r jest odległością cząsteczki adsorbentu od centrum powierzchni, $\sigma = (\sigma_s + \sigma_g)/2$, σ_s jest parametrem charakteryzującym wielkość centrum adsorpcji, σ_g jest średnicą cząsteczki adsorbentu, $\epsilon = (\epsilon_s \epsilon_g)^{1/2}$, ϵ_s i ϵ_g są parametrami energii charakteryzującymi kolejno adsorbent i cząsteczkę adsorbentu. Ponadto w trakcie obliczeń przyjęto, że cząsteczki adsorbentu są sztywnymi kulami σ_s , co oznacza zaniedbanie oddziaływań przyciągających pomiędzy nimi.



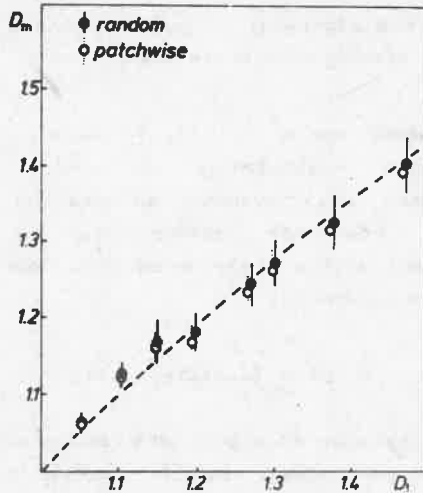
Rys. 33. Przykłady powierzchni fraktalnych rozważanych w pracy [164]. Na rysunku przedstawiono jedynie przekroje powierzchni płaszczyzną do nich prostopadłą. Liczby podają wartości matematycznych wymiarów fraktalnych D

Energię oddziaływań pojedynczej cząsteczki z powierzchnią obliczano sumując jej oddziaływania ze wszystkimi centrami energetycznym. Dla cząsteczki o określonej średnicy σ_g i dla powierzchni o zadanej geometrii określano następnie powierzchnię przechodzącą przez minima potencjału adsorpcyjnego. Wiadomo bowiem, że podczas tworzenia zlokalizowanej monowarstwy, prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczek adsorbentu na tej powierzchni jest największe [187]. Dalsze obliczenia prowadzono zgodnie z metodą podaną przez Fripiata i Van Damme [197]: na wyznaczonej "powierzchni minimów potencjału adsorpcyjnego" rozmieszczano w sposób możliwie jak najbardziej gęsty cząsteczki adsorbentu tworzące całkowicie wypełnioną monowarstwę, a następnie, po dokonaniu podobnych obliczeń dla szeregu cząsteczek adsorbentu o różnych rozmiarach σ , wyznaczano wymiar fraktalny D z równania (24).



Rys. 34. Porównanie matematycznych wymiarów fraktalnych triad Kocha D_t i wymiarów fraktalnych D_m powierzchni przechodzącej przez minima potencjałów adsorpcyjnych. Obliczenia przeprowadzono zakładając jednorodność energetyczną powierzchni

Podczas obliczeń przyjmowano stałe parametry σ i ϵ_g (i równe jednościami, tzn. były to jednostki pomiaru długości i energii), natomiast parametry ϵ_s i σ_g zmieniały się. Oczywiście, możliwości różnych zmian ϵ_s są praktycznie nieskończone. W pracach [158,164] przyjmowano, że maksymalna liczba centrów na powierzchni charakteryzowanych różnymi wartościami $\{\epsilon_s\}$ nie może być większa niż 5. Rozważano natomiast różne sposoby rozkładu centrów o wartościach parametrów $\epsilon_{s1}, \epsilon_{s2}, \dots, \epsilon_{s5}$, grupując centra o jednakowych wartościach parametru ϵ_{si} w "płaty" (tzn. stosując płatowy model niejednorodności energetycznej), lub też rozmieszczając je w sposób zupełnie przypadkowy (zgodnie z tzw. modelem "random"). Część wyników uzyskanych w pracach [158,164] przedstawiona została na rysunkach 34 i 35.



Rys. 35. Porównanie matematycznych wymiarów fraktalnych triad Kocha D_t i wymiarów fraktalnych D_m powierzchni przechodzącej przez minima potencjałów adsorpcyjnych. Obliczenia przeprowadzono zakładając przypadkowy (random) i płatowy (patchwise) model topografii powierzchni.

Wnioski wypływające z przeprowadzonych obliczeń zebrano niżej:

a) Dla powierzchni energetycznie jednorodnych (tj. dla takich na których wszystkie centra adsorpcyjne charakteryzowane są taką samą wartością parametru ε_0) matematyczny wymiar fraktalny (22) jest zgodny z wymiarem fraktalnym otrzymanym z równania (24).

b) W przypadku powierzchni energetycznie niejednorodnych ich wymiar fraktalny zależy jedynie bardzo nieznacznie od niejednorodności energetycznej centrów adsorpcyjnych. Zależność ta jest nieco większa w przypadku całkowicie przypadkowego rozkładu centrów adsorpcyjnych na powierzchni.

Ponownie podkreślić należy, że wnioski przedstawione wyżej odnoszą się do powierzchni, których matematyczny wymiar fraktalny jest mniejszy niż 2.5 [158,164].

4.2 Równania izoterm adsorpcji na powierzchniach geometrycznie i energetycznie niejednorodnych

Wykazana za pomocą metod symulacji numerycznych praktyczna niezależność wymiaru fraktalnego D od niejednorodności energetycznej położeń adsorpcyjnych pozwala na zaproponowanie równań opisujących równowagę adsorpcyjną na powierzchniach energetycznie i geometrycznie niejednorodnych. Równania te uzyskuje się przez całkowanie zależności

$$\theta_t(p) = \int d\epsilon \chi(\epsilon) \theta_1^D(p, \epsilon), \quad (31)$$

gdzie $\theta_1^D(p, \epsilon)$ jest izotermą adsorpcji dla powierzchni fraktalnej, lecz energetycznie jednorodnej. Należy podkreślić, że równanie ostatnie traktowane być może jedynie jako przybliżone (zakłada ono całkowitą niezależność wymiaru fraktalnego od energii adsorpcji), zaś granicę stosowalności tego przybliżenia wyznacza nierówność $D \leq 2.5$.

Podstawiając równanie izoterm (29) do równania (31) otrzymujemy

$$\theta_t(p) = \frac{f(x)}{g(x)} \int d\epsilon \chi(\epsilon) \frac{g(x)c(\epsilon)}{1+g(x)c(\epsilon)}. \quad (32)$$

Równanie to jest uogólnieniem równania (1), wykorzystującego jako izotermę lokalną równanie izoterm BET. Analityczne postaci całkowitej izoterm adsorpcji $\theta_t(p)$ można następnie łatwo otrzymać całkując równanie (31) z wybranymi funkcjami rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$. W szczególności stosując metody matematyczne opisane w pracach [81,82,159] można łatwo wykazać, że izoterma adsorpcji

$$\theta_t(p) = \frac{f(x)}{g(x)} \left[\frac{[g(x)/g_s]^\nu}{1 + [g(x)/g_s]^\nu} \right]^{m/\nu} \quad (33)$$

będąca uogólnieniem równania (6) odpowiada funkcji rozkładu $\chi(\epsilon)$ z równania (7). Przypomnieć należy, że ν i m są parametrami niejednorodności energetycznej, $g_s = \exp(-\epsilon_0/RT)$, a parametr ϵ_0 determinuje położenie funkcji $\chi(\epsilon)$ na osi energii.

Równanie izotermy adsorpcji (33) jest uogólnieniem na przypadek powierzchni fraktalnej izoterm adsorpcji wielowarstwowej Tótha (uzyskiwanej z równania (33) dla $m=1$ oraz ν z przedziału $(0,1)$) oraz Freundlicha (otrzymywanej z równania (33) dla $\nu=1$ i dla dowolnego m z przedziału $(0,1)$).

W podobny sposób można wykazać, że uogólnione (na przypadek powierzchni fraktalnej) równanie izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (DR)

$$\theta_t(p) = \frac{f(x)}{g(x)} \exp\{-B[\ln(g(x)/g_m)]^2\} \quad (34)$$

otrzymuje się całkując równanie (32) z funkcją rozkładu (11). Wyżej $\varepsilon_m = \ln K g_m$. Oczywiście, dla $D=2$ równanie (34) sprowadza się do równania (10).

W rozdziale 2 niniejszej pracy szeroko dyskutowano zastosowanie równania tzw. eksponencjalnej izotermy adsorpcji do opisu danych doświadczalnych adsorpcji gazów na glebach i minerałach glebowych. Równanie to (równanie 12) otrzymane zostało dla powierzchni geometrycznie płaskich ($D=2$). Łatwo jest wykazać, że stosując w miejsce klasycznej izotermy BET jako izotermy lokalnej równanie (29) otrzymuje się następującą "uogólnioną" eksponencjalną izotermę adsorpcji

$$\theta_t(p) = \frac{f(x)}{g(x)} \exp\left\{\sum_{i \geq 1} B_i \ln^i[g(x)/g_s]\right\}. \quad (35)$$

gdzie, jak poprzednio współczynniki $\{B_i\}$ związane są z funkcją rozkładu energii adsorpcji $\chi(\varepsilon)$ daną równaniem (13)

Podobnie jak w przypadku powierzchni o wymiarze fraktalnym $D=2$, wyznaczenie współczynników $\{B_i\}$ polega na aproksymowaniu danych doświadczalnych $G(p) = \ln[g(x)N(p)/f(x)]$ wielomianem $\sum_{i \geq 0} B_i u^i$, gdzie $u = u(p) = \ln[g(x)/g_s]$. Obliczenia te przeprowadza się analogicznie jak w przypadku równania izotermy eksponencjalnej (12). Oczywiście, w przypadku $D=2$ równanie (35) sprowadza się do równania (12).

Dla zilustrowania powyższych rozważań, na rysunku 36 przedstawiono porównanie teoretycznych izoterm adsorpcji obliczonych dla układów modelowych, charakteryzowanych różnymi wielkościami wymiaru fraktalnego D .

Parametry niejednorodności energetycznej przyjęte przy obliczaniu krzywych przedstawionych na rysunku 36A są identyczne z wyznaczonymi w pracy [82] dla azotu na żelu krzemionkowym, podczas gdy krzywe przedstawione na rysunku 36B wyznaczone zostały przy założeniu, że niejednorodność energetyczna powierzchni jest podobna jak w przypadku argonu na rutyli [82].

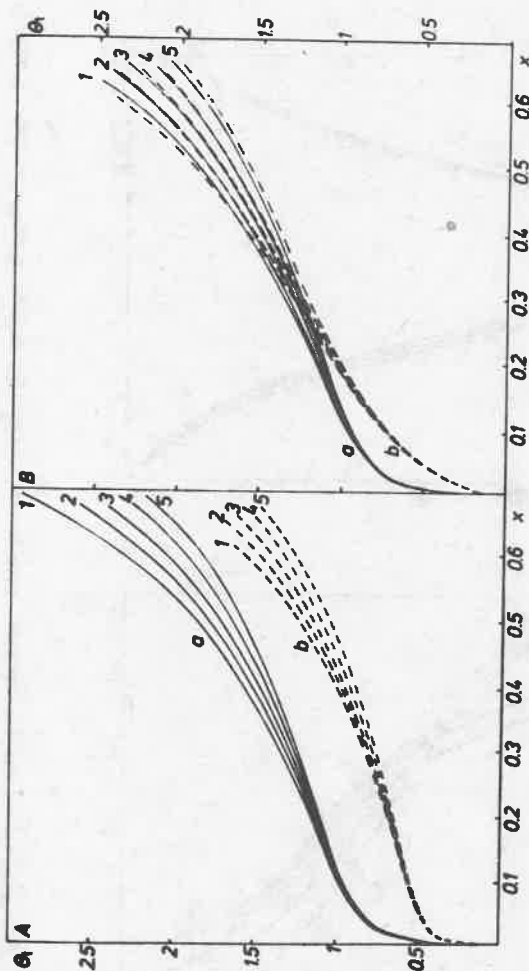
Wyniki obliczeń modelowych przedstawionych na rysunku 36 wskazują, że podobnie jak w przypadku powierzchni energetycznie jednorodnej wzrost wielkości wymiaru fraktalnego D obniża wartości adsorpcji. Podkreślić również należy wpływ wartości D na krzywiznę obliczanych izoterm adsorpcji.

Równania całkowitej adsorpcji (równania 1 i 31) stosowane są zwykle do wyznaczania niejednorodności energetycznej powierzchni. W przypadku rzeczywistych układów doświadczalnych badacz nieświadomy fraktalnego charakteru badanej powierzchni może błędnie stosować równanie (1) (bądź równanie 4) zamiast równania (31). Dlatego też istotnym wydaje się być pytanie o błędy popełniane przy wyznaczaniu funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$ wynikające z zaniedbania rzeczywistej wartości wymiaru D i przyjęcie $D=2$. Zagadnienie to dyskutowane było w pracy [158]. Obliczenia modelowe tam przedstawione polegały na wyznaczeniu modelowych izoterm adsorpcji całkowitej $\theta_t(p)$ przez numeryczne całkowanie równania (32) z gaussowskim rozkładem energii adsorpcji

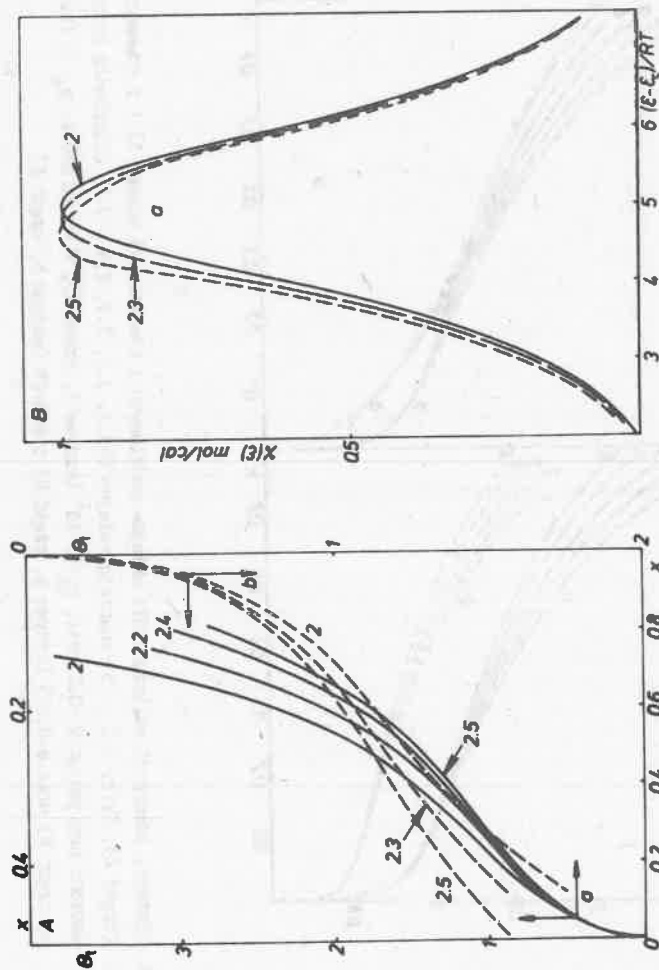
$$\chi(\epsilon) = [1/s(2\pi)^{1/2}] \exp[-(\epsilon - \epsilon_0)/2s^2]. \quad (36)$$

Tak wygenerowane dane były następnie potraktowane jako dane "doświadczalne" i użyte w równaniu (1) z izotermą lokalną BET w celu numerycznego wyznaczenia funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$. Ponieważ zastosowane tu równanie (1) wyprowadzone zostało dla powierzchni o wymiarze fraktalnym $D=2$, opisana wyżej procedura symuluje proces popełniania błędów w wyniku zaniedbania rzeczywistej wielkości wymiaru fraktalnego D .

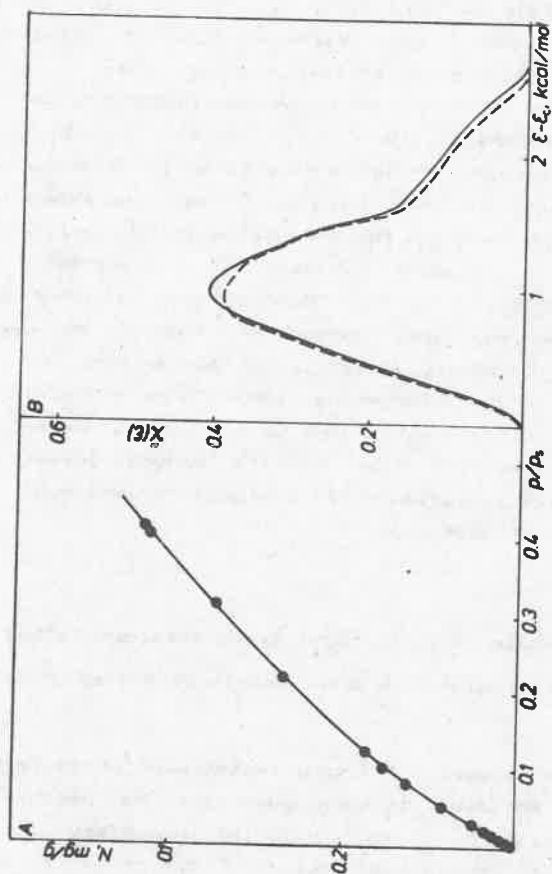
Wyniki powyższych obliczeń przedstawia rysunek 37. Krzywa ciągła jest tu wyjściową funkcją rozkładu, wyznaczoną dla $s/R = 400K$ i $(\epsilon - \epsilon_0)/RT = 5$, linie przerywane - funkcje rozkładu obliczone numerycznie z równ. (32) przy założeniu nieskończonej liczby warstw adsorpcyjnych i dla wymiarów fraktalnych odnotowanych na rysunku.



Rys. 36. Izotermy adsorpcji obliczone dla układów modelowych z równania 33 (część A) i z równania 34 (część B). Cyfry 1, 2, ..., 5 oznaczają kolejno $D=2.1$, 2.2 , 2.3 , 2.4 i 2.5 . Obliczenia przeprowadzono przyjmując $\Psi = 0.2$, $m=1$, $g_s=16 \cdot 10^4$ (krzywe a, część A), $\Psi = 0.9$, $m=0.6$, $g_s=70$ (krzywe b, część A) oraz $B=0.025$ (krzywe a, część B) i $B=0.08$ (krzywe b, część B)



Rys. 37. Obliczenia modelowe ilustrujące wpływ wymiaru fraktalnego D na wyznaczane funkcje $X(\epsilon)$.
Wyjaśnienia podano w tekście pracy



Rys. 38. Izoterma adsorpcji pary wodnej na Fithian illite nasyconym jonami K^+ (część A) oraz funkcja $\tilde{\chi}(\epsilon) = \chi(\epsilon)RT$ wyznaczona dla $D=2$ (linia ciągła) i $D=2.2$ (linia przerywana)

Widoczne jest, że zaniedbanie rzeczywistej wartości D powoduje jedynie niewielkie przesunięcie obliczanej funkcji $\chi(\epsilon)$ w porównaniu z funkcją wyjściową, zaś sam kształt wyznaczonej funkcji pozostaje praktycznie niezmieniony. Można więc wnosić, że dyskutowane wyżej przyczyny nie prowadzą do istotnych błędów w

ocenie niejednorodności energetycznej powierzchni. Podkreślić ponownie należy, że rozważania powyższe pozostają słuszne dla badanego przedziału wartości D , tj. dla $D \leq 2.5$. Obliczenia podobne do omówionych wyżej, lecz dokonane dla rzeczywistego układu adsorpcyjnego przedstawione zostały w pracy [160].

Na rysunku 38A przedstawiono wykres izotermy adsorpcji pary wodnej na powierzchni illitu (Fithian illite) nasyczonego jonami K^+ (układ ten analizowano również w rozdziale 2, zaniedbując wymiar fraktalny). Wymiar fraktalny tej powierzchni jest równy 2.2. Część B tego rysunku przedstawia funkcje $\chi(\epsilon)$ obliczone z równań (35) i (12). (To ostatnie równanie zakłada, że powierzchnia adsorbentu jest geometrycznie płaska, $D=2$). Podobnie jak w przypadku układu modelowego omówionego wyżej możemy stwierdzić, że uwzględnienie rzeczywistego charakteru fraktalnego powierzchni nie wpływa w istotny sposób na charakter wyznaczonej funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$. Ostatni wynik jest ważny, bowiem wskazuje on, że możliwe błędy popełnione przy analizie danych przedstawionych w rozdziale 2 przez zaniedbanie rzeczywistego fraktalnego charakteru powierzchni nie są zbyt duże.

4.3. Zastosowanie równania uogólnionej eksponencjalnej izotermy adsorpcji do opisu danych doświadczalnych adsorpcji na glebach

W poprzednich pracach [159,160] zastosowano przedstawione wyżej równania eksponencjalnej izotermy adsorpcji do badania adsorpcji pary wodnej i azotu na glebach. Rozdział niniejszy omawia krótko uzyskane wyniki. Wszystkie szczegóły dotyczące zarówno metod doświadczalnych, jak też obliczeń numerycznych można znaleźć w cytowanych wyżej pracach.

W pracy badano adsorpcję pary wodnej i azotu na próbkach gleby brunatnej wylugowanej utworzonej z gliny ciężkiej, pobranych kolejno z poziomów 0-25 cm, 25-50 cm, 25-75 cm i 75-100 cm w odkrywcę Gabin. Tabele 37 i 38 zawierają podstawowe informacje na temat badanej gleby.

Badania przeprowadzone w pracach [159,160] wykazały, że frakcje rozważanej gleby o wielkości granул z przedziału $0.005 \text{ mm} \leq R \leq 0.002 \text{ mm}$, niezależnie od poziomu genetycznego zawierają głównie

Tabela 37. Skład granulometryczny i wyznaczone wymiary fraktalne badanej gleby

Poziom genetyczny	% poszczególnych frakcji								D	
	1-0.5	0.5-0.25	0.25-0.1	0.1-0.05	0.05-0.02	0.02-0.005	0.005-0.002	<0.002	N ₂	H ₂ O
A ₁ (0-25 cm)	4.5	13.2	35.3	16.	8.	12.	3.	8.	2.28	2.35
A ₃ ^B (25-50 cm)	4.0	12.5	29.5	18.	6.	14.	5.	11.	2.32	2.25
B (50-75 cm)	1.5	5.5	22.	10.	8.	19.	17.	17.	2.40	2.30
BC (75-100cm)	1.0	4.8	28.2	16.	8.	17.	12.	14.	2.31	2.30

Tabela 38. Rozmieszczenie materii organicznej w poszczególnych frakcjach granulometrycznych badanej gleby

Poziom genetyczny	Frakcja glebowa (w mm)							
	1-0.5	0.5-0.25	0.25-0.1	0.1-0.05	0.05-0.02	0.02-0.005	0.005-0.002	<0.002
A ₁ (0-25 cm)	4.2	1.1	-	2.7	8.5	15.4	19.7	32.6
A ₃ ^B (25-50 cm)	0.9	-	-	-	2.7	14.	20.1	48.1
B (50-75 cm)	-	-	-	-	-	9.4	31.0	50.7
BC (75-100cm)	-	-	-	-	-	6.9	29.3	56.9

illity, miki i kaolinit (dikit) oraz kwarc i ślady smektyków. Frakcje o ziarnie $1 \text{ mm} \geq R \geq 0.5 \text{ mm}$ zbudowane były głównie z kwarcu i szpatu. Częsteczki kwarcu były zlepione ze sobą uwodnionymi tlenkami żelaza i materią organiczną. Częsteczki te różniły się kształtem w zależności od poziomu genetycznego. I tak, w przypadku poziomu A₁ były one "gładkie" i regularne, podczas gdy we wszystkich pozostałych przypadkach, a szczególnie w przypadku poziomu B, cząsteczki te zawierały na swej powierzchni "narośla" rekrystalizującej krzemionki. Całkowita zawartość kwarcu wahała się od 5-10% w przypadku najmniejszych frakcji do 50-60% dla

frakcji o największym ziarnie. Podobnie zawartość szpatu wzrastała od ilości śladowych do ok. 3-8%. Frakcje o ziarnie pomiędzy 0.1 mm a 0.05 mm, pobrane z najgłębszego poziomu zawierały również ortoklaz, podczas gdy w przypadku frakcji 0.01 mm - 0.005 mm stwierdzono obecność zeolitów (chabazytu).

Doświadczalnie zmierzone izotermy adsorpcji na wybranych frakcjach gleb opisywano równaniem (35). Wybrane izotermy adsorpcji pokazano na rysunku 39. Na rysunku 40 przedstawiono wykres zależności $\ln n$ od $\ln R$ dla dwu adsorbatów N_2 i H_2O , zaś wyznaczone za pomocą tych wykresów wymiary fraktalne D zebrano w tabeli 37. Podkreślić należy, że jakkolwiek cząsteczki wody mogą wnikać w przestrzenie wewnętrzne minerałów glebowych, podczas gdy cząsteczki azotu adsorbują się jedynie na powierzchniach zewnętrznych, wymiary fraktalne powierzchni całkowitej (wewnętrznej i zewnętrznej) i powierzchni zewnętrznej są bardzo zbliżone.

Wyniki przedstawione na rysunku 40 wykazują, że własności adsorpcyjne próbek pobranych z poziomów A_1 i A_3B są bardzo podobne. Takie samo podobieństwo obserwuje się w przypadku dwu pozostałych poziomów. Jednocześnie wymiar fraktalny próbki z poziomu A_3B określony z pomiarów adsorpcji pary wodnej jest niższy niż wymiar fraktalny próbki z poziomu A_1 , podczas gdy wymiary fraktalne obu tych próbek wyznaczone w wyniku badania adsorpcji azotu są prawie równe. Wynika to prawdopodobnie z różnej zawartości substancji organicznej w obu tych próbkach.

Na rysunkach 41 i 42 przedstawiono przykłady funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$ wyznaczonych z równań (35) i (13). Kształt tych funkcji jest podobny jak funkcji obliczanych w rozdziale 2. Dwa piki na krzywych $\chi(\epsilon)$ odpowiadają istnieniu dwu grup centrów adsorpcyjnych. Interesującym zjawiskiem jest systematyczna zmiana funkcji $\chi(\epsilon)$ wraz ze zmianami promienia granул R . Dla próbek glebowych o mniejszych rozmiarach granул obserwuje się wzrost liczby położeń adsorpcyjnych o najwyższych energiach adsorpcji, co wskazuje, że wzrost własności adsorpcyjnych tych próbek spowodowany jest nie tylko wzrostem powierzchni właściwej, lecz również pojawieniem się na ich powierzchniach wysokoenergetycznych centrów adsorpcji. Ponadto widoczne jest, że funkcja rozkładu nierozfrakcjonowanej próbki glebowej może być traktowana jako swego rodzaju "superpozycja" funkcji wyznaczonych dla poszczególnych frakcji mechanicznych.

Doświadczenia i obliczenia podobne do przedstawionych wyżej przeprowadzono dla próbek glebowych dla gleby brunatnej wytworzonej z fliszu karpackiego, pobranych z poziomów 0-16 cm (Ap), 16-45 cm (B), oraz 45-100 cm ((B)CG) w odkrywcę Droginia (koło Krakowa). Tabele 39 i 40 podają pewne wybrane charakterystyki badanych próbek.

Tabela 39. Skład granulometryczny badanych próbek glebowych

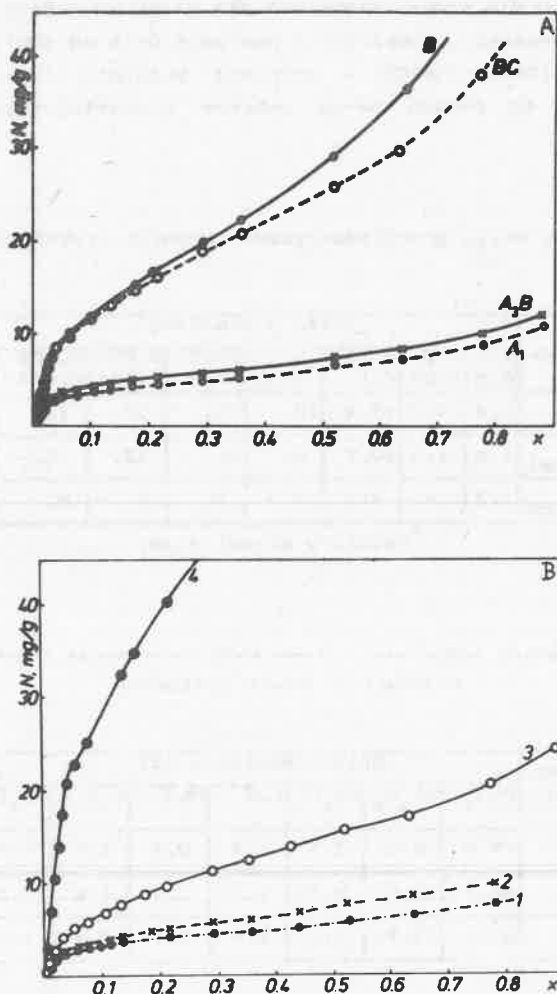
Poziom genetyczny	Skład procentowy							
	1-0.5	0.5-0.25	0.25-0.1	0.1-0.05	0.05-0.02	0.02-0.006	0.006-0.002	<0.002
Ap(0-16 cm)	2.4	4.2	19.4	12.	16.	12.	14.	20.
(B) (16-45cm)	1.6	1.5	10.9	6.	8.	12.	10.	50.
((B)CG (45-100cm)	1.2	1.4	3.4	8.	12.	20.	18.	36.

*rozmiary granul w mm

Tabela 40. Skład chemiczny i zawartość substancji organicznych w badanych próbkach glebowych

Poziom genetyczny	Subst. org. (%)	Skład chemiczny (%)							pH	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	KCl	H ₂ O
Ap(0-16 cm)	2.2	79.9	8.6	3.1	1.4	0.7	1.4	1.0	3.9	5.0
(B) (16-45cm)	0.6	66.7	12.0	8.7	1.6	0.9	1.2	0.8	3.9	5.3
((B)CG (45-100)	0.5	66.3	13.7	6.2	1.8	1.1	2.4	1.7	4.1	5.4

Dla rozważanej gleby pomiary adsorpcyjne uzupełniono pomiarami porowatości, wykonanymi metodą porozyometrii rtęciowej. Uzyskane funkcje rozkładu porów wykreślono na rysunku 42. Na rysunku 44 pokazano przykładowe izotermy adsorpcji pary wodnej. Tabela 41 zawiera dane uzyskane z analizy wyników adsorpcji i wyników porozymetrycznych.

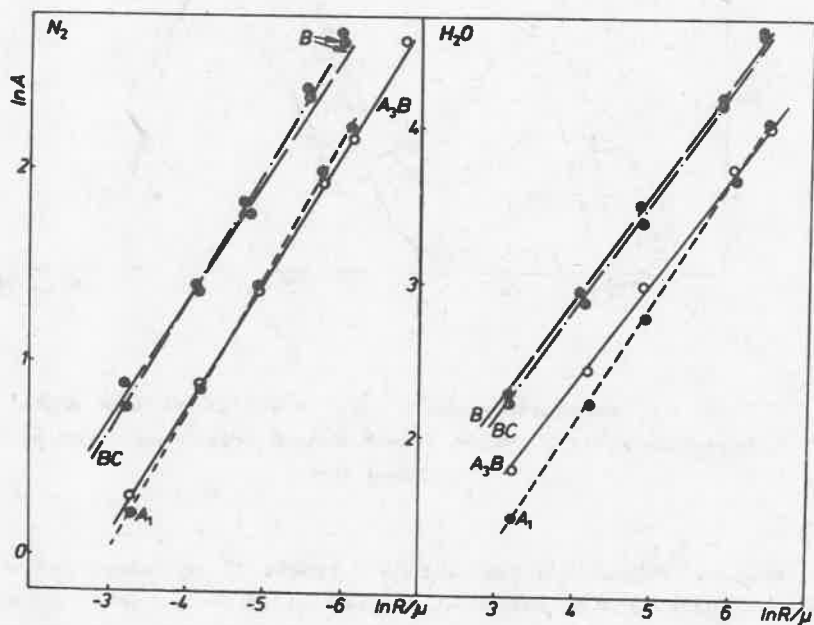


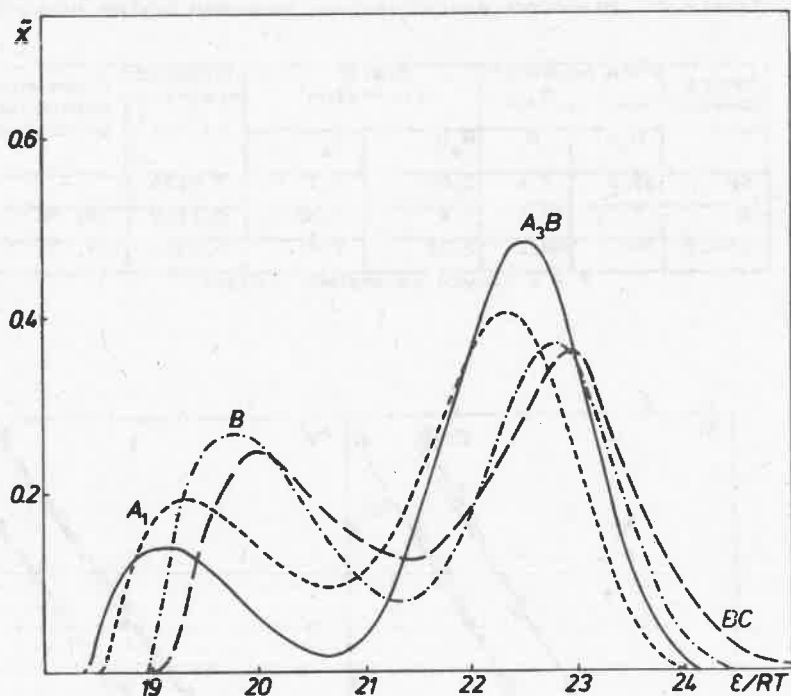
Rys. 39. Izotermy adsorpcji pary wodnej na próbkach glebowych pobranych z poziomów A_1 , A_3B , B i BC (część A) oraz przykłady izoterm wyznaczonych dla wybranych frakcji glebowych z poziomu BC (część B). Cyfry 1, 2, 3 i 4 oznaczają średnie wartości R : 1 - $R=15\mu$, 2 - $R=8\mu$, 3 - $R=3.5\mu$ i 4 - $R=1\mu$

Tabela 41. Własności powierzchniowe badanych próbek glebowych

Poziom genetyczny	Pole powierzchni (m^2/g)		Wymiar fraktalny		Objętość właściwa (cm^3/g) *	Promienie dominujących porów (nm)
	H_2O	N_2	H_2O	N_2		
Ap	53.6	7.6	2.07	2.1	0.2176	—
B	127.2	43.4	2.4	2.38	0.1139	10; 51
(B)CG	107.2	48.1	2.34	2.3	0.1563	14; 71

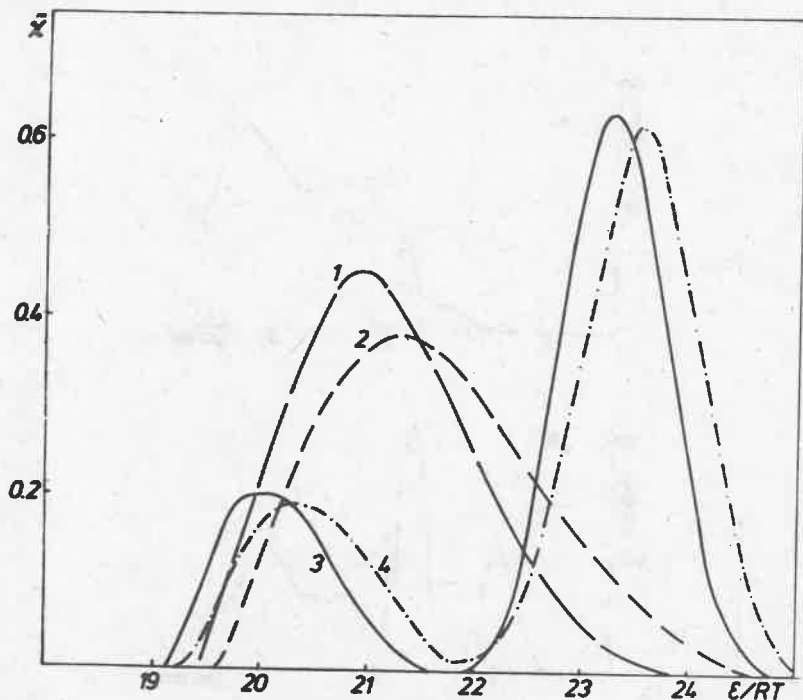
* — z danych porozymetrycznych

Rys. 40. Zależność $\ln A$ ($\text{w m}^2/\text{g}$) od $\ln R$ (R w nm) dla N_2 i H_2O zaadsorbowanych na badanych próbkach glebowych



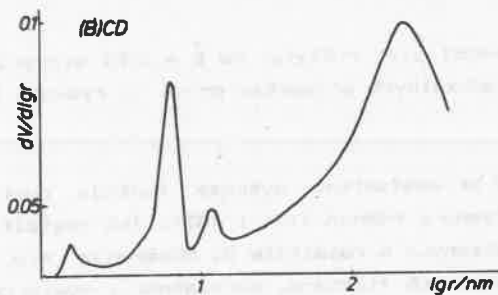
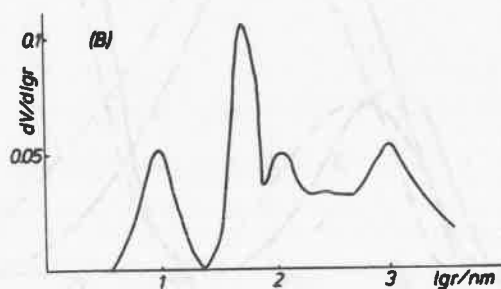
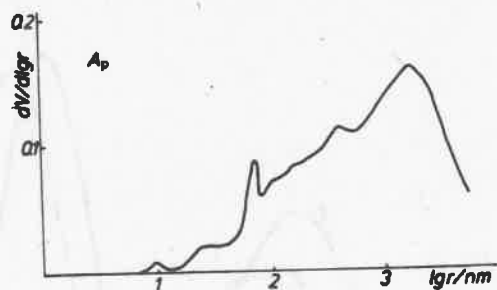
Rys. 41. Zależność funkcji $\tilde{\chi}(\epsilon) = RT\chi(\epsilon)$ od $\tilde{E} = \epsilon/RT$ wyznaczonych z doświadczalnych danych przedstawionych na rysunku 40A

Wymiary fraktalne przedstawione w tabeli 41 otrzymane zostały w sposób identyczny do opisanego poprzednio. Widoczna jest korelacja pomiędzy wartościami D a porowatością powierzchni wyznaczoną za pomocą porozymetru rtęciowego. Typowo nieporowata próbka A_p ma najniższy wymiar fraktalny. Podobnie jak poprzednio obserwuje się niewielkie różnice pomiędzy wymiarami fraktalnymi uzyskanymi za pomocą N_2 i H_2O . Wskazuje to na podobieństwo geometrycznej niejednorodności powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej.

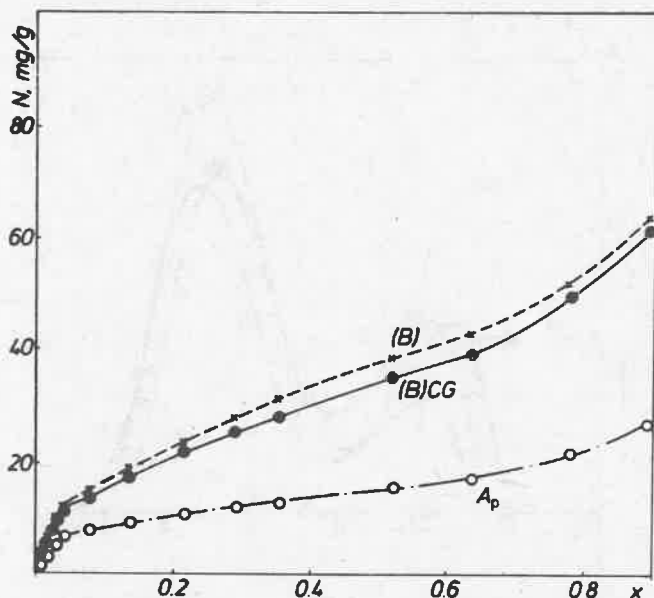


Rys. 42. Zależności $\tilde{\chi}(\epsilon) = RT\chi(\epsilon)$ od $\tilde{E} = \epsilon/RT$ wyznaczone z danych doświadczalnych przedstawionych na rysunku 40B

Na rysunku 45 przedstawiono wykresy funkcji rozkładu energii adsorpcji, obliczone z równań (13) i (35). Ich kształt jest podobny do funkcji wyznaczanych w rozdziale 2. Obserwuje się podobieństwo własności adsorpcyjnych (izoterm, porowatości, wymiarów fraktalnych i funkcji $\chi(\epsilon)$) próbek (B) i (B)C6. Funkcje rozkładu wskazują na istnienie dwu różnych grup centrów adsorpcyjnych, lecz dokładne określenie charakteru chemicznego tych centrów jest bardzo trudne. Związane to jest oczywiście ze złożonym składem badanych adsorbentów.

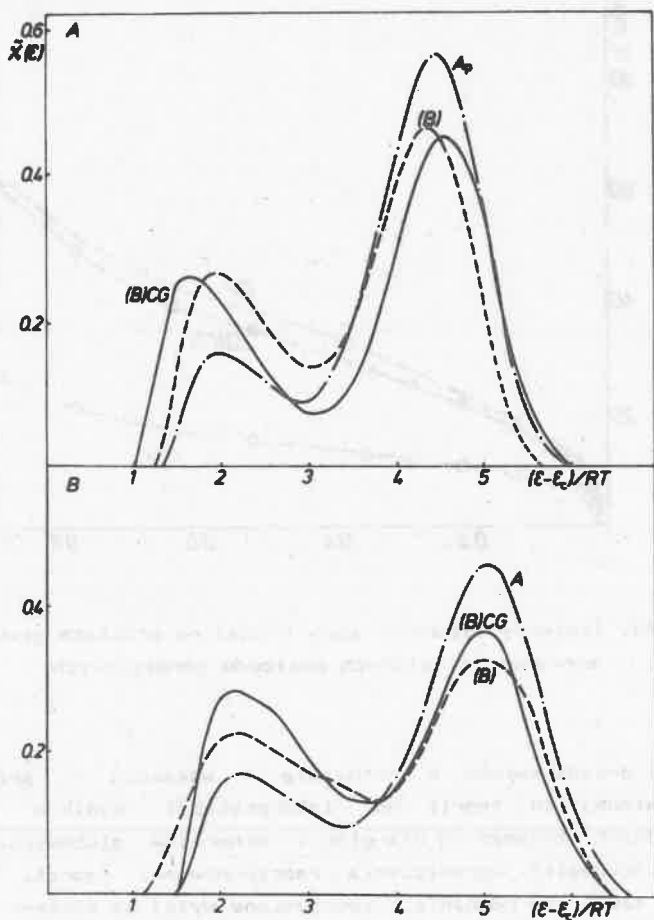


Rys. 43. Funkcje rozkładu porów badanych próbek glebowych



Rys. 44. Izotermy adsorpcji pary wodnej na próbkach glebowych pobranych z czterech poziomów genetycznych

Wyniki przedstawione w rozdziale 4 wskazują na przydatność przedstawionej tu teorii do interpretacji wyników pomiarów adsorpcyjnych otrzymanych dla gleb i minerałów glebowych. Należy jednak podkreślić ograniczenia zaproponowanej teorii. Pierwsze wynika z faktu, że równania przedstawione wyżej są słuszne jedynie w przypadku gdy $D \leq 2.5$. Drugie związane jest z zaniedbaniem oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Następne przybliżenia związane są (podobnie jak miało to miejsce w przypadku równań (1, 2 i 13), przedstawionych w rozdziale 2) z zastosowaniem przybliżonych rozwiązań równania całkowitego adsorpcji. Dlatego też dalsze badania nad wyprowadzeniem i wytestowaniem nowych wersji przedstawionej wyżej teorii wydają się konieczne.



Rys. 45. Zależność krzywych $\tilde{\chi}(E) = RT\chi(E)$ od $E = (E-E_c)/RT$.
 Przedstawione tu funkcje wyznaczone zostały z analizy izoterm
 adsorpcji wykreślonych na rysunku 44

5. Rola niejednorodności energetycznej w procesie adsorpcji anionów na glebach

Jak już wspomiano we wstępie, badanie adsorpcji anionów w glebach ma ważne znaczenie praktyczne, głównie ze względu na znaczenie zjawisk adsorpcyjnych w procesach pobierania pokarmu przez rośliny z gleby. Spośród szeregu anionów jednym z najważniejszych jest tutaj anion fosforanowy, dlatego też wszystkie wyniki doświadczalne przedstawione niżej i opublikowane w pracach [133, 135, 171, 172, 173] otrzymane zostały dla tego anionu.

Oczywiście, podobnie jak w przypadku adsorpcji gazów, niejednorodność energetyczna powierzchni cząstek gleby wywiera znaczny wpływ na wyniki pomiarów izoterm adsorpcji, jak też na kinetykę i zjawiska transportu jonów w glebach [19, 51, 58, 75, 107, 147, 133, 134, 171-173, 178-180]. Jakkolwiek zagadnienia kinetyki i dynamiki adsorpcji fosforanów w glebach były również przedmiotem badań autorki [134], ze względu na ograniczoną ilość miejsca w niniejszej rozprawie poruszone zostanie jedynie zagadnienie statyki adsorpcji.

Podobnie jak miało to miejsce w przypadku adsorpcji gazów na powierzchniach gleb, większość istniejących opracowań literaturowych dotyczących opisu adsorpcji anionów zakładała jednorodność energetyczną powierzchni [15, 20, 32, 69, 70, 75, 76, 116, 129, 146, 155, 180, 191, 200, 203, 205]. Prace [133, 135, 171, 172, 173] są jednymi z pierwszych w literaturze przedmiotu, które do opisu adsorpcji anionów wprowadzają pojęcie ciągłej funkcji rozkładu, charakteryzującej niejednorodność energetyczną powierzchni.

W przeciwieństwie do teorii przedstawionych w rozdziale poprzednim, teoria przedstawiona niżej dotyczy formowania się monowarstwy przy powierzchni ciała stałego. Problemy opisu warstwy dyfuzyjnej (por. [180]) są tutaj pomijane.

Na podkreślenie zasługuje formalne podobieństwo teorii przedstawionej niżej z teorią omówioną w rozdziale 2. To podobieństwo umożliwia zastosowanie analogicznych algorytmów obliczeń numerycznych. Natomiast istnieje oczywiście różnica pomiędzy sensem fizycznym poszczególnych stałych występujących w wyprowadzonych równaniach. Wynika ona przede wszystkim z faktu, że

w odróżnieniu od oddziaływań gazów z powierzchnią, które to oddziaływania zdominowane są poprzez krótkiego zasięgu siły van der Waalsa (dyspersyjne), oddziaływania jonów z powierzchnią determinują długozasięgowe siły kulombowskie [15,16,19,20].

5.1. Izotermy adsorpcji anionów na powierzchniach niejednorodnych

Założmy, że na powierzchni badanego adsorbentu istnieje r typów położeń adsorpcyjnych i niech n_i oznacza liczbę położeń typu "i". Stopień pokrycia położeń "i" jest równy $\theta_i = N_i/n_i$, gdzie N_i jest liczbą jonów zaadsorbowanych na tych połozeniach. Całkowity stopień pokrycia powierzchni jest więc równy $\theta_t = N/n$, gdzie $N = \sum_{i=1}^r N_i \theta_i$ oraz $n = \sum_{i=1}^r n_i$. Warunkiem równowagi chemicznej w układzie jest

$$\mu = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_r, \quad (37)$$

gdzie μ jest potencjałem chemicznym jonów w roztworze, a μ_i oznacza potencjał chemiczny jonów zaadsorbowanych na połozeniach rodzaju "i". Zakładając, że jony zaadsorbowane na danym rodzaju centrów zachowują się zgodnie z modelem Langmuira, otrzymamy [15,16,19,20,146]

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln[\theta_i/(1-\theta_i)]. \quad (38)$$

Wyżej μ_i° jest standardowym potencjałem chemicznym jonów na połozeniach "i".

Pośród wszystkich powszechnie znanych założeń modelu Langmuira, na wyraźne przypomnienie zasługuje jedno: model ten "nie zauważa" obecności rozpuszczalnika, traktując roztwór jako "continuum" o określonej stałej dielektrycznej, w którym poruszają się jony. Proces adsorpcji nie wiąże się, zgodnie z modelem, z wypieraniem cząsteczek rozpuszczalnika z przestrzeni w pobliżu ciała stałego, a adsorpcja zachodzi na "czystej" powierzchni ciała stałego. Ograniczenia te były dyskutowane w pracach [16,19,178].

Potencjał chemiczny jonów w roztworze jest równy [19]

$$\mu = \mu_o + RT \ln a, \quad (39)$$

gdzie a oznacza aktywność jonów w roztworze, a μ_o jest standardowym potencjałem chemicznym tych jonów.

Wykorzystując warunek równowagi chemicznej (37) oraz równania (38) i (39), otrzymamy [171-173]

$$\theta_t(a) = \sum_{i=1}^r (n_i/n) \{a/(a+x_i u)\}, \quad (40)$$

gdzie $x_i = \exp[-\epsilon_i]$, $u = \exp[-\Delta\mu_1^o/RT]$, $\epsilon_i = (\mu_1^o - \mu_i^o)/RT$ oraz $\Delta\mu_1^o = \mu_o - \mu_1^o$. Wielkość ϵ_i jest wielkością analogiczną do energii adsorpcji położenia typu "i", wprowadzoną w rozdziale 2, z tą różnicą, że jest to wielkość bezwymiarowa (mierzona jest w jednostkach RT) oraz że ta "bezwymiarowa energia" liczona jest względem energii najsłabszych położań adsorpcyjnych (oznaczonych tu numerem "1"). Parametr u związany jest z wielkością $\Delta\mu_1^o$, która z kolei może być traktowana jako różnica pomiędzy energią jonów w roztworze i na najsłabszych energetycznie położeniach powierzchni. Parametr u może być formalnie identyfikowany z parametrem $1/K$ wprowadzonym w podrozdziale 2.2.

Przypomnieć też należy, że potencjał chemiczny μ_1^o może być przedstawiony jako suma [15,19,171-173]

$$\mu_1^o = \mu_1^* + zF\psi_1 + \phi_1 \quad (41)$$

gdzie μ_1^* jest składową związaną z translacyjnymi, oscylacyjnymi, rotacyjnymi i wewnętrznymi stopniami swobody jonu zaadsorbowanego na położeniach "i", F jest stałą Faradaya, z jest wadotściowością jonu, ψ_1 jest potencjałem elektrostatycznym powierzchni a ϕ_1 uwzględnia nieelektrostatyczne oddziaływania jonu z powierzchnią. Powszechnie czynionym w literaturze założeniem jest przyjęcie, że wszystkie składowe w równaniu (42) nie ulegają zmianom w trakcie procesu adsorpcji.

Oczywiście na podstawie samych pomiarów adsorpcyjnych nie jest możliwe obliczenie poszczególnych składowych równania (40), w szczególności obie składowe $zF\psi_i$ oraz ϕ_i mogą być traktowane łącznie, jako całkowita energia oddziaływania jonu z powierzchnią $\bar{\epsilon}_i RT = zF\psi_i + \phi_i$. Zagadnienie stałości składowych równania (41) podczas procesu adsorpcji dyskutowane będzie jeszcze w dalszej części tego podrozdziału.

W przypadku, gdy liczba różnych rodzajów położeń adsorpcyjnych łączy się do nieskończoności wprowadza się funkcję rozkładu χ , definiowaną w ten sposób, że ułamek położeń o energiach ϵ_i wynosi

$$n_i/n = \chi(\epsilon_i) d\epsilon_i = \chi(-\ln x_i) d(-\ln x_i). \quad (42)$$

Funkcja rozkładu $\chi(\epsilon)$ musi spełniać warunek normalizacji

$$\int_0^{\infty} \chi(\epsilon) d\epsilon = 1. \quad (43)$$

Tak więc równanie (40) sprowadza się do zależności

$$\theta_t(a) = \int \{a/[a + u\chi(\epsilon)]\} \chi(\epsilon) d\epsilon, \quad (44)$$

będącej analogiem równania całkowego przedstawionego w podrozdziale 2.1.

Matematyczna postać równania (44) jest identyczna z równaniem (1), dlatego też metody matematyczne przedstawione w rozdziale drugim mogą być bezpośrednio zastosowane tutaj. W szczególności łatwo jest wykazać, że całkowanie zależności (44) z eksponencjalną funkcją rozkładu

$$\chi(\epsilon) = (\sin\pi\gamma/\gamma) [\exp(\epsilon)-1]^{-\gamma} \quad (45)$$

prowadzi do równania

$$\theta_t(a) = [a/(a+u)]^\gamma, \quad (46)$$

które jest po prostu równaniem izotermy Freundlicha.

Podobnie łatwo można wykazać, że funkcja rozkładu

$$\chi(\varepsilon) = 2B\varepsilon \exp[-B\varepsilon^2] \quad (47)$$

odpowiada równaniu izotermie adsorpcji jonów typu Dubinina-Raduszkiewicza (DR)

$$\theta_t(a) = \exp \left\{ -B \ln^2 [(a+u)/a] \right\}. \quad (48)$$

Postawić należy pytanie, czy istnieje proste kryterium pozwalające na zbadanie, czy do opisu badanego układu adsorpcyjnego należy stosować równanie (46) czy też równanie (48). Takim pomocniczym kryterium, które zaproponowano w pracy [173] może być badanie pomocniczej funkcji $s = \partial \ln \theta_t / \partial \ln a$ w granicy $a \rightarrow 0$. W przypadku powierzchni jednorodnej s dąży do jedności przy aktywności (tj. stężeniu) danych jonów dążącej do zera, natomiast granica ta jest równa γ dla izotermie Freundlicha i ∞ w przypadku izotermie DR. Nawet w przypadku dużych błędów pomiaru w zakresie najniższych stężeń łatwe jest więc odróżnienie "freundlichowskiego" od "DR" zachowania się badanego układu (por. rysunek 2 w pracy [173]).

Podobnie jak w przypadku adsorpcji gazów, funkcja rozkładu $\chi(\varepsilon)$ może być wyznaczona poprzez numeryczne rozwiązywanie równania (44). Można w tym celu zastosować algorytmy analogiczne do zaproponowanych w przypadku adsorpcji gazów, a omówione szczegółowo w pracy przeglądowej [79]. Przybliżona metoda wyznaczania funkcji rozkładu polega na zastosowaniu analogu eksponencjalnej izotermie adsorpcji (por. rozdział 2). Stosując analogiczne jak w przypadku adsorpcji gazów przekształcenia matematyczne łatwo można wykazać, że równaniu izotermie

$$\theta_t(a) = N(a)/n = \exp \left\{ \sum_{i=1}^L B_i \ln^i [a/(a+u)] \right\} \quad (49)$$

odpowiada funkcja rozkładu w postaci

$$\chi(\varepsilon) = f'(\varepsilon) \exp[f(\varepsilon)], \quad f(\varepsilon) = \sum_{i=1}^L B_i \varepsilon^i, \quad f'(\varepsilon) = df(\varepsilon)/d\varepsilon. \quad (50)$$

Tak więc aproksymowanie danych doświadczalnych przedstawionych w postaci zależności $\ln N(a)$ od $\ln[a/(a+u)]$ wielomianem stopnia L pozwala na bezpośrednie wyznaczenie wartości współczynników (B) . Metoda przeprowadzenia tej aproksymacji jest zupełnie analogiczna do metody wspomnianej w rozdziałach 2 i 4. Podkreślić należy, że podobnie jak w przypadku adsorpcji gazów, na dokładność obliczeń funkcji rozkładu decydujący wpływ ma dokładność pomiaru izoterm adsorpcji. Szczególnie ważna jest znajomość izoterm adsorpcji w zakresie najniższych stężeń, tylko wówczas możliwa jest dokładna ocena niejednorodności w zakresie najwyższych energii adsorpcji.

Jak już wspomniano, wszystkie równania izoterm adsorpcji wyprowadzone zostały przy założeniu, że podczas procesu adsorpcji wszystkie składowe w równaniu (41) pozostają stałe. O ile wpływ zaadsorbowanych jonów na "nieelektrostatyczną" składową oddziaływań ϕ może być zaniedbany (por. [15, 16, 19, 75, 115, 116, 146]), o tyle adsorpcja jonów na powierzchni powodować musi zmiany jej potencjału elektrostatycznego ψ . Zmiany te mogą być zaniedbane jedynie gdy początkowa wartość ψ jest duża, tak że ładunek jonów zaadsorbowanych jest w porównaniu z nią niewielki. Sytuacja taką występuje najczęściej przy adsorpcji anionów na glebach.

W przypadku, gdy zmiany potencjału elektrostatycznego ψ wraz ze zmianami ilości zaadsorbowanych jonów nie mogą być zaniedbane, najczęściej stosuje się przybliżenie polegające na założeniu liniowości zmian ψ wraz ze zmianami stopnia pokrycia θ [171-173]

$$\psi = \psi_0 + w\theta, \quad (51)$$

gdzie w jest stałą proporcjonalności, uwzględniającą zmianę oddziaływań jon-powierzchnia.

Wówczas dla powierzchni energetycznie jednorodnej, zamiast równaniem Langmuira, izoterma adsorpcji dana jest zależnością [133, 134]

$$\theta(a) = a \left\{ a + \exp[(\mu^0 - \mu_0)/RT] \exp(-w\theta/RT) \right\}^{-1}, \quad (52)$$

gdzie $\mu^0 = \mu^* + z\psi_0 + \phi$.

Identyczne równanie izoterm adsorpcji można otrzymać zaniedbując zmiany potencjału elektrostatycznego powierzchni wraz ze zmianami ilości zaadsorbowanych jonów, a uwzględniając

oddziaływania wzajemne pomiędzy zaadsorbowanymi jonami. Wówczas należy zmodyfikować wyrażenie (38) określające potencjał chemiczny zaadsorbowanych jonów.

Najczęściej stosowanym tu przybliżeniem jest tzw. przybliżenie pola średniego [67], zgodnie z którym wartość wkładu do potencjału chemicznego wynikająca z oddziaływań wzajemnych jest równa $-w\theta$. Tak więc [67,133,134]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln[\theta_i / (1 - \theta_i)] - w\theta \quad (53)$$

a parametr w w równaniu (52) opisuje średnią energię oddziaływań wzajemnych pomiędzy jonami w fazie powierzchniowej, zaś równanie izotermy jest wówczas zwane równaniem Fowlera-Guggenheima [67].

Z rozważań powyższych wynika, że nie jest możliwe, na podstawie badań adsorpcyjnych, oddzielne określenie obydwu efektów: efektu zmiany w i efektu oddziaływań bocznych. Parametr w w równaniu (52) wyznaczony na podstawie analizy doświadczalnie zmierzonych wielkości adsorpcji jest parametrem wypadkowym, uwzględniającym oba te efekty.

Uogólnienie równania (52) na przypadek powierzchni energetycznie niejednorodnej przedstawiono w poprzednio opublikowanej pracy [133]. Jak podkreślono w rozdziale 2, każda próba uwzględnienia oddziaływań w fazie powierzchniowej zaadsorbowanej na powierzchni energetycznie niejednorodnej wymaga sprecyzowania topograficznego modelu rozkładu centrów adsorpcyjnych (por. rozdział 2). Spośród istniejących dwu skrajnych modeli topografii: modelu płaskiego i modelu przypadkowego, w przypadku adsorpcji anionów na glebach właściwsze wydaje się zastosowanie modelu przypadkowego. Model ten zakłada, że różnego rodzaju centra adsorpcyjne są rozłożone na powierzchni adsorbentu w sposób całkowicie przypadkowy. Intuicja każe zakładać, że ze względu na złożoną naturę chemiczną naturalnych adsorbentów glebowych, model przypadkowy jest bliższy rzeczywistości [133] niż model płaski, postulujący zgrupowanie na powierzchni adsorbentu jednakowych centrów adsorpcyjnych w "płaty".

Pomijając szczegóły dyskutowane w pracy [133] niżej przytoczono równania izoterm adsorpcji na powierzchniach o przypadkowej topografii, uwzględniające zmiany potencjału elektrostatycznego i oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi jonami

$$\theta_t(a) = [a/(a+\xi u)]^\gamma, \quad (54)$$

$$\theta_t(a) = \exp \left\{ -B \ln^2 [(u+\xi a)/a] \right\}, \quad (55)$$

gdzie $\xi = \exp[w\theta_t/RT]$. Równania te odpowiadają kolejno funkcjom rozkładu określonym zależnościami (45) i (47) są uogólnieniami równań izoterm (46) i (48).

Należy podkreślić uwikłany charakter tych równań: wartość adsorpcji θ_t występuje w nich zarówno po lewej, jak i po prawej stronie znaku równości (parametr ξ zależy od θ_t). Utrudnia to oczywiście ich zastosowanie w obliczeniach numerycznych. Zastosowanie tych równań do opisu danych doświadczalnych przedstawiono w pracy [133].

5.2. Analiza wyników doświadczalnych adsorpcji fosforanów na glebach i minerałach

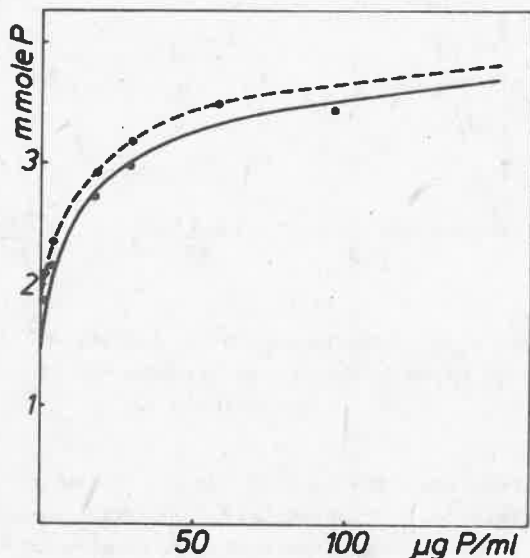
W niniejszym paragrafie podano szereg przykładów ilustrujących zastosowanie równań omówionych wyżej do badania adsorpcji fosforanów na glebach.

Pierwsze wyniki przedstawione niżej uzyskane zostały z analizy doświadczalnych izoterm adsorpcji jonów fosforanowych na kaolinicie wysyconym jonami Al i haloizycie wysyconym jonami K. Temperatura pomiaru izoterm adsorpcji była równa 293 K, zaś pH = 5. Układ ten był poprzednio analizowany przez Muljadi i wsp. [115, 116]. Interesujące jest więc porównanie wyników obu analiz [173].

Doświadczalnie zmierzone izotermy adsorpcji opisano równaniem typu DR (równanie (48)). Rysunek 46 przedstawia wynik tej operacji: punkty oznaczają tu wyniki doświadczalne, linie – wynik aproksymacji danych doświadczalnych równaniem (48). Współczynniki izotermy adsorpcji (48) są związane jednoznacznie z funkcją χ (47), opisującą niejednorodność energetyczną powierzchni wobec jonów fosforanowych. Funkcje te przedstawiono na rysunek 47, zaś tabela 42 zestawia wartości parametrów równania (48).

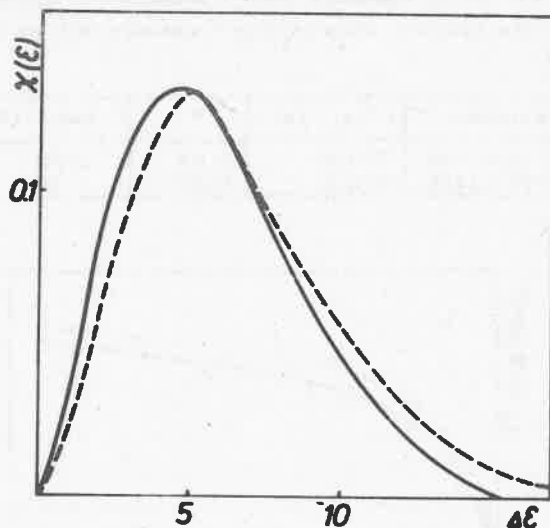
Tabela 42. Stałe równania (48) i pojemności monowarstwy wyznaczone dla izoterm adsorpcji przedstawionych na rysunku 46

Adsorbent	u ($\mu\text{g P/ml}$)	B	n (mmol/100g)
Al-kaolinit	340.3	0.022	3.75
K-haloizyt	500.5	0.024	3.65



Rys. 46. Adsorpcja jonów fosforanowych na Al-kaolincicie (linia przerywana) i K-haloizycie (linia ciągła)

Interpretacja izoterm przedstawionych na rysunku 46 przez Muljadi i wsp. [115,116] polegała na podziale całkowitej izoterm na trzy obszary, a w każdym z nich dane doświadczalne opisywane były izotermą Langmuira. Analiza Muljadi prowadziła do stwierdzenia, że jony fosforanowe są silniej wiązane z powierzchnią Al-kaolinitu niż K-haloizytu. Istotnie, funkcja rozkładu obliczona dla Al-kaolinitu jest przesunięta w kierunku wyższych energii w porównaniu z funkcją rozkładu wyznaczoną dla K-haloizytu.



Rys. 47. Funkcje rozkładu wyznaczone z izoterm adsorpcji jonów fosforanowych przedstawionych na rysunku 46. Oznaczenia jak poprzednio

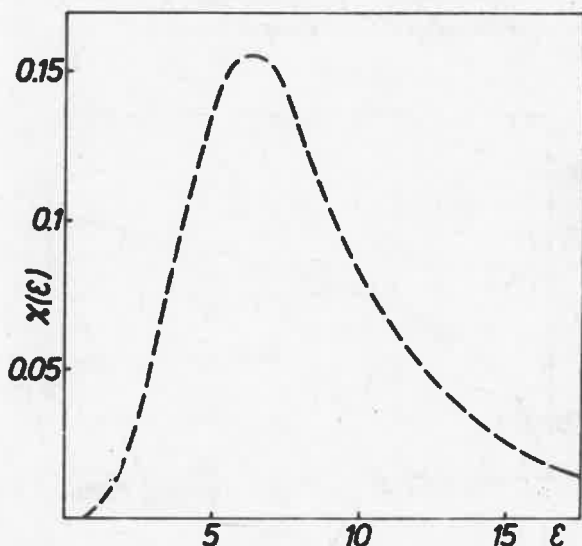
Podkreślić należy, że opis danych adsorpcyjnych równaniem (48) jest dokładniejszy niż "superpozycją" równań Langmuira, na co wskazuje o co najmniej rząd niższa suma kwadratów odchyłeń pomiędzy izotermami doświadczalną i teoretyczną uzyskana w przypadku stosowania równania (48) [173].

Analiza danych doświadczalnych przedstawiona wyżej oparta była na zastosowaniu równań wyprowadzonych przy założeniu lokalnego modelu Langmuira. Interesujące wydaje się porównanie tych wyników z wynikami uzyskanymi z zastosowania równania (51) [133], uwzględniającego zarówno oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi jonami, jak też zmiany potencjału elektrostatycznego ψ wraz ze zmianą ilości zaadsorbowanej substancji.

Aproksymacja doświadczalnej izoterm adsorpcji fosforanów na Al-kaolinicie równaniem (51) prowadzi [175] do następujących wartości parametrów tego równania: $n = 3.87$ mmol/100 g, $B = 0.021$, $u = 517$ $\mu\text{g P/ml}$ i $w/RT = -0.47$. Ujemna (i stosunkowo niewielka) wartość

w prawdopodobnie świadczy o tym, że w zaadsorbowanej warstwie jonów przeważają siły odpychania (efekty wykluczania objętości), jak też o tym, że dodatni ładunek początkowy powierzchni ulega zmniejszeniu w trakcie adsorpcji jonów fosforanowych. Jednak wyznaczenie każdego z tych efektów energetycznych oddzielnie nie jest możliwe [133]. W ogólnym przypadku nie jest też wykluczone, że sumaryczna wartość w jest wynikiem dwu efektów o przeciwnych znakach, jakkolwiek w rozważanym przypadku interpretacja podana wyżej wydaje się najbardziej prawdopodobna (należy spodziewać się, że przy badanym pH początkowy ładunek powierzchni był dodatni, zaś adsorbujące się jony ujemne zubożyły ładunek powierzchni [180]).

Na rysunku 48 przedstawiono wykres $\chi(\epsilon)$ dla jonów fosforanowych na Al-kaolinicie, wyznaczonej z równania (47) ze współczynnikiem B obliczonym z równania (55). Aby porównać tę funkcję z funkcją wyznaczoną poprzednio (rysunek 47), początek układu współrzędnych

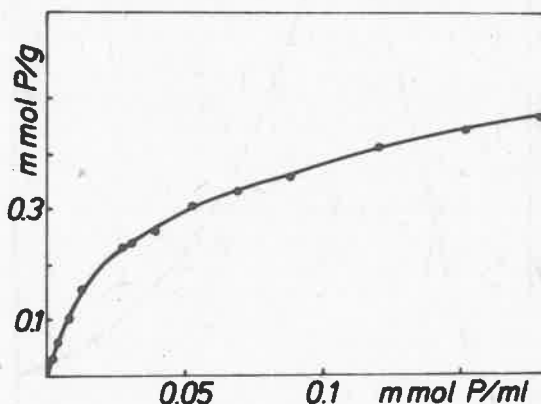


Rys. 48. Funkcje rozkładu dla jonów fosforanowych na Al-kaolinicie. Objaśnienia w tekście

przesunięto o $-\ln(u_1/u_2)$ (gdzie wartości u_1 i u_2 wyznaczono kolejno z równań 48 i 55), bowiem zgodnie z tym co stwierdzono w podrozdziale 5.1, skala ϵ jest skalą względną, liczoną dla każdego przypadku względem wartości $\ln u$, przyjmowanej za początek skali. Porównanie wykresów funkcji $\chi(\epsilon)$ dowodzi, że uwzględnienie oddziaływań między jonami i efektu zmian potencjału ψ nie prowadzi do istotnych różnic w wyznaczanej charakterystyce niejednorodności.

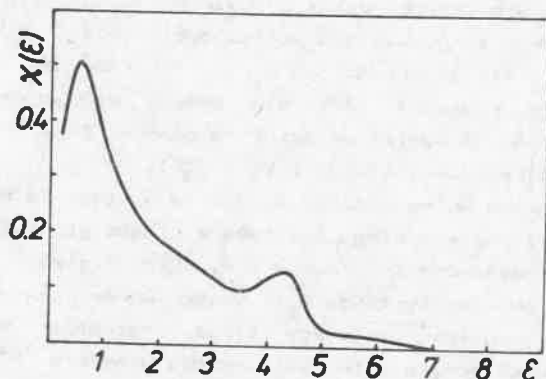
Kolejnej analizie poddano [171] dane adsorpcji fosforanu na próbkach glebowych badanych przez Iniqueza i Vala [75] w $T=298$ K przy $pH=7$. Autorzy ci oparli analizę swych danych na zastosowaniu równania (46), wyprowadzonego przez Sokołowską i Szczypę [173] oraz superpozycji dwu równań Langmuira.

Obliczenia numeryczne wykazały, że najdokładniej dane adsorpcji dla tego układu opisuje równanie (49). Rysunek 49 przedstawia wyniki aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą izotermy (49), zaś współczynniki tego równania wynosiły: $B_2 = -1.256$, $B_3 = -1.1398$, $B_4 = -0.4913$, $B_5 = -0.1016$, $B_6 = -0.0082$ i $u=0.181$ mmol P/ml. Współczynniki te posłużyły do wykreślenia funkcji rozkładu χ , której wykres przedstawiono na rysunek 50.



Rys. 49. Doświadczalna (punkty) i teoretyczna (linia) izoterma adsorpcji fosforanów na glebie badanej przez Iniqueza i Vala [75]

Dwa wyraźne piki na rysunku 50 wskazują na istnienie dwu grup centrów adsorpcyjnych, adsorbujących jony fosforanowe. Kształt obliczonej funkcji rozkładu odbiega znacznie od eksponencjalnego; (eksponencjalna funkcja rozkładu jest związana z równaniem (46)), nie jest więc zaskakujące, że próba opisu tych danych adsorpcji równaniem (46), podjęta przez Inigueza i Vala [75] zakończyła się niepowodzeniem.



Rys. 50. Funkcja rozkładu odpowiadająca izotermie przedstawionej na rysunku 49

Najbardziej dokładny opis swoich danych adsorpcji Iniguez i Val uzyskali stosując superpozycję dwu równań Langmuira

$$\theta_t(a) = k_1 a / (a + u_1) + k_2 a / (a + u_2). \quad (56)$$

Zgodnie z treścią poprzedniego paragrafu, izoterma powyższa odpowiada funkcji rozkładu będącej sumą dwu funkcji Diraca: $\chi(\varepsilon) = k_1 \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) + k_2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_2)$, gdzie k_1 i k_2 są ułamkami ilości dwu typów centrów adsorpcji. Wartość $\ln(u_1/u_2)$ daje różnicę energii pomiędzy dwoma typami centrów adsorpcji $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$. Różnica ta wyznaczona z danych Inigueza i Vala [75] wynosi ok. 3.3, podczas

gdy różnica w położeniu dwu pików na rysunku 50 wynosi ok. 3.6. Ponadto ułamek k_1/k_2 (tj. stosunek liczby poszczególnych rodzajów centrów) wyznaczony z danych Inigueza i Vala wynosi 1/3, podczas gdy stosunek pól powierzchni pod dwoma pikami na krzywej rozkładu przedstawionej na rysunku 50 (też odpowiadający stosunkowi ilości odpowiednich położań adsorpcyjnych) jest równy 1/4.

Przedstawienie doświadczalnie zmierzonej izotermy adsorpcji jako sumy dwu izoterm Langmuira jest zawsze dowolne - nie istnieje żadne kryterium, na podstawie którego można by było orzec, że dla opisu danych doświadczalnych z przedziału aktywności $[0, a_1]$ stosujemy równanie pierwsze, a dla aktywności od a_1 do a_2 równanie drugie. Natomiast stosowanie równania (49) nie wymaga wspomagania się intuicją i wydaje się, że wyniki uzyskane za pomocą tego równania są dokładniejsze od wyników Inigueza i Vala [75].

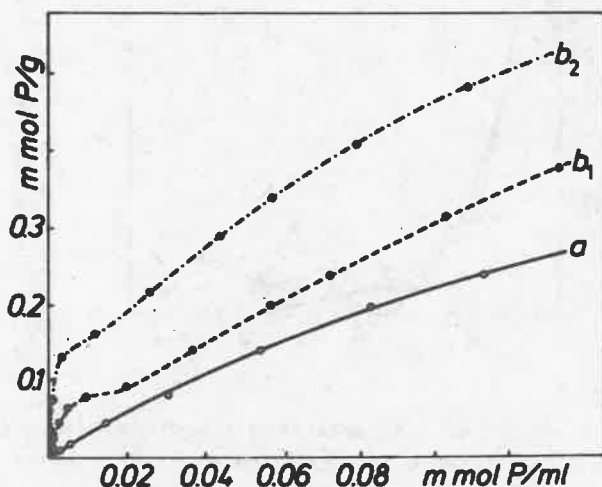
W pracy [171] badano wpływ dodatku żelaza (w postaci Fe(OH)_3) na wiązanie fosforu przez glebę płąwą powstałą z piasku gliniastego. W tabeli 43 zebrano podstawowe informacje o wyjściowej glebie (próbka pobrana była z poziomu genetycznego A_1). Sposób wprowadzania żelaza do gleby opisano szczegółowo w pracy [172], natomiast metodykę pomiarów adsorpcyjnych przy użyciu radioizotopu fosforu P^{32} - w pracach [58, 173, 174].

Tabela 43. Charakterystyka wyjściowej próbki gleby płąwej

Frakcje mechaniczne		Zawartość Subst. org.	0.96%
1 - 0.1 mm	67%	Makroelementy	
0.1 - 0.02 mm	20%	SiO_2	92.90%
0.02 - 0.002 mm	9%	Fe_2O_3	0.75%
< 0.002 mm	4%	Al_2O_3	3.80%
Powierzchnia właściwa (m^2/g)	8.3	P_2O_5	0.05%
pH (1n KCl)	5.6	MgO	0.14%
Zawartość kationów wym. (meq/100g)	1.48	CaO	0.25%
		K_2O	1.28%

Na rysunku 51 przedstawiono wykresy izoterm jonów fosforanowych na glebie wyjściowej oraz na glebie zmodyfikowanej wprowadzonym żelazem w ilości 1.5 % i 2 % Fe(OH)_3 . Dane doświadczalne opisywano

równaniem (49), a uzyskane współczynniki tego równania posłużyły do wyznaczenia funkcji rozkładu energii, wykreślonych na rysunku 52.

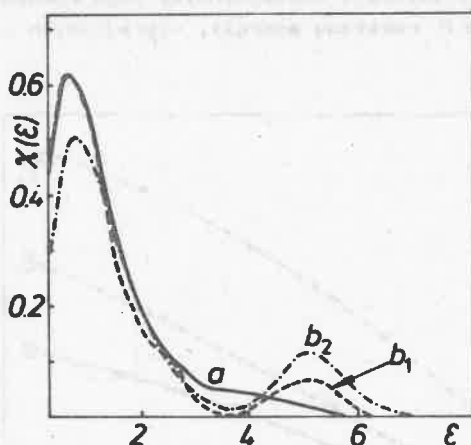


Rys. 51. Izotermy adsorpcji jonów fosforanowych na wyjściowej (a) i zmodyfikowanej glebie płowej. Symbol b_1 oznacza 1.5% zawartości $\text{Fe}(\text{OH})_3$, symbol b_2 - 2% zawartości modyfikatora

Wartości parametrów równania (49) wyznaczone w trakcie analizy danych doświadczalnych zebrano w tabeli 44.

Tabela 44. Wartości współczynników równania (5.13) wyznaczone z analizy izoterm adsorpcji fosforanów na wyjściowej i modyfikowanej glebie płowej. Oznaczenia układów jak na rysunku 51

Układ adsorpcyjny	n (mmol P/g)	u (mmol P/ml)	B_2	B_3	B_4
a	0.439	0.181	-0.912	-0.320	-0.037
b_1	0.698	0.201	-1.039	-0.384	-0.040
b_2	0.871	0.217	-0.721	-0.257	-0.027



Rys. 52. Funkcje rozkładu obliczone z izoterm adsorpcji przedstawionych na rysunku 51. Oznaczenia krzywych takie same jak poprzednio

W przypadku układu *a* funkcja rozkładu posiadała pojedyncze maksimum, zaś odpowiadająca jej izoterma adsorpcji była "gładka". Dla układów *b₁* i *b₂* na wykresie funkcji rozkładu pojawiały się drugie maksima, jednocześnie na izotermach adsorpcji obserwowano pojawienie się punktów przegięcia. Oczywiście takie zachowanie się krzywych wyznaczonych dla układów *b₁* i *b₂* związane jest z wprowadzonym modyfikatorem – wysokość drugiego maksimum na krzywych $\chi(\epsilon)$ wzrasta wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego żelaza. Zatem drugie maksimum jest związane z powstawaniem powierzchniowych grup $-\text{FeH}_2\text{PO}_4$, natomiast pierwsze maksimum na funkcjach rozkładu odpowiada centrom adsorpcyjnym gleby wyjściowej.

Z oczywistych względów w rozprawie niniejszej nie przedstawiono wszystkich wyników dyskutowanych w pracach [133, 134, 171–173]. Wydaje się jednak, że przedstawiona wyżej dyskusja dowodzi niezaprzeczalnej przydatności równań przedstawionych w podrozdziale 5.1 do analizy danych doświadczalnych adsorpcji anionów na glebach. W wyniku tej analizy otrzymujemy dodatkowe informacje na temat liczby poszczególnych rodzajów centrów adsorpcyjnych na powierzchni badanego adsorbentu.

Jakkolwiek uczyniono to już w rozdziale 1, ponownie należy podkreślić, że wyznaczanych charakterystyk niejednorodności energetycznej nie można traktować w sposób "absolutny", tj. przenosić wyników uzyskanych dla jednej adsorbującej się substancji na drugą. Tylko w wypadku, gdy cząsteczki dwu badanych substancji mają bardzo zbliżoną naturę można oczekiwać podobieństwa w wyznaczanych dla nich funkcjach rozkładu.

Zamykając rozdział należy wspomnieć o istniejących ograniczeniach zaproponowanej teorii. Jednym z nich jest rozważanie jedynie adsorpcji monowarstwowej i zaniedbanie tworzenia się rozmytej warstwy dyfuzyjnej [180]. Również uwzględnienie oddziaływań pomiędzy adsorbującymi się jonami wymaga dalszych badań. Na koniec należy uwypuklić fakt, że przedstawiona teoria przyjmuje istnienie jednego mechanizmu adsorpcji lokalnej dla wszystkich położań adsorpcyjnych. W przypadku niespełnienia tego warunku podane w podrozdziale 5.2 równania prowadzić mogą do błędnych wyników. Autorka ma nadzieję, że podane tutaj ograniczenia usunięte zostaną w przyszłości.

6. Podsumowanie

W niniejszej rozprawie dyskutowano wpływ szeroko rozumianej niejednorodności powierzchni gleb i składników glebowych na ich własności adsorpcyjne. W przypadku adsorpcji gazów badano rolę niejednorodności geometrycznej i niejednorodności energetycznej powierzchni. Niejednorodność geometryczną charakteryzowano za pomocą podania jej wymiaru fraktalnego, zaś niejednorodność energetyczną - poprzez określenie funkcji rozkładu energii adsorpcji.

Badano korelacje pomiędzy niejednorodnością energetyczną i geometryczną powierzchni, stosując metody symulacji numerycznych. Zaproponowano nowe równania do opisu adsorpcji na powierzchniach geometrycznie i energetycznie niejednorodnych. Równania te wyprowadzone zostały na podstawie przeprowadzonych symulacji numerycznych procesu adsorpcji gazów na powierzchniach fraktalnych. Symulacje te wykazały, że dla powierzchni, których matematyczny wymiar fraktalny jest mniejszy od 2.5, niejednorodność energetyczna

powierzchni wpływa w bardzo niewielkim stopniu na wyznaczone z danych adsorpcyjnych wymiary fraktalne.

Przeprowadzono badania doświadczalne adsorpcji pary wodnej na głównych składnikach gleb, tj. na minerałach ilastych oraz na obszernym materiale glebowym, obejmującym gleby różniące się rodzajowo i typograficznie. Badano również przydatność tzw. uogólnionego eksponencjalnego równania, uwzględniającego fraktalny charakter powierzchni, do opisu doświadczalnie zmierzonych danych adsorpcyjnych.

Przedstawiono teorię adsorpcji anionów na powierzchniach energetycznie niejednorodnych. Wyprowadzono nowe równania opisujące proces adsorpcji anionów na glebach, w szczególności równanie będące analogiem równania izotermy eksponencjalnej, stosowanej do opisu adsorpcji gazów. Dyskutowano problem uwzględnienia w opisie matematycznym adsorpcji anionów, oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi jonami i zmiany oddziaływań jon-powierzchnia w trakcie procesu adsorpcji. Przedstawiono równania izoterm adsorpcji pozwalające na uwzględnienie obu wyżej wymienionych efektów w przypadku powierzchni o przypadkowym rozkładzie centrów adsorpcyjnych. Wyprowadzone równania zastosowano do opisu adsorpcji jonów fosforanowych na glebach i minerałach ilastych.

Na podstawie analizy danych doświadczalnych wykazano, że:

- Równanie eksponencjalnej izotermy adsorpcji, jak też równanie uogólnionej eksponencjalnej izotermy adsorpcji, wyprowadzone dla powierzchni geometrycznie i energetycznie niejednorodnych prowadzą do dokładnego opisu danych adsorpcji gazów na powierzchniach gleb. Wyznaczone współczynniki tych równań pozwalają na wykreślenie funkcji rozkładu energii adsorpcji, stanowiącej podstawową charakterystykę niejednorodności energetycznej badanego układu.

- Wyznaczone funkcje rozkładu energii adsorpcji są przydatne przy obliczaniu ciepła imersji minerałów.

- Badanie zachowania się wymiaru fraktalnego dla poszczególnych granulometrycznych frakcji glebowych może być przydatne do określenia zmian w składzie mineralogicznym tych frakcji.

- Zastosowanie teorii fraktalnych pozwala na ominięcie problemów związanych z koniecznością stosowania, przy wyznaczaniu z danych adsorpcyjnych wartości pola powierzchni właściwej adsorbentu, optymalizowanych wielkości pól siadania cząsteczek adsorbentu.

- W przypadku adsorpcji jonów fosforanowych na glebach i minerałach można również stosować równanie eksponencjalnej izotermy adsorpcji, którego współczynniki charakteryzują niejednorodność energetyczną powierzchni w odniesieniu do badanych anionów.

- Wnioski dotyczące wyników przetestowania eksponencjalnego równania adsorpcji na szeregu glebach znajdują się na końcu podrozdziału 2.5 i ze względu na ich obszerność nie będą tu powtarzane.

W dalszych badaniach nad niejednorodnością energetyczną gleb istotne byłoby przedstawienie dokładnych odpowiedzi na pytanie: jakim konkretnym centrom adsorpcyjnym na powierzchni badanej próbki odpowiadają kolejne piki na funkcjach rozkładu energii adsorpcji? Niestety, odpowiedź na to pytanie wymaga dokładnego zbadania (za pomocą np. metod dyfrakcyjnych lub spektroskopowych) struktury warstwy zaadsorbowanej. Ze względu na ograniczenia aparaturowe badania takie leżą obecnie poza zasięgiem możliwości autorki.

Oczywiście opis teoretyczny zaproponowany w niniejszej rozprawie powinien być dalej rozwijany. Interesujące wydaje się zaproponowanie podjęcia w przyszłości dalszych badań dotyczących związków pomiędzy niejednorodnością energetyczną a geometryczną, jak też wyprowadzenie teorii pozwalających na uwzględnienie modyfikacji adsorbentu (np. pęcznienia) w wyniku adsorpcji pary wodnej. Również istotnym wydaje się być wyprowadzenie teorii pozwalających uwzględniać niejednorodność energetyczną powierzchni w opisie zjawisk transportu jonów w glebach.

7. Literatura

1. Adamson A.W.: Physical Chemistry of Surfaces. Wiley Interscience. New York 1976.
2. Aharony A.: Dynamics on Fractal Structures. *Physica Scripta*, 1986, T13, 43-45.
3. Armstrong A. C.: On the fractal dimension of some transient soil properties. *J. Soil Sci.*, 1986, 37, 641-652.
4. Ash S. G., Everett D. H., Radke C.: Thermodynamics of the effect of adsorption on interparticle forces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1973, 69, 1256-1277.
5. Avnir D.: Fractal analysis of silica surfaces and of their interactions with ground state and excited state adsorbates. *Proc. Eurochem. Conf. "Silica from Preparation to Applications"*, 1986, Strassburg.
6. Avnir D.: Fractal aspects of surface science, W: *Proc. Material Sci. Soc.* (ed. C. J. Brinker, D. E. Clark., D. E. Ulrich), 1986, 73, 21-36.
7. Avnir D., Farin D., Pfeiffer P.: Chemistry in nonintegrable dimension between two and three: II. Fractal surfaces of adsorbents. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 3566-3571.
8. Avnir D., Farin D., Pfeiffer P.: Molecular fractal surfaces. *Nature*, 1984, 308, 261-263.
9. Avnir D., Farin D., Pfeiffer P.: Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach. *J. Coll. Interface Sci.*, 1985, 103, 112-123.
10. Avnir D., Pfeiffer P.: Fractal dimension in chemistry. An intensive characteristic of surface irregularity. *Nouv. J. Chem.*, 1983, 7, 71-80.
11. Avnir D., Grauer Z., Yariv S., Huppert D., Rojanski D.: Electronic energy transfer on clay surfaces: Rhodamine 6G to cationic dye acceptors. *Nouv. J. Chem.*, 1986, 10, 153-157.
12. Avnir D., Levy D., Reisfeld R.: The nature of silica cages as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 5956-5959.

13. B a l e H. D., S c h m i d t P. W.: New methods fractal analysis of surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 596-599.
14. B a r b y D.: Basic Characteristics and Applications of Aerosils, Degusa, Boston 1983.
15. B a r r o w N. J.: The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.*, 1978, 29, 447-462.
16. B a r r o w N. J.: A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soils. *J. Soil Sci.*, 1983, 34, 733-750.
17. B e r k h e i s e r V. E.: Comparison of water adsorption by monovalent exchange ion forms of soil humic material and synthetic exchanges. *Soil Sci.*, 1981, 131, 172-177.
18. B l a n c R., E s c o u b e s M.: Adsorption d'eau sur la kaolinite. Influence de la nature des sites actifs. *Thermochim. Acta*, 1975, 11, 115-123.
19. B o l t G. H.: Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models, Elsevier, Amsterdam 1982, rozdział IV.
20. B o w d e n J. W., P o s n e r A. M., Q u i r k J. P.: Ionic adsorption on variable charged mineral surfaces. Theoretical charge-development and titration curves. *Aust. J. Soil Res.*, 1977, 15, 121-136.
21. B r a n s o n K., N e w m a n C. D.: Water sorption on Ca-saturated clays. I. Multilayer sorption and microporosity of some illities. *Clay Minerals*, 1983, 18, 277-287.
22. B r ä u e r P., H o u s e W. A., J a r o n i e c M.: Surface heterogeneity effects in nitrogen adsorption on chemically modified aerosils. III: Comparative discussion of adsorption energy distributions involving physical, mathematical and numerical aspects of their evaluation. *Thin Solid Films*, 1983, 87, 369-380.
23. B r o g o w s k i Z., D o b r z a ń s k i B., K o c o ń J.: Application of scanning microscopy in studies of the mechanical fractions of soils. *Pol. J. Soil Sci.*, 1979, 11, 73-76.
24. B r o g o w s k i Z., D o b r z a ń s k i B., K o c o ń J.: Morphology of natural zeolities occurring in soil as determined by electron microscopy. *Bull. Polish Acad. Sci. (Geology)*, 1979, XXVII 11-20.

25. Brogowski Z., Kocóń J.: Morphology of surface of sand grains from different genetic horizons of brown soils developed from heavy loam. Soil Sci. Annual, 1984, XXXV, 115-124.
26. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. J.: Multilayer adsorption of gases on solids. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-314.
27. Cary J. W., Kohl R. A., Taylor S. A.: Water adsorption by dry soil and its thermodynamic functions. Proceedings. Soil Science of America, 1964, 62, 1723-1732.
28. Casagrande A.: Die Aräometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Boden und anderen Materialien. J. Springer, Berlin, 1934.
29. Cases J., François M.: Etudes des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. Agronomie, 1982, 2, 931-938.
30. Cerofolini G. F.: Multilayer adsorption on heterogeneous surfaces. Journal of Low Temperature Physics, 1972, 6, 473-486.
31. Cerofolini F. G.: Adsorption and surface heterogeneity. Surface Sci., 1971, 24, 391-403.
32. Christensen H. H., Posner A. M.: The interaction of phosphate with an anion exchange resin. J. Soil Sci., 1980, 31, 447-456.
33. Conrad J.: Structure of water and hydrogen bonding in clays. W: Magnetic resonance in colloid and interface science, J. Am. Chem. Soc., 1976, 9, 85-93.
34. Conzanzo P. M., Giese J. T., Lipsicas M.: Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I. The static structure. Calys Clay Miner., 1984, 32, 419-428.
35. Cortes J.: Gas-solid adsorption isotherms. The art and science of determining monolayer capacity. Adv. Coll. Interface Sci., 1985, 22, 151-176.
36. Coughlan K. J., Fox W. E.: Measurement of aggregate size. Aust. J. Soil Res., 1977, 15, 211-219.
37. Davis G. A., Worrall W. E.: The adsorption of water by clays. J. Brit. Ceram. Soc., 1971, 69, 71-75.

ϕ -	energia nieelektrostatycznych oddziaływań jonu z powierzchnią
γ -	parametr funkcji $\chi(\varepsilon)$, definiowany równaniem (8)
ψ -	oddziaływania elektrostatyczne jon - powierzchnia
μ -	potencjał chemiczny
μ_i -	potencjał chemiczny jonów zaadsorbowanych na położeniach "i"
μ_i^0 -	standardowy potencjał chemiczny jonów zaadsorbowanych na położeniach "i"
μ_0 -	standardowy potencjał jonów w roztworze
ν -	parametr funkcji $\chi(\varepsilon)$, por. równanie (6)
$\theta_l(p, \varepsilon)$ -	lokalna izoterma adsorpcji
$\theta_t(p)$ -	całkowita izoterma adsorpcji
σ -	średnica cząsteczek, parametr potencjału Lennard-Jonesa również pole siadania cząsteczki
Σ -	suma kationów wymiennych w meq/100g
Σ_x , $x=Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}$ -	zawartość poszczególnych jonów w kompleksie sorpcyjnym, w meq/100g

10. Spis ważniejszych symboli

Symbole łacińskie:

a -	aktywność jonów w roztworze
B -	parametr izotermy Dubinina-Raduszkiewicza (równanie 10)
$B_0, \dots, B_i$ -	współczynniki eksponencjalnej izotermy adsorpcji
c -	stężenie jonów w roztworze
$c(\varepsilon)$ -	stała równania BET
D -	wymiar fraktalny
E -	bezwymiarowa energia adsorpcji, $E = (\varepsilon - \varepsilon_c)/RT$
F -	stała Faradaya
g_s -	parametr występujący w równaniu izotermy całkowitej, por. równanie (6)
m -	parametr funkcji rozkładu (równanie 6)
N -	ilość zaadsorbowana
n -	pojemność monowarstwy
p -	ciśnienie
p_s -	prężność pary nasyconej
Q -	ciepło imersji
R -	stała gazowa, również średnica granul adsorbentu
r -	średnica kuli (cząsteczki)
$ r $ -	współczynnik korelacji liniowej
S -	pole powierzchni właściwej
T -	temperatura
u -	parametr całkowitej izotermy adsorpcji jonów, definicję podano po równaniu (40)
x -	ciśnienie względne, $x = p/p_s$
z -	wartościowość jonów

Symbole greckie:

$\chi(\varepsilon)$ -	funkcja rozkładu energii adsorpcji
$\tilde{\chi}(\varepsilon)$ -	bezwymiarowa funkcja rozkładu, $\tilde{\chi}(\varepsilon) = \chi(\varepsilon)RT$
δ -	średni błąd kwadratowy
$\delta(x)$ -	funkcja Diraca
$\Delta = [\varepsilon_{\min}, \varepsilon_{\max}]$ -	przedział zmienności energii adsorpcji
ε -	energia adsorpcji
ε_c -	energia kondensacji
ε_m -	parametr funkcji $\chi(\varepsilon)$, definiowany równaniem (11)
$\bar{\varepsilon}$ -	wartość średnia energii adsorpcji

gases. This formal similarly makes possible application here mathematical and numerical methods identical with those discussed in the chapter 2. Application of the proposed equations to analysis of adsorption data of phosphates on soils and minerals has proved their utility.

Chapter 6 contains the basic conclusions of the work, as well as discusses directions of possible further studies.

summing interactions of a probe gaseous molecules with all vertices of the fractal curve and a curve passing through minima of the adsorbing potential was constructed. Finally, on the constructed curve adsorbate molecules were located, as to simulate the process of formation of a monolayer adsorbed film.

The results of the performed simulations have indicated that in the case of fractal surfaces, the geometric fractal dimension of which is lower than 2.5, the energetic heterogeneity of adsorbing centres, as well as their distribution on the surface (i.e. surface topography) do not change significantly the value of the fractal dimension evaluated from adsorption measurements. Taking into account the last result, new adsorption isotherm equations for geometrically and energetically heterogeneous solid surfaces have been proposed. In particular, the proposed generalization of the exponential adsorption isotherm allows one for determination of energetic heterogeneity of the surface. This generalized exponential adsorption isotherm has been next applied in the paragraph 4.3 to analysis of several experimental adsorption isotherms of water vapour on soils.

The effect of energetic heterogeneity of a surface on adsorption of anions is discussed in the chapter 5. It is obvious that a detailed knowledge of adsorption of anions by soils is really important, because the behaviour of anions in soils determines the behaviour of several elements particularly important for plants.

In the paragraph 5.1 a new theory of adsorption of anions on energetically heterogeneous surfaces of soils and minerals is outlined. In particular, the author has proposed new equations of adsorption isotherms: the Freundlich isotherm, the Dubinin-Raduskhevich-type equation and the exponential isotherm. Moreover, the discussion of the role of electrostatic interactions between an ion and a surface, effect of modification of these interactions during adsorption process, as well as the role of interactions between adsorbed anions is presented. In the case of random heterogeneous surfaces a new adsorption isotherm taking into account the effects listed above and being a generalization of the Freundlich equation has been developed.

It should be also stressed, that from the mathematical point of view, the theory of adsorption of anions on heterogeneous solid surfaces is quite analogous to that developed for adsorption of

exponential adsorption isotherm can be successfully applied to analysis adsorption data obtained for soils.

Classical fractal theories of adsorption are described in the chapter 3. According to the fractal theories geometric irregularity of an adsorbing surface is measured by its fractal dimension. These theories, however, neglect completely energetic heterogeneity of adsorbing centres.

The paragraph 3.1 contains basic definitions of the fractal theory and describes the methods of evaluation of the fractal dimensions (used in subsequent sections of this work) from experimentally determined monolayer capacities. The next paragraph, however, presents the isotherm equation describing multilayer adsorption on fractal surfaces. Application of the fractal theories to analysis experimental data of adsorption of gases on surfaces of soils and clay minerals is outlined in the paragraph 3.3. The adsorption of a series of adsorbates on a particular sample, as well as adsorption of a selected molecules on particular fractions (the particles of which have had different average dimensions) of soil have been analyzed. It has been showed that the investigations of the fractal dimensions of particular mechanical fractions of a soil can be useful in determining changes in mineralogical composition of these fractions. Moreover, it has been also proved that application of the fractal theories allows one for leaving out of account all problems connected with a proper choice of an "effective" cross-sectional area of admolecules.

A generalization of the fractal theories described in the chapter 3 to the case of adsorption on geometrically and energetically heterogeneous surfaces is presented in the chapter 4. For the purpose of investigations of a coupling between the fractal dimension of a surface and its energetic heterogeneity, several numerical experiments were carried out. The rule of the game was the following one. In the first step a fractal curve (deterministic or statistical) was generated. Each vertex of the constructed curve was treated as a centre of adsorbing forces. In the second step, the parameters characterizing interactions between subsequent vertices and a probe adsorbate molecule were changed (both randomly and systematically) along the generated curve. In such a manner both random and patchwise heterogeneous adsorbing surfaces have been simulated. Next, the total adsorbing potential was computed by

concerning application of this equation to analysis adsorption data of water vapour on soils. Particular attention has been devoted to the problem of evaluation of monolayer capacities (and consequently the surface area) from measured adsorption isotherms.

It is obvious that energetic heterogeneity of an adsorbing surface influences all thermodynamic quantities characterizing an adsorption process. In paragraph 2.4 the author considers the influence of energetic heterogeneity on heats of immersion. In particular, an equation relating measured values of heat of immersion to energy distribution function is proposed (eq. 19). The theoretical considerations are next illustrated by the results of numerical calculations.

Paragraph 2.5 reports the results of systematic analysis of adsorption data of water vapour on several minerals (bentonite, kaolin, illite) and soils (alluvial soils, formed from loesses, formed from clays, formed from silts, formed from sand and formed from loam). Besides investigations of adsorption of water vapour on initial soils samples, taken from different horizons, studies of influence of modifications of samples with one- and bivalent cations on their adsorption properties have been carried out. The experimental adsorption data have been analyzed by using the exponential adsorption isotherm equation. The knowledge of the coefficients of this equation allows one for evaluation of the energy distribution functions, monolayer capacities and average energies of adsorption. Moreover, the author has also investigated correlations between such basic quantities characterizing soil samples, as the total amount of exchangeable cations, amount of available magnesium, amount of particular cations, as well as amount of soil particles having diameters less than 0.02 mm and between monolayer capacities and average energies of adsorption. By using statistical methods, the influence of the kind of surface ion on the adsorption properties of soil samples has been studied. These investigations have proved the existence of linear correlations between monolayer capacities and the basic characteristic of soil samples, listed above. In the case of average energies of adsorption, however, there exist no similar relationships. A detailed discussion of these findings is given in the paragraph 2.5.2a.

All results presented in the chapter 2 indicate that the

9. Summary

It is obvious, that adsorption processes of gases and ions on soils and minerals are very complicated and a great amount of different factors influences their course. On the other hand, a detailed knowledge of adsorption mechanism is of great importance, because its knowledge allows one on explanation of several problems connected with soil fertility, soil acidity, behaviour of fertilizers in soils, as well as with such processes as encrustment of soils, erosion and transport of gases and solutions.

This monography has been based on several, previously published works. Moreover, it also contains some new results of experimental measurements, which were carried out for the purpose of a detailed documentation of the basic thesis of this work. These measurements were performed by using samples of different (and the most frequently occurring in Poland) soils, taken from different horizons. Additionally, for the purpose of determination of the influence of particular cations (Na^+ , K^+ , Ca^{++} i Mg^{++}) from the adsorption complex of a soil on its adsorptive properties, several experiments of water vapour adsorption on samples of soils saturated (up to the maximal capacity) with the above mentioned cations were performed.

The paper is divided into the six main chapters. The first chapter (Introduction) contains a short review of the literature.

The second chapter of this work is devoted to the problem of energetic heterogeneity of adsorbing surfaces. The paragraph 2.1 contains the basic definitions and description of two models of heterogeneous surfaces. According to the first of the two above mentioned models (i.e. according to the so-called patchwise model) the adsorption centres of equal energy are grouped into patches, whereas the second model (the so-called random topographic model) assumes that their distribution over the surface is a quite random.

A general integral equation for the adsorption isotherm, as well as subsequent analytical expressions obtained from this equation are described in the paragraph 2.2. In particular, the author discusses here application of the so-called exponential adsorption isotherm (eq. 12) to determination of the energy distribution function from experimentally measured adsorption isotherms. The next paragraph (2.3) describes the results obtained previously and

(równanie 48) oraz równanie eksponencjalnej izotermy adsorpcji (równanie 49). Dyskutowano rolę oddziaływań elektrostatycznych jon-powierzchnia i ich zmiany w trakcie procesu adsorpcji oraz oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi jonami. W przypadku powierzchni o przypadkowym rozkładzie centrów adsorpcji zaproponowano uogólnienie równania Freundlicha, uwzględniające zarówno zmianę potencjału elektrostatycznego powierzchni w trakcie adsorpcji, jak też oddziaływania pomiędzy zaadsorbowanymi jonami (równanie 54).

Należy podkreślić, że z czysto matematycznego punktu widzenia równania izoterm adsorpcji zaproponowane w tym rozdziale są w pełni analogiczne do równań stosowanych w rozdziale 2 do opisu adsorpcji gazów. To podobieństwo pozwoliło na stosowanie podczas analizy danych doświadczalnych analogicznych metod numerycznych jak w przypadku adsorpcji gazów. Wyniki zastosowania zaproponowanych równań do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji jonów fosforanowych na glebach i minerałach przedstawiono w podrozdziale 5.2. Wykazano tam, że zaproponowana teoria pozwala nie tylko na dokładny opis danych doświadczalnych, lecz że pozwala również na wyznaczenie charakterystyk niejednorodności powierzchni badanych próbek w stosunku do fosforanów.

Rozprawę zamyka rozdział 6, w którym zestawiono najważniejsze wnioski oraz zaproponowano kierunki dalszych badań.

centra energetyczne były rozmieszczane zarówno w sposób przypadkowy, jak też były grupowane w płyty (w ten sposób modelowano zarówno powierzchnię o przypadkowym rozkładzie centrów adsorpcji, jak też powierzchnię płatową). Doświadczenia numeryczne przeprowadzono dla deterministycznych i dla statystycznych powierzchni fraktalnych. Algorytm tych obliczeń był następujący: W pierwszym kroku konstruowano krzywą fraktalną. W kroku drugim rozmieszczano na otrzymanej krzywej "centra" adsorpcyjne. Sumując energie oddziaływań poszczególnych centrów z określoną cząsteczką adsorbentu wyznaczano krzywą przechodzącą przez minima potencjału adsorpcyjnego. Na tej krzywej rozmieszczano cząsteczki adsorbentu, symulując w ten sposób proces formowania się monowarstwy. Wyniki tych symulacji, omówione w podrozdziale 4.1, wykazują, że dla powierzchni o wymiarze fraktalnym mniejszym niż 2.5 wartość wymiaru fraktalnego, wyznaczona z doświadczalnie zmierzonych pojemności monowarstwy, jest bardzo mało zależna od sposobu rozmieszczenia poszczególnych centrów energetycznych na powierzchni. Wynik ten pozwolił na zaproponowanie uogólnienia równania całkowitego adsorpcji na przypadek powierzchni fraktalnych, których wymiar fraktalny jest mniejszy od 2.5. Uogólnienie to przedstawiono w podrozdziale 4.2, tam też wyprowadzono uogólnione eksponencjalne równanie izoterm adsorpcji. Równanie to (równanie 27) uwzględnia zarówno niejednorodność energetyczną, jak też niejednorodność geometryczną powierzchni. Podobnie jak w przypadku klasycznej izoterm eksponencjalnej (równanie 12), wyznaczenie współczynników uogólnionej eksponencjalnej izoterm adsorpcji pozwala na wyznaczenie funkcji rozkładu energii adsorpcji. Przykłady zastosowań tego równania do analizy danych adsorpcji gazów na materiałach glebowych przedstawiono w podrozdziale 4.3.

Kolejny rozdział niniejszej rozprawy (rozdział 5) omawia rolę niejednorodności energetycznej powierzchni w procesie adsorpcji anionów. Praktyczne znaczenie poznania mechanizmu adsorpcji anionów na glebach i minerałach ilastych jest bardzo ważne, ponieważ od zachowania się anionów w glebach zależy los szeregu pierwiastków wchodzących w zespół składników pokarmowych roślin.

W podrozdziale 5.1 zaproponowano teorię adsorpcji anionów na energetycznie niejednorodnych powierzchniach gleb i minerałów ilastych. Wyprowadzono równania izoterm adsorpcji: równanie typu Freundlicha (równanie 46), równanie typu Dubinina-Raduszkiewicza

fizykochemicznymi gleb, wymienionymi wyżej (w większości przypadków współczynniki korelacji były wyższe niż 0.8). Nie stwierdzono natomiast istnienia podobnych korelacji w przypadku badania średnich energii adsorpcji. Objaśnienie tego faktu podano w punkcie 2.5.2a.

Wyniki uzyskane w rozdziale drugim wskazują w sposób jednoznaczny na dużą przydatność równania eksponencjalnego przy analizie danych adsorpcyjnych zmierzonych na glebach i składnikach glebowych.

Rozdział trzeci omawia zastosowanie klasycznych teorii fraktalnych do badania adsorpcji gazów na glebach i minerałach ilastych. Teorie te koncentrują się na dyskusowaniu roli niejednorodności geometrycznej powierzchni adsorbentów, zaniedbując jednocześnie ich niejednorodność energetyczną.

W podrozdziale 3.1 podano podstawowe definicje stosowane w teoriach fraktalnych oraz przedstawiono metody wyznaczania wymiarów fraktalnych powierzchni adsorbentów z danych adsorpcyjnych, stosowane w dalszych częściach niniejszej pracy. Podrozdział 3.2 natomiast przedstawia równanie wielowarstwowej izotermy adsorpcji gazów na powierzchniach fraktalnych. Zastosowanie omówionych tutaj teorii fraktalnych do analizy danych adsorpcyjnych gazów na glebach i minerałach ilastych przedstawiono w podrozdziale 3.3. Analizowano zarówno adsorpcję szeregu adsorbatów na określonych próbkach materiału glebowego, jak też adsorpcję określonego adsorbentu na kolejnych frakcjach granulometrycznych gleb. Wykazano tutaj przydatność badania zachowania się wymiaru fraktalnego dla poszczególnych granulometrycznych frakcji glebowych do określenia zmian w składzie mineralogicznym tych frakcji. Wskazano też, że zastosowanie teorii fraktalnych pozwala na ominięcie problemów związanych z koniecznością stosowania przy wyznaczaniu pola powierzchni właściwej "efektywnych" wielkości pól siadania cząsteczek adsorbentu.

Rozdział czwarty omawia uogólnienie teorii przedstawionych w rozdziale trzecim na przypadek powierzchni energetycznie i geometrycznie niejednorodnych. W celu wyprowadzenia równań izoterm adsorpcji i w celu zbadania korelacji pomiędzy wymiarem fraktalnym a niejednorodnością energetyczną powierzchni przeprowadzono szereg doświadczeń komputerowych. W trakcie tych doświadczeń modelowano adsorpcję na powierzchniach fraktalnych, na których poszczególne

dyskutuje się tutaj zastosowanie tzw. eksponencjalnej izotermy adsorpcji (równanie 12) do wyznaczania funkcji rozkładu energii adsorpcji z doświadczalnie zmierzonych danych adsorpcyjnych. W podrozdziale 2.3 omówiono opublikowane wcześniej prace, dotyczące zastosowania tego równania do analizy danych adsorpcyjnych zmierzonych na materiale glebowym. Dyskutowano tu zwłaszcza zagadnienie wyznaczania pojemności monowarstwy (a więc i pola powierzchni właściwej) próbek glebowych z doświadczalnie zmierzonych izoterm adsorpcji.

Oczywiste jest, że niejednorodność energetyczna powierzchni wpływa w decydujący sposób na wszystkie funkcje termodynamiczne, charakteryzujące proces adsorpcji. W podrozdziale 2.4 omówiono wpływ niejednorodności energetycznej powierzchni adsorbentu na wartości ciepła imersji. Zaproponowano równanie pozwalające na powiązanie niejednorodności energetycznej powierzchni z wielkością ciepła imersji (równanie 19). Rozważania teoretyczne zilustrowano obliczeniami numerycznymi, przeprowadzonymi dla składników glebowych.

Podrozdział 2.5 niniejszej pracy zawiera wyniki systematycznej analizy danych adsorpcyjnych pary wodnej na szeregu minerałów ilastych (bentonit, kaolin i illit) i glebach (madach, glebach wytworzonych z lessów, glebach wytworzonych z ilów, glebach wytworzonych z utworów pyłowych, glebach wytworzonych z piasków oraz na glebach wytworzonych z glin). Oprócz badania adsorpcji pary wodnej na wyjściowych próbkach glebowych (pobranych z różnych poziomów genetycznych), badano tu również wpływ modyfikacji próbek jonami jedno- i dwuwartościowymi na ich własności sorpcyjne. Do analizy danych doświadczalnych stosowano eksponencjalną izotermę adsorpcji (równanie 12). Zastosowanie tego równania pozwoliło na wyznaczenie funkcji rozkładu energii adsorpcji, pojemności monowarstwowych i średnich energii adsorpcji. Badano korelacje pomiędzy takimi właściwościami gleb jak: suma zasad wymiennych, ilość dostępnego magnezu, zawartość danego jonu w kompleksie sorpcyjnym i zawartość frakcji o promieniach cząstek mniejszych niż 0.02 mm a powierzchnią właściwą i średnią energią adsorpcji. Za pomocą metod statystycznych usiłowano określić wpływ rodzaju jonu powierzchniowego na własności adsorpcyjne próbek glebowych. Stwierdzono istnienie korelacji liniowych pomiędzy wielkościami pojemności monowarstwy i podstawowymi charakterystykami

8. Streszczenie

Adsorpcja gazów i jonów na glebach i składnikach glebowych jest zjawiskiem złożonym. Złożoność ta wynika z dużej liczby czynników wpływających na ten proces. Z drugiej strony, zrozumienie jej mechanizmu ma duże znaczenie praktyczne. Jego poznanie pozwala na wyjaśnienie szeregu zagadnień związanych z żyznością gleb, a szczególnie z mineralnym odżywianiem się roślin, odczynem gleb, zachowaniem się nawozów w glebach. Jest także pomocne przy badaniu innych procesów zachodzących w glebach, takich, jak zaskorupianie, erozja oraz transport roztworów i gazów.

Rozprawa niniejsza oparta została na uprzednio opublikowanych (samodzielnie i razem z innymi współautorami) pracach autorki. Ponadto, w celu udokumentowania tez niniejszej rozprawy przeprowadzono cały szereg dodatkowych pomiarów doświadczalnych izoterm adsorpcji pary wodnej na glebach najczęściej występujących w Polsce. Doświadczenia te przeprowadzono nie tylko na próbkach glebowych z warstw ornych, ale w całym profilu glebowym. W celu określenia roli jonów z kompleksu sorpcyjnego (Na^+ , K^+ , Ca^{++} i Mg^{++}) w procesie adsorpcji pary wodnej, próbki glebowe obsadzano tymi jonami do maksymalnego obsadzenia ich powierzchni i na nich również zmierzono izotermę adsorpcji pary wodnej.

Pracę niniejszą podzielono na sześć głównych rozdziałów. We wstępie do pracy (rozdział 1) dokonano krótkiego przeglądu literatury dotyczącej zagadnień opisu adsorpcji gazów i anionów na glebach i na minerałach glebowych.

Rozdział drugi niniejszej rozprawy poświęcono omówieniu roli niejednorodności energetycznej powierzchni gleb i składników glebowych w procesie adsorpcji. We wstępie do tego rozdziału (podrozdział 2.1) podano podstawowe definicje i omówiono krótko dwa modele topograficzne powierzchni energetycznie niejednorodnej. Modele te to model powierzchni płatowej, na której centra adsorpcyjne o równych energiach adsorpcji zgrupowane są w płyty, oraz model powierzchni przypadkowej, gdzie rozkład centrów adsorpcyjnych jest zupełnie przypadkowy.

Kolejny podrozdział tego rozdziału (2.2) omawia ogólne całkowite równanie izotermę adsorpcji gazów na powierzchniach energetycznie niejednorodnych oraz przedstawia analityczne równania izoterm adsorpcji uzyskane za pomocą tego równania. W szczególności

198. Van Damme H., Levitz P., Gattineau L.: Energetical and geometrical constraints on adsorption and reaction kinetics on clay surfaces. W: Chemical Reactions in Organic and Inorganic Systems, ed. R. Felton, Reidel Publishing Company, Londyn, 1986, 283-304.
199. Van Dongen R. H., Broekhoff J. C. P.: The isosteric heat of adsorption on homogeneous and patchwise heterogeneous surfaces. Surface Sci., 1969, 18, 462-469.
200. Van der Zee S. A. T. M., Van Riemdijk W. H.: Sorption and transport of phosphate in sandy soils. Geoderma, 1986, 38, 293-309.
201. Van Diph en H.: Determination of surface areas of clays - evaluation of methods. W: Surface Area Determination (ed. D. H. Everett, R. H. Otteville), Butterworths, Londyn 1970.
202. Van Diph en H.: Water in Soils. W: Soil Components, tom 2, ed. Gieseleg J. E., Springer, Berlin 1975, 497-527.
203. Veith J. A., Sposito G.: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41, 369-702.
204. Villiermaux J., Schweich D., Authelin J. R.: Mass-transfer and chemical reactions at a fractal interface modelled by the "Devil's Comb". Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, serie II, 1987, 304, 99-405.
205. Weir C. C., Soper R. J.: Adsorption and exchange studies of phosphorus in some Manitoba soils. Can. J. Soil Sci., 1962, 42, 31-42.
206. Zettlemoyer A. C.: Immersional wetting of solid surfaces. W: Chemistry and Physics of Interfaces, American Chemical Society Publications, Washington D.C, 1969, 137-168.

185. Stawiński J., Sokołowska Z. Sokołowski S.: Adsorption de vapeur d'eau les constituants du sol chaisis et l'heterogeneite energetique le leur surface. Z. Prob. Postęp. Nauk. Roln., 1986, 312, 124-133.
186. Steele W. A., Monson P. A., Henders on D.: Theory of monolayer physical adsorption. II. Fluid phases on a periodic surface. J. Chem. Phys., 1981, 74, 6431-6440.
187. Steele W. A.: The interactions of gases with solid surfaces. Pergamon Press, Oxford 1974.
188. Stępkowska E.: Woda związana z fazą krystaliczną minerałów ilowych. Rozprawy hydrotechniczne, 1972, 31, 69-116.
189. Somorjai G. A.: Chemistry in two dimensions : surfaces. Cornell University, Ithaca 1981.
190. Somorjai G. A., Van Hove M. A.: Adsorbed monolayers on solid surfaces. Springer, Berlin 1979.
191. Syers J. K., Browman M. G., Churchman G. J., Parfitt R. L.: Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. Soil Sci. Soc. Am. J., 1973, 37, 358-363.
192. Taraschewich J. I., Ovcscharenko F. D.: Adsorpcja na gliniastych minerałach. Naukowa Dumka, Kijew 1975.
193. Taraschewich J. I., Ovcscharenko F. D.: On the thermodynamic investigation of the adsorption of water on montmorillonite. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1971, 196, 882-884.
194. Texter J., Klier K., Zettlemoyer A. C.: Water at surfaces. Progress in Surface and Membrane Sci., 1983, 12, 327-403.
195. Thomas M. D.: Aqueous vapour pressure of soils. II. Studies in dry soils. Soil Science, 124, 17, 1-18.
196. Van Damme H., Fripiat J. J.: A fractal analysis of adsorption process by pillared swelling clays. J. Chem. Phys., 1985, 82, 2785-2789.
197. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Altcover J. F., Gattineau L., Fripiat J.: Monolayer adsorption on fractal surfaces: a simple two-dimensional simulations. J. Chem. Phys., 1986, 85, 616-624

174. Sokołowska Z., Szczypa J., Gliński J.:
The influence of flocculated wastes after sulfur flotation on sorption of phosphate ions in artificially aggregated soils. *Pol. J. Soil. Sci.* 11, 2, 1978.
175. Sokołowski S.: High temperature adsorption of gases on solids: A comparison of two- and three-dimensional treatments. *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1981, 15, 71-98.
176. Sokołowski S., Steele W. A.: Theory of monolayer physical adsorption: density functional theory of two-dimensional nonuniform fluids and the theory of freezing. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 2499-2506.
177. Sposito G.: The structure of water near clay mineral surfaces. *W: Chemistry of Soils*, Willey, New York 1984, str. 47-80.
178. Sposito G.: Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44, 652-654.
179. Sposito G.: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of adsorption phenomena. II. The "two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46, 1147-1152.
180. Sprycha R.: Adsorpcja prostych jonów nieorganicznych na granicy faz tlenek metalu/wodny roztwór elektrolitu - struktura podwójnej warstwy elektrycznej. Rozprawa habilitacyjna, UMCS, Lublin 1986.
181. Stawiński J.: Surface hydration of soil solid phase in adsorption of water vapour. *Pol. J. Soil Sci.*, 1978, 11, 25-31.
182. Stawiński J.: The influence of exchangeable cations on the adsorption of water vapour on soils. *Z. Prob. Postęp. Nauk Roln.*, 1983, 220, 453-458.
183. Stawiński J., Hajnos M.: The influence of aggregation and mechanical deformation of soil on the kinetics of water vapour adsorption. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk Roln.*, 1982, 281, 209-217.
184. Stawiński J., Sokołowska Z.: An energetic effect of water-vapour desorption from the surface of clay minerals. *Z. Prob. Podstep. Nauk Roln.* 281, 219-226, 1982.

164. Sokołowska Z., Patrykiewicz A., Sokołowski S.: A note of the fractal dimension of geometrically irregular solid surfaces: the role of attractive molecule-surface interactions. *Langmuir*, w druku.
165. Sokołowska Z., Patrykiewicz A., Sokołowski S.: Orientational effects in adsorption. IV. Application of the van der Waals theory to description of submonolayer films of linear molecules on solid surfaces. *Thin Solid Films*. w druku.
166. Sokołowska Z., Sokołowski S.: Monolayer physical adsorption of linear molecules on solid surfaces. *J. Coll. Interface Sci.*, 1988, 123, 73-79.
167. Sokołowska Z., Sokołowski S.: Deviations from two-dimensionality in submonolayer adsorbed films. *Phys. Lett. A*, 1987, 124, 241-244.
168. Sokołowska Z., Sokołowski S.: Teorie fraktalne adsorpcji. *Problemy Agrofizyki*, vol.55, Ossolineum 1988.
169. Sokołowska Z., Sokołowski S.: A note on the van der Waals theory of mobile monolayers of linear molecules adsorbed on flat surfaces. *Phys. Lett. A*, 1987, 125, 137-141.
170. Sokołowska Z., Sokołowski S., Patrykiewicz A.: Surface heterogeneity effects in water vapour adsorption on clays and clay minerals. *J. Soil Sci.*, 1988, w druku.
171. Sokołowska Z., Sokołowski S., Patrykiewicz A.: Equation for describing anion sorption in soils with their heterogeneous surfaces, *Geoderma*, 1988, 41, 327-336.
172. Sokołowska Z., Szczypta J.: Sorption of phosphate in aggregated soil of various iron content. *Pol. J. Soil Sci.*, 1980, 12, 117-124.
173. Sokołowska Z., Szczypta J.: Adsorption isotherms for weak acid anions in soils. *Geoderma*, 1980, 24, 349-361.

154. Rudziński W., Zając J., Dékány I., Szántó F. Heats of immersion in monolayer adsorption from binary liquid mixtures on heterogeneous surfaces: equations for excess isotherms and heats of immersion corresponding to condensation approximation. *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, 112, 473-483.
155. Ryden M. C., McLaughlin I. R., Syers J.: Mechanism of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 1977, 28, 72-92.
156. Shields J. E., Lovell S.: A method for the estimation of micropore volume and micropore surface area. *Powder Technology*, 1983, 36, 1-4.
157. Silverberg M., Farin D., Ben-Shoul A.: Chemically active fractals - the dissolution of fractal objects. *Ann. Israel Phys. Soc.*, 1986, 3, 451-553.
158. Sokołowska Z.: On physical adsorption on geometrically and energetically heterogeneous solid surfaces, *Z. phys. Chem. w druku.*
159. Sokołowska Z.: On the role of energetic and geometric heterogeneity in sorption of water vapour by soils, *Geoderma, w druku.*
160. Sokołowska Z.: Investigations of water sorption by soil: On the role of energetic and geometric heterogeneity, *International Agrophysics, w druku.*
161. Sokołowska Z., Łajtar L., Patrykiewicz A., Sokołowski S.: Multilayer localized adsorption of gases on solid surfaces: Heats of immersion of heterogeneous solid surfaces, *Z. phys. Chem. w druku.*
162. Sokołowska Z., Patrykiewicz A., Sokołowski S.: Application of the exponential adsorption equation to description of adsorption on soils, *Pol. J. Soil Sci. w druku.*
163. Sokołowska Z., Patrykiewicz A., Sokołowski S.: A note on fractal analysis of adsorption process by soils and soil minerals, *International Agrophysics, w druku.*

146. Posner A. M., Barrow N. J.: Simplification of a model for ion adsorption on oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 1982, 33, 211-217.
147. Probet M. E., Larsen S.: The kinetics of heterogeneous isotopic exchange. *J. Soil Sci.*, 1974, 25, 242-255.
148. Frost R.: Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals. Hydration mechanism of smectites. *Proc. Int. Clay Conf.*, Applied Pub. Ltd, Wilmette, Ill., 1975.
149. Rojanski D., Huppert D., Bale H. D., Dacai X., Schmidt P. W., Farin D., Serilevy A., Avnir D.: An integrated fractal analysis of silica: electronic energy transfer, small angle X-ray scattering and adsorption. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56, 2505-2508.
150. Rudziński W., Jagiełło J., Grillett Y.: Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 87, 478-491.
151. Rudziński W., Łajtar L.: Thermodynamics of monolayer localized adsorption of single gases on heterogeneous surfaces with random topography of sites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1981, 77, 153-168.
152. Rudziński W., Partyka S.: Heats of immersion of solids in single liquids: effects of surface heterogeneity and interactions between admmolecules. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 89, 25-34.
153. Rudziński W., Sokołowski S., Jaroniec M., Tóth J.: Multilayer adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Analytical approximations for multilayer adsorption isotherms yielding the Dubinin-Raduskevich and the Tóth adsorption isotherms in submonolayer coverage region. *Z. phys. Chem.*, 1975, 256, 273-284.

135. Patrykiewicz A., Sokołowski S., Sokołowska Z., Stawiński J.: The adsorption of simple multiatomic molecules in slit-like micropores, *J. Coll. Interface Sci.*, 124, 371-374, 1988.
136. Peley S., Naor J., Hartley R.: Multiple resolution texture analysis and classification. *PAMI-6*. 1984, 518-523.
137. Pennino U., Mazzega E.: Interlayer water and swelling properties of monoionic montmorillonites. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, 84, 301-309.
138. Pierotti R. A.: Physical Adsorption: The Interaction of Gases with Solid Surfaces. *J. Willey*, New York 1971.
139. Pfeifer P., Avnir D., Chemistry in noninteger dimension between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 3558-3565.
140. Pfeifer P., Avnir D., Frain D.: Scalling behaviour of surface irregularity in the molecular domain: from adsorption to fractal catalysts. *J. Stat. Phys.*, 1984, 36, 699-714.
141. Pfeifer P., Avnir D., Farin D.: Ideally irregular surfaces of dimension greater than two, in theory and practice. *Surface Sci.*, 1983, 126, 569-572.
142. Pfeifer P., Stella A. L., Toigo F.: Scalling of the dynamic structure factor of an adsorbate on a fractal surface. *Europhysics Letters*, 1987, 3, 717-722.
143. Pines-Rojanski D., Huppert D., Avnir D.: Full-range fractal dimensions in porous silicas as determined by one step electronic transfer. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 78, 1167-1170.
144. Pons C. H., Tchoubar C., Tchoubar D.: Organisation des molecules d'eau à la surface des feuillets dans un gel de montmorillonite-Na. *Bull. Minéral.*, 1980, 103, 452-456.
145. Pons C. H., Tchoubar D.: Mécanisme de dispersion des argiles dans l'eau. Organisation des feuillets dans les suspensions concentrées. Quelques aspects de l'état de l'eau. *Agromonié*, 1982, 2, 939-946.

122. Ng S. H., Fairbridge C., Kaye B. H.: Fractal description of the surface structure of coke particles. *Langmuir*, 1987, 3, 340-345.
123. Nicholson D. N., Parsonsage N. G.: Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption. Academic Press, New York, 1982.
124. Olsen D.: Phosphate equilibrium between mud and water in Fire Lake. *Folia Limnol. Scand.*, 1958, 10, 39-186.
125. Orchiston H. D.: Adsorption of water vapour. III. Homoionic montmorillonities at 25°C. *Soil Sci.*, 1955, 79, 71-78.
126. Ormerod E. C., Newman A. C. D.: Water sorption on Ca-saturated clays. II. Internal and external surfaces of montmorillonite. *Clay Minerals*, 1983, 18, 289-299.
127. Ościck J.: Adsorption. Chichester: Ellis Horwood LTD, 1982.
128. Panda C. S., Richards L. R., Smith S.: Fractal characteristics of fractured structures. *J. Material Sci. Lett.*, 1987, 6, 295-297.
129. Parfitt R. L., Atkinson R. J., Smart R. St. C.: The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Proc. Soil sci. Soc. Am.*, 1975, 39, 837-841.
130. Parker J. C., Amos D. F., Zelazny L. W.: Water adsorption and swelling of clay minerals in soil systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46, 450-456.
131. Paterson E., Stawiński J.: The use of a vacuum microbalance in the investigation of the kinetics of water vapour adsorption on soil components. *Polish Journal of Soil Science*, 1979, 12, 105-111.
132. Patrykiewicz A., Sokołowski S.: Phase transitions in adsorbed films: Evaluation of phase diagrams for monolayers of Ar, Kr and Xe adsorbed on graphite. *Thin Solid Films.*, 1987, 150, 105-114.
133. Patrykiewicz A., Sokołowski S., Sokółowska Z.: On the nonideality effects in adsorption of anions in soils, *International Agrophysics*, 2, 165-176, 1987.
134. Patrykiewicz A., Sokołowski S., Sokółowska Z.: On the kinetics of phosphate sorption by soils, *International Agrophysics*, w druku

110. Mehrotra S. P.: A numerical method for evaluating site energy distribution for adsorption of gases on solids. *Colloids and Surfaces*, 1981, 3, 267-278.
111. Mertz P. H.: Determination of adsorption energy distribution by regularization and a characterization of certain adsorption isotherms. *J. Computat. Phys.*, 1980, 38, 64-85.
112. Meyer A. Y., Farin D., Avnir D.: Cross-sectional areas of alkanolic acids. A comparative study applying fractal theory of adsorption and considerations of molecular shape. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 66, 3443-3448.
113. Mikhail R. S., Guindy N. M.: Vapour adsorption on expanding and non-expanding clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, 70, 282-292.
114. Misra D. N.: Adsorption on heterogeneous surfaces - a Dubinin-Raduskevich equation. *Surface Sci.*, 1969, 18, 367-372.
115. Muljadi D., Posner A. M., Quirk J. P.: The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudobeomite. The location of adsorption sites. *J. Soil Sci.*, 1966, 17, 212-229.
116. Muljadi D., Posner A. M., Quirk J. P.: The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudobeomite. The isotherms and the effects of pH on adsorption. *J. Soil Sci.*, 1966, 17, 230-237.
117. Mulla D. J., Low P. F.: The molar absorptivity of interparticle water in clay-water systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 95, 51-60.
118. Murphy C. P.: A comparative study of three methods of water removal prior to resin impregnation of two soils. *J. Soil Sci.*, 1982, 33, 719-735.
119. Murray R. S., Quirk J. P.: Clay-water interactions and the mechanism of soil swelling. *Colloids and Surfaces*, 1980, 1, 17-32.
120. Nakanishi N., Meir Y., Gefter Y., Aharony A., Schofield P.: Superuniversality of acceleration correlations for random walks on fractals. *J. Phys.*, 1987, 20, L153-L158.
121. Newman A. C. D.: The specific surface of soils determined by water sorption. *J. Soil Sci.*, 1983, 34, 23-32.

96. Low P. F.: Water in clay-water systems. *Agron.*, 1982, 2, 909-914.
97. Low P. F.: The swelling of clay: II. Montmorillonities. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 43, 667-676.
98. Low P. F.: The swelling of clay: III. Dissociation of exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45, 1074-1078.
99. Low P. F.: Physical chemistry of clay-water interaction. *Adv. Agron.*, 1961, 40, 269-327.
100. Low P. F.: Nature and properties of water in montmorillonite-water systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, 43, 651-658.
101. Mack H., Reisfeld R., Avnir D.: Fluorescence of rare earth ions adsorbed on porous vycor glass. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 99, 238-239.
102. Maksimow A., Goralski J.: Właściwości sorpcyjne i odczyn gleb. *PWRL, Warszawa*, 1959.
103. Mandelbrot B.: *Fractals - form, chance and dimension*. Freeman, San Francisco, 1977.
104. Mandelbrot B.: *The fractal geometry of nature*. Freeman, San Francisco, 1982.
105. Martin R. T.: Adsorbed water on clay: A review. *Clays Clay Miner.*, 1960, 9, 28-70.
106. Matsushita M.M., Hayakawa Y., Saito S., Hoida K.: Scalling properties for the unscreened surfaces fractal patterns. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59, 86-90.
107. Mead J. A.: A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 1981, 19, 333-342.
108. McClellan A. L., Harnsberg H.: Cross sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 1967, 23, 577-599.
109. Mehaute A. L., Crepy G., Huid A., Schoeffer D., Wilcoxon J., Spooner S.: Comparative studies of fractal dimensions of carbons obtained via small angle X-ray scattering and electrochemical characterization. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, serie II*, 1987, 304, 484-491.

84. Jaroniec M., Sokołowski S., Cerofolini F. G.: Adsorption parameters and the form of the energy distribution function - a discussion. *Thin Solid Films*, 1976, 31, 321-328.
85. Jurinak J. J.: The effect of pretreatment on the adsorption and desorption of water vapour by lithium and calcium kaolinite. *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 62-64.
86. Jurinak J. J.: Multilayer adsorption of water by kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1963, 27, 269-272.
87. Karathanasis A. D., Evangelou V. P.: Low temperature dehydration of aluminum- and calcium-saturated soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51, 1072-1077.
88. Karathanasis A. D., Evangelou V. P.: Water sorption characteristic of aluminum- and calcium-saturated soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50, 1063-1068.
89. Karathanasis A. D., Hajek B. F.: Quantitative evaluation of water adsorption on soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46, 1321-1325.
90. Keren R., Shainberg I.: Water vapour isotherms and heat of immersion of Na/Ca montmorillonite system - I: Homoionic clay. *Clays and Clay Minerals*, 1975, 23, 193-200.
91. Keren R., Shainberg I.: Water vapour isotherms and heat of immersion of Na/Ca montmorillonite system - II: Mixed systems. *Clays and Clay Minerals*, 1979, 27, 145-151.
92. Koopal L. K., Vos K.: Calculation of the adsorption energy distribution from the adsorption isotherm by singular value decomposition, *Colloids and Surfaces*, 1985, 14, 87-95.
93. Koresh J., Sofer A.: Application of the two-site Langmuir isotherm to microporous adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 92, 517-520.
94. Lurier L., Schramm J., Kwak C. T.: Hydrolysis of alkali and alkaline earth forms of montmorillonite in dilute solutions. *Soil Sci.*, 1984, 137, 1-6.
95. Lipsicas M., Straley C., Giese R. F., Constanzo P. M.: Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. II. The dynamic structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 107, 221-230.

73. House W. A., Jaroniec M., Bräuer P., Finck P.: Surface heterogeneity effects in nitrogen adsorption on chemically modified aerosils. II: Adsorptive energy distribution functions evaluated using numerical methods. *Thin Solid Films*, 1982, 87, 323-336.
74. House W. A., Jaycock, M. J.: A numerical algorithm for the determination of the adsorptive energy distribution from isotherm data. *J. Coll. Polymer Sci.*, 1978, 256, 52-61.
75. Iniguez J., Val R. M.: Evaluation of phosphorus sorption by an allophanic soil. *Geoderma*, 1984, 33, 119-134.
76. James R. J., Healy T. W.: Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. III. Thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 1972, 40, 65-81.
77. Jaroniec M.: Physical adsorption on heterogeneous solids. *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1983, 18, 149-225.
78. Jaroniec M., Borówko M., Garbacz J. K.: Heterogeneity effects in the multilayer adsorption of gases on solid surfaces. *Thin Solid Films*, 1978, 32, L1-L4.
79. Jaroniec M., Brauer P.: Recent progress in determination of energetic heterogeneity of solids from adsorption data. *Surface Sci. Reports*, 1986, 6, 65-117.
80. Jaroniec M., Jaroniec J.: On the characterization of microporous adsorbent. *Carbon*, 1977, 15, 107-111.
81. Jaroniec M., Marczewski A. W.: Physical adsorption of gases on energetically heterogeneous solids. I. Generalized Langmuir equation and its energy distribution. *Monatshefte für Chemie*, 1984, 115, 997-1012.
82. Jaroniec M., Marczewski A. W.: Physical adsorption of gases on energetically heterogeneous solids. II. Theoretical extension of a generalized Langmuir equation and its application for analysing adsorption data. *Monatshefte für Chemie*, 1984, 115, 1013-1038.
83. Jaroniec M., Rudziński W., Sokołowski S., Smarzewski R.: Determination of energy distribution function from observed adsorption isotherm. *J. Coll. Polymer Sci.*, 1975, 253, 164-166.

62. Haigazima S., Stanley H. E.: Intersection of two fractal objects: useful method of estimating the fractal dimension. *Phys. Rev. B.*, 1987, 35, 8888-8894.
63. Hagymassy J. Brunauer S.: Pore structure analysis by water vapour adsorption. I. t-curves for water vapour. *J. Colloid Interface Sci.* 1969, 29, 485-491.
64. Hajnos M.: Evaluation of the mechanical composition of soils by using sedimentation balance. In M. Hajnos and J. Szczypa (Editors), *Physico-chemical methods of analysis of soils*. PAN, Lublin, (in polish) 1979.
65. Hajnos M., Stawiński J.: The influence of compaction on adsorption of water vapour by soil. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 1982, 281, 97-101.
66. Harter R. D., Smith G.: Langmuir equation and alternate methods of studying reactions in soils. W: *Chemistry in the soil environment*, ed. R. H. Dowley., Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisc., 1981, 167-182.
67. Hill T. L.: *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. McGraw-Hill, Ma, 1964.
68. Hingston F. J.: A review of anion adsorption. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Anderson M. C., Rubin J. A. (ed.). *Ann Arbor Sci. Publish.*, Michigan, 51-90, 1981.
69. Holford J. C. R., Mattingly G. E. G.: The high- and low energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. *J. Soil Sci.*, 1975, 26, 397-412.
70. Holford J. C. R., Wedderburn R. W. M., Mattingly G. E. G.: A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.*, 1974, 25, 242-255.
71. House W. A.: Adsorption on a random configuration of adsorptive heterogeneities. *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 67, 166-180.
72. House W. A., Jaroniec M., Bräuer P., Fink P.: Surface heterogeneity effects in nitrogen adsorption on chemically modified aerosils. *Thin Solid Films*, 1981, 85, 77-86.

51. Fokin A. D.: Kinetics of phosphate adsorption in soils. *Agrokhimia*, 1965, 3, 22-68.
52. Fripiat J. J., Cases J. M., François M., Lettillier M.: Thermodynamic and microdynamic behaviour of water in clay suspension and gels. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 89, 378-400.
53. Fripiat J. J., Gattineau L., Van Damme H.: Multilayer physical adsorption on fractal surfaces. *Langmuir*, 1986, 2, 562-567.
54. Fripiat J. J., Jelli A., Poncelet G., André J.: Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electric conduction in montmorillonites. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 2185-2197.
55. Fripiat J. J., Van Damme H.: Fractal dimension and exclusion volume in microporous solids. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1985, 94, 825-830.
56. Fripiat J., Yariv S.: Geometric irregularity of soil materials: The fractal dimension. *Proc. Eurochem. Conf. "Silica from Preparation to Applications"*, 1986, Strassburg.
57. Furuyama S., Inoue H.: Preferential physisorption of orthohydrogen over parahydrogen by sodium mordenite at 77 and 90 K. The role of molecular quadrupole-field gradient interaction for the hindered rotation of sorbed hydrogen. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1529-1534.
58. Gliński J., Sokołowska Z., Szczypa J.: Sorption of phosphorus and calcium in soils flocculated artificially. *Pol. J. Soil Sci.*, 1975, 9, 11-17.
59. Goujon G., Mutaftchiev B.: On some energetic and chemical properties of calcite surface: Heats of immersion. *J. Khim. Phys. BAN*, 1976, 73, 350-355.
60. Grauber Z., Avnir D., Yariv S.: Adsorption characteristics of rhodamine 6G from electronic absorption and emission spectra. *Can. J. Chem.*, 1984, 62, 1889-1894.
61. Gregg S. J., Sing K. S.: Adsorption. Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1967.

38. Deeds C. T., Van Olphen H.: Density studies on clay-liquid systems. I. The density of water adsorbed by expanding clays. *Advances in Chemistry*, 1961, 33, 332-339.
39. Dékány, I., Szántó F., Rudziński W.: Effect of surface modification on immersional wetting of organophilic kaolinite and illite derivatives. *Acta Chimica Hungarica*, 1983, 114, 283-292.
40. Dékány I., Szántó F., Weiss A., Lagally G.: Interlamellar liquid sorption on hydrophobic silicates. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, 89, 62-67.
41. Dobrzański B., Stawiński J., Walczak R.: The availability of the method of thermal desorption of nitrogen for estimation of the surface area of soil material. *Pol. J. Soil Sci.*, 1971, 4, 2-8.
42. Dubinin M. M.: Physical adsorption of gases and vapours in micropores. *W: Surface and Membrane Science* (ed. D. A. Cadenhead, J. F. Danielli, H. D. Rosenberg), 1977, 9, 1-70.
43. Dubinin M. M., Stoeckli H. F.: Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *J. Coll. Interface Sci.*, 1980, 75, 34-42.
44. Dufey J. E., Laudelout H. G.: Hydration of sodium-calcium montmorillonite. *Soil Sci.*, 1976, 121, 72-75.
45. Etzler F. M.: A statistical model for water near solid interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, 92, 43-56.
46. Farin D.: The fractal theory of heterogeneous surfaces. *The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem* 1986.
47. Farin D., Peleg S., Yarin D., Avnir D.: Applications and limitations of boundary - line fractal analysis of irregular surfaces: proteins, aggregates and porous materials. *Langmuir*, 1985, 1, 399-407.
48. Farin D., Volpert A., Avnir D.: Determination of adsorption conformation from surface resolution analysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3368-3371.
49. Farmer V. C.: Water on particle surfaces. *W: The Chemistry of Soil Constituents*, ed. D. J. Greenland i M. H. B. Hayes, Wiley 1978, Chichester, 405-448.
50. Fink D. H., Jackson R. D.: An equation describing water vapour adsorption isotherms of soils. *Soil Science*, 1973, 116, 256-261.