

ROZPRAWA
DOKTORSKA



ICChF

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Węglany: klasyczne i nieklasyczne ścieżki nukleacji i transformacji

Marzena Łazarczyk
(nazwisko rodowe: Prus)

Promotor: dr hab. Piotr Zarzycki, prof. ICChF PAN

Promotor pomocniczy: dr Karolina Kędra

21-A-7
K-1-234
K-2-146

Rozprawa została wykonana w ramach Międzynarodowych Studiów Doktoranckich

Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.562/23



10000000110676

Warszawa, grudzień 2022

la c ne kla wcz e s ki ne lea jf
i n j i



B. 562/23

*Chciałabym zadedykować
niniejszą pracę doktorską
rodzicom Hannie i Tadeuszowi
oraz mężowi Pawłowi
w podziękę za okazaną miłość,
pomoc oraz ogromne wsparcie
w najtrudniejszych chwilach.*

Pragnę wyrazić podziękowania Promotorom niniejszej pracy, dr hab. Piotrowi Zarzyckiemu i dr Karolinie Kędra za pomoc naukową, cenne dyskusje oraz ogromną życzliwość okazaną mi podczas wykonywania niniejszej pracy oraz wielu lat współpracy.

Dziękuję dr hab. Oksanie Danylyuk za wsparcie i pomoc w edycji pracy.

Pragnę podziękować dr Wojtkowi Piaseckiemu oraz dr Tajanie Begović za gościnność, udostępnienie laboratoriów i umożliwienie mi prowadzenia pomiarów, których wyniki częściowo zostały wykorzystane w niniejszej pracy.

Dziękuję również Promotorowi dr Piotrowi Zarzyckiemu za umożliwianie pobytu i prowadzenia pomiarów w jego grupie na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, oraz Laboratorium Narodowym Departamentu Energii w Berkeley (Kalifornia, Stany Zjednoczone).

*Badania przedstawione w poniższej pracy zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach realizacji grantu Sonata Bis: **UMO-2016/22/E/ST4/00446**.*



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Streszczenie

Wytrącanie węglanów jest złożonym procesem, który jest trudny do śledzenia ze względu na równoczesny i szybki przebieg wielu ścieżek nukleacji. Zarodkowanie, wzrost i transformacja minerałów kontrolowane są zarówno kinetycznie jak i termodynamicznie. Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było zrozumienie na poziomie molekularnym nieklasycznych i klasycznych ścieżek nukleacji i transformacji węglanu wapnia oraz opracowanie nowatorskich metod eksperymentalnych pozwalających na śledzenie przebiegu tych procesów.

W pracy została przedstawiona opracowana przeze mnie metoda analizy ścieżek nukleacji i transformacji węglanu wapnia, oparta na czasowo-rozdzielczych pomiarach potencjometrycznych i elektrokinetycznych. Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych potencjału zeta podczas tworzenia się fazy węglanowej, stężenia jonów Ca^{2+} , struktury oraz morfologii kryształów. Śledzenie *in situ* początkowych etapów procesu pokazało, że po początkowo szybkich zmianach potencjału elektrokinetycznego (ζ) i stężenia jonów Ca^{2+} następuje zmiana w kinetyce procesu. Przejawia się to w znacznie wolniejszych zmianach w obserwowanych parametrach w czasie co z kolei świadczy o wolniejszym ustalaniu stanu równowagi. Zmiany badanych parametrów zbiegają się ze spontanicznym tworzeniem termodynamicznie niestabilnych ale kinetycznie preferowanych odmian polimorficznych i ich późniejszą transformacją do termodynamicznie stabilnych odmian oraz wskazują na wieloetapowość procesu wytrącania.

Zbadano również wpływ jonów dodatkowych, Mg^{2+} , na szybkość wzrostu, morfologię, przebieg transformacji i skład wytrącanych węglanów. W obecności jonów Mg^{2+} wartości potencjału ζ wytrącanych węglanów są przesunięte w kierunku niższych wartości bezwzględnych w odniesieniu do analogicznych wartości dla czystego węglanu wapnia. Dodatek jonów Mg^{2+} powoduje także opóźnienie stabilizacji stężenia jonów Ca^{2+} . Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stabilne formy węglanu tworzą się później, co więcej wydłużony proces wytrącania pozwala obserwować bardzo niestabilne formy amorficzne.

W niniejszej pracy przedstawiono również teoretyczne modelowanie przebiegu powstawania węglanu wapnia. Połączenie modeli powierzchniowej kompleksacji i modeli kinetycznych z elektrokinetycznymi i potencjometrycznymi metodami eksperymentalnymi umożliwia monitorowanie oraz przewidywanie przebiegu procesu wytrącania minerałów

węglanowych. Wykorzystane w pracy podejście pozwala na bardziej szczegółowy wgląd w procesy zarodkowania, wzrostu i transformacji węglanów *in situ*.

Abstract

Due to many simultaneous and fast nucleation pathways, carbonate precipitation is a complex and difficult-to-follow process. Kinetic and thermodynamic aspects control the nucleation, growth, and transformation of minerals. The main goal of this doctoral thesis was to understand, at the molecular level, the classical and non-classical calcium carbonate nucleation and transformation pathways and develop an innovative experimental approach to follow these processes.

This thesis shows the new approach to calcium carbonate nucleation and transformation pathways investigation by using time-resolved potentiometric and electrokinetic methods. The experimental results of zeta potential, Ca^{2+} ion concentration, crystal structure, and morphology are presented. Monitoring *in situ* early stages of the process showed that after initially fast changes of electrokinetic potential (ζ) and Ca^{2+} ions concentration, the data kinetics of the process is changed. A slow stabilization to the equilibrium state occurred. The changes in monitored parameters coincide with the spontaneous formation of unstable (metastable) polymorphic forms, and their subsequent transformation indicates existence of the multiple steps in the precipitation process.

The magnesium ion's effect on the growth rate, morphology, transformation, and composition of the precipitated carbonates was also studied. The presence of Mg^{2+} ions shifts the zeta potential changes to lower absolute values compared to the precipitation of pure calcium carbonate. Mg^{2+} ions addition also delays stabilization of Ca^{2+} ions concentration. The results show that stable crystal forms are formed later, the precipitation process is prolonged and not stable amorphous forms stay longer in the solution.

In addition to experimental studies, thesis includes theoretical model of calcium carbonate formation. The combinations of Surface Complexation and kinetic modelling with electrokinetic and potentiometric experiments make it possible to monitor and predict the course of the precipitation process of carbonate minerals. The approach used in the presented work allows for a more detailed insight into the processes of nucleation, growth and transformation of carbonates *in situ*.

Dorobek naukowy:

Publikacje naukowe:

1. Karolina Kędra, **Marzena Łazarczyk**, Tajana Begović, Danijel Namjesnik, Karolina Szymanek, Wojciech Piasecki, Piotr Zarzycki, Electrochemical Perspective on Hematite–Malonate Interactions. *Colloids and Interfaces*, vol. 5, str. 47, 2021.
2. **Marzena Prus**, Chunhui Li, Karolina Kędra–Królik, Wojciech Piasecki, Karolina Lament, Tajana Begović, Piotr Zarzycki, Unseeded, spontaneous nucleation of spherulitic magnesium calcite, *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 593, str. 359–369, 2021.
3. **Marzena Prus**, Karolina Szymanek, Jennifer Mills, Laura Nielsen Lammers Wojciech Piasecki, Karolina Kędra–Królik Piotr Zarzycki, Electrophoretic and potentiometric signatures of multistage CaCO₃ nucleation. *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 544, str. 249–256, 2019.
4. Sergey Yastrebov, Nikolay Gulyaev, Andrey Galenko, **Marzena Prus**, Alexandra Siklitskaya Hydroxyapatite Nanoclusters in Subendothelial Structures of Aortic Demilunes of Patients with Calcified Aortic Stenosis. *Technical Physic Letter* vol. 45, str. 167–169, 2019.

Udział w konferencjach naukowych:

- **27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers**, *Veli Losinj, Chorwacja*, 2021,
poster: Magnesium decreases the electrical double layer (EDL) forces between carbonate particles.
- **Goldschmidt Virtual 2020**, konferencja online, 2020,
poster: Magnesium diminishes the electrical double layer forces between carbonate particles.
- **III Konferencja Doktorantów PAN**, *Warszawa Jabłonna, Polska*, 2019,
wystąpienie ustne: Mój doktorat w 5 minut.
- **26th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers**, *Šibenik, Chorwacja*, 2019,
poster: Time-resolved electrokinetics study of nascent calcium carbonate precipitate.
- **Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne**, *Lublin, Polska*, 2019,
poster: Elektrochemiczne badania wczesnych etapów nukleacji węglanu wapnia.
- **Goldschmidt 2019**, *Barcelona, Hiszpania*, 2019,
poster: Electrokinetic tracking of CaCO₃ nucleation.
- **Chemsession 2017**, *Warszawa, Polska*, 2017,
poster: Mg²⁺ as inhibitor of CaCO₃ precipitation: time-resolved study.
- **Chemsession 2016**, *Warszawa, Polska*, 2016,
poster: Electrokinetic properties of precipitating calcium carbonate.

Udział w Międzynarodowych Targach:

- Międzynarodowe Targi Analityki i Technik Pomiarowych EuroLab, *Warszawa, Polska*, 2019.
- Targi Techniki Kryminalistycznej CrimeLab, *Warszawa, Polska*, 2019.

Szkolenia:

- Basics and Applications of FT-IR Raman Spectroscopy, *Lublin, Polska*, 2019.
- Reologia i analiza wielkości cząstek, *Lublin, Polska*, 2019.
- A Hand-On Course in Reactive Transport Modeling, *Barcelona, Hiszpania*, 2019.

Staż zagraniczne:

- Lawrence Berkeley National Laboratory, *Berkeley, Kalifornia, USA*, (02-31.07.2018, 18.06-01.08.2019).
- Laboratory of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, *Zagrzeb, Chorwacja*, (31.03-10.04.2019).

Spis treści

1	WSTĘP I CEL PRACY	15
2	WĘGLAN WAPNIA	17
2.1	WĘGLAN WAPNIA – WYSTĘPOWANIE	17
2.2	STRUKTURA I ODMIANY POLIMORFICZNE WĘGLANU WAPNIA	17
2.3	WĘGLANY – ZASTOSOWANIE	19
2.3.1	<i>Cykl obiegu węgla w przyrodzie.....</i>	<i>20</i>
2.3.2	<i>Rola węglanów w składowaniu dwutlenku węgla.....</i>	<i>21</i>
2.3.3	<i>Znaczenie węglanu wapnia w procesie biomineralizacji</i>	<i>21</i>
3	KINETYCZNE I TERMODYNAMICZNE PODEJŚCIE DO PROCESÓW WYTRĄCANIA I ROZPUSZCZANIA MINERAŁÓW	22
3.1	SZYBKOŚĆ REAKCJI/ PROCESU.....	22
3.2	DOŚWIADCZALNE METODY BADANIA KINETYKI CHEMICZNEJ	23
3.3	WYZNACZANIE RÓWNIANIA KINETYCZNEGO	24
3.4	ZMIANY STĘŻEŃ W CZASIE A SZYBKOŚĆ REAKCJI	26
3.5	WYTRĄCANIE I WZROST KRYSZTAŁÓW	27
3.5.1	<i>Szybkość wzrostu kryształów</i>	<i>28</i>
3.6	TERMODYNAMIKA PROCESU ZARODKOWANIA – OPIS KLASYCZNY	29
3.7	KLASYCZNE I NIEKLASYCZNE ŚCIEŻKI ZARODKOWANIA	33
3.8	TRANSFORMACJE MINERAŁÓW/ KRYSZTAŁÓW (NA PRZYKŁADZIE WĘGLANU WAPNIA).....	36
3.9	ROZPUSZCZANIE MINERAŁÓW	37
3.9.1	<i>Mechanizmy rozpuszczania</i>	<i>37</i>
3.9.2	<i>Szybkość procesu rozpuszczania</i>	<i>38</i>
4	OPIS PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ.....	39
4.1	MODELE KLASYCZNE	39
4.1.1	<i>Model Helmholtza</i>	<i>39</i>
4.1.2	<i>Model Gouy'a i Chapmana</i>	<i>41</i>
4.1.3	<i>Model Sterna</i>	<i>45</i>
4.1.4	<i>Modyfikacja modelu Sterna przez Grahame'a</i>	<i>46</i>
4.1.5	<i>Model stałej pojemności</i>	<i>48</i>
4.1.6	<i>Model warstwy dyfuzyjnej</i>	<i>49</i>
4.1.7	<i>Modele Sterna (AgI)</i>	<i>50</i>
4.2	MODELE POWIERZCHNIOWEJ KOMPLEKSACJI	50
4.2.1	<i>Modele 1-pK i 2-pK.....</i>	<i>51</i>
4.2.2	<i>Model MUSIC.....</i>	<i>52</i>
4.2.3	<i>Model potrójnej i poczwórnej warstwy</i>	<i>53</i>
4.3	SPECYFICZNE ODDZIAŁYWANIA I ENERGETYCZNA NIEJEDNORODNOŚĆ POWIERZCHNI	58
4.3.1	<i>Modele podwójnej warstwy elektrycznej dla kalcytu.....</i>	<i>58</i>
4.3.2	<i>Ładunek powierzchniowy i jony potencjałotwórcze dla kalcytu.....</i>	<i>61</i>
5	CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA WYTRĄCANIE CaCO₃	62
5.1	PRZESYCENIE.....	62
5.2	PH I TEMPERATURA	63
5.3	STĘŻENIE JONÓW Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ORAZ INNYCH KATIONÓW NIEOGRANICZNYCH.....	63

6	OPIS ZASTOSOWANYCH METOD EKSPERYMENTALNYCH.....	64
6.1	SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA.....	65
6.1.1	<i>Skaningowa mikroskopia elektronowa – procedura przygotowania próbek.....</i>	67
6.2	PROSZKOWA RENTGENOGRAFIA STRUKTURALNA, XRD.....	67
6.2.1	<i>Proszkowa rentgenografia strukturalna – procedura przygotowania próbek.....</i>	68
6.3	WYZNACZANIE POTENCJAŁU ZETA.....	69
6.3.1	<i>Pomiar potencjału zeta – przygotowanie próbek.....</i>	71
6.4	SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA.....	72
6.5	UKŁAD POMIAROWY DO BADAŃ POTENCJOMETRYCZNYCH.....	72
6.5.1	<i>Badania z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej.....</i>	72
6.5.2	<i>Pomiar pH.....</i>	73
6.5.3	<i>Układ pomiarowy do badania stężenia jonów Ca^{2+} i pH.....</i>	73
7	ODCZYNNIKI I MATERIAŁY.....	75
8	WYNIKI.....	75
8.1	WPLYW PRZESYCENIA NA NUKLEACJĘ I TRANSFORMACJĘ WĘGLANU WAPNIA.....	75
8.1.1	<i>Analiza odpowiedzi układu potencjometrycznego.....</i>	75
8.1.2	<i>Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} i pH w procesie wytrącania $CaCO_3$.....</i>	78
8.1.1	<i>Modelowanie specjacji jonów.....</i>	84
8.1.1	<i>Właściwości elektrokinetyczne a przemiany polimorficzne węglanu wapnia w czasie procesu wytrącania.....</i>	87
8.1.2	<i>Zmiana morfologii cząstek węglanu wapnia w trakcie procesu wytrącania.....</i>	96
8.1.3	<i>Charakterystyka strukturalna minerałów węglanowych.....</i>	98
8.1.4	<i>Wpływ stężenia na proces wytrącania – podsumowanie.....</i>	98
8.2	WPLYW JONÓW Mg^{2+} NA PROCES WYTRĄCANIA WĘGLANU WAPNIA.....	101
8.2.1	<i>Wyznaczenie pomiaru stężenia jonów Ca^{2+} za pomocą ISE oraz pH dla układu z dodatkiem Mg^{2+}.....</i>	101
8.2.2	<i>Wpływ jonów Mg^{2+} na zmiany potencjału zeta w czasie wytrącania węglanu wapnia.....</i>	105
8.2.3	<i>Wyznaczenie szybkości wzrostu i stechiometrii badanego układu.....</i>	106
8.2.1	<i>Analiza zmiany składu osadu w czasie.....</i>	107
8.2.2	<i>Modelowanie szybkości wzrostu.....</i>	111
8.2.3	<i>Wpływ dodatku Mg^{2+} na morfologię.....</i>	114
8.2.4	<i>Struktura krystaliczna otrzymanych węglanów.....</i>	115
8.2.5	<i>Wpływ dodatku jonów Mg^{2+} – podsumowanie.....</i>	116
9	WNIOSKI.....	119
10	BIBLIOGRAFIA:.....	121
11	SPIS RYSUNKÓW.....	143
12	SPIS TABEL.....	145
13	SPIS WYKRESÓW.....	145

1 Wstęp i cel pracy

Węglany to grupa minerałów najliczniej występujących w środowisku naturalnym [1]. Odgrywają ważną rolę w globalnym obiegu węgla [2], procesach biomineralizacji [3] i sekwestracji CO₂ [4], a także wielu gałęziach przemysłu. Ze względu na liczne zastosowania węglanów, ważne jest poznanie złożonych mechanizmów ich powstawania. Klasyczna teoria nukleacji, opracowana ponad sto lat temu, nie wyjaśnia w precyzyjny sposób przebiegu przemian fazowych węglanów [5][6]. Dodatkowo odkrycie występowania faz amorficznych oraz klastrów podczas wytrącania węglanów podważyło użyteczność rozwiązania klasycznego [5][6] i skutkowało zaproponowaniem nieklasycznych ścieżek nukleacji.

Zarodkowanie węglanu wapnia jest często złożonym i wieloetapowym procesem, który jest trudny do prześledzenia *in situ* [5][6]. Przemiany form polimorficznych CaCO₃ następują bardzo szybko a proces jest niezwykle wrażliwy na zmiany warunków wytrącania, takich jak pH, ciśnienie, stężenie reagentów lub obecność domieszek [7]–[9]. Nukleacja węglanu wapnia najczęściej rozpoczyna się od utworzenia form amorficznych w roztworach silnie przesyconych. Po pewnym czasie następuje ich transformacja do bardziej stabilnych form polimorficznych (np. wateryt, patrz 4.2). Ostatecznie tworzy się najbardziej stabilna odmiana polimorficzna węglanu wapnia, - kalcyt, choć transformacja ta może być na tyle wolna, że faza mniej stabilna pozostaje niezmienną w przyrodzie przez wieki (np. aragonit) [6][10].

Główną hipotezą badawczą w mojej pracy doktorskiej było założenie, że wgląd w przebieg procesu wytrącania można uzyskać poprzez monitorowanie właściwości elektrochemicznych na granicy faz węglan wapnia/ roztwór przy zastosowaniu technik elektrokinetycznych i potencjometrycznych. Potencjał ζ jest parametrem elektrokinetycznym charakteryzującym podwójną warstwę elektryczną, który pomaga ocenić stabilność zawiesiny oraz sile oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami minerałów w roztworze.

Dokładne śledzenie procesu powstawania węglanu wapnia pozostaje wyzwaniem, ze względu na istnienie wielu równolegle przebiegających i często konkurujących ze sobą ścieżek wytrącania [11][12]. W przyrodzie, ścieżki wytrącania węglanów zależą od obecności jonów współstrajających, wśród których jony Mg²⁺ są najbardziej istotne w naturalnie występujących środowiskach wodnych (rzeki, jeziora, morza, oceany, itd.).

Jony magnezu ze względu na mniejszy rozmiar niż jony Ca²⁺ oraz fakt, że silniej wiążą cząsteczki wody, mogą powodować defekty w sieci krystalicznej lub jej niestabilność.

Przyczynia się do zwiększenia rozpuszczalności osadu a także dłuższego czasu przemiany form amorficznych do bardziej stabilnych polimorfów węglanowych [13]–[16].

Głównym celem niniejszej pracy było uzyskanie bezpośredniego eksperymentalnego wglądu w procesy zarodkowanie, transformację i wzrost węglanów a następnie wyodrębnienie mechanizmu rządzącego każdym z tych etapów. Ważne było ustalenie roli jonów wodorowych (tj. kontroli kwasowo–zasadowej) oraz wpływu dodatków na proces powstawania minerałów węglanowych.

Do osiągnięcia wskazanych celów zastosowano badania eksperymentalne potencjału zeta (ζ), pH, stężenia jonów Ca^{2+} wykonanych z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej wapniowej (Ca–ISE), struktury z użyciem dyfraktometrii proszkowej oraz morfologii kryształów obrazowanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej [17].

Przeprowadzone pomiary wskazują na samorzutne tworzenie się waterytu, form metastabilnych i amorficznych w początkowych etapach wytrącania a następnie ich przemianę w kalcyt. Dodatek jonów Mg^{2+} stabilizując formy przejściowe wydłuża czas trwania przemiany.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów odpowiadają na pytanie, w jaki sposób tempo wzrostu, transformacji i skład wytrącanego osadu zmieniają się wzdłuż ścieżki zarodkowania węglanów. Dodatkowo pokazują, że podwójna warstwa elektryczna, powstająca na granicy faz węglan wapnia/ elektrolit, jest wrażliwa na szybkość zarodkowania i wzrostu, a więc także nasycenia roztworu. Podwójna warstwa elektryczna charakteryzowana jest przez potencjał elektrokinetyczny.

Praca zawiera dodatkowo teoretyczne modelowanie składu roztworów i ich przemian oraz podwójnej warstwy elektrycznej. Łączenie obliczeń z metodami eksperymentalnymi elektrokinetycznymi i potencjometrycznymi, pozwala na monitorowanie w czasie przebiegu nukleacji węglanów.

2 Węglan wapnia

2.1 Węglan wapnia – występowanie

Węglan wapnia występuje w środowisku najczęściej jako wapień, który tworzy się w wyniku połączenia rozpuszczalnego wapnia i dwutlenku węgla [18]. Największy na świecie kamieniołom wapienia znajduje się w Michigan, USA. W Polsce wapień występuje w Górach Świętokrzyskich, Tatrach, Sudetach a także w całości zbudowanej z węglanu wapnia Jurze Krakowsko–Częstochowskiej. Istnieje wiele rodzajów wapienia w zależności od sposobu jego formowania oraz właściwości fizykochemicznych. Są to najczęściej kreda, trawertyn i marmur. Kreda to miękki wapień o delikatnej fakturze. Trawertyn powstaje w wyniku odparowania wodnego roztworu CaCO_3 , występuje w jaskiniach w formie stalaktytów lub stalagmitów. Marmur jest wapieniem, który został poddany działaniu wysokich temperatur i ciśnienia (metamorfoza).

2.2 Struktura i odmiany polimorficzne węglanu wapnia

Węglan wapnia występuje w przyrodzie w trzech odmianach polimorficznych: wateryt, aragonit oraz kalcyt. W warunkach normalnych najbardziej trwałą termodynamicznie formą jest kalcyt. Aragonit oraz wateryt są formami metastabilnymi, ich sieć krystaliczna po czasie ulega modyfikacji i przekształca się w trwałą strukturę kalcytu [20][21]. Węglan wapnia występuje również w formach uwodnionych oraz amorficznych. Dotychczas zidentyfikowano: heksahydrat ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), monohydrat ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz amorficzny CaCO_3 (ACC, ang. Amorphous Calcium Carbonate) [22][23]. Właściwości odmian polimorficznych CaCO_3 zostały przedstawione w tabeli 1.



Tabela 1. Właściwości odmian polimorficznych węgla wapnia.

	Kalcyt	Aragonit	Watersyt
Układ krystalograficzny	Trygonalny	Rombowy	Heksagonalny
Morfologia	Heksagonalna lub sześcienna	Wygląd igieł	Sferyczny
Gęstość (g/cm ³)	2,71	2,93	2,66
Stabilność	Stabilny	Metastabilny	Niestabilny
Twardość (skala Mohsa) [19]	3	3,5–4	3
Dwójłomność [19]	0,172	0,156	0,172
Rodzaj dwójłomności [19]	Optycznie negatywny	Dwuosiowo negatywny	Optycznie negatywny

Grupa przestrzenna kalcytu krystalizuje w układzie trygonalnym (R-3c) [24]. Kationy wapnia znajdują się w narożach romboedru a jon węglanowy $[\text{CO}_3]^{2-}$ jest traktowany jako oddzielny element budujący całą sieć krystaliczną. Anion ten ma strukturę płaską z atomem węgla w środku płaszczyzny i trzema atomami tlenu znajdującymi się w końcach równobocznego trójkąta [20]. Strukturę kalcytu wykazują też inne węglany: FeCO_3 , MgCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 , MnCO_3 [25]. Kryształy kalcytu mogą występować w kilkuset różnych formach trygonalnych lub pseudo-heksagonalnych. W przyrodzie istnieje wiele rozmaitych form kalcytu różniących się właściwościami (np. morfologią, barwą, twardością). Czysty kalcyt jest przezroczysty, jednakże częściej w naturze spotykany jest w kolorach miodowych, żółtych bądź beżowych. Różne odcienie kalcytu wynikają najczęściej z dodatków innych jonów takich jak żelazo, cynk, kobalt bądź mangan, które zastępują wapń w sieci krystalicznej. Powierzchnia kryształu kalcytu przybiera różne formy, ale zawsze formułuje te same kąty: 105 i 75 stopni. Jego kryształy osiągają wymiary nawet kilku metrów długości [19]. Posiadają własności

optyczne dwójłomności, polegające na zdolności do podwójnego załamania światła. Gęstość kalcytu oscyluje pomiędzy 2,6 a 2,8 g/cm³ w zależności od warunków tworzenia sieci krystalicznej bądź występowania dodatkowych jonów. Przyjmuje się wartość 2,7 g/cm³ za gęstość teoretyczną [19].

Aragonit występuje w przyrodzie rzadziej niż kalcyt. Krystalizuje w układzie krystalograficznym rombowym, grupa przestrzenna Pnma [24]. W odróżnieniu od kalcytu jony węglanowe leżą w dwóch płaszczyznach i są skierowane w przeciwnych kierunkach, przez co kryształ traci symetrię trygonalną. Kryształy przyjmują różnorodne formy, np. cienkie, wydłużone słupy, ostre piramidy. Kryształy aragonitu mogą również posiadać morfologię ziarnistą, zwartą, włóknistą lub warstwową przypominającą igły [19]. Własność dwójłomności jest znacznie niższa, niż w przypadku kalcytu a kryształy aragonitu są dwuosiowo negatywne. Mineral ten jest najczęściej bezbarwny, czasem biały bądź żółtawy. Zarówno wartość gęstości jak i twardości są wyższe niż dla kalcytu i wynoszą odpowiednio: 2,94 g/cm³ oraz 3,5–4. Według skali geologicznej aragonit jest niestabilny i w środowisku występuje znacznie rzadziej niż kalcyt. Aragonit termodynamicznie stabilny jest tylko w podwyższonej temperaturze lub pod wysokim ciśnieniem. W normalnych warunkach dąży do struktury kalcytu [20][21], ale transformacja jest na tyle wolna w przyrodzie, że aragonit jest uznawany za kinetycznie stabilną fazę.

Wteryt krystalizuje w układzie heksagonalnym. Kryształy wterytu wykazują morfologię sferyczną. Jest niestabilny termodynamicznie i ulega spontanicznej przemianie w aragonit lub kalcyt. Wteryt niezwykle rzadko występuje w środowisku naturalnym [27].

2.3 Węglany – zastosowanie

Węglan wapnia uznawany jest za ważny materiał technologiczny, wykorzystywany w różnych gałęziach przemysłu. Stosowany jest m.in. w produkcji papieru, szkła, porcelany, polimerów, farb, wypełniaczy, tworzyw sztucznych, gumy, past do zębów oraz stali [28]–[30]. Znajduje także zastosowania w budownictwie, metalurgii (oczyszczanie rud metali), rolnictwie oraz branży żywnościowej (oznaczany jako E170). Dodatkowo w medycynie i farmacji odgrywa ważną rolę nośnika leków w procesie enkapsulacji [31][32]. Jest składnikiem wielu produktów medycznych. Węglan wapnia wykorzystywany jest także w takich obszarach jak: inżynieria chemiczna/ środowiskowa czy bioinżynieria jako wysoce skuteczny filtr w procesie oczyszczania wody, np. do usuwania jonów metali ciężkich: Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ i Cr⁶⁺ [33].

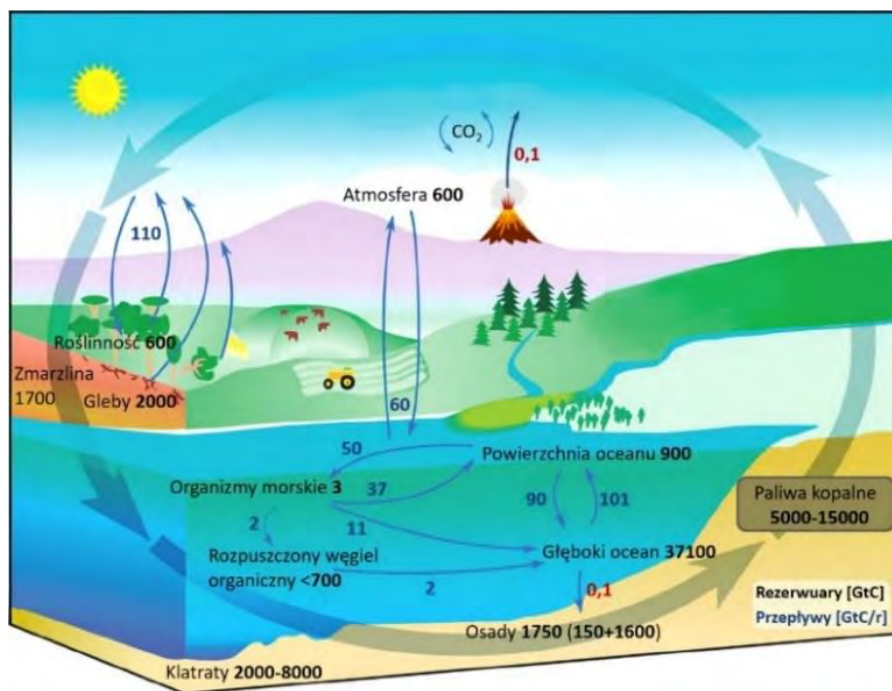
Węglan wapnia odgrywa ważne znaczenie w procesach biomineralizacji (rozdział 2.3.3), sekwestracji CO₂ (rozdział 2.3.2) oraz w cyklu węgla (rozdział 2.3.1).

2.3.1 Cykl obiegu węgla w przyrodzie

Obieg węgla jest cyklem biogeochemicznym, czyli uwzględniającym każdą z naturalnych ścieżek, którymi krążą elementy żywej materii. Termin biogeochemiczny odnosi się do aspektów biologicznych, geologicznych jak również chemicznych [34][35]. Cykl węgla obok obiegu azotu, siarki, fosforu, ma największe znaczenie w przyrodzie.

Węgiel jest głównym składnikiem materii organicznej poczynając od paliw kopalnych, aż po złożone biomolekuły (np. DNA i RNA). Jest on magazynowany na Ziemi jako: cząsteczki organiczne w żywych i martwych organizmach, składnik wielu minerałów a także dwutlenek węgla w atmosferze. Cykl węgla (rysunek 1) obejmuje różnorodne procesy. Do zachodzących szybko zalicza się fotosyntezę, oddychanie, wymianę dwutlenku węgla w powietrzu i morzu oraz akumulację związków w glebie. Trwający miliony lat obieg węgla polega na jego wymianie między skałami a układem powierzchniowym złożonym z oceanu, atmosfery, biosfery oraz gleb. Długotrwały obieg węgla jest głównym regulatorem stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla i (wraz z cyklem siarkowym) tlenu atmosferycznego w skali geologicznej [36]–[38].

Węgiel jest uwalniany z ekosystemów jako dwutlenek węgla w procesie oddychania [39]. Następnie przedostaje się on do wód oceanicznych przez proces dyfuzji, gdzie pozostaje w formie niezmienionej lub może zostać przekształcony w jony węglanowe (CO₃²⁻) albo wodorowęglanowe (HCO₃⁻). Organizmy morskie potrafią wiązać biologicznie wodorowęglan z wapniem. Powstaje węglan wapnia, z którego wytwarzane są muszle, skorupy, szkielety. Mogą one gromadzić się na dnie oceanu, tworząc bogate w węglany złoża. Po długim czasie złoża te są przekształcane w skały osadowe [4][39][40].



Rysunek 1. Schemat obiegu węgla, źródło: grafika NASA Earth Observatory [36].

2.3.2 Rola węglanów w składowaniu dwutlenku węgla

Geologiczna sekwestracja CO₂ jest procesem polegającym na wychwytywaniu z atmosfery dwutlenku węgla a następnie jego magazynowaniu. Proces jest złożony z trzech głównych etapów: separacji dwutlenku węgla, jego kompresji do fazy ciekłej – nadkrytycznej oraz transportu i składowaniu pod ziemią w strukturach geologicznych, w których powinien ostatecznie przekształcić się w węglan wapnia [41].

Celem geologicznej sekwestracji CO₂, poza przepompowywaniem dużych ilości dwutlenku węgla do podziemnych zbiorników, jest przede wszystkim jego składowanie przez setki bądź nawet tysiące lat [42]. Technologia ta ma na celu ograniczenie ilości dwutlenku węgla w atmosferze. Trwałość składowania CO₂ w strukturach geologicznych jest zależna od reakcji nadkrytycznego CO₂ z minerałami i płynami obecnymi w podziemnych, szczelnych zbiornikach.

2.3.3 Znaczenie węglanu wapnia w procesie biomineralizacji

Naturalny proces biomineralizacji polega na zdolności organizmów żywych do wytwarzania minerałów. Celem tego procesu jest najczęściej potrzeba zmineralizowania tkanek

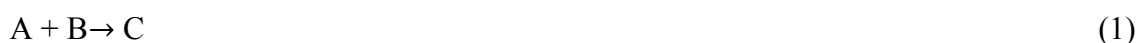
lub budowa mineralnego szkieletu [43]. Minerale zawierające w swym składzie lub budowie węgiel są najważniejszymi nieorganicznymi materiałami biorącymi udział w procesach biomineralizacji. Takie minerale nazywane są biomineralami a jednym z najważniejszych jest węglan wapnia [44][45][50][56]. Proces biomineralizacji jest badany w wielu obszarach nauki począwszy od globalnych aspektów nauk o Ziemi do lokalnych badań biologicznych [43].

Prowadzony w sposób samoorganizowany proces biomineralizacji węglanu wapnia polega na wytrącaniu jego w warunkach kontrolowanych, wzorowanych na mechanizmach obserwowanych w naturze. Ważną rolę w tym procesie odgrywają substancje organiczne będące matrycą kierującą wzrost tworzonych kryształów. Proces ten pozwala na tworzenie różnorodnych struktur architektonicznych, których elementami składowymi są kryształy o strukturze kalcytu lub aragonitu. W wyniku zmiany morfologii struktury te zyskują odmienne właściwości [46]–[49].

3 Kinetyczne i termodynamiczne podejście do procesów wytrącania i rozpuszczania minerałów

3.1 Szybkość reakcji/ procesu

Szybkość reakcji chemicznej jest parametrem zależnym od składu oraz temperatury mieszaniny reakcyjnej. Kinetyka chemiczna pozwala wyrazić szybkość reakcji na podstawie równania reakcji lub równania najwolniejszej reakcji w procesie wieloetapowym. Na przykład, szybkość reakcji syntezy:



dla której stężenie molowe reagenta A lub B jest oznaczone jako [A] lub [B], można wyrazić jako ujemną zmianę w czasie stężenia reagentów, lub dodatnią zmianę stężenia produktów. Chwilowe wartości szybkości reakcji zapisujemy jako pochodne w czasie (t), np.:

$$\text{szybkość} = - \frac{d[A]}{dt} \quad (2)$$

W kinetyce chemicznej, wyrażamy szybkość reakcji (v) za pomocą równań empirycznych w których szybkość jest proporcjonalna do wartości stężenia reagentów podniesionych do odpowiedniej potęgi. W przypadku przykładowej reakcji omawianej powyżej szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężeń reagentów A i B, w najprostszym przypadku w pierwszej potędze, możemy zapisać szybkość reakcji jako:

$$-\frac{d[A]}{dt} = v = k[A][B] \quad (3)$$

gdzie: k jest to stała szybkości reakcji.

Równanie tego typu wyznaczone doświadczalnie jest nazywane równaniem kinetycznym reakcji. Zgodnie z definicją równanie kinetyczne jest równaniem wyrażającym szybkość reakcji chemicznej jako funkcję stężenia wszelkich reagentów występujących w stechiometrycznym zapisie reakcji, więc:

$$v = f([A], [B], \dots) \quad (4)$$

Dla wielu reakcji wyznaczono następującą postać równania kinetycznego:

$$v = k[A]^a[B]^b \dots \quad (5)$$

gdzie: a , b są to wykładniki potęgi do których podniesione są stężenia reagentów w równaniu kinetycznym i określają one rząd reakcji chemicznej.

Całkowity rząd reakcji chemicznej jest sumą poszczególnych rzędów, a więc : $a + b + \dots$. Rząd reakcji nie musi być liczbą całkowitą. Zdarzają się reakcje połówkowe. Niektóre reakcje zachodzą zgodnie z równaniem kinetycznym zerowego rzędu, w której [50]:

$$v = k \quad (6)$$

3.2 Doświadczalne metody badania kinetyki chemicznej

Do śledzenia kinetyki chemicznej wykorzystuje się wiele metod pomiarowych. Ich dobór zależy głównie od stosowanych reagentów oraz szybkości z jaką zachodzi proces, czyli czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi. Jedną z metod jest analiza w czasie rzeczywistym, która polega na śledzeniu składu roztworu w trakcie przebiegu reakcji. Inną techniką jest metoda zamrażania. Metodę tą można stosować w reakcjach, które przebiegają na tyle wolno aby postęp reakcji w czasie potrzebnym do zamrożenia próbki był zaniedbywalny [50].

Kolejną techniką pomiarową jest metoda przepływowa. Reagenty ulegają zmieszaniu podczas wpływania do specjalnej komory, w której możliwa jest obserwacja składu mieszaniny i przebiegu reakcji. Dodatkowo stosowana może być metoda zatrzymanego przepływu, gdzie niewielka objętość reagentów zostaje zablokowana w tłoku [50].

3.3 Wyznaczanie równania kinetycznego

W celu wyznaczenia równania kinetycznego często stosuje się metodę izolacji, w której zakłada się, że wszystkie reagenty, oprócz jednego, występują w dużym nadmiarze. Przy założeniu, że składnik B występuje w nadmiarze można przyjąć, że jego stężenie jest stałe, a równanie kinetyczne zostanie przybliżone do postaci [50]:

$$v = k'[A] \text{ dla } k' = k[B]_0 \quad (7)$$

Powyższe równanie nosi nazwę pseudo–pierwszorzędowego ze względu na wykorzystane przybliżenie stężenia reagenta B.

Innym sposobem jest metoda szybkości początkowych, stosowana często razem z metodą izolacyjną, w której stosuje się pomiar szybkości w początkowym etapie reakcji dla różnych stężeń końcowych. Stosując tę metodę zdarza się, że nie można wyznaczyć pełnej postaci równania kinetycznego. Dla reakcji złożonych powstałe produkty mogą brać udział w reakcji i wpływać na szybkość procesu.

Równania kinetyczne najczęściej przyjmują postać równań różniczkowych. W celu wyznaczenia zależności stężenia od czasu, należy te równania scałkować. Dla przykładu równanie kinetyczne pierwszego rzędu, dla zaniku substratu A:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (8)$$

Rozwiązanie równania (8) wynosi:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad (9)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (10)$$

Parametrem istotnym w wyznaczaniu szybkości reakcji (szczególnie pierwszego rzędu) jest czas połowicznej przemiany. Jest to czas potrzebny do zmniejszenia wartości stężenia substratu o połowę w stosunku do wartości początkowej. Czas potrzebny na zmniejszenie o połowę stężenia [A] (od $[A_0]$ do $\frac{1}{2} [A_0]$) wynosi:

$$kt_{\frac{1}{2}} = \ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2 \quad (11)$$

Z powyższego równania wynika, że czas połowicznej przemiany jest równy:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (12)$$

Dla reakcji pierwszego rzędu czas połowicznego rozpadu nie jest zależny do stężenia początkowego reagentów. W przypadku reakcji drugiego rzędu dla równania:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (13)$$

Postać całkowa równania kinetycznego przybiera postać:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (14)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+kt[A]_0} \quad (15)$$

Czas połowicznej przemiany dla reakcji drugiego rzędu wynosi:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (16)$$

Czas połowicznej przemiany dla reakcji drugiego rzędu, w przeciwieństwie do reakcji rzędu pierwszego, zależy od wartości stężenia początkowego.

Innym przykładem reakcji drugiego rzędu jest:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (17)$$

W takim przypadku równanie możemy scałkować pod warunkiem, że znamy zależność pomiędzy stężeniem A i B. Dla reakcji $A + B \rightarrow P$, gdzie P to stężenie produktów, a stężenia początkowe to $[A]_0$ i $[B]_0$ po upływie czasu t :

$$\ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0)kt \quad (18)$$

Podobne zależności można wyprowadzić dla reakcji innych rzędów. W przypadku reakcji przebiegających w pobliżu stanu równowagi, podczas wyznaczania równań kinetycznych należy uwzględnić przebieg reakcji odwrotnych [50].

3.4 Zmiany stężeń w czasie a szybkość reakcji

Szybkość reakcji w przypadku jednocząsteczkowego rozpadu danej substancji A przedstawia równanie [50]:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (19)$$

Produkt przejściowy I reakcji powstaje z substratu A, z szybkością równą $k_a[A]$, następnie rozpada się on do produktu P, z szybkością wyrażoną jako $k_b[I]$. Wypadkowa szybkość tworzenia to:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (20)$$

Produkt P powstaje w wyniku rozpadu I:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (21)$$

Jeżeli przyjmie się, że na początku w układzie występuje jedynie substrat A a jego stężenie wynosi $[A]_0$, to pierwsze z równań kinetycznych uprości się do zwykłego równania pierwszego rzędu:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (22)$$

Przyjmując wartość stężenia $[I]_0$, po podstawieniu do równania $\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$ otrzymano:

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} e^{-k_a t} e^{-k_b t} [A]_0 \quad (23)$$

W dowolnym momencie przebiegu reakcji zachowana jest zależność $[A] + [I] + [P] = [A]_0$, a więc:

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_a t} - k_b e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \quad (24)$$

Wartość stężenia produktu pośredniego I rośnie do maksimum a w następnej kolejności spada do zera. Stężenie produktu P natomiast rośnie od zera do $[A]_0$ [50].

3.5 Wytrącanie i wzrost kryształów

Wytrącanie kryształów występuje, kiedy osiągnięte zostanie przesylenie (P) roztworu. Zgodnie z definicją stopień przesylenia wyznacza się według wzoru:

$$P = (a^{m+} \cdot a^{n-})/K_s \quad (25)$$

gdzie: a są to aktywność jonów, m i n to wartościowość, K_s iloczyn rozpuszczalności.

W zależności od wartości stopnia przesylenia roztwory klasyfikujemy jako: $P < 1$ roztwór nienasycony, $P = 1$ roztwór nasycony - równowaga termodynamiczna, oraz $P > 1$ roztwór przesycony.

Przesylenie roztworu jest osiągane, gdy stężenia (aktywności) reagentów w początkowym roztworze są równe ich stężeniom równowagowym lub iloczynowi rozpuszczalności (K_{sp}) a zmiana energii swobodna Gibbsa (entalpii swobodnej, ΔG) wynosi [42]:

$$\Delta G = -RT \ln K_{sp} \quad (26)$$

gdzie: R jest to stała gazowa, T temperatura.

W trakcie wytrącania, w wyniku przejścia ze stanu przesyconego do równowagi termodynamicznej ΔG wynosi:

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{IP}{K_s^0} \right) \quad (27)$$

gdzie: IP współczynnik aktywności, K_s^0 współczynnik aktywności (w stanie równowagi termodynamicznej). Na wartość przesylenia roztworu wpływ mają takie parametry jak: stężenie reagentów, pH, ciśnienie i temperatura.

Czas pomiędzy wystąpieniem w roztworze przesylenia a początkiem zarodkowania, czyli pojawieniem się pierwszej zmiany we właściwościach fizykochemicznych układu, nazywa się czasem indukcji [31][32]. Czas indukcji (t_{ind}) najczęściej określany jest jako suma czasu nukleacji (t_n) oraz czasu potrzebnego do wzrostu kryształu do wykrywalnego rozmiaru (t_w) [53]:

$$t_{ind} = t_n + t_w \quad (28)$$

3.5.1 Szybkość wzrostu kryształów

Nancollas i in. [54] wykazali, że szybkość wzrostu kryształów można wyrazić jako zależność stężenia molowego składników w czasie [54]:

$$-\frac{dm}{dt} = ks(m - m_0)^2 \quad (29)$$

Na podstawie wzoru (29) Nancollas i in. opisali szybkość krystalizacji dla węglanu wapnia [51][55]:

$$-\frac{d[\text{Ca}]}{dt} = kA(t)([\text{Ca}] - [\text{Ca}]_{\text{eq}})^w \quad (30)$$

gdzie: k to stała szybkości, $A(t)$ powierzchnia kryształu, $[\text{Ca}]$ stężenie molowe jonów $[\text{Ca}]$, $[\text{Ca}]_{\text{eq}}$ stężenie jonów Ca w równowadze termodynamicznej, w kinetyczna kolejność wzrostu.

Istotnym czynnikiem dla określania szybkości wzrostu jest zmiana w czasie powierzchni kryształu będącej w kontakcie z roztworem [51]. Poniżej równanie opisujące całkowitą masę kryształu w czasie, na 1 litr roztworu:

$$W(t) = NV(t)\rho = N\rho k_v r(t)^3 \quad (31)$$

gdzie: N oznacza liczbę kryształów, $V(t)$ objętość w czasie, ρ gęstość, k_v objętościowy współczynnik kształtu, r promień.

Powierzchnię kryształu oblicza się ze wzoru:

$$A(t) = Nk_a r(t)^2 \quad (32)$$

gdzie: k_a to współczynnik kształtu powierzchni.

Szybkość wzrostu kryształów (np. dla węglanu wapnia) wyznaczyć można z zależności:

$$\frac{dr}{dt} = K_w([\text{Ca}] - [\text{Ca}]_{\text{eq}})^w \quad (33)$$

K_w wyznaczamy z równania:

$$K_w = \frac{K_c M}{\rho} \quad (34)$$

gdzie: M masa cząsteczkowa.

3.6 Termodynamika procesu zarodkowania – opis klasyczny

Stabilne zarodki powstające w trakcie procesu zarodkowania zbudowane są z cząsteczek, których liczba zależy od rodzaju tworzonego kryształu i wynosi od 10 do kilku tysięcy. Początkiem procesu zarodkowania jest najczęściej zderzenie dwóch cząsteczek [56].

Wyróżniamy zarodkowanie:

- homogeniczne, które występuje, kiedy powstający zarodek tworzy się w kontakcie z fazą macierzystą a prawdopodobieństwo jego wystąpienia jest takie samo w każdym miejscu układu [57];
- heterogeniczne, zarodek tworzy się na wcześniej występującej, obcej powierzchni (np. ciała obcego lub innego kryształu) [58].

Zarodkowanie homogeniczne zachodzi najczęściej, gdy lokalne przesylenie wynosi około 40. Przy znacznie niższym przesyleniu obserwowane jest głównie zarodkowanie heterogeniczne [59].

Powstawanie zarodków krystalizacji (w fazie pary bądź fazie ciekłej) związane jest ze zmianą energii swobodnej Gibbsa układu (ΔG), zgodnie z równaniem [60]:

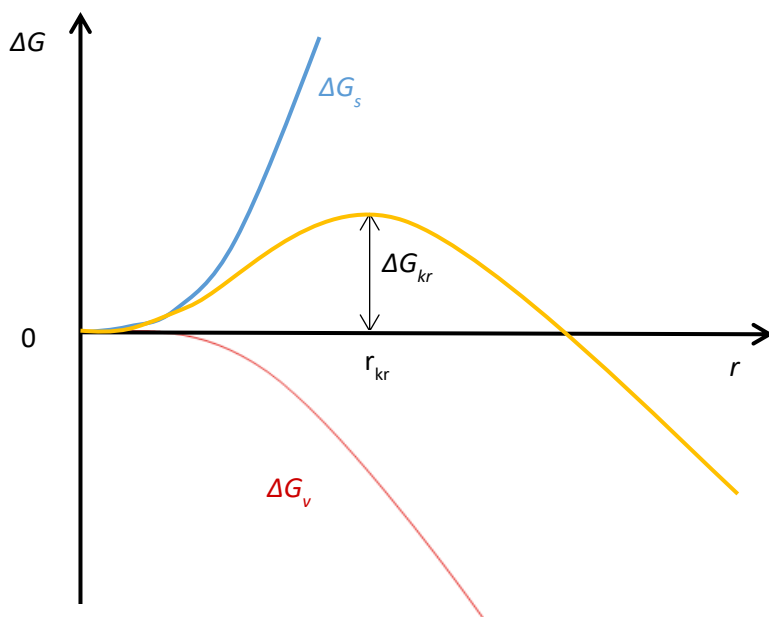
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (35)$$

W powyższym równaniu (35) ΔG_s wyrażona jest zależnością:

$$\Delta G_s = \gamma S \quad (36)$$

gdzie: γ jest to energia powierzchniowa, S powierzchnia, ΔG_v objętościowa entalpia swobodna.

Zależność między wartością energii swobodnej Gibbsa układu a wielkością zarodka pokazuje wykres 1.



Wykres 1. Zależność wartości ΔG od wielkości zarodków. Wykonany na podstawie Mullin i in. [56] oraz Żmija i in. [60].

Liczbę kryształów utworzonych podczas zarodkowania homogenicznego można określić korzystając ze wzoru [51]:

$$\log N = D - \frac{\alpha_N}{(\log P)^2} \quad (37)$$

gdzie: N oznacza liczbę kryształów, D to stała, α_N nachylenie funkcji $\log N$ względem funkcji $(\log P)^{-2}$, P przesycenie.

Poniższe równanie (38) przedstawia związek między ΔG_{kr} a krytycznym rozmiarem cząstki (r_{kr}):

$$\Delta G_{kr} = \frac{4}{3} \pi \sigma r_{kr}^2 \quad (38)$$

gdzie: σ jest energią powierzchniową kropli przeliczonej na jednostkę powierzchni.

Zachowanie zarodków w roztworze przesyconym zależy od ich wielkości. Układ zawsze dąży do zmniejszenia energii swobodnej. Cząsteczki o promieniu mniejszym od krytycznego rozpuszczają się w roztworze a cząsteczki o rozmiarze większym od r_{kr} rosną. W związku z tym, r_{kr} jest określane jako promień krytyczny. Packter [61] wykazał, że promień krytyczny dla kryształu węgla wapnia wynosi 10 Å.

Liczba zarodków krytycznych wytwarzanych na jednostkę powierzchni w jednostce czasu (przy założeniu, że zarodki nie oddziałują wzajemnie ze sobą) wyznacza się za pomocą wzoru [60]:

$$N = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (39)$$

gdzie: A to stała.

Istnieje zależność pomiędzy ΔG a stopniem przesylenia układu P [56]:

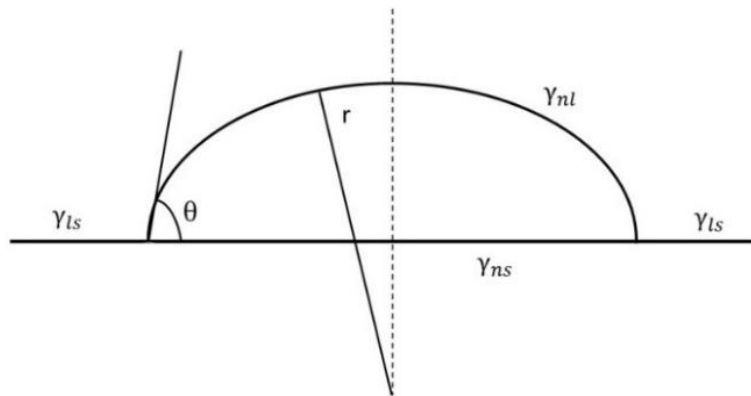
$$\Delta G = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3(kT\rho \ln P)^2} \quad (40)$$

Porównując ze sobą wzory (39) i (40) otrzymamy:

$$N = A \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3k^3 T^3 \rho^2 (\ln P)^2}\right) \quad (41)$$

Z powyższych wzorów wynika, że na szybkość nukleacji wpływ mają głównie: stopień przesylenia, temperatura roztworu oraz napięcie powierzchniowe.

Zarodkowanie heterogeniczne przebiega zazwyczaj na powierzchniach lub w zawiesinach cząstek stałych. Zarodki heterogeniczne powstają w warunkach mniejszego przesylenia lub przechłodzenia, w porównaniu do homogenicznych. Równania opisujące zarodkowanie heterogeniczne są wyprowadzane w analogiczny sposób, jak dla homogenicznego. Teoria Volmera zakłada, że heterogeniczny zarodek krytyczny zbudowany jest z dużej liczby atomów (wykazuje własności makroskopowe). W przypadku nukleacji na powierzchniach płaskich wytworzony zarodek przybiera postać wycinka kuli [60]. Kąt powstały między powierzchnią płaską ciała stałego a powierzchnią styczną do graniczącej z nią powierzchnią cieczy nazywany jest kątem zwilżania (θ). Wartość kąta zwilżania zależy od energii powierzchniowej oraz napięcia powierzchniowego (rysunek 2) [62][63].



Rysunek 2. Schemat obrazujący kąt zwilżania dla zarodka w przebiegającej na powierzchni stałej nukleacji heterogenicznej. Przygotowany na podstawie rysunku zamieszczonego w publikacji Sommerdijk i in. [63].

W przypadku zarodkowania heterogenicznego, energia międzyfazowa jest sumą energii dla układu zarodek–ciecz i zarodek–substrat minus energia na granicy faz ciecz/ podłoże, a więc [63]:

$$\sigma_{het} = (\gamma_{ns} - \gamma_{ls})(1 - \xi) + \gamma_{nl}\xi \quad (42)$$

gdzie: ξ oznacza stosunek powierzchni zarodek–ciecz do całkowitej powierzchni.

Wprowadzając kąt zwilżania θ (rysunek 2) otrzymujemy zależność [63]:

$$\Delta G_{het} = \kappa f(\theta) \Delta G_{hom} \quad (43)$$

Alternatywnie zależność tą można zapisać jako [63]:

$$\Delta G_{het} = \beta v^2 \sigma^3 / (kT \ln S)^2 \quad (44)$$

gdzie: β jest współczynnikiem kształtu, v gęstością molową.

Powyższe równanie prowadzi przez równanie Arrheniusa z czynnikiem przedwykładniczym A , do czasu indukcji dla nukleacji heterogenicznej [63]:

$$\ln t_{ind} = \ln \left(\frac{N}{A} \right) + \beta v^2 \sigma^3 / (kT)^3 (\ln S)^2 \quad (45)$$

gdzie: N oznacza liczbę utworzonych zarodków na jednostkę powierzchni.

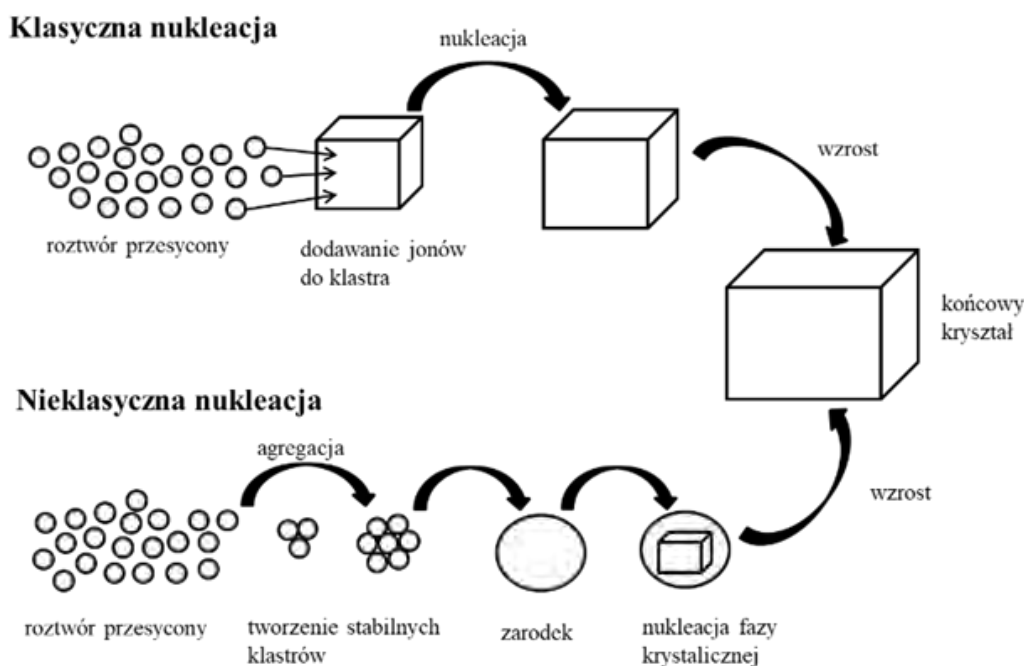
Konwencjonalny model nukleacji heterogenicznej zakłada, że podłoże jest płaskie, zarodek kulisty a jednostki zarodkujące to pojedyncze jony. Możliwe jest zastosowanie podłoża sferycznego [64] i alternatywnie zarodka fasetowego [65]. Dodatkowo model ten zakłada, że wzrost zarodków jest rozpatrywany w stanie ustalonym, w którym opis układu nie jest zależny od zmiennej czasowej. Przyjmuje się stałe wartości dla β , σ i ζ . Model ten jest zwykle definiowany za pomocą iloczynu rozpuszczalności i aktywności jonów. Określa wyrażenia na szybkości wzrostu, wielkość zarodka krytycznego oraz wyjaśnia jakie są mechanizmy przebiegu nukleacji [63].

3.7 Klasyczne i nieklasyczne ścieżki zarodkowania

Pojęcie zarodkowania pierwszy raz zostało wprowadzone w roku 1878 przez Gibbsa. Bazowało ono na zależności między członem energetycznym (wynikającym z utworzenia nowej fazy) a częścią składową związaną z powstawaniem powierzchni międzyfazowej [66]. Tworzenie się nowej fazy powoduje wzrost potencjału chemicznego. Utworzenie powierzchni międzyfazowej skutkuje kosztem energetycznym proporcjonalnym do wielkości jej pola i swobodnej energii międzyfazowej.

W latach trzydziestych XX wieku przez Beckera, Döringa i Volmera opracowana została klasyczna teoria nukleacji (ang. Classical Nucleation Theory, CNT). Teoria ta traktuje proces zarodkowania jako etap rozpoczynający przejście fazowe. Proces zarodkowania rozpoczyna się od przypadkowych zderzeń rozpuszczonych monomerów (atomów, jonów lub cząsteczek) w celu utworzenia stabilnych zarodków. Następnie zachodzi ich łączenie i wzrost (rysunek 3) [11][67].

Klasyczna teoria nukleacji zakłada, że faza początkowa i końcowy produkt są jedynymi stanami podczas przemiany fazowej. Formowanie się początkowego agregatu jest odwracalne, dopóki klastery nie osiągnie rozmiaru krytycznego. Podczas wzrostu kryształów siłą napędową łączenia cząsteczek jest potencjał chemiczny, który jest regulowany przez stopień przesylenia roztworu. Szybkość wzrostu jest proporcjonalna do wartości przesylenia [68][69].

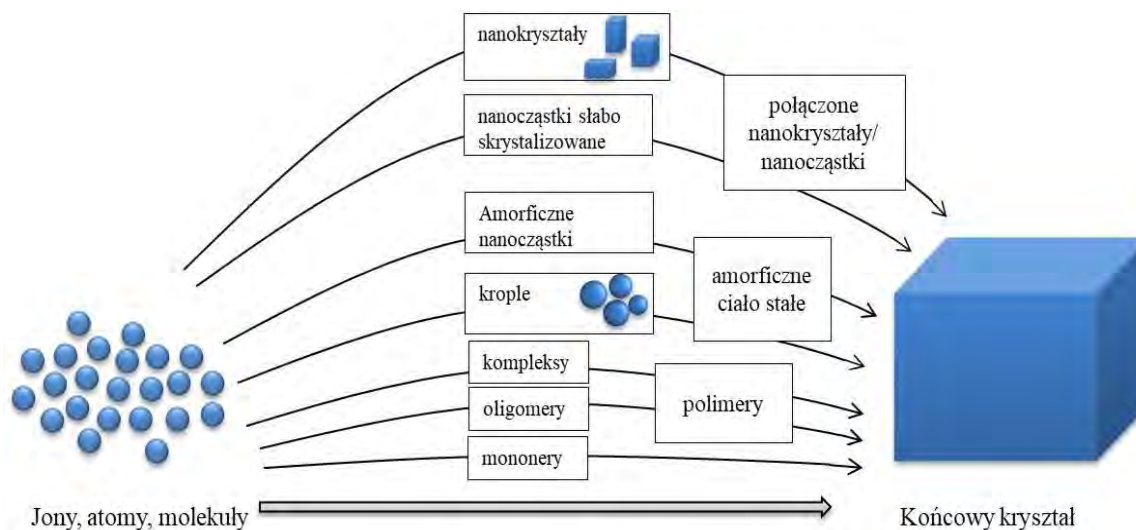


Rysunek 3. Schemat pokazujący porównanie klasycznej i nieklasycznej teorii nukleacji. Wykonano według rysunku z pracy Meldrum in. [67].

W ostatniej dekadzie XX wieku pojawiła się nowa teoria opisująca proces powstawania kryształów, nieklasyczna teoria nukleacji (ang. Nonclassical Nucleation Theory, NNT). Bazuje ona na tworzeniu w procesie tzw. klastrów przednukleacyjnych. Powstałe klastry mogą, lecz nie muszą, przypominać końcowej fazy. Najczęściej uważane są za jej prekursorzy (rysunek 3) [42][67][70].

Według nieklasycznej teorii nukleacji zamiast przyłączania jonów (monomeru do monomeru), elementami budulcowymi są różnorodne nanoklastry. Częsteczki przyłączają się zarówno do kompleksów wielojonowych, jak i do w pełni uformowanych nanokryształów. Nukleacja nieklasyczna może przebiegać przez różne ścieżki, wykorzystując różnorodne prekursorzy (rysunek 4) [71]. Różnią się one mikrostrukturą przyjmując bezpostaciową lub krystaliczną formę, rozmiarem, kształtem lub stanem skupienia [69][71][72][76]. Właściwości fizykochemiczne prekursorów mogą zmieniać się w trakcie formowania kryształów. Monomery mogą tworzyć struktury oligomeryczne takie jak dimery, trimery itp. [69]. Według nieklasycznej teorii nukleacji mechanizm dodawania oligomerów do kryształów przypomina proces ze ścieżki klasycznej. Przykładami innych alternatywnych prekursorów są także kropelki cieczy, cząstki krystaliczne, ciekłe lub stałe agregaty, żełe a także cząstki bezpostaciowe czy formy amorficzne. Cząstki amorficzne bezpośrednio mogą transportować

substancję rozpuszczoną do rosnących krystalitów. Prekursory często wykazują pewne lokalne uporządkowanie, na co dowody wskazują wyniki eksperymentów czasowo-rozdzielczej spektroskopii [75] i kalorymetrii [76]. Udział różnorodnych prekursorów w zarodkowaniu i ich bezpośrednia rola w krystalizacji została potwierdzona licznymi badaniami i obserwacjami [11][69][71][72][76]–[79].



Rysunek 4. Różnorodne możliwe ścieżki zarodkowania w przypadku nieklasycznej teorii nukleacji przebiegające przez fazy: monomery, oligomery, polimery, kompleksy, krople, amorficzne nanocząstki lub ciała stałe, nanocząstki, nanokryształy. Rysunek przygotowany na podstawie pracy De Yoreo i in. [71].

W przypadku przebiegu nukleacji węglanu wapnia w ciągu ostatnich lat nastąpił rozwój technik (eksperymentalnych jak i obliczeniowych) niezbędnych do charakteryzacji jej przebiegu. Dostarczono wielu dowodów, że szlaki powstawania kryształów CaCO_3 są zgodne z zasadami NNT. Gebauer i in. [11] wykorzystując technikę miareczkowania potencjometrycznego wykazali, że skład roztworu podczas wytrącania CaCO_3 jest bardziej złożony, niż uwzględniają to klasyczne modele. Sugerowali, że inne związki (większe niż pary jonowe) są obecne w roztworze przed wystąpieniem zarodkowania [11]. Badania pokazują, że w trakcie zarodkowania powstają klastry, które są elementami budulcowymi niestabilnych termodynamicznie odmian polimorficznych CaCO_3 .

Za pomocą techniki *in situ* TEM stwierdzono powstawanie amorficznych form oraz waterytu podczas wytrącania CaCO_3 i ich późniejszą transformację do stabilnych form krystalicznych [77]. Zaobserwowano także, że zjawisko agregacji powstałych prekursorów

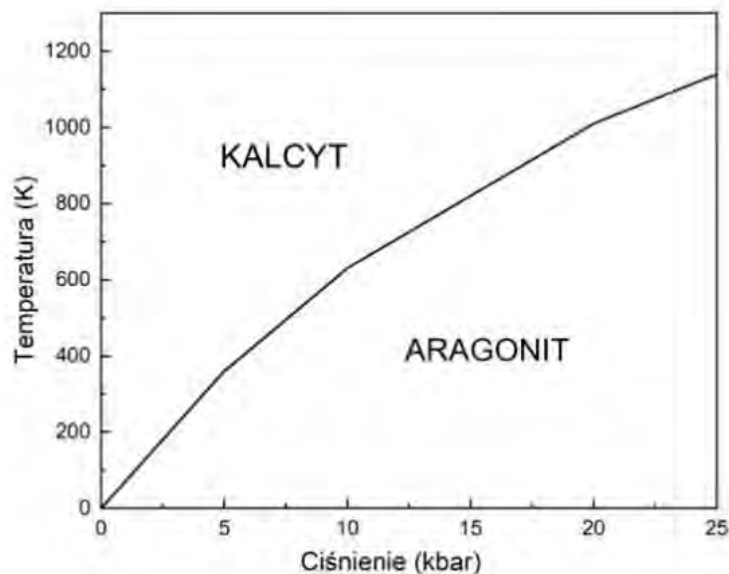
przed nukleacją zachodzi w warunkach stosunkowo wysokiego przesylenia [80][81]. Badania obliczeniowe potwierdzają powstawanie w trakcie nukleacji węglanu wapnia wielu form uwodnionych, określanych jako prekursory [72][80]. Uzasadnione jest stwierdzenie, że istnieją ścieżki nukleacji, które muszą pokonać więcej niż jedną barierę energetyczną. Dodatkowo mogą zachodzić procesy agregacji powstałych prekursorów, które są częścią procesu zarodkowania węglanu wapnia [11][70][82][83].

3.8 Transformacje minerałów/ kryształów (na przykładzie węglanu wapnia)

Kryształy tego samego minerału mogą charakteryzować się różnymi właściwościami i morfologią, w zależności od warunków ich tworzenia i wzrostu. W przypadku węglanu wapnia następują transformacje pomiędzy jego odmianami polimorficznymi [42].

Po osiągnięciu dostatecznie wysokiego poziomu przesylenia węglan wapnia tworzy się zgodnie z zasadami nieklasycznej teorii nukleacji (rozdział 3.7) z początkowym powstawaniem faz amorficznych. Transformacja form amorficznych najczęściej występuje poprzez miejscowe rozpuszczanie się i ponowne wytrącanie. Krystaliczne polimorfy mają znacznie mniejszą rozpuszczalność niż amorficzne. Formy amorficzne mogą tracić cząsteczki wody nawet przed rozpoczęciem krystalizacji [71][84][85]. Wytrącony amorficzny węglan wapnia nie jest trwały i po czasie krystalizuje. Często jest on uważany za prekursor waterytu, aragonitu lub kalcytu, które mają wyższą energię krystalizacji [42][86].

Równowaga pomiędzy występowaniem w układzie kalcytu i aragonitu zależna jest od wartości temperatury i ciśnienia [87]. Na wykresie 2 pokazano krzywe równowagi fazowej ciśnienie–temperatura ($p-T$) dla układów kalcyt–aragonit [88]. Wykres pokazuje zmianę nachylenia krzywej dla różnych wartości ciśnienia i temperatury. Zmiany te wynikają ze stopniowej zmiany orientacji kalcytu z R3c do R3m, prowadzącej do przejścia fazowego kalcyt/ aragonit [89].



Wykres 2. Diagram przejścia fazowego obrazujący krzywe równowagi fazowej ciśnienie–temperatura (p – T) dla układów aragonit/ kalcyt wykonany na podstawie danych pokazanych w pracy Radha i in. [42].

Watoryt przekształca się w kalcyt w szerokim zakresie ciśnienia i temperatury. W kontakcie z roztworem wodnym, początkowa faza watorytu powstaje najczęściej z amorficznego prekursora. Stopień nieuporządkowania struktury w watorycie ma duży wpływ na jego stabilność.

3.9 Rozpuszczanie minerałów

3.9.1 Mechanizmy rozpuszczania

Rozpuszczanie minerałów jest podstawowym procesem stosowanym w geochemii oraz nauce o minerałach. Znajomość mechanizmu rozpuszczania pozwala na przewidywanie zachowania minerałów w roztworze.

Reakcje rozpuszczania można podzielić na reakcje utleniające, jeśli dany minerał jest utleniony oraz redukujące, jeśli jest zredukowany. W przypadku gdy minerał nie jest ani utleniony, ani zredukowany reakcje nazywamy nieutleniającym [163][164]. Przykładem jest reakcja rozpuszczania węgla wapnia ($\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$) [90].

Reakcje rozpuszczania obejmują zrywanie wiązań na powierzchni minerału. Prowadzi to do uwolnienia naładowanego jonu, który przemieszcza się z fazy stałej do wodnej. Powstaje

nadwyżka ładunku na powierzchni, która powinna zostać zrównoważona za pomocą ładunku występującego w pobliżu powierzchni lub przez wymianę jonów między dwiema fazami. Równoważenie nadwyżki ładunku na powierzchni stałej wraz z nadmiarem ładunku w roztworze tłumaczy powstanie podwójnej warstwy elektrycznej. Naładowany charakter granicy między minerałem i roztworem można scharakteryzować za pomocą różnicy potencjałów elektrycznych [91].

3.9.2 Szybkość procesu rozpuszczania

Wpływ na szybkość przebiegu reakcji rozpuszczania mają temperatura i skład roztworu (głównie stężenie reagentów). Ta zależność jest wyrażana za pomocą wzoru:

$$\text{szybkość rozpuszczania} = k[c]^z \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (46)$$

gdzie: k oznacza stałą szybkości, $[c]$ aktywność lub stężenie reagenta w roztworze, z rząd reakcji, E_A energię aktywacji. Z powyższego równania wynika, że im wyższa energia aktywacji, tym większy wpływ temperatury na szybkość rozpuszczania i tym wolniejszy proces.

Istnieją cztery modele służące do interpretacji szybkości reakcji rozpuszczania: model adsorpcji, kompleksowania powierzchni, rodzaju prekursora oraz transfer jonów [90]. Model adsorpcji zakłada, że szybkość rozpuszczania zależy od rodzaju związków chemicznych zaadsorbowanych na powierzchni. Według modelu kompleksowania powierzchni, jony utworzone na powierzchni tworzą ze związkami kompleksy, które po czasie rozpadają się, powodując rozpuszczanie. Model rodzaju prekursora zakłada istnienie prekursora reakcji, który jest w równowadze z reagentami, powierzchnią oraz kompleksem, który rozpada się. Ostatni model zakłada, że szybkość transferu jonów jest funkcją wykładniczą i zależy od różnicy potencjałów między ciałem stałym a roztworem. Aby szybkość tworzenia kationów była równa szybkości usuwania anionów należy zachować ładunek obojętny w obu fazach. Warunek obojętności ładunku pozwala uzyskać wyrażenie szybkości, które zależy tylko od obserwowanej kinetyki a więc stężenia reagentów i temperatury [90][91].

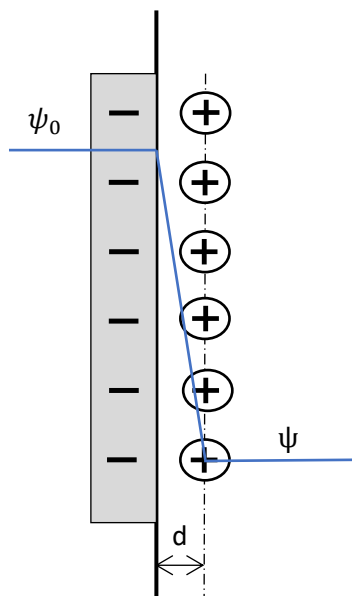
4 Opis podwójnej warstwy elektrycznej

4.1 Modele klasyczne

4.1.1 Model Helmholtza

Model podwójnej warstwy elektrycznej (PWE) opisuje rozkład ładunków oraz potencjałów na granicy faz ciało stałe/ elektrolit. Podwójną warstwę elektryczną można opisać jako obszar międzyfazowy o niejednorodnym rozkładzie ładunków dodatnich i ujemnych. Charakterystyczne dla PWE jest występowanie zjawisk elektrokinetycznych podczas poruszania się faz wzdłuż płaszczyzny poślizgu. Znane zjawiska elektrokinetyczne to: elektroosmoza [92], potencjał przepływu [93], potencjał sedimentacji [94], elektroforeza [95]. Znanych jest kilka teorii klasycznych opisujących podwójną warstwę elektryczną: modele Helmholtza, Gouy'a i Chapmana oraz Sterna. Różnice w ich założeniach wynikają głównie z opisu przebiegu zmian potencjału i rozkładu ładunku w roztworze otaczającym ciało stałe.

Pierwszy a zarazem najprostszy model budowy podwójnej warstwy elektrycznej został stworzony przez Quinckle [93] oraz Helmholtza [96] dla granicy faz metal/elektrolit. Przedstawia on podwójną warstwę elektryczną jako rodzaj kondensatora płaskiego, w którym jedną okładkę stanowią elektrony zlokalizowane przy powierzchni elektrody, drugą natomiast warstwa jonów przeciwnie naładowanych (przeciwjonów). Część warstwy podwójnej znajdująca się od strony roztworu zwana jest sztywną lub zwartą i utrzymuje się przy powierzchni metalu za pomocą oddziaływań elektrostatycznych [97]. Zmiana potencjału powierzchniowego w obszarze od powierzchni elektrody do warstwy przeciwjonów ma przebieg liniowy. Teoria ta zakłada, że dwie warstwy przeciwnego ładunku utworzone na powierzchni międzyfazowej pomiędzy elektrodą a elektrolitem znajdują się w bliskiej odległości (oznaczonej jako d , rysunek 5). Struktura modelu jest analogiczna do budowy kondensatora, gdzie dwa równoległe przewodniki są oddzielone dielektrykiem. Model Helmholtza nie wyjaśnia w odpowiedni sposób wszystkich cech podwójnej warstwy elektrycznej, ponieważ zakłada sztywne warstwy przeciwnych ładunków, co nie jest obserwowane w przyrodzie [98].



Rysunek 5. Schemat modelu Helmholtza dla ujemnie naładowanej powierzchni. Przygotowany w oparciu o dane z publikacji Helmholtz oraz Endo i in. [97][99].

Różnicę potencjałów $\Delta\psi$ pomiędzy okładkami kondensatora oblicza się za pomocą wzoru:

$$\Delta\psi = \frac{d\delta}{\varepsilon_w\varepsilon_0} \quad (47)$$

gdzie: ε_w jest to stała dielektryczna ośrodka pomiędzy okładkami kondensatora, ε_0 stała dielektryczna próżni ($8,25 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}^2$), d odległość pomiędzy okładkami kondensatora, δ ładunek.

Obserwowany spadek potencjału w podwójnej warstwie elektrycznej, podobnie jak w przypadku kondensatora płaskiego jest liniowy. Możliwe jest przedstawienie rzeczywistego rozkładu ładunku na powierzchni, jak i w roztworze, w postaci kondensatora płaskiego o okładkach ułożonych równolegle.

Opisany model Helmholtza znajduje zastosowanie jako przybliżenie dla mocno stężonych roztworów, przy dużych wartościach ładunku na powierzchni. Nie uwzględnia on zależności pojemności PWE od stężenia elektrolitu oraz potencjału. Model ten nie uwzględnia także ruchów cieplnych cząstek oraz jonów, które prowadzą do rozmycia ładunku w roztworze.

4.1.2 Model Gouy'a i Chapmana

Niezależnie od siebie Gouy (1910 r.) [100] oraz Chapman (1913 r.) [101] rozwinęli teorię PWE opisaną przez Helmholtza. Udowodnili oni, że ruchy termiczne jonów prowadzą do rozmycia warstwy podwójnej, a więc do wystąpienia dyfuzyjności w rozkładzie ładunków. Gouy i Chapman oparli się na równaniu Poissona–Boltzmann, które łączy gęstość ładunku w danym punkcie przestrzeni z lokalnym potencjałem elektrycznym oraz na rozkładzie Maxwella–Boltzmann dla jonów w środowisku o określonym rozkładzie potencjałów. Założyli, że naładowana powierzchnia płaska styka się z roztworem a ładunek jest na niej rozłożony równomiernie. Przyjęli także, że jony znajdujące się w roztworze są ładunkami punktowymi, które są w równowadze termodynamicznej.

Gouy i Chapman jako pierwsi rozważyli ruch termiczny jonów występujący w bliskiej odległości od naładowanej powierzchni. Zauważyli, iż ruchy te przeciwdziałają idealnemu ułożeniu jonów w roztworze. Powoduje to powstawanie w warstwie elektrochemicznej tak zwanej „struktury rozmytej” [100][101]. W modelu założyli podwójną warstwę dyfuzyjną składającą się z przeciwnonów, czyli jonów o przeciwnym znaku niż ładunek na powierzchni elektrody. Przyjęto, że roztwór jest symetryczny czyli wartość bezwzględna ładunków kationów i anionów występujących w roztworze jest taka sama oraz wszystkie rodzaje jonów posiadają równe ładunki. Dodatkowo założono, że powierzchnia metalu jest płaska, o rozmiarach dużo większych niż grubość podwójnej warstwy. Stężenie kationów i -tego rodzaju oznaczono jako $c_{C,i}$, a anionów j -tego rodzaju jako $c_{A,j}$ w roztworze, gdzie jest spełniony warunek elektroobojętności roztworu, czyli:

$$\sum_i z_i c_{C,i} + \sum_j z_j c_{A,j} = 0 \quad (48)$$

gdzie: $\sum_i c_i \sum_j c_j$ jest to suma stężeń soli w roztworze, z_i, z_j ładunek danego jonu.

Wartość potencjału elektrycznego na powierzchni wynosi ψ_0 , w głębi roztworu zero a w odległości x od powierzchni jest równy ψ_x . Każdy jon będący w polu elektrycznym, którego linie sił pola są ułożone prostopadle do powierzchni płaskiej oraz równoległe w stosunku do siebie, podlega energii potencjalnej wynoszącej $ze\psi_x$. Zgodnie ze statystyką Boltzmann prawdopodobieństwo, że znajdziemy jon w określonej odległości x od powierzchni jest odpowiednio proporcjonalna do $\exp\left\{\frac{-ze\psi_x}{kT}\right\}$. Posługując się powyższą teorią można opisać stężenia kationów ($c_{C,i}^x$) oraz anionów ($c_{A,j}^x$) w odległości x od powierzchni jako:

$$c_{C,i}^x = c_{C,i} \exp \left\{ \frac{-|z|e\psi_x}{k_B T} \right\} \quad \text{oraz} \quad c_{A,j}^x = c_{A,j} \exp \left\{ \frac{-|z|e\psi_x}{k_B T} \right\} \quad (49)$$

gdzie: e ładunek elementarny ($e=1,60218 \cdot 10^{-19}$ C), k_B stała Boltzmanna ($k_B=1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K). Jednostką stężeń kationów i anionów jest [jon/m³]. Gęstość ładunku (oznaczana jako ρ_x [C/m³]) w odległości x od powierzchni można wyznaczyć korzystając ze statystyki Boltzmanna:

$$\rho_x = |z|e(\sum_i c_{C,i} - \sum_j c_{A,j}) \quad (50)$$

Korzystając dodatkowo z definicji: $\sinh(x) = \frac{(e^x - e^{-x})}{2}$ powyższe równanie możemy przekształcić do postaci:

$$\rho_x = -2|z|e(\sum_i c_i) \sinh \frac{|z|e\psi_x}{kT} \quad (51)$$

Całkowity ładunek powierzchniowy (oznaczany δ_0 [C/m²]) równy jest wartości całkowitego ładunku w roztworze ale o przeciwnym znaku. Uwzględniając fakt, że roztwór można uznać za jednostronnie nieograniczoną półprzestrzeń, otrzymujemy zależność opisującą warunek elektroobojętności układu:

$$\delta_0 = - \int_0^\infty \rho_x dx \quad (52)$$

Na zmianę wartości potencjału ψ_x w roztworze wpływa odległość x od powierzchni. Gouy i Chapman opracowując model PWE, wykorzystali równanie Poissona dla ośrodka materialnego o stałej dielektrycznej ϵ_w :

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = - \frac{\rho_x}{\epsilon_0\epsilon_w} \quad (53)$$

Zakładając, że ϵ_w jest niezależna od x oraz wstawiając do równania Poissona równanie na gęstość ładunku wypadkowego, otrzymano:

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \frac{2|z|e\sum_i c_i}{\epsilon_0\epsilon_w} \sinh \frac{|z|e\psi_x}{kT} \quad (54)$$

Następnie podstawiając $y_0 = \frac{|z|e\psi_0}{kT}$ oraz $y_x = \frac{|z|e\psi_x}{kT}$, uzyskano zależność:

$$\frac{d^2y_x}{dx^2} = \kappa^2 \sinh(y_x) \quad (55)$$

gdzie: $1/\kappa$ traktowana jest jako grubość PWE.

$$1/\kappa = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_w k T 2 z^2 e^2 \sum_i c_i}{2 z^2 e^2 \sum_i c_i}\right)} \quad (56)$$

Ze wzoru (56) wynika, że grubość podwójnej warstwy elektrycznej jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia elektrolitu i ładunku jonów oraz wprost proporcjonalna do temperatury i przenikalności dielektrycznej ośrodka. W celu rozwiązania równania różniczkowego (55) przyjęto warunki brzegowe:

$$\psi_{x=0} = \psi_0 \quad (57)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \psi_x = 0 \quad (58)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{d\psi_x}{dx} = 0 \quad (59)$$

Po jednokrotnym scałkowaniu równania (55) otrzymano:

$$\frac{dy_x}{dx} = -2\kappa \sinh \frac{y_x}{2} \quad (60)$$

Następnie wyznaczono zależność y_x od x :

$$y_x = 2 \ln \frac{1 + g_0 \exp\{-\kappa x\}}{1 - g_0 \exp\{-\kappa x\}} \quad (61)$$

gdzie:

$$g_0 = \frac{\exp\left\{\frac{y_0}{2}\right\} - 1}{\exp\left\{\frac{y_0}{2}\right\} + 1} \quad (62)$$

W przypadku gdy $y_0 \ll 1$ równanie (55) upraszcza się do postaci zwanej liniowym równaniem Poissona–Boltzmanna lub przybliżeniem Debye–Hückela:

$$\psi_x = \psi_0 \exp\{-\kappa x\} \quad (63)$$

Przyjmując $y_0 \gg 1$ oraz $x \gg \frac{1}{\kappa}$ wzór (61) można uprościć do postaci:

$$\psi_x = \frac{4kT}{|z|e} \exp\{-\kappa x\} \quad (64)$$

W celu otrzymania zależności pomiędzy potencjałem powierzchniowym ψ_0 a ładunkiem δ_0 należy podstawić równanie Poissona (53) do równania Gaussa (52):

$$\delta_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_w \int_0^\infty \left(\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} \right) dx = -\varepsilon_0 \varepsilon_w \left(\frac{d\psi_x}{dx} \right)_{x=0} \quad (65)$$

Następnie, jeżeli zastąpimy $\left(\frac{d\psi_x}{dx} \right)_{x=0}$ wyrażeniem $\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=0}$ z zależności (60) oraz wiedząc, że $\psi_x = \frac{4kT}{|z|e} dy_x$, otrzymamy:

$$\delta_0 = \sqrt{(8\varepsilon_0 \varepsilon_w kT \sum_i c_i)} \cosh \frac{|z|e\psi_0}{2kT} \quad (66)$$

Równanie (66) dla małych wartości ψ_0 przekształca się do:

$$\delta_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_w \kappa \psi_0 \quad (67)$$

Wzór (67) można porównać z zależnością Helmholtza (47). Warstwa dyfuzyjna przy niskich wartościach potencjału powierzchniowego odpowiada kondensatorowi płaskiemu o okładkach oddalonych od siebie o $\frac{1}{\kappa}$, która określana jest jako grubość warstwy dyfuzyjnej.

Opisana teoria Gouya i Champana zakłada, że wartość potencjału w warstwie dyfuzyjnej przy powierzchni metalu jest taka sama, jak wielkość potencjału wewnątrz metalu. W modelu zakłada się, że jony są ładunkami punktowymi oraz mogą znajdować się blisko powierzchni elektrody. Pojemność różniczkowa podwójnej warstwy obliczona na podstawie równania (67) powinna być zgodna z wynikami eksperymentalnymi odpowiadającymi pochodnej $\frac{d\delta_0}{d\psi_m}$, gdzie ψ_m jest potencjałem wewnątrz metalu.

W praktyce obserwuje się różnice pomiędzy opisanymi powyżej wartościami teoretycznymi a eksperymentalnymi, co jest dowodem słabości tego modelu. Nie uwzględnia on m.in. specyficznej adsorpcji jonów a przybliżenie Debye–Hückela nie jest w stanie opisać powierzchni o dużym ładunku lub potencjale. Dodatkowo przybliżenie Boltzmann'a wraz z pominięciem skończonych rozmiarów jonów pozwala na określenie ilości zaadsorbowanych jonów w danej objętości roztworu. W przypadku elektrolitów o niskim stężeniu teoria Gouy'a i Champana daje dobre wyniki w przewidywaniu profili jonowych w otoczeniu płaskich, jednak w przypadku silnie naładowanych powierzchni i jonów wielowartościowych model ten jest wadliwy [102].

4.1.3 Model Sterna

W 1924 roku Stern połączył model Helmholtza z teorią Gouy'a i Chapmana [103]. W przedstawionym modelu Stern zakładał, że warstwa podwójna została poprawnie opisana przez model Helmholtza w temperaturze zera bezwzględnego (zanikają wtedy w roztworze ruchy termiczne). W przypadku wzrostu temperatury powyżej zera bezwzględnego część jonów przemieszcza się z powierzchni elektrody do części dyfuzyjnej. Stern w swojej teorii przyjął, że jony oddziałują z powierzchnią siłami elektrostatycznymi. Zakładał także, że jony mają wymiary skończone, a więc występuje odległość minimalna na którą mogą one do powierzchni się przybliżyć. Zgodnie z definicją płaszczyzny Sterna (lub zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza) określamy płaszczyznę oddaloną o odległość d (wielkości kilku angstromów) od płaszczyzny oraz taką, która przechodzi przez środki jonów. Stern połączył ze sobą dwa poprzednie modele stwierdzając, że przypowierzchniowa część roztworu jest podzielona przez płaszczyznę Sterna na dwie części: zwartą (sztywną) oraz dyfuzyjną, skąd wziął się termin warstwy podwójnej. Warstwa zwarta jonów używana w teorii Helmholtza, położona jest w teorii Sterna obok rozproszonej warstwy wyprowadzonej przez Gouy'a i Chapmana. Teoria uwzględnia także fakt, że jony mają skończoną wielkość [102].

W warstwie zwartej potencjał elektryczny zmienia się w sposób liniowy ze względu na brak występowania nośników ładunku. W warstwie dyfuzyjnej rozkład jonów oraz potencjału elektrycznego jest taki sam jak w teorii Gouy'a i Chapmana.

W teorii Sterna warstwa dyfuzyjna zaczyna się w odległości d od powierzchni. Równanie (63) dla warunków brzegowych $\psi_x = \psi_d$ oraz $x=d$ przyjmie postać:

$$\psi_x = \psi_0 \exp\{-\kappa(x - d)\} \quad (68)$$

Wzór na różnicę potencjałów pomiędzy powierzchnią a roztworem można przedstawić za pomocą zależności:

$$\psi_0 - \psi_r = (\psi_0 - \psi_d) + (\psi_d - \psi_r) \quad (69)$$

gdzie: ψ_d oznacza potencjał w płaszczyźnie Sterna, ψ_r wartość potencjału w roztworze objętościowym (przyjmuje się wartość 0).

Przeprowadzając operację różniczkowania powyższego równania względem ładunku powierzchniowego δ_0 oraz przyjmując, że pojemność różniczkową wyznacza się za pomocą równania:

$$c = \frac{d\delta}{d\Delta\psi} \quad (70)$$

Otrzymano zależność:

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_z} + \frac{1}{c_d} \quad (71)$$

Z pokazanej zależności (71) widać, że odwrotność całkowitej pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (c_t) wynosi tyle samo, co suma odwrotności pojemności warstw zwartej (c_z) i dyfuzyjnej (c_d). Podwójna warstwa elektryczna jest więc równoważna połączonym w sposób szeregowy, dwóm kondensatorom płaskim. Gouy i Chapman w swojej teorii nie brali pod uwagę pojemności wewnętrznej warstwy, co prowadziło do rozbieżności pomiędzy wynikami teoretycznymi a eksperymentalnymi.

Model Sterna z pewnymi modyfikacjami stosowany jest do dnia dzisiejszego. Dodatkowym uzupełnieniem do teorii Sterna był model warstwy podwójnej, uwzględniający specyficznieszaadsorbowane jony oraz adsorpcję obojętnych elektrycznie cząsteczek związków organicznych tworzących dipole.

4.1.4 Modyfikacja modelu Sterna przez Grahame'a

Słuszność teorii Sterna sprawdził Frumkin [104] a później Grahame, który założył, że pojemność warstwy zwartej zależy od ładunku elektrolitu, a nie od jego stężenia [105]. Obliczali oni pojemność warstwy zwartej (c_z) na podstawie zmierzonej eksperymentalnie całkowitej pojemności warstwy podwójnej (c_t) i obliczonej na podstawie teorii Gouy'a i Chapmana pojemności warstwy dyfuzyjnej (c_d). Pojemność warstwy zwartej jest zależna od ładunku powierzchni oraz dla małych stężeń elektrolitu. Pojawia się minimum na krzywej zależności pojemności różniczkowej od potencjału. Na granicy faz metal/ elektrolit oprócz oddziaływań elektrostatycznych mogą występować siły prowadzące do dodatkowej adsorpcji jonów lub cząsteczek na elektrodzie z roztworu. Rodzaj takiej adsorpcji określanysjako adsorpcja specyficzna. Ma ona duże znaczenie w badaniach podwójnej warstwy elektrycznej. Aniony wykazują silniejszą adsorpcję specyficzną niż kationy. Potwierdzeniem na istnienie adsorpcji specyficznej jonów jest zależność między potencjałem odpowiadającym ładunkowi

zerowemu wyznaczonemu względem elektrody a stężeniem elektrolitu. Grahame uwzględnił w modelu podwójnej warstwy elektrycznej występowanie adsorpcji specyficznej dzieląc warstwę zwartą Sterna na dwie części: wewnętrzną płaszczyznę Helmholtza (IHP, ang. Inner Helmholtz Plane), która przechodzi przez środki jonów zaadsorbowanych specyficznie i zewnętrzną (OHP, ang. Outer Helmholtz Plane), przechodzącą przez środki jonów związanych z powierzchnią wyłącznie siłami elektrostatycznymi (rysunek 6).

Konieczność przeprowadzenia podziału na warstwy Helmholtza występuje w przypadku, kiedy niektóre typy jonów są adsorbowane specyficznie na powierzchni, podczas gdy inne oddziałują z ładunkiem powierzchniowym jedynie przez siły elektrostatyczne. Jony są zlokalizowane w wewnętrznej warstwie Helmholtza a zewnętrzna warstwa Helmholtza określa początek warstwy rozmytej (która jest częścią PWE). W przypadku wystąpienia silnej adsorpcji specyficznej anionów na powierzchni dodatnio naładowanej może nastąpić odwrócenie potencjałów w warstwie zwartej. Potencjał elektryczny w tej części warstwy zmienia się wraz z odległością w sposób liniowy.

Gęstość ładunku powierzchniowego w wewnętrznej warstwie Helmholtza jest oznaczona jako δ_0 , a w warstwie rozproszonej δ_d . Układ jest elektrobojętny, więc suma gęstości ładunków powierzchniowych wynosi zero [99][106]. Warunek na elektrobojętność roztworu można zapisać jako:

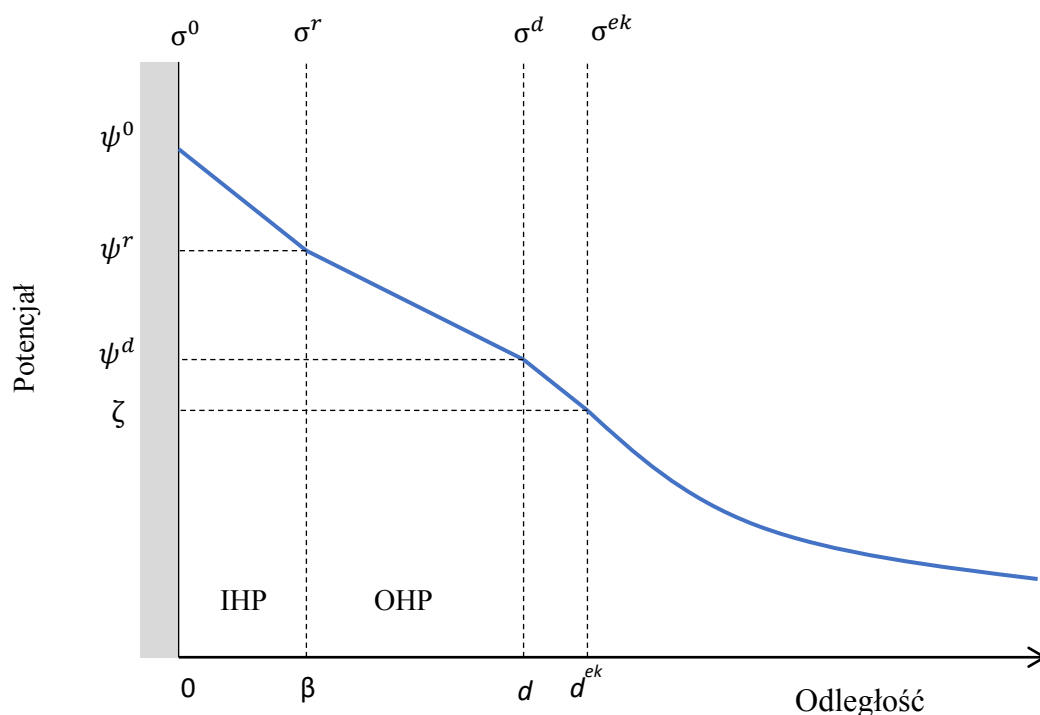
$$\delta_0 + \delta_1 + \delta_d = 0 \quad (72)$$

gdzie: δ_1 oznacza ładunek pochodzący od jonów zaadsorbowanych specyficznie w wewnętrznej warstwie Helmholtza, δ_d ładunek warstwy dyfuzyjnej, która zaczyna się od zewnętrznej warstwy Helmholtza.

Zależność (66) wyprowadzona dla teorii Gouy'a i Chapmana przyjmie postać:

$$\delta_d = \sqrt{(8\varepsilon_0\varepsilon_wkT \sum_i c_i)} \sinh \frac{|z|e\psi_d}{2kT} \quad (73)$$

Dla większości układów stosuje się rozbudowany o modyfikację Grahame'a model. Złożony jest on z warstwy Sterna (adsorpcyjnej) oraz zlokalizowanych poza nią jonów, tworzących warstwę dyfuzyjną lub warstwę Gouy'a–Chapmana.



Rysunek 6. Schemat obrazujący IHP, OHP, granicę poślizgu, potencjał w płaszczyźnie poślizgu (potencjał elektrokinetyczny, zeta). Schemat na podstawie pracy Delgado i in. [106].

Płaszczyzna ścinania zlokalizowana jest blisko zewnętrznej warstwy Helmholtza, która jest interpretowana, jako wyraźna granica między dyfuzyjną a stałą częścią podwójnej warstwy elektrycznej. Warto zauważyć, że nie istnieje jednoznaczny sposób wyznaczenia granicy poślizgu. Uważa się, że lepkość roztworu w warstwie poślizgu zmienia się w sposób skokowy z małych wartości (warstwa Helmholtza) do dużych (blisko wnętrza roztworu). Ładunek rozproszony po stronie roztworu płaszczyzny poślizgu jest równy ładunkowi elektrokinetycznemu cząstki (σ_{ek}). Potencjał występujący w płaszczyźnie, w której postuluje się wystąpienie poślizgu w stosunku do roztworu, określa się jako potencjał elektrokinetyczny lub zeta (ζ). Potencjał zeta można interpretować jako różnicę potencjałów między punktem położonym w dużej odległości od powierzchni ciała stałego, a punktem znajdującym się w płaszczyźnie poślizgu [106][107]. Wartość potencjału ζ jest równa lub mniejsza od potencjału warstwy dyfuzyjnej, ψ_d a różnica między ψ_d i ζ jest funkcją siły jonowej [106].

4.1.5 Model stałej pojemności

Model stałej pojemności (ang. Constant Capacitance Model) był jednym z pierwszych modeli podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz tlenek metalu/ roztwór wodny. Zakładał,

podobnie jak model PWE Helmholtza, zależność liniową między potencjałem a ładunkiem zlokalizowanym na powierzchni:

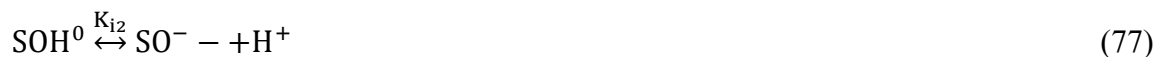
$$\psi = \frac{\delta}{c} \quad (74)$$

gdzie: c oznacza pojemność warstwy.

Równania opisujące wewnętrzne stałe równowagi reakcji, które zachodzą na powierzchni, można wyznaczyć za pomocą zależności:



$$K_{i1} = \frac{[\text{H}_{\text{ads}}^+][\text{SOH}^0]}{[\text{SOH}_2^+]} = \frac{a_H[\text{SOH}^0]}{[\text{SOH}_2^+]} \exp\left\{-\frac{e\psi_0}{kT}\right\} \quad (76)$$



$$K_{i2} = \frac{[\text{H}_{\text{ads}}^+][\text{SO}^-]}{[\text{SOH}^0]} = \frac{a_H[\text{SO}^-]}{[\text{SOH}^0]} \exp\left\{-\frac{e\psi_0}{kT}\right\} \quad (78)$$

gdzie: $[\text{SOH}^0]$, $[\text{SOH}_2^+]$ oznaczają stężenia kompleksów powierzchniowych, $[\text{SO}^-]$ stężenie powierzchniowe wolnych miejsc, $[\text{H}_{\text{ads}}^+]$ stężenie protonów znajdujących się przy powierzchni, a_H to aktywność protonów w roztworze.

Powyższe równania są zgodne z prawem zachowania mas. Wszystkie specyficznie zaadsorbowane jony mają udział w ładunku powierzchniowym (δ_0). Przeciwny zlokalizowane są natomiast w kolejnej warstwie. Pojemność elektryczna (c) zależnie od ładunku powierzchni przyjmuje dwie różne wartości.

4.1.6 Model warstwy dyfuzyjnej

Kolejnym modelem opisującym granicę faz roztwór/ tlenek metalu jest model warstwy dyfuzyjnej (ang. Diffuse Layer Model). Został on opracowany przez Stumma i in. [108]. Zależność pomiędzy ładunkiem a potencjałem jest identyczna jak w przypadku modelu Gouy'a i Chapmana dla PWE (rozdział 4.1.2). Różnicą jest dodatkowe założenie obecności miejsc adsorpcyjnych na powierzchni metalicznej, czego model Gouy'a i Chapmana nie uwzględniał. Istnieje podobieństwo między modelem warstwy dyfuzyjnej a opisanym powyżej modelem stałej pojemności, jednak w tym przypadku pojemność elektryczna (c) jest określana jako:

$$c = \frac{\partial \delta_0}{\partial \psi_0} \quad (79)$$

4.1.7 Modele Sterna (AgI)

Bowden i in. [109] oraz Westall i in. [110] dokonali interpretacji modelu Sterna na granicy faz tlenek metalu a roztwór wodny. Stern stosował elektrodę rtęciową jako powierzchnię modelową do opisu granicy faz (naładowana powierzchnia/ elektrolit). W tym przypadku ładunek powierzchniowy δ_0 to ładunek elektronów znajdujących się na powierzchni rtęci, δ_d jest ładunkiem warstwy dyfuzyjnej a δ_1 to jony zaadsorbowane w wewnętrznej warstwie Helmholtza. W przypadku, gdy rozważymy warstwę podwójną dla jodku srebra będącego w równowadze z roztworem, ładunek powierzchniowy zostanie wytworzony przez jony potencjałotwórcze (Ag^+ , I^-) a δ_d oraz δ_1 będą analogiczne jak dla rozważanej wcześniej powierzchni rtęci. Biorąc pod uwagę powierzchnię tlenku będzie ona podobna jak dla roztworu jodku srebra. Opisany model nosi nazwę Sterna (AgI). Rozważa się też przypadek, że jony H^+ i OH^- (zaadsorbowane na tlenku metalu) nie stanowią części ciała stałego (jak dla AgI), a więc powierzchnię tlenku można przyjąć jako podobną do powierzchni rtęci. Dla takiego założenia ładunek tlenku na powierzchni wynosi 0. W warstwie wewnętrznej Helmholtza (IHP) znajdują się zaadsorbowane jony H^+ i OH^- oraz jony elektrolitu związane siłami elektrostatycznymi i utworzą razem ładunek δ_1 . Ładunek δ_d pozostaje taki sam.

4.2 Modele powierzchniowej kompleksacji

Powierzchnia tlenków metali oraz minerałów tlenkowych po umieszczeniu w wodzie pokryta jest powierzchniowymi grupami hydroksylowymi, oznaczanymi jako S-OH (gdzie S oznacza powierzchniowy atom metalu lub półmetal). Grupy te są nazywane amfoterycznymi, w przypadku, gdy występują dwie wolne pary elektronowe atomu tlenu i możliwe jest oddysocjowanie jonu wodorowego. Najważniejszym parametrem opisującym granicę faz woda/ tlenek metalu jest pH roztworu. Deprotonację lub protonację powierzchni spowodowana jest adsorpcją jonów H^+ lub OH^- .

Modele opisujące adsorpcję na powierzchni tlenków oraz proces hydrolizy, połączone z modelami podwójnej warstwy elektrycznej, zostały nazwane modelami powierzchniowej kompleksacji (ang. Surface Complexation Model). Modele te zostały opisane przez Westalla i in. [110]. Różnią się założeniami w opisie PWE (definicją położenia płaszczyzn, w których

znajdują się zaadsorbowane jony), a także równaniami łączącymi potencjał powierzchniowy z ładunkiem powierzchniowym.

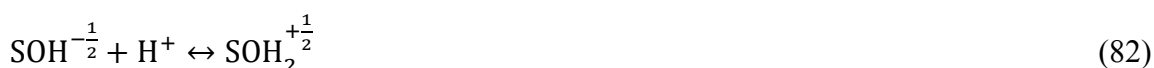
4.2.1 Modele 1-pK i 2-pK

W modelach 1-pK i 2-pK opisuje się reakcje powierzchniowe, które przyczyniają się do powstawania ładunku na tlenkach metali (oraz tlenku krzemu) na skutek adsorpcji/ desorpcji jonu wodorowego (H^+). Modele powstawania ładunku powierzchniowego 1-pK i 2-pK są często połączone z reakcjami kompleksowania powierzchniowego jonów i stanowią wspólnie podstawę modeli powierzchniowej kompleksacji (ang. Surface Complexation Models, SCMs). Model 2-pK opisuje reakcje:



Formy SO^- , SOH^0 oraz SOH_2^+ są odpowiednio ujemnie, obojętnie oraz dodatnio naładowanymi kompleksami powierzchniowymi. Ich stężenie zależy od wartości pH roztworu pozostającego w kontakcie z powierzchnią. Do opisu granicy faz tlenek metalu/ roztwór, potrzebny jest model omawiający zależność pomiędzy ładunkiem powierzchniowym a potencjałem oraz reakcje pokazujące zmiany ładunku powierzchniowego.

Model 1-pK opisuje powierzchniową protonację w sposób uproszczony, używając tylko jednej reakcji (stąd nazwa 1-pK) [111]:



Zgodnie z mechanizmem 1-pK, powierzchnia tlenku składa się z ujemnie i dodatnio naładowanych grup, których stosunek zależy od wartości pH roztworu.

Modele kompleksowania powierzchni 1-pK, 2-pK znajdują zastosowanie do opisu adsorpcji jonów na powierzchni międzyfazowej tlenek/ elektrolit [111][112]. Konstrukcja modeli różni się w zależności od przyjętej dystrybucji jonów w obszarze międzyfazowym. Modele 1-pK i 2-pK mają wiele wspólnych założeń, z których najważniejszymi są:

- cząstka koloidalna jest reprezentowana przez płaszczyznę powierzchni;
- właściwości elektrostatyczne oblicza się przy założeniu, że jony są ładunkami punktowymi;

- równowaga dla tworzących się kompleksów pomiędzy powierzchnią a roztworem można opisać dokładnie w ten sam sposób jak roztwór.

Piasecki i in. [111][113]–[115] badali właściwości i zastosowania modeli 1-pK i 2-pK na powierzchni tlenków w roztworze, oraz ich przydatność do analizy danych doświadczalnych. Sprawdzali, czy model jednostopniowej protonacji powierzchni tlenku 1-pK może być podstawą do opisu termodynamicznej adsorpcji jonów na granicy faz tlenek/elektrolit, a więc czy model 1-pK prawidłowo odtwarza dane eksperymentalne. W tym celu wybrano układy, dla których zostały zmierzone minimum dwie wielkości (na przykład ładunek powierzchniowy i ciepło adsorpcji protonów) albo jeden parametr, ale w różnych warunkach (na przykład wielu temperaturach). Dodatkowo określano wpływ stosowania przybliżenia potencjału na wyniki obliczeń prowadzonych przy użyciu modeli 1-pK i 2-pK oraz zależności między parametrami tych modeli. Ich badania wykazały, że model 1-pK może równie dobrze jak model 2-pK znaleźć zastosowanie do opisu zachowania się układów adsorpcyjnych tlenek/roztwór elektrolitu oraz służyć do analizy uzyskanych danych eksperymentalnych. Model 1-pK i 2-pK zmieniają minimalnie obliczony potencjał i ładunek powierzchniowy, ale bardzo wyraźnie wpływają na obliczony potencjał elektrokinetyczny, izotermy adsorpcji jonów elektrolitu i ciepła adsorpcji jonów wodorowych. Model 1-pK, równie dobrze jak 2-pK, opisuje zależność temperaturową ładunku powierzchniowego.

Zuyi i in. dokonali porównania modeli 1-pK i 2-pK za pomocą termodynamiki fenomenologicznej [116]. Stwierdzili, że termodynamicznie nie ma dużej różnicy pomiędzy modelami 1-pK i 2-pK, więc ich użycie jest równoważne. Lutzenkirchen [117] oceniał modele 1-pK i 2-pK, wykorzystując jakoś dopasowania wyników eksperymentalnych z miareczkowania potencjometrycznego w celu najlepszego połączenia modelu protonacji powierzchni z modelem podwójnej warstwy elektrycznej. Stwierdził, że najlepszym wyborem jest model 1-pK w połączeniu z modelem Sterna.

4.2.2 Model MUSIC

Model MUSIC (ang. Multisite Complexation Model, MUSIC), podobnie jak opisane wcześniej 1-pK i 2-pK należy do grupy modeli kompleksowania powierzchni. Został zaproponowany przez Hiemstra i in. [118][119]. Uwzględnia on występowanie tlenków powierzchniowych różnego rodzaju, co wynika z ich zmiennej koordynacji. Na podstawie wyników krystalograficznych i obliczeń ładunku, model MUSIC pozwala przewidzieć stałe

protonacji (zgodnie ze strukturą ścian kryształu) oraz nadmiarowy ładunek zgromadzony na tlenach powierzchniowych [112]. W modelu MUSIC grupy powierzchniowe są rozróżniane na podstawie koordynacji metali, co powoduje różnice w ich ładunku i zmiany w powinowactwie tlenu na powierzchni protonów. Za pomocą tego modelu można wyprowadzić wewnętrzne powinowactwo protonów różnych typów grup, co jest potrzebne do obliczenia całkowitego ładunku powierzchniowego tlenków metali [111][112].

Reakcje protonacji powierzchni tlenku na podstawie modelu MUSIC można przedstawić jako:



gdzie: n to liczba jonów danego metalu M , który jest w kontakcie z wybranym tlenem powierzchniowym.

Pomimo, że model MUSIC przedstawia najbardziej odwzorowany obraz powierzchni tlenku w roztworze, nie jest on wygodny do obliczeń teoretycznych. Model ten silnie związany jest z przyjętymi początkowo założeniami oraz potrzebą analizy każdego tlenku oddzielnie.

4.2.3 Model potrójnej i poczwórnej warstwy

Model potrójnej warstwy (ang. Triple Layer Model, TLM) został opracowany na podstawie prac Yatesa [120] oraz Chana [121]. Dokładny opis oraz zastosowania opracowali Davis in. [10][11] oraz Morel i in. [124]. Pojęcie potrójna warstwa podkreśla, że w założeniu tym wyróżnia się dodatkową płaszczyznę w obrębie warstwy zwartej, bezpośrednio przylegającej do powierzchni ciała stałego. Zmiana wartości pH roztworu pozostającego w kontakcie z powierzchnią, poprzez wprowadzenie kwasu lub zasady, powoduje równoczesne pojawienie się jonów reszty kwasowej (najczęściej beztlenowej lub jednowartościowej), bądź jonów metalu alkalicznego. W rezultacie, oprócz jonów potencjałotwórczych H^+ odpowiedzialnych za pH roztworu, pojawiają się w roztworze kationy C^+ i aniony A^- (np. K^+ , Na^+ , Cl^- , Br^- , NO_3^- , itd.). Zgodnie z teorią TLM opisane kationy i aniony występują nie tylko w warstwie dyfuzyjnej, ale także w warstwie zwartej. W celu uniknięcia komplikacji spowodowanych wzrostem stężenia anionów lub kationów podczas zmiany pH, roztwór elektrolitu stykający się z powierzchnią tlenku zawiera sól CA. Traktowana jest ona jako

elektrolit nośny o takim stężeniu aby dodatek C^+ lub A^- , który przy zmianie pH nie wpływa znacznie na wartość stężenia. Można założyć, że aktywności kationów i anionów są stałe zgodnie z prawem zachowania masy dla reakcji zachodzących na powierzchniach [125].

$$a_c = a_A = a \quad (85)$$

Reakcje tworzenia się kompleksów powierzchniowych (par jonowych):



$$K_{iC} = \frac{[SO^-C^+]}{[C_{ads}^+][SO^-]} = \frac{[SO^-C^+]}{a_c[SO^-]} \exp\left\{-\frac{e\psi_\beta}{kT}\right\} \quad (87)$$



$$K_{iA} = \frac{[SOH_2^+A^-]}{[A_{ads}^-][SOH_2^+]} = \frac{[SOH_2^+A^-]}{a_A[SOH_2^+]} \exp\left\{-\frac{e\psi_\beta}{kT}\right\} \quad (89)$$

gdzie: $[SOH_2^+A^-]$, $[SO^-C^+]$ to stężenia kompleksów powierzchniowych zaadsorbowanego kationu i anionu, $[C_{ads}^+]$, $[A_{ads}^-]$ stężenia kationów oraz anionów zlokalizowanych przy powierzchni, wyznaczone według statystyki Boltzmana, ψ_β potencjał w warstwie wewnętrznej Helmholtza (IHP), oznaczanej w tym przykładzie β , gdzie zlokalizowane są zaadsorbowane kationy i aniony.

Oprócz wymienionych powyżej, mogą tworzyć się kompleksy powierzchniowe: $[SOHC^+]$, $[SOHA^-]$, $[SOHCA]$ [126], których stężenia na powierzchni są małe i najczęściej pomijalne.

Ładunek powierzchniowy δ_0 definiujemy jako:

$$\delta_0 = \frac{eN_A}{N_x} ([SOH_2^+] + [SOH_2^+A^-] - [SO^-] - [SO^-C^+]) \quad (90)$$

Ładunek, który pochodzi od jonów zaadsorbowanych w płaszczyźnie IHP:

$$\delta_\beta = \frac{eN_A}{N_x} ([SO^-C^+] - [SOH_2^+A^-]) \quad (91)$$

gdzie: e oznacza ładunek elementarny, N_A liczba Avogadro, N_x czynnik, który wiąże powierzchnię z objętością roztworu.

W powyższych równaniach pominięte zostały udziały pochodzące od swobodnych jonów H^+ (w płaszczyźnie o ładunku δ_0) oraz jonów C^+ i A^- (w płaszczyźnie o ładunku δ_β). Ładunek pochodzący od jonów swobodnych jest tak mały w stosunku do ładunków zlokalizowanych, że może zostać pominięty.

W warstwie zwartej konieczne jest spełnienie warunku elektroobojętności:

$$\delta_0 + \delta_\beta + \delta_d = 0 \quad (92)$$

Wartość ładunku w warstwie dyfuzyjnej wynosi:

$$\delta_d = \frac{eN_A}{N_x} ([SO^-] - [SOH_2^+]) \quad (93)$$

Ładunek powierzchniowy oraz ładunek warstwy rozmytej mogą zostać wyznaczone za pomocą badań doświadczalnych.

Całkowita ilość miejsc dostępnych na powierzchni, oznaczana jako N_s :

$$N_s = \frac{N_A}{N_x} ([SO^-] + [SOH^0] - [SOH_2^+] + [SOH_2^+ A^-] + [SO^- C^+]) \quad (94)$$

Zależność między ładunkiem a różnicami potencjałów w warstwie zwartej wynosi:

$$\psi_0 - \psi_\beta = \frac{\delta_0}{c_1} \quad (95)$$

oraz

$$\psi_\beta - \psi_d = \frac{-\delta_d}{c_2} \quad (96)$$

gdzie: c_1 , c_2 to pojemności elektryczne dla kondensatorów (połączonych szeregowo), zakładając, że pojemności są stałe w rejonach między płaszczyznami.

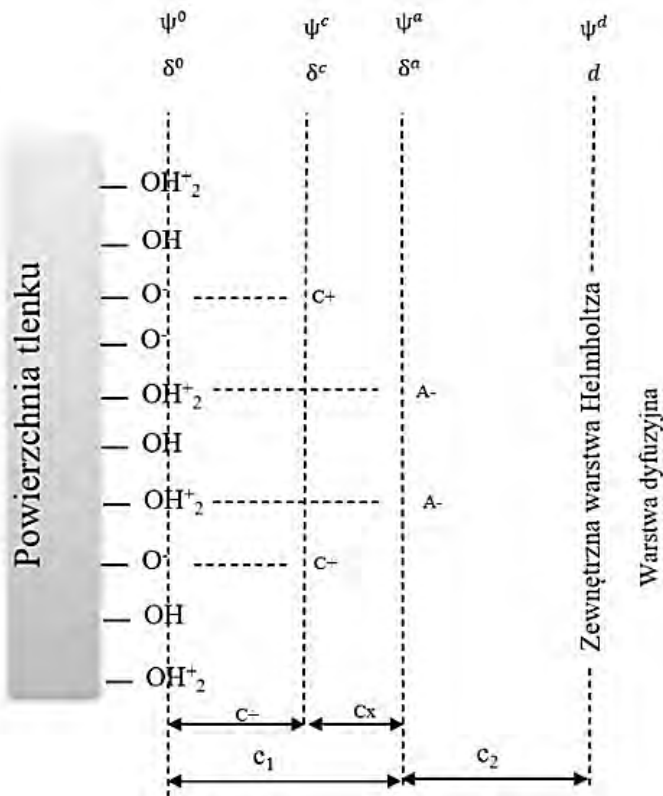
Zbiór równań dla modelu warstwy potrójnej może zostać rozwiązany numerycznie dla danego pH i stężenia elektrolitu, jeżeli znane są wartości N_s oraz dane charakteryzujące układ międzyfazowy.

FLM (ang. Four Layer Model, FLM) jest to model poczwórnej warstwy, opracowany przez Bowdena i in. [127] oraz Barrowa i in. [21][22]. Pierwsza interpretacja modelu FLM związana była z badaniami adsorpcji jonów metali dwuwartościowych (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , itd.)

lub anionów kwasów tlenowych wieloprotonowych. Nowa, czwarta warstwa zlokalizowana jest jako druga, tuż obok warstwy powierzchniowej „0”, na której adsorbowane są protony. Warstwa ta zarezerwowana jest głównie dla jonów metali dwuwartościowych lub anionów wieloprotonowych kwasów tlenowych. Kationy i aniony elektrolitu zasadowego znajdują się w tej samej warstwie, co w modelu warstwy potrójnej, TLM. Podejście, w którym znajdują się jony elektrolitu podstawowego i jony H^+ determinujące potencjał wprowadzili Bousse i in. [130]. Zakłada ono, że aniony i kationy elektrolitu bazowego nie znajdują się w tej samej warstwie, tylko w dwóch oddzielnych.

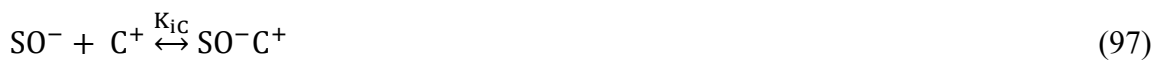
Model FLM zakłada, że miejsca na powierzchni i prowadzące do tworzenia kompleksu powierzchniowego są identyczne jak w modelu trójwarstwowym, TLM. Różnica polega na tym, że aniony znajdują się w warstwie o potencjale ψ_A a kationy ψ_C . Zmianie ulegają czynniki oddziaływań elektrostatycznych opisujących stałe równowag K_{Ai} i K_{Ci} . Równania adsorpcji dla modelu FLM zakładają, że aniony i kationy obojętnego elektrolitu są adsorbowane w dwóch odrębnych warstwach znajdujących się w różnych odległościach od powierzchni oraz energetyczna niejednorodność powierzchni tlenku [125][131].

Rysunek 7 przedstawia schemat modelu warstwy poczwórnej (FLM). Jony określające potencjał H^+ , kationy C^+ oraz aniony A^- elektrolitu podstawowego tworzą kompleksy powierzchniowe: SOH^0 , SOH^{2+} , SO^-C^+ i $SOH^{2+}A^-$ przy założeniu, że S oznacza atomy metalu powierzchniowego.



Rysunek 7. Schemat obrazujący model warstwy poczwórnej na granicy faz tlenek metalu /elektrolit, przygotowano na podstawie pracy Charmas i in. [131].

Stałe równowag K_{iA} i K_{iC} dla modelu warstwy poczwórnej wynoszą:



$$K_{iC} = \frac{[\text{SO}^- \text{C}^+]}{a_C [\text{SO}^-]} \exp \left\{ -\frac{e\psi_C}{kT} \right\} \quad (98)$$



$$K_{iA} = \frac{[\text{SOH}_2^+ \text{A}^-]}{a_A [\text{SOH}_2^+]} \exp \left\{ -\frac{e\psi_A}{kT} \right\} \quad (100)$$

Korzystając z warunku elektroobojętności:

$$\delta_0 + \delta_C + \delta_d + \delta_A = 0 \quad (101)$$

oraz zakładając, że układ powierzchniowy zachowuje się jak zbiór połączonych w sposób szeregowy kondensatorów otrzymujemy zależności:

$$\psi_0 - \psi_C = \frac{\delta_0}{c_+} \quad (102)$$

$$\psi_C - \psi_A = \frac{-(\delta_A + \delta_d)}{c_x} \quad (103)$$

oraz

$$\psi_A - \psi_d = \frac{-\delta_d}{c_2} \quad (104)$$

Pojemność c- jest pojemnością kondensatora powstałego w wyniku połączenia szeregowego kondensatorów o pojemnościach c_+ oraz c_x , wynosi ona:

$$\frac{1}{c_-} = \frac{1}{c_+} + \frac{1}{c_x} \quad (105)$$

4.3 Specyficzne oddziaływania i energetyczna niejednorodność powierzchni

Ładunek powierzchniowy δ_0 oraz warstwy dyfuzyjnej δ_d wyznacza się w taki sam sposób jak dla Modelu Warstwy Potrójnej. W przypadku Modelu Warstwy Poczwrónej warstwa β została podzielona na dwie części a ich ładunki wynoszą odpowiednio:

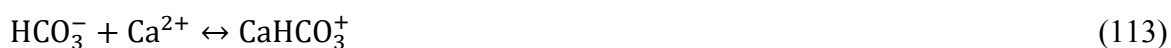
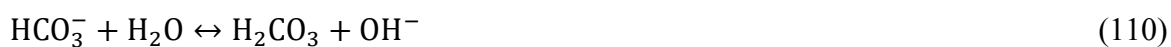
$$\delta_C = \frac{eN_A}{N_x} ([SO^- C^+]) \quad (106)$$

$$\delta_A = -\frac{eN_A}{N_x} ([SO_2^+ A^-]) \quad (107)$$

Ładunek powierzchniowy jest to różnica potencjałów elektrycznych pomiędzy wewnętrzną a zewnętrzną powierzchnią koloidów [132]. Potencjał powierzchni ciała stałego ψ_0 nie jest możliwy do zmierzenia bez przyjęcia określonych założeń modelowych. W przypadku układów rozproszonych zamiast potencjału powierzchniowego, jako główny parametr stosowany jest ładunek powierzchniowy [106].

4.3.1 Modele podwójnej warstwy elektrycznej dla kalcytu

Modele podwójnej warstwy elektrycznej dla kalcytu opierają się na reakcji z wodą i bazują na opracowanych dla tlenków modelach. W układzie równowagi (pomiędzy $CaCO_3$, H_2O i CO_2), kalcyt rozpuszcza się zgodnie z przedstawionymi poniżej reakcjami (108)–(115). Reakcje te pokazują możliwość zmiany pH, ciśnienia parcjalego CO_2 (pCO_2) a nie tylko poprzez stosowanie dodatku roztworów silnych kwasów lub zasad (np. HCl lub NaOH).



Stałe równowagi kalcytu (przy założeniu temperaturze 25°C oraz poszczególne współczynniki aktywności równe 1), dla powyższych reakcji (108)–(115) są następujące [108][133]–[136]:

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = 10^{-8,48} \quad (116)$$

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{-3,7} \quad (117)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-7,7} \quad (118)$$

$$K_4 = \frac{p\text{CO}_2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{1,47} \quad (119)$$

$$K_5 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,35} \quad (120)$$

$$K_6 = \frac{[\text{CaHCO}_3^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]} = 10^{1,1} \quad (121)$$

$$K_7 = \frac{[\text{CaOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-12,9} \quad (122)$$

$$K_8 = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2][\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-22,8} \quad (123)$$

Tabela 2. Przedstawiająca pH i stężenie Ca^{2+} równowagowe, w wodnych roztworach kalcytu, przy różnych wartościach pCO_2 w temp. 25°C (lub 23°C). Tabela przygotowana na podstawie danych z opracowania Lene Madsen „Calcite: Surface Charge” [133].

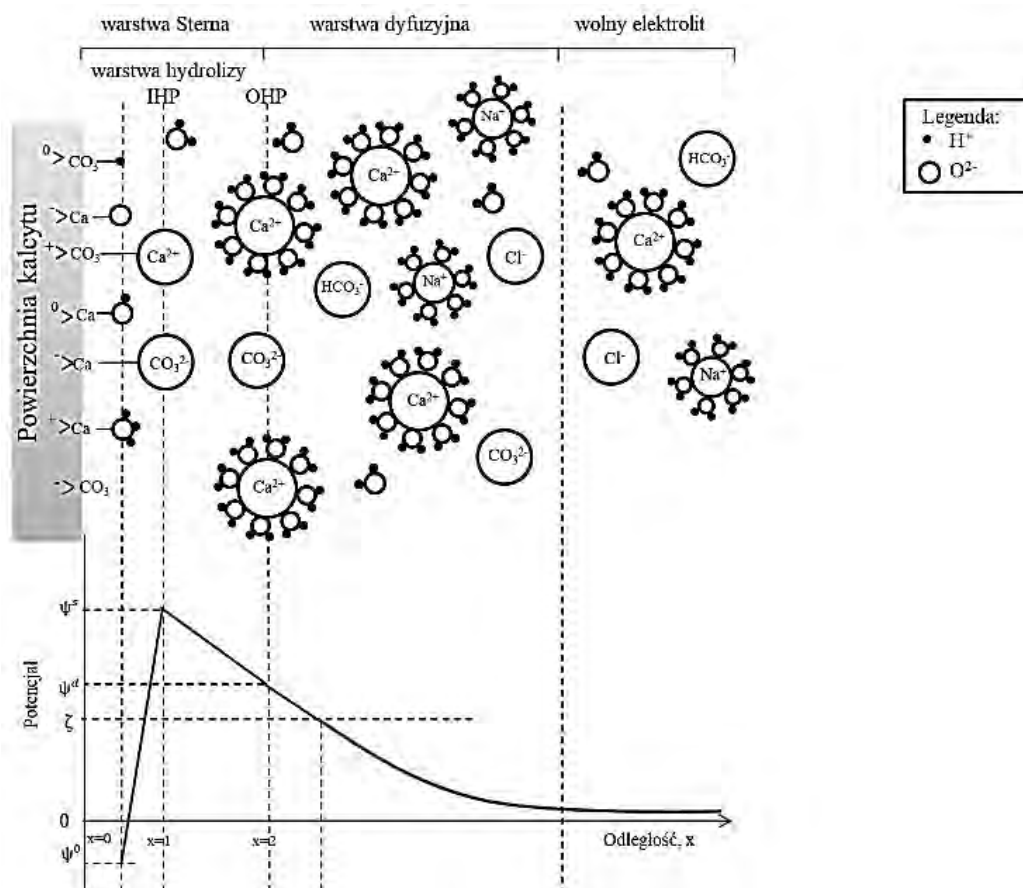
pCO_2 (atm)	pCa_{eq} obliczone	pCa_{eq} zmierzone	pH_{eq} obliczone	pH_{eq} zmierzone	Źródło danych
1	2,20	2,01	5,92	6,03	[137]
1			6,45		[108]
$10^{-3,5}$	3,36	2,22	8,25	8,32	[137]
$10^{-3,5}$			8,20		[108]
$10^{-3,5}$	3,40		8,40		[135]
$10^{-6,1}$	3,96		9,85		[137]
Zamknięte		3,09		10,00	[137]
Zamknięte		4,21 (temp 23°C)		9,88 (temp 23°C)	[138]
Zamknięte			11,30		[136]
Zamknięte	3,90		10,00	9,90	[135]

W tabeli 2 przedstawiono obliczone oraz zmierzone wartości równowagowe stężenia jonów wapnia (pCa_{eq}) oraz pH. Wartości obliczone a także wyznaczone eksperymentalnie wykazujące pomiędzy sobą silną korelację. Dodatkowo diagramy równowagi dla układu kalcyt/woda udowadniają, że przy pH równowagowym (pH_{eq}) w zawiesinie dominują jony Ca^{2+} i HCO_3^- , natomiast jonów CO_3^{2-} jest mniej. W sytuacji kiedy pH_{eq} wzrasta z 6 do 10,5, następuje wzrost stężenia CO_3^{2-} wraz z obniżeniem stężenia jonów Ca^{2+} i HCO_3^- . Przy pH_{eq} wyższym niż 10,5, jony OH^- zaczynają dominować w roztworze i, aby utrzymać równowagę, rośnie stężenie jonów Ca^{2+} . Jeżeli w roztworze utrzymywane jest stałe ciśnienie pCO_2 to dodanie kwasu lub zasady (np. HCl , NaOH) zmienia pH. Dodatek zasady powoduje zwiększenie stężenia ujemnie

naładowanych jonów (głównie HCO_3^- , CO_3^{2-}), natomiast dodatek kwasu zwiększa stężenie dodatnio naładowanych jonów (głównie Ca^{2+}).

4.3.2 Ładunek powierzchniowy i jony potencjałotwórcze dla kalcytu

Jony determinujące potencjał (PDI) (ang. PDI, Potential Determining Ions) są to jony, które określają ładunek powierzchniowy oraz właściwości na powierzchni minerałów [132]. Według niektórych autorów w wodnej zawieszynie kalcytu, jonami decydującymi o wartości potencjału elektrokinetycznego są jony wapnia i węglanowe [139]–[144]. W innych badaniach [108][136][145][146] autorzy sugerują, że jony H^+ , OH^- , CaOH^+ i HCO_3^- również mogą pełnić rolę jonów determinujących potencjał. Mahrouqi i in. [147] sugerują, że jony determinujące potencjał powierzchniowy węglanu wapnia to jony sieciowe, czyli potencjał zeta jest kontrolowany przez adsorpcję tych jonów w warstwie Sterna. Punkt izoelektryczny (ang. Isoelectric Point, IEP), w którym potencjał zeta wynosi zero, powinien być zatem przedstawiany jako funkcja pCa (lub pMg) a nie pH. Wynika to z faktu, że pH nie kontroluje bezpośrednio potencjału zeta, a jedynie wpływa na jego wartość poprzez zmianę równowagi pCa dla danego ciśnienia cząstkowego CO_2 (pCO_2). Punkt ładunku zerowego (ang. Point of Zero Charge, PZC) czyli punkt, w którym ładunek powierzchniowy wynosi zero, można wyrażać jako funkcję pH [147].



Rysunek 8. Zmodyfikowany model obrazujący powierzchnię kalcytu w roztworze wodnym (przygotowany na podstawie Mahrouqi i in., Teng, i in. oraz De Leeuw i in. [147][158][159]).

5 Czynniki wpływające na wytrącanie CaCO_3

5.1 Przesycenie

Przesycenie ma wpływ na wiele czynników, takich jak: wzrost, czas indukcji, morfologia i tworzenie kryształów. W związku z tym niezwykle ważne jest zbadanie wpływu przesycenia na szybkość powstawania, wielkość oraz morfologię kryształów węglanu wapnia. Gdy przesycenie jest wysokie, czas indukcji jest krótki a wzrost kryształów węglanu wapnia jest szybki. W przypadku niskiego przesycenia czas indukcji zwiększa się a wzrost kryształów jest spowolniony [149].

Armor i in. [150] w swojej pracy koncentrują się na zarodkowaniu heterogenicznym i wpływie przesycenia na rodzaj zarodkowania. Wykazali oni, że w przypadku niskiego poziomu przesycenia obserwuje się tylko zarodkowanie heterogeniczne a dla wysokiego, zarówno homogeniczne jak i heterogeniczne [150]. Wynika to z faktu, że do zarodkowania

homogenicznego konieczna jest większa siła napędowa [56]. Zwiększenie przesylenia powoduje wzrost szybkości zarodkowania i wzrost zarodków nukleacji [151]. Przesycenie ma wpływ nie tylko na kinetykę tworzenia węglanu, ale także na morfologię i wielkość powstałych kryształów [53][54].

5.2 pH i temperatura

Niezbędna jest kontrola zarówno pH jak i temperatury w trakcie wytrącania minerałów węglanowych. Wartość pH ma wpływ zarówno na morfologię jak i rozmiar cząstek. Wraz ze wzrostem wartości pH, szybkość zarodkowania zwiększa się, czas indukcji jest krótszy, a więc zmniejsza się rozmiar wytworzonych kryształów [56][57][154].

Temperatura natomiast wpływa na wartość przesylenia roztworu. Im wyższa temperatura tym większe przesylenie węglanu wapnia, co skutkuje przyspieszeniem krystalizacji. Kalcyt jest najbardziej stabilny w temperaturze około 30°C [157]. W znacznie wyższych temperaturach wykazano preferencję do wytrącania aragonitu. Temperatura wpływa także na rodzaj zarodkowania, wraz z jej wzrostem obserwowana jest częściej nukleacja homogeniczna [150]. W warunkach środowiskowych temperatura kontroluje rozpuszczanie CO₂ w rozworze, co z kolei kontroluje stężenie jonów węglanowych.

5.3 Stężenie jonów Ca²⁺, Mg²⁺ oraz innych kationów nieograniczonych

Dodatek kationów nieorganicznych może powodować zmianę przebiegu wytrącania minerałów węglanowych. Devos i in. [158] badali w swojej pracy, za pomocą osadzania elektrolitycznego i krzywych chronoamperometrycznych, wpływ stężenia wapnia na proces wytrącania CaCO₃. Powstały osad wraz ze wzrostem stężeniu jonów wapnia staje się cieńszy, ale bardziej zwarty. Wraz z stężeniem rośnie szybkość zarodkowania (badania prowadzono w zakresie od 120 mg/l do 200 mg/l) [158]. Podobne wnioski zaobserwowali Amor i in. [150] przez ocenę spadku stężenia wapnia w twardej wodzie. Szybkość zarodkowania i wzrostu kryształów zmniejsza się wraz ze zmianą stopnia twardości wody. Euvrard i in. [159] wskazali, że przy niskim stopniu twardości wody powstawał wateryt a dla wyższego obserwowano kalcyt. To pokazuje silną korelację między warunkami w jakich zachodzi zarodkowanie a powstałą postacią krystaliczną. Dodatek jonów [Ca²⁺] podczas tworzenia węglanu wapnia przyczynia się do wzrostu zarówno liczby utworzonych kryształów, jak i średniej wielkości każdego z nich.

Jony Mg^{2+} mają wpływ na tworzenie węglanu wapnia. Jony magnezu adsorbują się na powierzchni kalcytu i zostają włączone do jego sieci krystalicznej. Kalcyt magnezowy jest lepiej rozpuszczalny niż czysty kalcyt. Spowolniony zostaje więc proces wytrącania i wzrostu kalcytu. Jony magnezu nie wpływają natomiast na zarodkowanie i wzrost aragonitu, ponieważ nie włączają się w strukturę jego sieci krystalicznej [160]. Ilość Mg^{2+} wprowadzonego do sieci krystalicznej kalcytu wzrasta wraz ze stężeniem jonów Mg^{2+} w roztworze. Dodatkowo charakter soli magnezowej zastosowanej jako źródła jonów magnezu wpływa na jego ilość włączoną do sieci krystalicznej [161]. Przy nierównomiernym włączeniu magnezu do sieci krystalicznej kalcytu zmieniają się właściwości nowo utworzonego kryształu [31]. Chen i in. [162] badali wpływ magnezu na wczesne stadia tworzenia węglanu wapnia z wykorzystaniem metod elektrochemicznych. Stwierdzono, że magnez jest włączany do powstającego $CaCO_3$, zostaje utworzona cienka warstwa $Mg-CaCO_3$, która następnie jest adsorbowana.

Obecność innych, obcych jonów lub zanieczyszczeń, także może mieć wpływ na mechanizm krystalizacji i charakter powstałego osadu. Dla przykładu, jony kadmu (Cd^{2+}) są preferencyjnie włączane do struktur kryształów kalcytu, podczas gdy jony ołowiu (Pb^{2+}) tworzą osad na ich powierzchni. Kadm posiada właściwości hamujące rozpuszczanie kalcytu, a ołów przyspiesza ten proces [163]. W przypadku jonów cynku (Zn^{2+}) i miedzi (Cu^{2+}) wykazano, że ich dodanie prowadzi do zmniejszenia wielkości kryształów $CaCO_3$, ale zwiększa ich ilość. Występowanie tych jonów powoduje zahamowanie procesu tworzenia kalcytu [164]. Obecność jonów Fe^{2+} prowadzi do zwiększenia ilości drobnych kryształów i luźnych cząstek w roztworze. Żelazo może wytrącać się w postaci wodorotlenków żelazowych, które może być wykorzystywane jako miejsce zarodkowania. Dodatek Mn^{2+} powoduje podobny efekt w procesie krystalizacji jak Fe^{2+} [165].

Wpływ jonów na tworzenie $CaCO_3$ zależy głównie od ich wielkości i energii hydratacji [166]. Jony mniejsze od Ca^{2+} i posiadające większą energię hydratacji łatwiej mogą włączać się do sieci krystalicznej węglanu wapnia.

6 Opis zastosowanych metod eksperymentalnych

W niniejszych badaniach, w celu uzyskania nowego wglądu w procesy nukleacji i wzrostu węglanów, wykorzystano czasowo-rozdzielcze pomiary elektrochemiczne i elektroforetyczne. Skoncentrowano się na zbadaniu procesu zarodkowania oraz

właściwościach minerałów węglanowych przy różnej aktywności i stężeniach jonów w roztworze. Monitorowano skład roztworu oraz właściwości cząstek (morfologia, elektrokinetyka) dla roztworów lekko przesyconych. Pomiar potencjału elektrokinetycznego umożliwił monitorowanie procesu zarodkowania *in situ*, badanie wpływu nasycenia roztworu oraz obecności jonów magnezu na proces wytrącania minerałów węglanowych. Mierzony potencjał elektrokinetyczny tworzących się cząstek węglanu skorelowano z nasyceniem i szybkością wzrostu, zależną od czasu. Za pomocą technik elektrokinetycznych zbadano właściwości węglanu wapnia, w szczególności kalcytu, zdyspergowanego w roztworach wodnych. W przeprowadzonych eksperymentach mierzono przebieg zmian pH roztworu reakcyjnego i stężenia jonów Ca^{2+} w czasie procesu wytrącania CaCO_3 za pomocą wapniowej elektrody jonoselektywnej (Ca-ISE). Pomiar elektrokinetyczny zmian potencjału ζ w czasie prowadzono przy użyciu zetametru (Zetasizer Nano Z, Malvern). Zdjęcia SEM, pozwalające na śledzenie zmian morfologii wytrąconych kryształów, wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Nova NanoSEM. Eksperymenty przeprowadzono dla stężeń wyjściowych reagentów: 0,5 mM, 1 mM i 2 mM poprzez zmieszanie w stosunku molowym 1:1 roztworów chlorku wapnia CaCl_2 z węglanem sodu Na_2CO_3 . Zbadano również wpływ jonów magnezu (1mM i 2 mM) na wytrącanie CaCO_3 . Pomiar *in situ* prowadzono w czasie 9000 sekund (tj. 2,5 h). Wartość pH zmieniała się w stosunkowo niewielkim, lekko zasadowym zakresie od 10 do 9 podczas trwania każdego z badanych procesów.

Analiza otrzymanych wyników została wsparta poprzez wyznaczenie modeli kinetycznych oraz zastosowanie metod obliczeniowych. Założono, że kinetyka specjacji jonów w roztworze jest szybka w porównaniu z procesem zarodkowania. Modelowanie pozwoliło na opisanie i głębsze poznanie mechanizmu procesów prowadzących do wytrącenia fazy węglanowej o określonej strukturze i morfologii.

6.1 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM) służy do badania morfologii próbek. Pozwala na scharakteryzowanie badanej powierzchni oraz składu mierzonego osadu.

Obraz w skaningowym mikroskopie elektronowym generowany jest przez skanowanie powierzchni wiązką elektronów oddziaływujących z atomami próbki, które następnie są

rozpraszane elastycznie lub nieelastycznie. Rozpraszanie elastyczne polega na zmianie trajektorii ruchu elektronów (zmianę kierunku padającej fali) przy jednoczesnym braku zmiany energii kinetycznej oraz prędkości. W przypadku rozpraszania nieelastycznego dochodzi do zmiany trajektorii ruchu uderzających elektronów (zmiany kierunku fali) oraz utraty ich energii w reakcji z elektronami na orbitalach atomowych. Długość fali elektronów poruszających się w układzie SEM jest znacznie mniejsza niż długość fali światła widzialnego, co umożliwia uzyskanie lepszej rozdzielczości niż w mikroskopii świetlnej. Długość fali wiązki elektronów wynosi do 0,05 nm i pozwala na uzyskanie powiększeń do 3000000 razy. Wiązka elektronów podczas pomiaru SEM generowana jest w wyniku zjawiska termoemisji. Dostarczenie energii cieplnej o odpowiedniej wartości powoduje opuszczenie przez elektron pasma przewodnictwa emitera lub emisji polowej. W skaningowej mikroskopii elektronowej stosuje się napięcie przyspieszające z zakresu 5–20 kV [167][168].

W skład standardowego oprzyrządowania SEM wchodzi: wzmacniacz wysokiego napięcia, źródło elektronów (działo elektronowe), anoda przyspieszająca elektrony emitowane z katody, kolumna (układ odchylenia i soczewki elektronowe, gdzie następuje przyspieszenie i ogniskowanie wiązki elektronów), układ detekcyjny odbierający sygnały emitowane przez próbkę, komora robocza ze stolikiem oraz układ pomp wytwarzających próżnię. Podczas pomiaru próbkę o odpowiedniej wielkości umieszcza się w komorze pomiarowej. W przypadku standardowego obrazowania w SEM najłatwiej obserwować jest próbki, które przewodzą prąd elektryczny przynajmniej na badanej powierzchni. Dzięki oddziaływaniu wiązki pierwotnej z próbką emitowane są szerokie spektra elektronów wtórnych, które dają obraz o dużym stosunku sygnału do szumu. Detektor zbiera prawie wszystkie elektrony wtórne a uzyskane obrazy odwzorowują nierówności powierzchni i pozwalają na obrazowanie morfologii badanej próbki na ekranie komputera [167].

Wszechstronny skaningowy mikroskop elektronowy FEI Nova NanoSEM 450 pozwala na badanie próbek skali mikro i nano, w tym materiałów nieprzewodzących i podatnych na zanieczyszczenia. Aparat może pracować zarówno w trybie wysokiej ($6 \cdot 10^{-6}$ mbar), jak i niskiej próżni (poniżej 2 mbar). Wyposażony jest w szereg różnych detektorów. Zastosowanie detektorów opartych na technologii FEI Helix umożliwia uzyskanie wysokiej rozdzielczości obrazowania powierzchni. Pomiar został wykonany z wykorzystaniem detektora wewnątrzsoczewkowego TLD, rejestrującym sygnał elektronów wtórnych (SE) oraz wstecznie rozproszonych (BSE). Zastosowano napięcie przyspieszające 2 kV.

6.1.1 Skaniningowa mikroskopia elektronowa – procedura przygotowania próbek

Zdjęcia strąconych minerałów węglanowych wykonano pod wysoką próżnią przy użyciu FEI Nova NanoSEM 450 (rysunek 9) dwie lub dwie i pół godziny po zmieszaniu odczynników. Przygotowanie próbek do obrazowania za pomocą skanującego mikroskopu elektronowego polegało na zmieszaniu roztworów CaCl_2 i Na_2CO_3 o odpowiednim stężeniu (0,5, 1 lub 2 mM) w stosunku 1:1 lub $\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ z Na_2CO_3 . Stężenie chlorku magnezu wynosiło 1 lub 2 mM. Następnie przesączano próbki pod próżnią, przez filtr nylonowy, membranowy firmy Supelco Analytical o średnicy porów 45 μm . Przefiltrowaną zawiesinę wysuszone. Czas suszenia wynosił około 1 h. Suchy proszek наносono na stolik pomiarowy pokryty taśmą węglową i oglądano próbki pod skanującym mikroskopem elektronowym.



Rysunek 9. Zdjęcie skanującego mikroskopu elektronowego FEI Nova NanoSEM 450.

6.2 Proszkowa rentgenografia strukturalna, XRD

Proszkowa rentgenografia strukturalna (ang. X-Ray Powder Diffraction, XRD) jest to szybka, nieinwazyjna metoda służąca do strukturalnej charakterystyki materiałów, w tym wieloskładnikowych, identyfikacji poszczególnych faz krystalicznych wchodzących w skład badanej próbki. Pomiar umożliwia identyfikację składników mieszanin oraz rozpoznanie i rozróżnienie substancji o podobnym składzie pierwiastkowym ale innej budowie krystalograficznej [169].

Proszkowa rentgenografia strukturalna opiera się na rejestracji powstających obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich, które tworzą się poprzez interakcje tego promieniowania z chmurami elektronowymi atomów budujących kryształ. Metoda wykorzystywana jest do identyfikacji fazowej związków. Uzyskane dyfraktogramy, charakterystyczne dla badanej substancji, porównuje się z bazą danych dyfrakcyjnych w celu jej identyfikacji.

Dyfraktometry składają się z trzech zasadniczych części: lampy rentgenowskiej z generatorem wysokiego napięcia, goniometru, na którym umieszczona jest płaska próbka i licznik oraz układów rejestrujących. Pomiar polega na przepuszczeniu przez próbkę (umieszczoną w kuwecie) wiązki promieni rentgenowskich a powstały refleks dyfrakcyjny jest kierowany przez układ szczelin wiązki ugiętej do licznika. Próbka polikrystaliczna, ustawiona jest w osi goniometru i oświetlana promieniowaniem pod zmieniającym się w trakcie pomiaru kątem padania. Detektor obraca się wokół osi goniometru z prędkością zsynchronizowaną z obrotem próbki (lub lampy) i rejestruje wiązkę promieniowania ugiętego. Wartością mierzoną jest kąt θ , pod którym odbijane są promienie rentgenowskie oraz natężenia obserwowanych refleksów. Jako wynik pomiaru generowany jest dyfraktogram, zawierający zbiór charakterystycznych refleksów w układzie kąt 2θ / natężenie (czyli intensywność/ ilość zliczeń) [170][171].

6.2.1 Proszkowa rentgenografia strukturalna – procedura przygotowania próbek

Przygotowanie próbek do zbadania struktury krystalicznej za pomocą proszkowej rentgenografii strukturalnej wyglądała analogicznie jak w przypadku skaningowego mikroskopu elektronowego. Zmieszano roztwory CaCl_2 i Na_2CO_3 stężeniu 2mM w stosunku 1:1 z dodatkiem MgCl_2 o stężeniach 1 i 2 mM. Następnie próbki przesączano pod próżną przez nylonowy filtr membranowy firmy Supelco Analytical o średnicy porów 45 μm . Przefiltrowany osad wysuszono.

Strukturę krystaliczną osadów węglanowych scharakteryzowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy Bruker D8 Advance wyposażonego w lampę $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0,154$ nm) i detektor Lynx Eye Array. Widma były zbierane w trybie refleksyjnym z prędkością skanowania równą $0,02^\circ\text{s}^{-1}$.

6.3 Wyznaczanie potencjału zeta

Potencjał zeta (ζ) jest to potencjał elektrokinetyczny zlokalizowany na granicy warstwy poślizgu, w odniesieniu do potencjału znajdującego się w głębi roztworu. Potencjał zeta wykorzystywany jest do oceny stabilności układów koloidalnych. Przyjmuje się, że układ jest stabilny gdy wartość bezwzględna potencjału zeta jest większa niż 30 mV [172][173]. Pomiar potencjału zeta może zostać wykorzystany do określenia punktu izoelektrycznego, czyli pH, dla którego potencjał zeta wynosi zero [106][174].

Potencjał zeta jest mierzalny na skutek oddziaływania elektrostatycznego między cząstkami, które zmieniają względem siebie położenie. W zależności od sposobu w jaki generowany jest ten ruch wyróżnia się cztery typy zjawisk elektrokinetycznych: potencjał przepływowy, elektroosmoza, elektroforeza oraz potencjał sedymentacyjny. Prędkość cząstek pomiędzy elektrodami mierzy się najczęściej przy wykorzystaniu efektu Dopplera (ang. Laser Doppler Velocimetry, LDV) lub techniką elektroforetycznego rozpraszania światła (ang. Electroforetic Light Scattering, ELS). Pomiar potencjału zeta z wykorzystaniem techniki ELS polega na przyłożeniu do próbki pola elektrycznego, pod którego wpływem zdyspergowane cząstki zaczynają poruszać się z charakterystyczną prędkością nazywaną ruchliwością elektroforetyczną. Pomiar tego parametru można wykonać za pomocą techniki rozpraszania światła z analizą fazy (ang. Phase Analysis Light Scattering, PALS). Metoda PALS polega na zmierzeniu przesunięć fazowych w rozproszonym świetle, spowodowanych poruszającymi się cząstkami. Znając ruchliwość elektroforetyczną można wyznaczyć potencjał zeta. Pomiar za pomocą laserowego efektu Dopplera, podczas elektroforezy, polega na przepuszczeniu przez próbkę umieszczoną w celce wiązki lasera i zmianie częstotliwości ruchu cząstek. Stosuje się dwie wiązki laserowe pochodzące z jednego źródła i przebywające podobny dystans. Pierwsza jest to wiązka rozproszona, która ulega rozproszeniu podczas przechodzenia przez badaną próbkę. Druga, przebiegająca obok próbki, jest wiązką odniesienia. Zmiany w intensywności uzyskuje się przez połączenie obu tych wiązek. Światło pada na detektor i porównywane jest z pulsacjami generowanymi sztucznie [106].

Pomiar polega na umieszczeniu kuwety z próbką w celi elektroforetycznej składającej się z dwóch elektrod i komory. Następnie generowane jest pole elektryczne przyłożone do elektrod zanurzonych w badanej cieczy. Cząstki o niezerowym potencjale zaczynają migrować do elektrody o przeciwnym znaku z szybkością, która jest proporcjonalna do wielkości potencjału zeta. Próbkę jest w tym samym czasie oświetlana światłem lasera. Odczyt potencjału

zeta dokonywany jest w chwili, kiedy ruch cząstek jest stacjonarny. Urządzenie pomiarowe do pomiaru potencjału zeta zbudowane jest z lasera, układu pomiarowego wielkości cząstek i potencjału zeta, komory pomiarowej, korelatora i komputera z odpowiednim oprogramowaniem. Zakres pomiarowy wynosi najczęściej od -220 mV do 220 mV [175].

Potencjał ζ jest jednym z ważniejszych wielkości elektrokinetycznych pozwalających na scharakteryzowanie stabilności zawiesin, z którą ściśle związane są elektryczne właściwości podwójnej warstwy. Dodatkowo znając właściwości elektrokinetyczne roztworu można oszacować wpływ agregacji oraz sedymentacji na zarodkowanie minerałów węglanowych [174].

Potencjał elektrokinetyczny zależy od ruchliwości elektroforetycznej. Grubość elektrycznej podwójnej warstwy jest zdefiniowana przez długość Debye κ^{-1} jako [176][177]:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{N_A \sum_i^{ions} e^2 z_i^2 c_i}} \quad (124)$$

gdzie: ϵ jest to stała dielektryczna dla roztworu, ϵ_0 przenikalność próżni, c_i stężenie molowe danego jonu i .

W przypadku cienkiej podwójnej warstwy ($\kappa^{-1} \ll a$, gdzie a jest promieniem cząstki), potencjał ζ opisuje równanie Smoluchowskiego [176][177]:

$$\zeta = \frac{u_e \eta}{\epsilon \epsilon_0} \quad (125)$$

gdzie: η to lepkość.

W przypadku grubej podwójnej warstwy ($\kappa^{-1} \gg a$) potencjał ζ oblicza się według wzoru Hückela [176][177]:

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{u_e \eta}{\epsilon \epsilon_0} \quad (126)$$

W układach, w których wartość κa jest pomiędzy grubą i cienką elektryczną podwójną warstwą, stosuje się równanie Henry'ego [176][177]:

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{u_e \eta}{\epsilon \epsilon_0 f_1(\kappa a)} \quad (127)$$

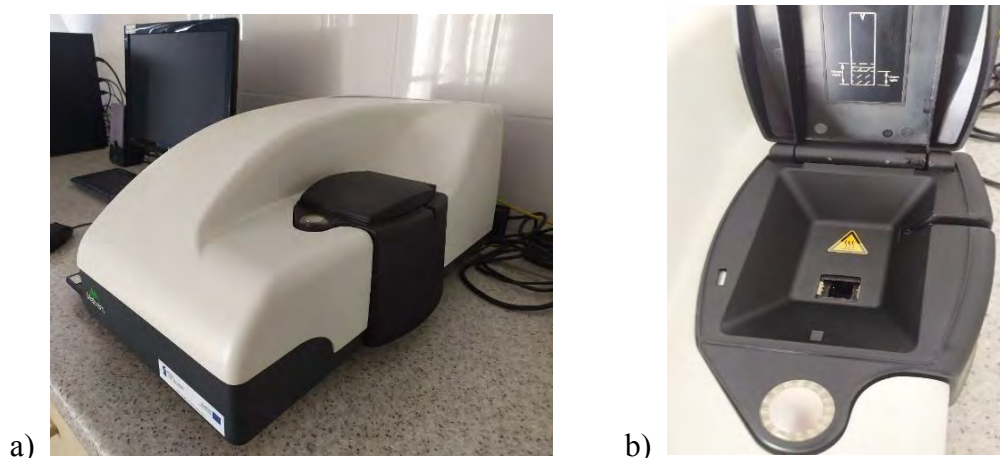
gdzie: f_I jest to funkcja Henry'ego, która zmienia się od 1 ($\kappa a \ll 1$, Hückel) do 1,5 ($\kappa a \gg 1$, Smoluchowski).

6.3.1 Pomiar potencjału zeta – przygotowanie próbek

W celu przygotowania próbek do pomiaru potencjału zeta wytrącającego się węglanu wapnia z roztworów przesyconych zmieszano odpowiednie objętości roztworów podstawowych. Stosunek molowy $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCl}_2$ wynosił 1:1. Stężenia roztworów CaCl_2 i Na_2CO_3 wynosiły 0,5 mM, 1 mM i 2 mM. Roztwory z dodatkiem Mg^{2+} przygotowano przez dodanie dodatkowo roztworu soli MgCl_2 , o stężeniu 1 mM lub 2 mM. Przygotowane roztwory przechowywano nie dłużej niż 2 tygodnie.

Potencjał ζ monitorowano przez 9000 s wykonując pomiar co 50 s przy użyciu Zetasizer Nano Z (Malvern), z absorbancją światła przy $\lambda = 632,8$ nm oraz kierunkiem wiązki lasera pod kątem 171° . Pomiar potencjału zeta rozpoczynano jedną minutę po zmieszaniu odczynników w temperaturze 25°C . Prezentowane dane uśredniono z trzech niezależnych pomiarów. Na wykresach przedstawiono odchylenie standardowe.

Kuwety pomiarowe napełniano roztworami i umieszczano w celi zetametru (rysunek 10 a). Do pomiarów wykorzystywano kuwety akrylowe o wymiarach $10 \times 10 \times 45$ mm, przez które przechodziła wiązka lasera (rysunek 10 b). Do wyznaczenia potencjału zeta zastosowano równanie Smoluchowskiego.



Rysunek 10. Pomiary potencjału elektrokinetycznego a) aparat Zetasizer Nano-ZS Malvern, b) celi pomiarowa.

6.4 Spektroskopia dielektryczna

6.5 Układ pomiarowy do badań potencjometrycznych

6.5.1 Badania z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej

Elektroda jonoselektywna (ang. Ion Selective Electrode, ISE) to taka, której potencjał względem elektrody odniesienia ulega zmianom pod wpływem aktywności jonów w badanym roztworze. Zastosowanie elektrody jonoselektywnej umożliwia pomiar stężeń kationów, anionów, niektórych substancji gazowych i związków organicznych obecnych w mierzonej próbce [178][179]. Elektrody ISE często wykorzystywane są w analizatorach wykonujących jednocześnie kilka oznaczeń stężeń różnych substancji [180].

Układy potencjometryczne do pomiaru za pomocą elektrody jonoselektywnej składają się ze wskaźnikowej elektrody jonoselektywnej, elektrody odniesienia oraz przyrządu pomiarowego mierzącego wartość siły elektromotorycznej ogniwa. Potencjał elektrody wskaźnikowej zmienia się w zależności od stężenia oznaczanego jonu oraz od zmian zachodzących w roztworze. Potencjał elektrody odniesienia natomiast w trakcie pomiarów jest stały i nie zależy od ilości oznaczanego jonu. Elektrody jonoselektywne są to najczęściej elektrody membranowe. Membrana czyli sieć polimerów tworzących filtr wrażliwy na dany jon, pod którego wpływem polimery zmieniają swoją konfigurację. W zależności od użytej membrany polimerowej zmieniają się właściwości elektrody takie jak czułość na dany jon oraz szybkość odpowiedzi na zmianę aktywności mierzonego jonu [181].

Przed pomiarem konieczne jest wykonanie kalibracji elektrod na odpowiednich roztworach wzorcowych o znanych stężeniach badanej substancji. Elektroda jonoselektywna zmienia wartość swojego potencjału w zależności od stężenia (aktywności) jonów w badanym roztworze. Pomiar opiera się na założeniu liniowej zależności potencjału elektrody od logarytmu aktywności jonów w roztworze i jest wyrażona równaniem Nernsta:

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log (a_i) \quad (128)$$

gdzie: E oznacza siłę elektromotoryczną badanego ogniwa pomiarowego złożonego z elektrody jonoselektywnej i odniesienia, E^0 jest to potencjał normalny elektrody jonoselektywnej, a_i aktywność oznaczanego jonu, n wartościowość oznaczanego jonu, F stała Faraday'a [182].

6.5.2 Pomiar pH

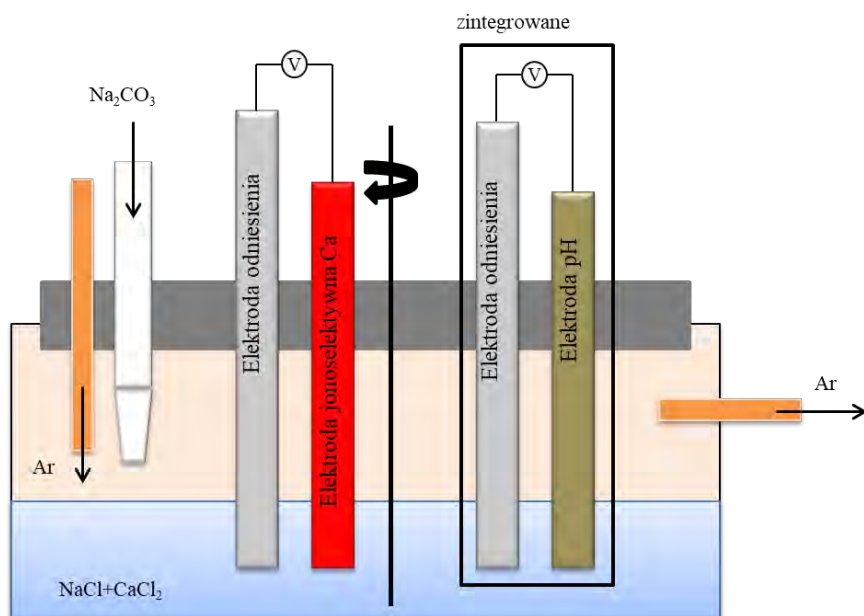
Metoda pomiaru pH służy do miary kwasowości oraz zasadowości (odczynu) roztworów wodnych. Zgodnie z definicją pH liczbowo określona jest jako ujemny logarytm dziesiętny z aktywności jonu wodorowego ($\text{pH} = -\log_{10} [a(\text{H}^+)]$). Skala pH przyjmuje wartości od 0 do 14. Pomiar pH jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod analitycznych [181][183].

Podobnie jak w przypadku pomiarów za pomocą elektrod jonoselektywnych do wyznaczenia pH stosuje się metodę potencjometryczną. pH-metry zbudowane są z dwóch zasadniczych części: pary elektrod (wskaźnikowej oraz odniesienia) tworzących z badanym roztworem ogniwo pomiarowe oraz przyrządu pomiarowego (czułego woltomierza), pozwalającego na pomiar siły elektromotorycznej tego ogniwa. Do pomiarów pH używane są elektrody jonoselektywne (wskaźnikowe), które są czułe na zmiany aktywności jonów wodorowych [181]. Układ pomiarowy złożony z elektrody szklanej i elektrody odniesienia jest uniwersalnym narzędziem pomiarowym do wyznaczenia wartości pH.

Przed pomiarem pH wykonuje się kalibrację elektrod. W trakcie pomiaru pH elektroda wskaźnikowa powinna zostać zanurzona w badanej próbce, natomiast elektroda porównawcza w roztworze o znanym pH. Do tego celu wykorzystywany jest najczęściej chlorek srebra. Woltomierz przelicza wartość pomiarów siły elektromotorycznej substancji badanej i porównawczej na wynik ze skali pH [181]. W niniejszych badaniach wykonywano kalibrację 3-punktową z użyciem roztworów wzorcowych o pH: 4, 7, 10.

6.5.3 Układ pomiarowy do badania stężenia jonów Ca^{2+} i pH

Stężenie jonów Ca^{2+} w roztworze oraz pH były monitorowane w czasie procesu wytrącania CaCO_3 . Zastosowano elektrody: jonoselektywną wapniową (Metrohm, 6.0508.110, odtwarzalność $\pm 4\%$, zakres pH 2–12, granica detekcji $5 \cdot 10^{-4} \text{mM Ca}^{2+}$) oraz odniesienia (Metrohm, 6.0750.100). Do pomiaru pH wykorzystano elektrodę ze zintegrowanym czujnikiem temperatury Pt1000, (Metrohm, 6.0258.000). Czas reakcji elektrody na zmianę stężenia jonów wapnia wynosi około dwóch sekund. Elektrodę Ca-ISE skalibrowano przed eksperymentem przy użyciu roztworów wzorcowych CaCl_2 (0,1; 1; 10 mM). Schemat stosowanego układu pomiarowego pokazano na rysunku 11.



Rysunek 11. Schemat układu elektrochemicznego stosowanego do pomiaru Ca^{2+} podczas wytrącania węglanu wapnia [17].

W celu wykonania eksperymentów śledzenia procesu wytrącania węglanu wapnia przygotowano cztery roztwory reakcyjne. Do wytrącenia czystego CaCO_3 użyto roztwory: 0,5 ml, 1 ml lub 2 ml 0,1 M CaCl_2 połączone z 1 ml 1 M NaCl , 95 ml wody destylowanej, dejonizowanej i 0,5 ml, 1 ml lub 2 ml 0,1 M Na_2CO_3 . Końcowe stężenie CaCl_2 oraz Na_2CO_3 wynosiło 0,5 mM, 1 mM lub 2 mM. Roztwory z dodatkiem Mg^{2+} przygotowano mieszając 2 ml 0,1 M CaCl_2 z 1 ml lub 2 ml 0,1 M MgCl_2 i 2 ml 0,1 M Na_2CO_3 . Stężenie docelowe MgCl_2 było równe 1 mM lub 2 mM. Roztwory zmieszano z 1 ml 1 M NaCl i napełniono 94 lub 93 ml destylowanej dejonizowanej wody w celu uzyskania końcowej objętości 100 ml. Pomiaru wykonywane były w stałej temperaturze 25°C. W celu utrzymania stałej temperatury pomiarowej zastosowano termostat laboratoryjny cyrkulacyjny firmy Julabo, model F12 (rysunek 12). Dodatkowo układ pomiarowy był przedmuchiwany argonem aby uniknąć wpływu dwutlenku węgla z atmosfery na pH układu reakcyjnego. Czas pomiaru wynosił 9000 sekund.



Rysunek 12. Układ pomiarowy do badania stężenia jonów Ca^{2+} oraz pH.

7 Odczynniki i materiały

W wykonywanych eksperymentach wykorzystywano następujące komercyjnie dostępne odczynniki, bez dodatkowego oczyszczania:

- Chlorek wapnia ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M= 147,02 \text{ g/mol}$), Fluka
- Węglan sodu (Na_2CO_3 , $M= 105,99 \text{ g/mol}$), Chempur Piekary Śląskie
- Chlorek magnezu ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M= 203,31 \text{ g/mol}$), Fluka
- Chlorek sodu (NaCl , $M= 58,44 \text{ g/mol}$), Sigma-Aldrich
- woda dejonizowana, destylowana (system Milli-Q-PLUS 185).

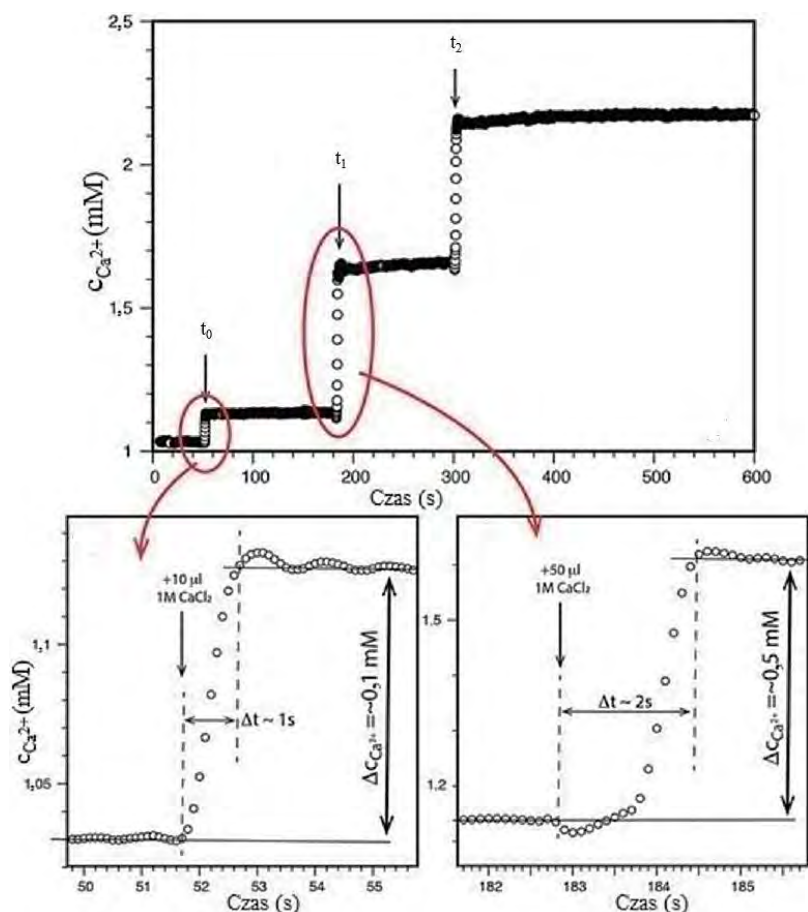
8 Wyniki

8.1 Wpływ przesylenia na nukleację i transformację węglanu wapnia

8.1.1 Analiza odpowiedzi układu potencjometrycznego

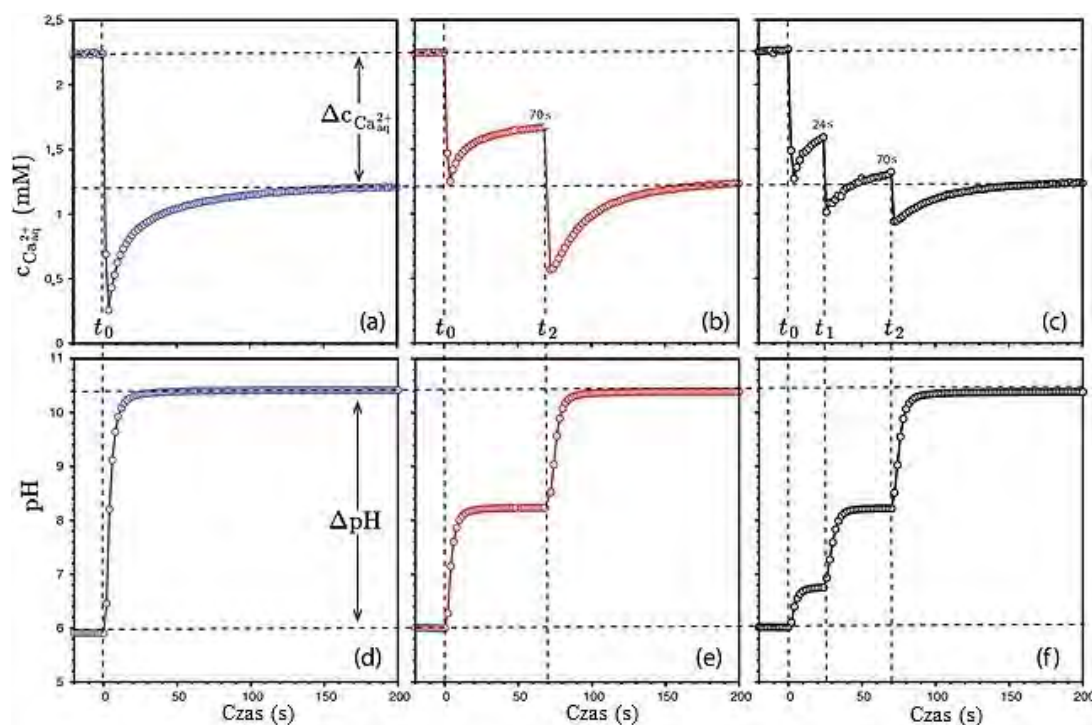
Badanie wpływu przesylenia na proces tworzenia węglanu wapnia rozpoczęto od zbadania odpowiedzi układu potencjometrycznego. Na początku skupiono się na analizie pierwszych 200 sekund pomiaru. Pokazany poniżej wykres 3 przedstawia czas odpowiedzi elektrody jonoselektywnej Ca-ISE na zmianę stężenia Ca^{2+} (mierzony z rozdzielczością 0,1 s). Stan równowagi zostaje zaburzony przez dodanie stężonego roztworu CaCl_2 wprowadzonego w najbardziej odległej pozycji od elektrody Ca-ISE. Na czas odpowiedzi elektrody (Δt) składa się czas potrzebny do osiągnięcia przez układ równowagi dyfuzyjnej i stabilizacji potencjału

elektrody. Czas reakcji jest krótszy niż 1 sekunda, jeśli zakłócenie jest małe (dodanie 10 μl 1M CaCl_2 , $\sim 10\%$ zmiana stężenia Ca^{2+}). Dla pięciokrotnie większego zakłócenia (dodanie 50 μl 1M CaCl_2 , $\sim 44\%$ zmiana stężenia Ca^{2+}) czas reakcji wynosi dwie sekundy. Należy zauważyć, że zmiana stężenia Ca^{2+} na każdym etapie zarodkowania jest zwykle mniejsza niż 1–2% a monitorowanie jest przeprowadzane z dokładnością do dwóch sekund.



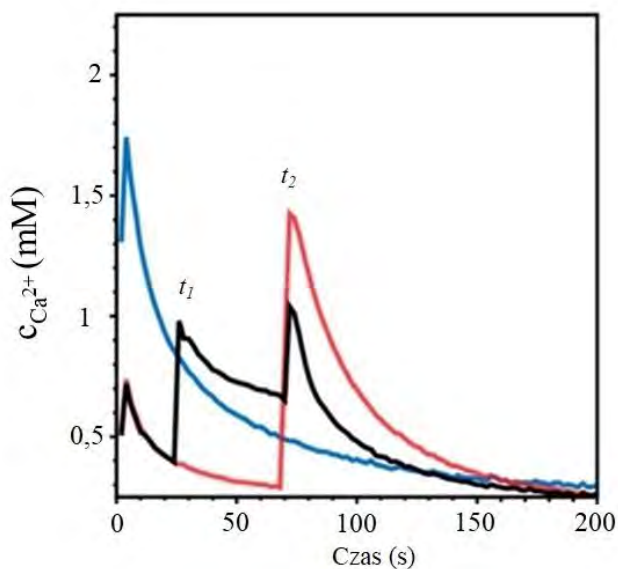
Wykres 3. Czas odpowiedzi elektrody jonoselektywnej wapniowej Ca-ISE na zmianę stężenia Ca^{2+} w funkcji czasu (mierzony z dokładnością do 0,1 sekundy) [17].

Dodatkową analizę zmiany stężenia jonów Ca^{2+} i pH na początku eksperymentu oraz po zmieszaniu CaCl_2 i Na_2CO_3 (czas t_0) przedstawia wykres 4. Pokazano trzy różne schematy dodawania Na_2CO_3 : a) jako pojedynczy zastrzyk, b) jako dwa dodatki w czasie t_0 i t_2 , c) jako trzy dodatki w czasie t_0 , t_1 i t_2 . Wszystkie wyniki pokazują spadek stężenia jonów Ca^{2+} oraz wzrost pH po dodaniu roztworu węgla sodu. Zmiana składu chemicznego roztworu jest proporcjonalna do ilości dodanego w czasie Na_2CO_3 . W każdym przypadku stężenia jonów Ca^{2+} po kilkudziesięciu sekundach powracają do wyższych wartości.



Wykres 4. Zmiany stężeń jonów Ca^{2+} (a–c) i pH (d–f) obserwowane w czasie pierwszych 200 sekund zarodkowania i wytrącania węglanu wapnia. Roztwór Na_2CO_3 dodano do mieszaniny $CaCl_2$ i $NaCl$ a) w pojedynczym zastrzyku b) dwa dodatki w czasach t_0 i t_2 lub c) trzy dodatki w t_0 , t_1 i t_2 [17].

Przedstawione na wykresach zależności zmian pH i $[Ca^{2+}]$ można interpretować jako chwilowe parowanie jonów lub wytrącanie metastabilnych form $CaCO_3$, powstających lokalnie w warunkach wysokiego przesylenia np. w trakcie mieszania lub w wyniku wystąpienia heterogeniczności. Wartości stężenia jonów Ca^{2+} oraz pH, stabilizują się po upływie 200 sekund. Dla wszystkich trzech sposobów dodawania reagenta stężenie jonów Ca^{2+} oraz pH stabilizują się do podobnych wartości. Jednocześnie wykazując ten sam spadek ilości Ca^{2+} ($\Delta c_{Ca_{aq}^{2+}}$) i wzrostu pH (ΔpH).

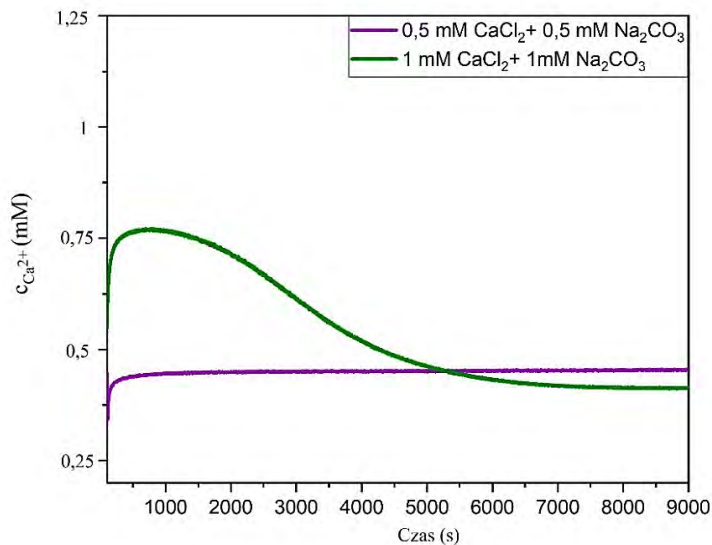


Wykres 5. Zmiana stężenia Ca^{2+} w powstałym osadzie w funkcji czasu reakcji (wyniki uśrednione z trzech pomiarów eksperymentalnych). Wykres przedstawia pierwsze 200 sekund po zmieszaniu odczynników z jednym (niebieskim), dwoma (czerwonym) i trzema (czarny) cyklami w procesie wytrącania – rozpuszczania.

Przejsiowe zmiany zachodzące w roztworach w momencie początkowym po zmieszaniu reagentów nie było przedmiotem niniejszych badań. Skupiono się na procesie, następującym później, analizowano dane eksperymentalne po czasie 200 s od zainicjowania wytrącania fazy stałej.

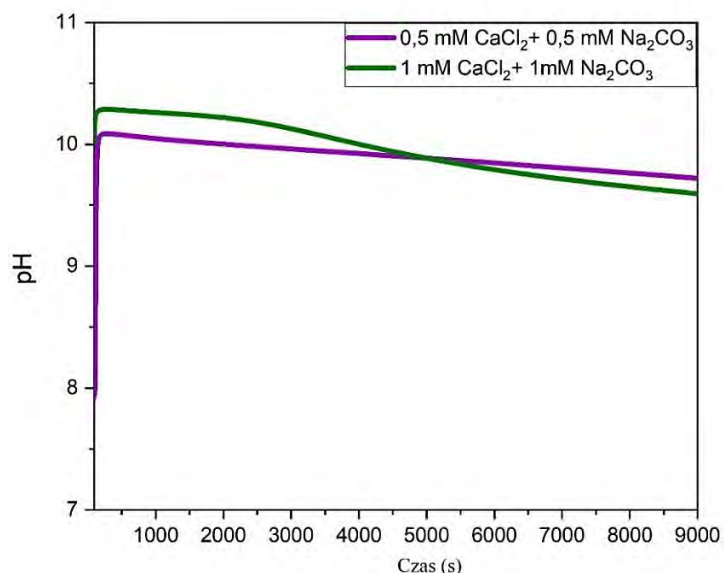
8.1.2 Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} i pH w procesie wytrącania CaCO_3

W trakcie procesu wytrącania lekko przesyconego roztworu CaCO_3 , zbadano zmiany stężenia jonów wapnia (Ca^{2+}) dla trzech próbek o różnych początkowych stężeniach reagentów. Wartość iloczynu rozpuszczalności węglanu wapnia jest równy $3,36 \cdot 10^{-9}$. Dla stosowanych roztworów wyjściowych iloczyn stężeń jonów wynosi odpowiednio $2,5 \cdot 10^{-7}$ dla próbki 0,5 mM oraz 10^{-6} dla próbki 1 mM. W początkowej fazie procesu wytrącania obserwujemy wzrost stężenia jonów Ca^{2+} do wartości maksymalnej wynoszącej 0,75 mM dla stężenia 1 mM oraz 0,42 mM dla stężenia 0,5 mM. Maksimum stężenia jonów w roztworze odpowiada początkowi procesu wytrącania. Dla próbki 1 mM zaobserwowano powolny spadek i stabilizację stężenia na poziomie 0,41 mM. W przypadku próbki 0,5 mM stężenie jonów Ca^{2+} bardzo szybko (po około 500 s) ustala się na stałym poziomie około 0,45 mM.



Wykres 6. Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} w czasie wytrącania węglanu wapnia dla próbek o stężeniach CaCl_2 oraz Na_2CO_3 wynoszących 0,5 mM oraz 1 mM.

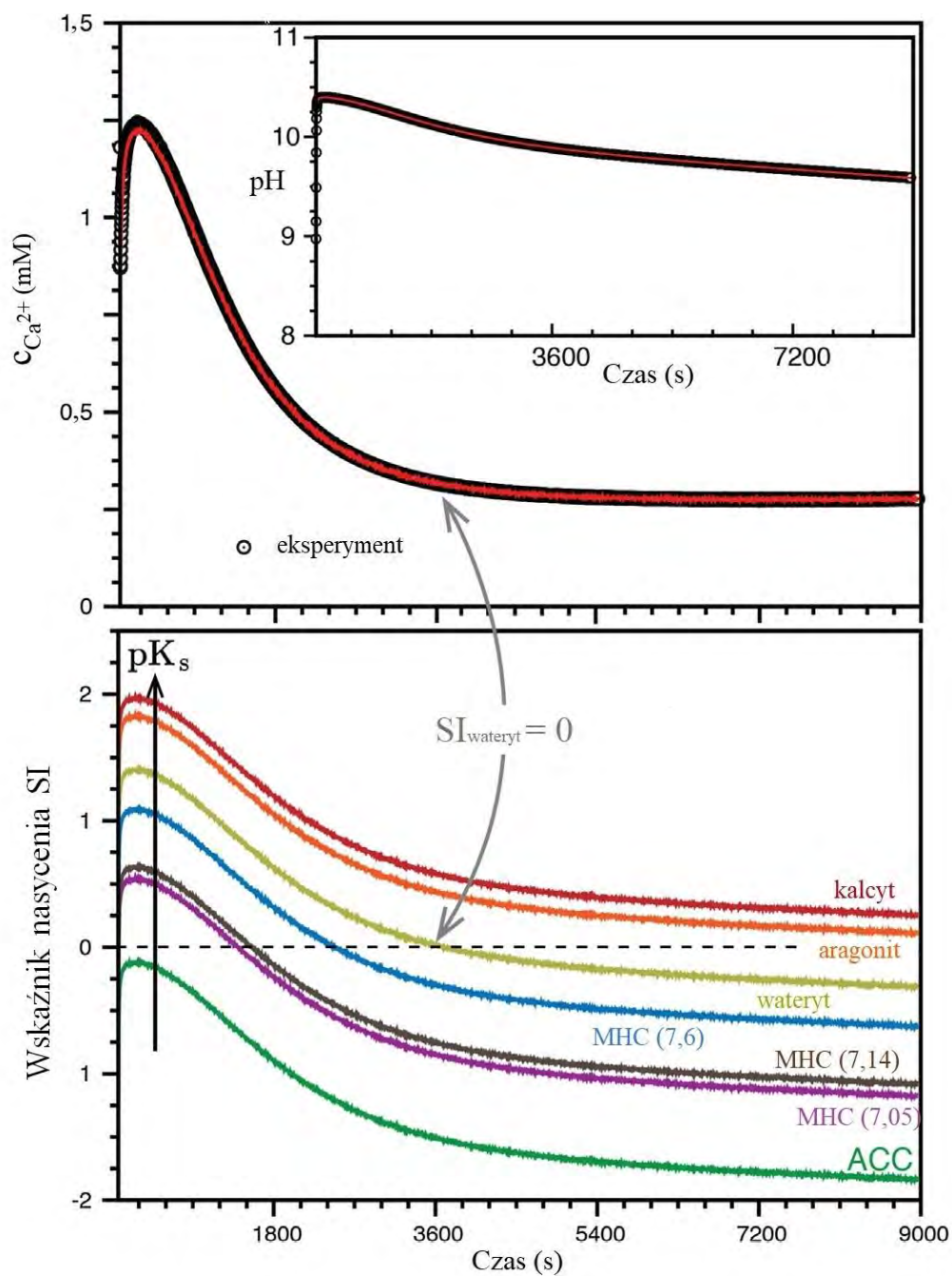
W trakcie prowadzenia wytrącania węglanu wapnia monitorowano wartości pH. Wykres 7 przedstawia zmiany pH w czasie wytrącania CaCO_3 mierzonych jednocześnie podczas pomiarów stężenia jonów Ca^{2+} . Zakres pH dla stężenia 0,5 mieścił się w zakresie od 9,8 do 10,03 dla 1mM od 9,65 do 10,25. Wartość pH uległa niewielkim zmianom w czasie trwania eksperymentu.



Wykres 7. Zmiany pH roztworu w czasie wytrącania węglanu wapnia o stężeniach początkowych reagentów 0,5 mM i 1 mM.

Po zbadaniu stężeń 0,5 oraz 1 mM, w celu dalszego zgłębiania procesu zarodkowania i wzrostu węglanu wapnia, postanowiono zwiększyć wyjściowe stężenie do 2mM. Dokonano dokładnej analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych. Porównano je ze zmianą wskaźników nasycenia w czasie odmian polimorficznych węglanu wapnia. Na wykresie 8 pokazano wyniki eksperymentalne oraz obliczone zmiany ogólnego stężenia Ca^{2+} i pH w czasie. Wyjściowe stężenie odczynników to 2 mM CaCl_2 oraz 2 mM Na_2CO_3 . Przez pierwszą godzinę stężenie Ca^{2+} w roztworze i pH zmniejszają się zgodnie z wytrącaniem się fazy CaCO_3 . Po nagłym spadku, stężenie Ca^{2+} stabilizuje się przy wartości 0,32 mM, wartość pH roztworu natomiast nadal spada.

Wykres 8 przedstawia obliczenia wskaźników nasycenia, SI (ang. Saturation Index) dla możliwych do wystąpienia faz węglanowych. Wskazuje to, że wartość, w której stężenie jonów Ca^{2+} stabilizuje się po upływie około godziny od rozpoczęcia pomiarów, koreluje ze wskaźnikiem nasycenia SI względem waterytu (SI (wateryt) <0), preferencyjne rozpuszczanie waterytu. Wartość wskaźnika nasycenia SI kalcytu i aragonitu pozostają dodatnie w czasie dłuższym niż 1 godzina. Wynika z tego, że powstały wateryt, który jest najmniej termodynamicznie stabilny, powinien przekształcić się w kalcyt lub aragonit. Jest mało prawdopodobne aby ten ostatni wytrącił się przy braku jonów Mg^{2+} , co potwierdzają zdjęcia SEM przedstawiające romboedryczną morfologię kryształów, typową dla kalcytu i jednocześnie brak cząstek o morfologii w kształcie igieł, charakterystycznej dla aragonitu (patrz rozdział 2.2). Na podstawie przedstawionych wyników badań wnioskuje się, że ostateczną odmianą polimorficzną węglanu wapnia obecną w roztworze jest kalcyt.



Wykres 8. Zestawienie eksperymentalnych i obliczonych wartości uśrednionego stężenia Ca^{2+} i pH w czasie 9000 sekund. Dolny wykres przedstawia obliczoną zmianę wskaźników nasycenia SI dla kalcytu, waterytu, aragonitu, uwodnionej formy węgla wapnia, monohydroksykalcytu, MHC (dla różnych wartości pK_s) oraz amorficznego węgla wapnia, ACC w czasie [17].

Tabela 3 przedstawia dane obliczonych stężeń jonów dla badanych układów. Stężenia początkowe reagentów $CaCl_2$ oraz Na_2CO_3 wynosiło 0,5, 1 oraz 2 mM. Stężenia porównano z wynikami uzyskanymi za pomocą elektrody jonoselektywnej.

Tabela 3. Wyznaczone teoretycznie stężenia jonów w układzie pomiarowym z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej.

Stężenie $\text{CaCl}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ [M]	0,0005	0,001	0,002
Stężenia w układzie przed dodaniem Na_2CO_3			
Ca^{2+} [M]	0,00051	0,00102	0,00208
Cl^- [M]	0,01111	0,01224	0,01458
Na^+ [M]	0,01010	0,01020	0,01042
pomiar Ca^{2+} Ca-ISE przed dodaniem Na_2CO_3 [M]	0,00050	0,00120	0,00230
Stężenia w układzie po dodaniu Na_2CO_3			
Ca^{2+} [M]	0,00050	0,00100	0,00200
Cl^- [M]	0,01100	0,01200	0,01400
Na^+ [M]	0,01100	0,01200	0,01400
CO_3^{2-} [M]	0,00050	0,00100	0,00200

Współczynnik nasycenia wyznaczano wykorzystując wzór:

$$SI_i = \log \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} + a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_i} \quad (129)$$

Korzystając z powyższego wzoru, wyznaczono wskaźnik nasycenia dla odmian polimorficznych węgla wapnia.

$$pK_s = -\log_{10}(K_s) \quad (130)$$

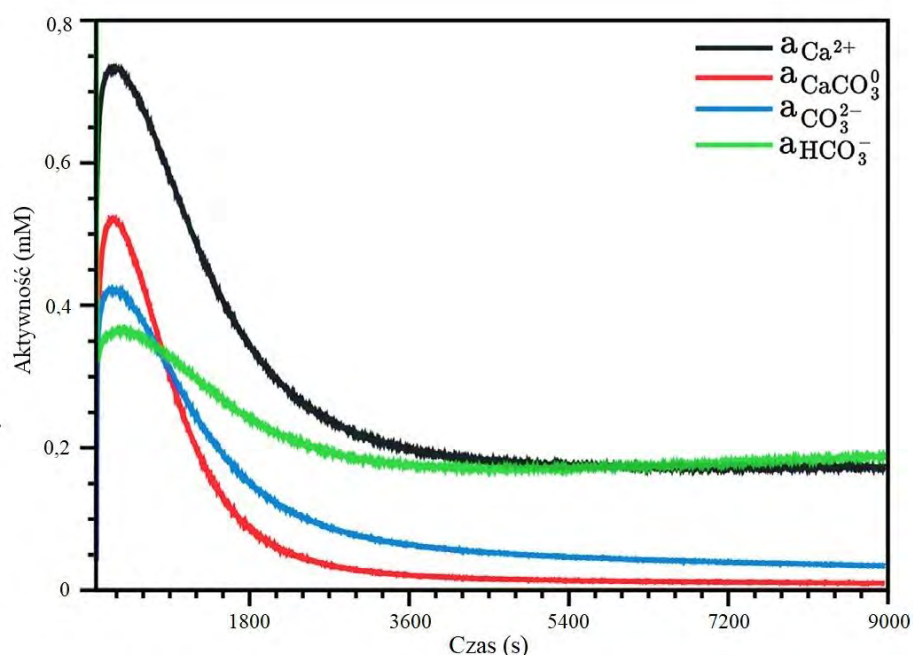
Obliczone wartości wskaźników nasycenia zebrano w tabeli 4. Najwyższa wartość SI jest dla kalcytu i wynosi 2,08. Wartości wskaźnika nasycenia aragonitu wynoszą 1,93 a dla waterytu 1,51. Wartość SI spada wraz ze stabilnością odmiany polimorficznej CaCO_3 .

Tabela 4. Fazy stałe uwzględnione w czasowo–rozdzielczych obliczeniach specjacji i początkowe wartości wskaźnika nasycenia po zmieszaniu odczynników (tj. w czasie t_0 ; umożliwiające równowagę pH, ale przed wytrąceniem fazy stałej).

Faza stała (polimorfy węgla wapnia)	$pK_s = -\log_{10}(K_s)$	SI (t_0)
Kalcyt	8,48	2,08
Aragonit	8,34	1,93
Wateryt	7,91	1,51
Amorficzny węgiel wapnia (ACC)	6,39	-0,01
Monohydrokalcyt (MHC) $\text{CaCO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$	7,60	1,20
	7,05	0,65
	7,14	0,74

Następnie prowadzono analizę aktywności jonów Ca^{2+} , CaCO_3^0 , CO_3^{2-} oraz HCO_3^- w roztworze reakcyjnym. Pokazany powyżej wykres 9 przedstawia uzyskane wyniki. Aktywność jonów Ca^{2+} to linia czarna, CaCO_3^0 przedstawia kolor czerwony, CO_3^{2-} oznaczono barwą niebieską oraz HCO_3^- zieloną. Wartości wyznaczono dla warunków prowadzenia eksperymentów. Na początku procesu wytrącania w mieszaninie reakcyjnej najwyższa jest aktywność jonów Ca^{2+} oraz CaCO_3^0 , najniższa natomiast aktywność jonów HCO_3^- . Po początkowym dynamicznym wzroście do wartości maksymalnej, zaobserwowano spadek aktywności jonów. Aktywność malała przez około 3600 sekundach. Po tym czasie następował spadek związany z trwającym procesem wytrącenia minerałów. Aktywność dla jonów Ca^{2+}

oraz HCO_3^- osiągnęła równowagę dla wartości około 2 mM. W przypadku pozostałych jonów aktywność dążyła do zera.



Wykres 9. Obliczona aktywność jonów Ca^{2+} , CaCO_3^0 , CO_3^{2-} oraz HCO_3^- w roztworze reakcyjnym, w czasie prowadzenia eksperymentu [17].

8.1.1 Modelowanie specjacji jonów

Gebauer i in. [70] przedstawili przełomowe wyniki badań wczesnych etapów zarodkowania węgla wapnia. Zastosowali oni metodę śledzenia postępu reakcji za pomocą wapniowej elektrody jonoselektywnej (Ca-ISE). Jednakże interpretacja takich pomiarów, z uwagi na złożoność zachodzących procesów, nadal pozostaje trudna. Różnica w stężeniu pomiędzy początkowo dodanymi jonami Ca^{2+} a tymi wykrytymi przez Ca-ISE nie wynika jedynie z (wstępnego) zarodkowania CaCO_3 [70]. Każdy stabilny kompleks Ca^{2+} jest również odpowiedzialny za ukrywanie jonów Ca^{2+} z puli wykrywalnych przez Ca-ISE. W niniejszej pracy, w celu precyzyjnej interpretacji sygnału z elektrody Ca-ISE, połączono monitorowanie potencjometryczne z obliczeniami teoretycznymi. Takie podejście umożliwiło dokładne określenie ilości wytrąconego ciała stałego, składu fazy wodnej, wskaźników nasycenia możliwych faz węglanowych oraz potencjału elektrokinetycznego wytrącających się cząstek [17].

W celu przewidywania dystrybucji badanych substancji chemicznych oraz wskaźników nasycenia dla możliwych do powstania faz węglanowych wykonano modelowanie specjacji jonów. Jako dane wejściowe przyjęto początkowy skład chemiczny roztworu z zależną od czasu wartością pH. Założono, że kinetyka specjacji jonów w roztworze jest szybka w porównaniu z procesem zarodkowania a zatem skład masowy natychmiast równoważy się z wytrąconą substancją stałą. W obliczeniach specjacji uwzględniono różne rodzaje par jonów. Z danych literaturowych [185][186] wynika, że pary jonów i klastrów a nie jony składowe, są głównymi elementami w powstawaniu i wzroście kryształów węglanu wapnia. Elektroda Ca-ISE mierzy tylko wolne jony Ca^{2+} w roztworze.

Układ nieliniowych równań bilansu masy zmodyfikowano tak aby zawierał dodatkowe ograniczenie rozpuszczalności. Rozwiązywany jest iteracyjnie aż osiągnięta zostanie różnica między doświadczalnie zmierzonym a obliczonym stężeniem Ca^{2+} mniejsza niż 0,001% (dla danej wartości pH).

$$\min_{\text{Ca}_{\text{solid}}^{2+}} \delta_{\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}} = \left| c_{\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}(\text{exp})} - c_{\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}(\text{calc})} \right| \quad (131)$$

gdzie: ilość jonów Ca^{2+} w stanie stałym jest obliczana jako różnica pomiędzy ilością całkowitą Ca^{2+} (tj. początkowym stężeniem Ca^{2+} , $c_{\text{Ca}}(t_0)$) a ilością Ca^{2+} w fazie wodnej we wszystkich możliwych stanach specjacji:

$$\text{Ca}_{\text{solid}}^{2+} = c_{\text{Ca}}(t_0) - \sum_i^{\text{aqueous}} a_{\text{Ca}_i} / \gamma_{\text{Ca}_i} \quad (132)$$

gdzie: $a_{\text{Ca}_i}, \gamma_{\text{Ca}_i}$ są współczynnikami aktywności jonów Ca^{2+} w i -fazach wodnych, ($c_{\text{Ca}_i} = a_{\text{Ca}_i} / \gamma_{\text{Ca}_i}$). Rozważane reakcje zostały pokazane w tabeli 5.

Współczynniki aktywności obliczono ponownie w każdym przedziale czasowym za pomocą równania Debye-Hückela:

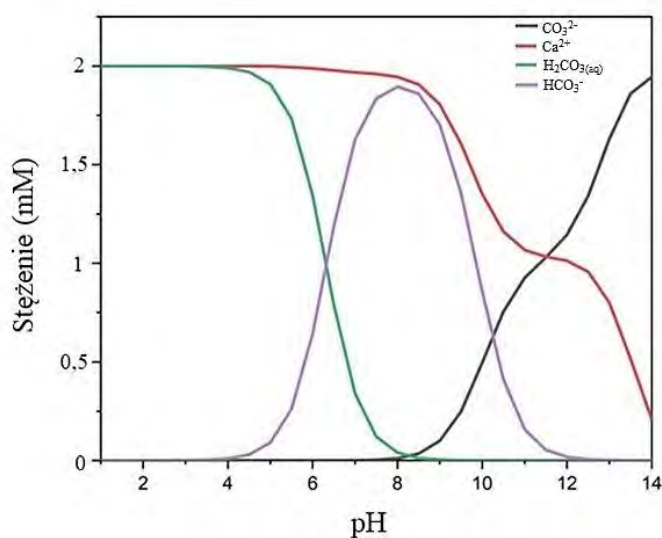
$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + b_i\sqrt{I} \quad (133)$$

gdzie: A, B to zależne od temperatury parametry Debye-Hückela (A = 0,51, B = 0,33 przy $T = 25$ °C), a_i, b_i to specyficzne parametry dla jonów związane z promieniem jonów (zaczepnięte z [187][188] z_i to wartościowość a I jest siłą jonową ($I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$, gdzie c_i oznacza stężenie i -związku).

Tabela 5. Reakcje wodne uwzględnione w czasowo-rozdzielczych obliczeniach specjacji [188]–[192].

Reakcja	pK= -log ₁₀ (K)
$\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{CaCl}^{+}$	0,696
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{CaCl}_{2(\text{aq})}$	0,644
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{aq})}^0$	-3,224
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{CaHCO}_3^{+}$	-11,435
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^{+} + \text{H}^{+}$	12,78
$\text{Na}^{+} + \text{HCO}_3^{-} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_{3(\text{aq})}^0$	0,25
$\text{Na}^{+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NaCO}_3^{-}$	-1,27
$\text{Na}^{+} + \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{NaOH}_{(\text{aq})}$	10
$\text{Na}^{+} + \text{Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(\text{aq})}$	0,777
$\text{H}^{+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^{-}$	-10,329
$2\text{H}^{+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	-16,681

Rozkład jonów w roztworze, podczas wytrącania węglanu wapnia, został wyznaczony przy użyciu programu geochemicznego Visual Minteq 3.0. Program ten jest narzędziem przeznaczonym do obliczeń specjacji jonów, rozpuszczalności minerałów oraz procesów sorpcji. Visual MINTEQ bazuje na stałych reakcji chemicznych [184]. Do modelu wprowadzono dane pomiarowe dla stężenia węglanu wapnia 2mM w celu uzyskania rozkładu jonów CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^{-} dla zmiany wartości pH w zakresie od 1 do 14.

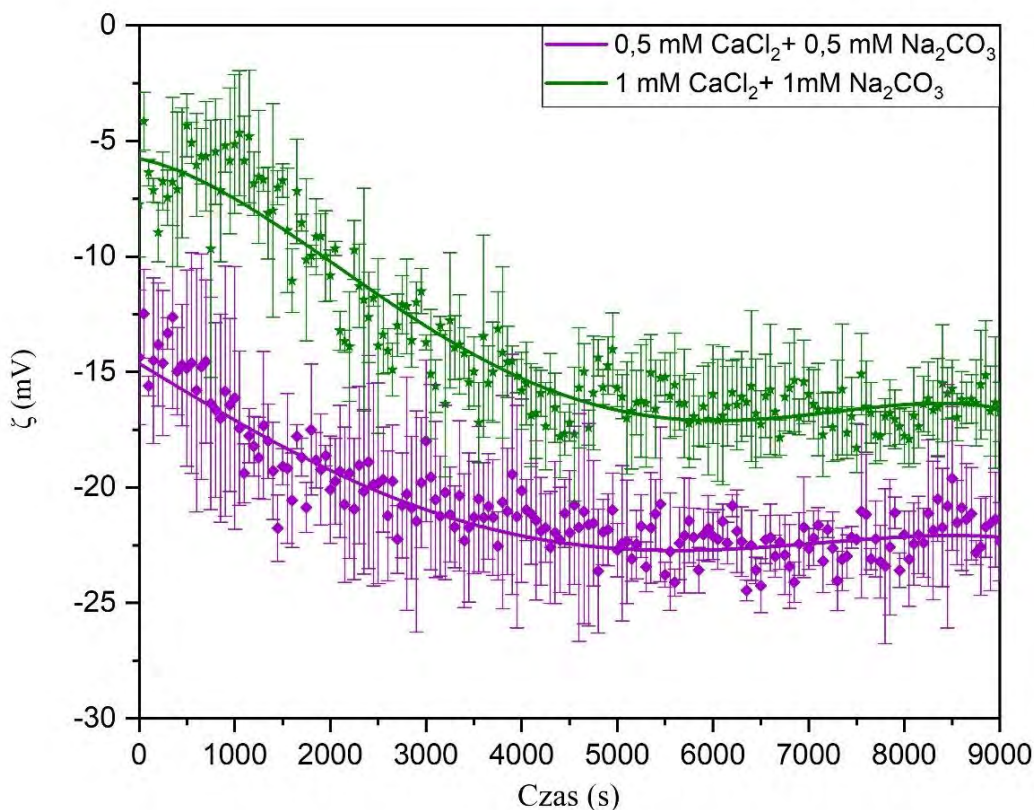


Wykres 10. Rozkład jonów CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- przy zmianie pH 1–14 dla stężeń początkowych użytych w eksperymentach 2mM przygotowany w programie Visual Minteq 3.0.

8.1.1 Właściwości elektrokinetyczne a przemiany polimorficzne węgla wapnia w czasie procesu wytrącania

Zbadano zależności pomiędzy przebiegiem zmian potencjału ζ podczas procesu wytrącania a przemianami polimorficznymi tworzącej się fazy krystalicznej węgla wapnia. Na wykresie 11 pokazano zmierzone *in situ* wartości potencjału zeta dla stężeń wyjściowych CaCl_2 oraz Na_2CO_3 wynoszących odpowiednio: 0,5 mM (kolor fioletowy) i 1 mM (zielony). Przedstawiono wartości uśrednione z 3 pomiarów. Dla najniższego z badanych stężeń (0,5 mM) początkowa średnia wartość potencjału zeta wynosiła -14,37 mV. Następnie wartość potencjału spada do wartości -22,7 mV po czasie 5000 sekund. Dla stężenia CaCO_3 1 mM potencjał zeta na początku pomiarów wynosił -7,74 mV, po upływie 4350 sekund stabilizuje się przy wartości -16,5 mV. Dla wszystkich pomiarów pokazanych na wykresie 11 zastosowano odchylenie standardowe oraz przybliżenie, bazujące na funkcji wielomianu czwartego rzędu ($n=4$).

Zmiana wartości potencjału w czasie zależna jest od wartości stężenia jonów Ca^{2+} oraz CO_3^{2-} . Początkowe duże fluktuacje wartości stopniowo stabilizują się [17]. Wartość potencjału zeta maleje podczas procesu wzrostu minerałów węglanowych.



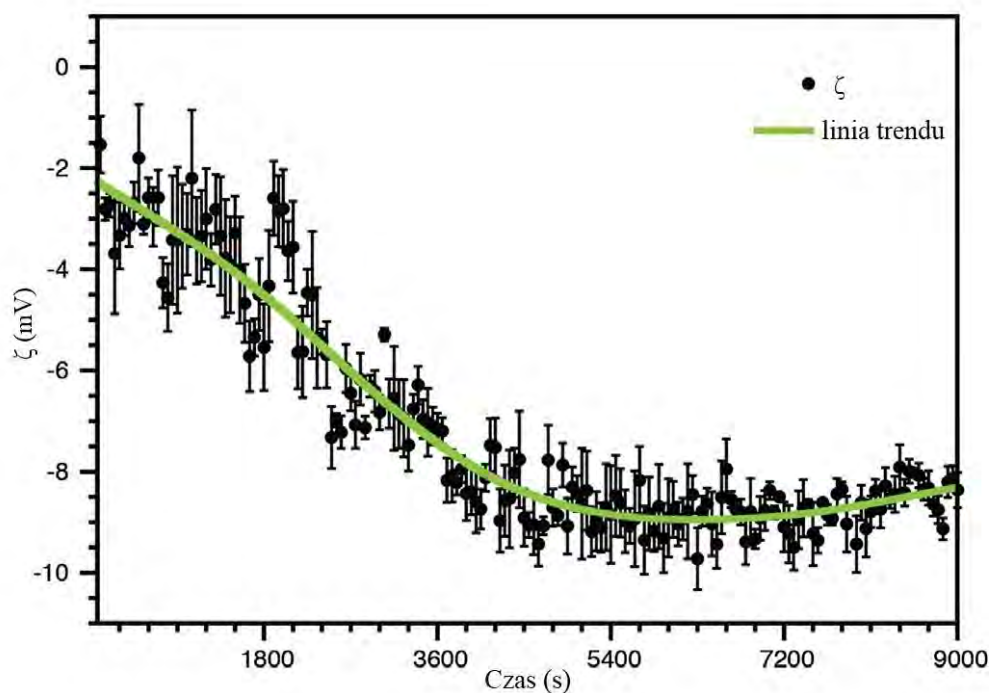
Wykres 11 Zmiany potencjału zeta w czasie dla stężenia wyjściowego CaCl₂ oraz Na₂CO₃ równego 0,5 mM (krzywa fioletowa) i 1 mM (zielona). Odchylenie standardowe wyznaczone dla wartości z trzech niezależnych pomiarów.

Następnie wykonano pomiar dla roztworu o większym przesyleniu (iloczyn rozpuszczalności = $4 \cdot 10^{-6}$). Stężenia wyjściowe roztworów CaCl₂ oraz Na₂CO₃ wynosiły 2 mM. Czas trwania eksperymentu wynosił 9000 sekund (wykres 12). Wartość zbadanego potencjału ζ zmieniała się w zakresie od -2 mV do -8,62 mV. Ujemna wartość potencjału zeta sugeruje, że powierzchnia cząstek jest ujemnie naładowana. Inna struktura jonów w warstwie powierzchniowej, spowodowanej transformacją pomiędzy odmianami polimorficznymi węgla wapnia, wpływa na zmianę potencjału ζ . Dodatkowo można wnioskować, że cząstki zlokalizowane są daleko od neutralizacji elektrostatycznej w płaszczyźnie poślizgu. Kalcyt ma niższą wartość bezwzględną potencjału ζ oraz wyższą wartość ładunku powierzchniowego niż wateryt. Przedstawiony na wykresie 12 spadek potencjału ζ jest zgodny z przemianą waterytu w kalcyt. Transformacja wateryt – kalcyt obejmuje uwolnienie jonów H⁺ z granicy faz węglan wapnia/ elektrolit do roztworu. Powoduje to obniżenie wartości pH. Protony powierzchniowe mogą być uwalniane, gdy jony H₃O⁺ znajdujące się blisko powierzchni węglanów, które

zostaną zastąpione jonami Ca^{2+} lub jony Ca^{2+} utworzą pary jonowe z jonami OH^- , zgodnie z poniższymi reakcjami:



lub



Wykres 12. Zmiany potencjału zeta dla początkowego stężenia reagentów CaCl_2 i Na_2CO_3 wynoszącego 2 mM, odchylenie standardowe dla wartości z trzech niezależnych pomiarów [17].

Tabela 6 przedstawia zmierzone i obliczone wartości potencjału zeta. Jeden z parametrów modelu ($\text{pCO}_{3,\text{IEP}}$ lub pCa_{IEP}) został zoptymalizowany w celu odtworzenia danych eksperymentalnych [17]. Zmierzona eksperymentalnie wartość potencjału ζ na koniec pomiaru wyniosła -8,62 mV.

Tabela 6. Wartości potencjału zeta otrzymane z danych eksperymentalnych oraz obliczeń [17] [193].

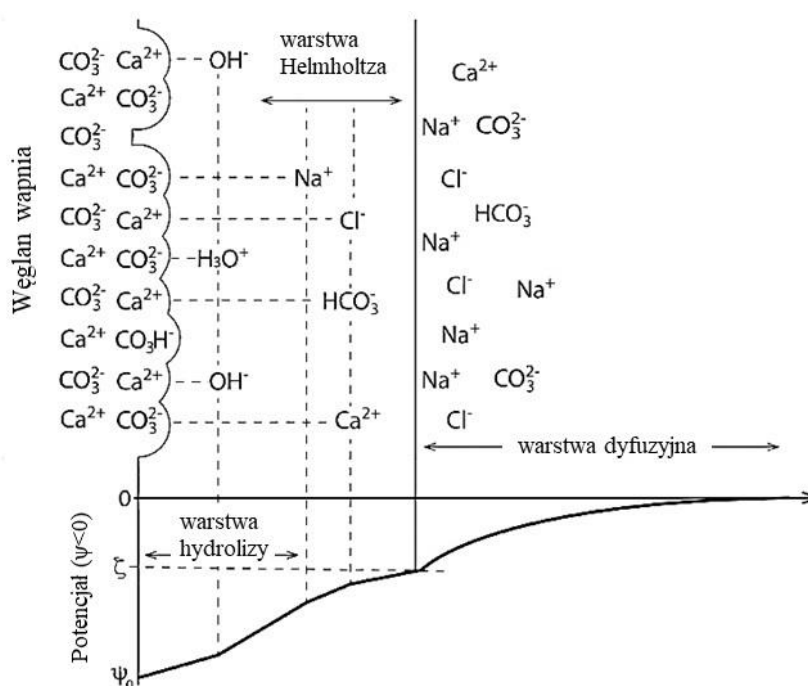
Punkt izoelektryczny parametryzacja obliczeń potencjału zeta	ζ_{Ca} (mV)	ζ_{CO_3} (mV)	$\zeta = \zeta_{Ca} + \zeta_{CO_3}$ (mV)
pCO _{3,IEP} =4,51, pCa _{IEP} =3,97	-0,22	-0,22	-0,44
pCO _{3,IEP} =4,51, pCa _{IEP} =2,705	-8,40	-0,22	-8,62
pCO _{3,IEP} =5,756, pCa _{IEP} =3,97	-0,35	-8,27	-8,62
Potencjał ζ wyznaczony eksperymentalnie po czasie 9000 s.	-8,62		

Wartość potencjału zeta dla kalcytu zależna jest od wielu czynników: rodzaju stosowanego materiału, wartości pH (tj. dodanie kwasu/ zasady lub zmiana pCO₂), zmienności proporcji w układzie ciało stałe/ ciecz. Częstym problemem w interpretacji wyników pomiarów potencjału ζ jest ograniczony dostęp do dokładnych warunków pomiarowych – w szczególności pH oraz szybkości mieszania [133].

Wartości pH punktu izoelektrycznego (ang. Isoelectric Point) wahają się od 5,8 [194] do 10,8 [195]. Berlin i in.[196] jako przyczynę rozbieżności wartości zarówno pH_{IEP} jak i pH_{PZC} (czyli punktu zerowego, ang. Point of Zero Charge) wskazują, że ładunek elektryczny zależy od pochodzenia kalcytu (naturalny lub sztuczny). Według Sifferta i in. [197] obserwowane różnice można wyjaśnić przez zmiany stężeń, sposobu mieszania podczas pomiaru czy obecności atmosferycznego dwutlenku węgla (CO₂). Dodatkowo na wartość potencjału wpływać może ciśnienie pCO₂ [46][48][108][145]. Trudna również jest kontrola zmiany ładunku na powierzchni kalcytu w roztworze wodnym (w szczególności dla układów naturalnych) [147][199][200] z uwagi na rodzaj i stężenia jonów obecnych w zawiesinie wodnej [136][138][194][201].

8.1.1.1 Modelowanie potencjału zeta

W dotychczasowych publikacjach brakuje kinetycznego modelu powierzchni elektrostatycznej PWE opisującego zachowanie cząstek podczas przebiegu procesu wytrącania minerałów. Istnieją jednak modele opisujące równowagę [193][202][203], które za pomocą przedstawionych wzorów pomagają zrozumieć zachowanie potencjału elektrokinetycznego cząstek. W modelu przedstawionym w niniejszej pracy oraz publikacji Prus i in. [17] zastosowane są dwa podejścia: termodynamiczny model powierzchni i potencjału zeta typu Nernsta [202][204]–[206] oraz model w oparciu o podejście kompleksowania powierzchni opracowane przez Heberlinga i in. [202][203].



Rysunek 13. Schemat podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz węglan wapnia/ elektrolit. Ładunek powierzchniowy jest określony przez jony zlokalizowane na powierzchni i produkty ich hydrolyzy. Potencjał ζ określa potencjał w płaszczyźnie poślizgu.

Model termodynamiczny zakłada, że stężenie jonów w odległości x od naładowanej powierzchni jest wyznaczone z rozkładu Boltzmanna. W przypadku jonów Ca^{2+} można wyznaczyć za pomocą zależności:

$$[Ca^{2+}]_x = [Ca^{2+}]_{bulk} \exp\left(\frac{-2e\psi(x)}{k_B T}\right) \quad (136)$$

gdzie: $\psi(x)$ jest potencjałem elektrostatycznym w odległości x od powierzchni, k_B to stała Boltzmann.

Następnie powyższe równanie przekształcono, tak aby wyrazić je w funkcji stężeń jonów z uwzględnieniem określonej odległości, której odpowiada płaszczyzna ścinania. Wyrażenie opisujące potencjał elektrokinetyczny przyjmuje postać:

$$\zeta(Ca^{2+}) = \frac{k_B T}{2e} \ln\left(\frac{[Ca^{2+}]_{bulk}}{[Ca^{2+}]_{IEP}}\right) = \frac{k_B T}{2e} (pCa_{IEP} - pCa_{bulk}) \quad (137)$$

gdzie: pCa_{IEP} odpowiada konkretnemu stężeniu Ca^{2+} , w którym $\zeta(Ca^{2+})=0$ (czyli w punkcie izoelektrycznym, IEP).

Analogicznie, podobne wyrażenie można uzyskać za wkład wynikający z nagromadzenia jonów CO_3^{2-} w płaszczyźnie ścinania:

$$\zeta(CO_3^{2-}) = \frac{k_B T}{2e} \ln\left(\frac{[CO_3^{2-}]_{IEP}}{[CO_3^{2-}]_{bulk}}\right) = \frac{k_B T}{2e} (pCO_{3,bulk} - pCO_{3,IEP}) \quad (138)$$

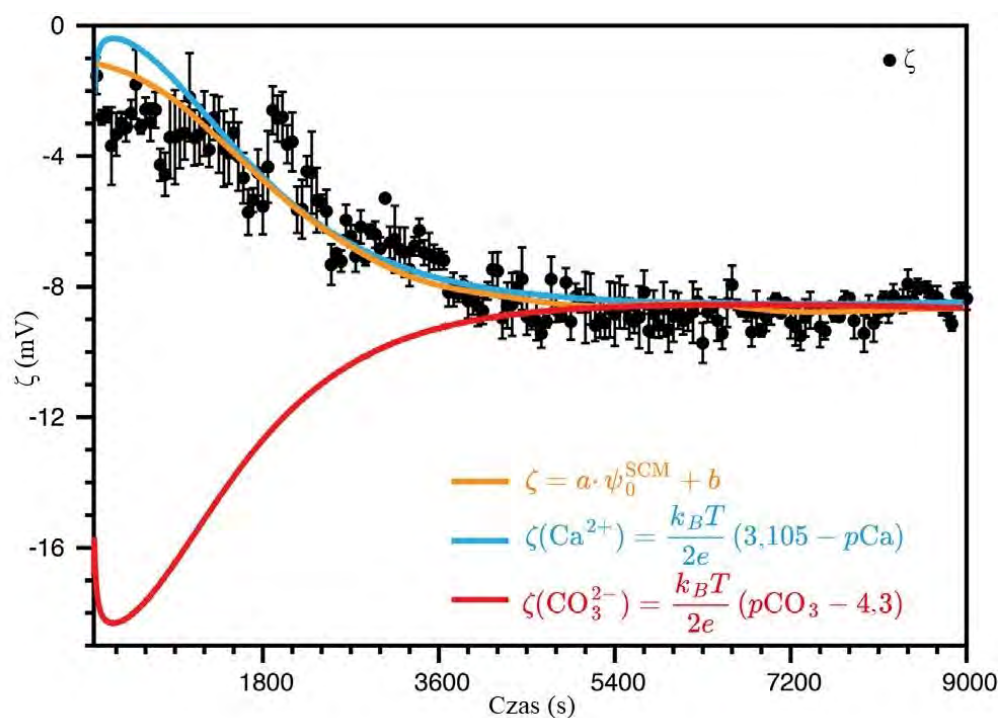
W przypadku, gdy zarówno jony Ca^{2+} jak i CO_3^{2-} są uważane za jony potencjałotwórcze, PDI, można założyć, że efektywny potencjał elektrokinetyczny jest średnią arytmetyczną lub średnią ważoną przedstawionych powyżej równań (137) i (138). Wyprowadzenia te zostały przygotowane na podstawie opracowanych przez Donnet i in. [193] wzorów na potencjał elektrokinetyczny węgla wapnia:

$$\psi_0 = \frac{RT}{4F} [(pCa_{PZC} - pCa) - (pCO_{3,PZC} - pCO_3)] \quad (139)$$

Powyższe równania łączą ze sobą skład fazy wodnej z ilością możliwą do zmierzenia. Zależności te nie uwzględniają struktury podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz minerał/ elektrolit. Zastosowano model kompleksowania powierzchni dla kalcytu (1014) opracowany przez Heberlinga i in. [202][203]. Jako dane wejściowe wprowadzono zmierzone wartości pH oraz aktywności jonów Ca^{2+} i CO_3^{2-} wzdłuż ścieżki zarodkowania. Takie podejście pozwala wyznaczyć potencjał powierzchniowy (ψ_0) za pomocą dwóch dodatkowych parametrów a i b reprezentujących różnicę w położeniu powierzchni na granicy poślizgu oraz jonów adsorpcji w warstwie Sterna [193][207]. Następnie ψ_0 jest przekształcany do potencjału zeta (ζ):

$$\zeta = a\psi_0 + b \quad (140)$$

Pokazane równania (137) i (138) służą jako przybliżenie, ponieważ nie uwzględniają zależności parametrów modelu od czasu. Badania pokazują, że struktura podwójnej warstwy elektrycznej różni się w zależności od rodzaju i wielkości cząstek, fazy krystalicznej oraz stechiometrii powierzchni [176][208]–[210].



Wykres 13. Zmiany potencjału zeta w czasie wytrącania węglanu wapnia o stężeniu wyjściowym reagentów 2 mM. Wartości eksperymentalne (czarne kropki) oraz obliczone (linie ciągłe czerwona, niebieska oraz pomarańczowa).

Na wykresie 13 pokazano wyniki modelowania teoretycznego przebiegu zmian potencjału zeta. Przybliżenie wyznaczone zostało za pomocą równań typu Nernsta. Zastosowane wzory (137) i (138) sugerują, że powierzchnia elektrostatyczna jest na początku w największym stopniu kontrolowana przez jony Ca^{2+} . Udział jonów węglanowych, $\zeta(\text{CO}_3^{2-})$ po upływie około godziny jest równy ilości jonów $\zeta(\text{Ca}^{2+})$. Ta obserwacja jest zgodna ze zmianami aktywności jonów potencjałotwórczych. Przedstawione przebiegi stężeń jonów Ca^{2+} bardzo przypominają zmiany potencjału ζ . Po godzinie, aktywność jonów Ca^{2+} w roztworze wodnym stabilizuje się, do czego przyczyniają się za równo jony węglanowe jak i potencjał ζ , co jest zgodne z wcześniejszymi elektrokinetycznymi badaniami zachowań cząstek CaCO_3 [193]. Przedstawione na wykresie 13 krzywe opracowywane zostały dla warunków równowagi

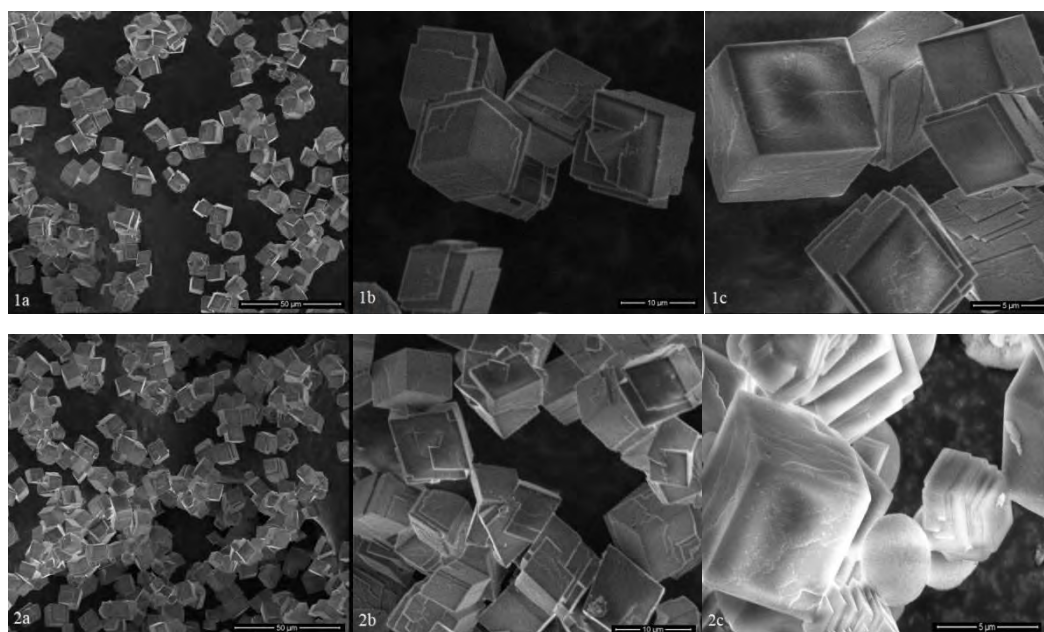
termodynamicznej, bazując na równaniach (137), (138) i (140). Dopasowanie bazujące na modelu kompleksowania powierzchni pokazuje, że zmiany potencjału ζ odzwierciedlają zachowania potencjału na powierzchni. Wskazuje, że za kompleksowanie jonów Ca^{2+} na powierzchni minerału odpowiada zużyciu jonów Ca^{2+} w fazie wodnej. W konsekwencji obserwowany jest także, zależny od czasu, elektrokinetyczny proces transformacji i wzrostu cząsteczek węglanu. Model kompleksowania powierzchni (ang. Surface Complexation Model, SCM) wyznaczony został za pomocą równań przedstawionych w tabeli 7.

Tabela 7. Równania wykorzystane do wyznaczenia modelu kompleksowania powierzchni.

Reakcja	$\log_{10}K$
$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-18,15
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	-7,82
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+ + \text{H}^+$	-17,04
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{CaCO}_3^0_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	-14,93
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-12,70
Protonacja lub deprotonacja grup powierzchniowych: $\equiv\text{CO}_3\text{H}^{1-x}$, $\equiv\text{CaOH}^{x-1}$	
$\equiv\text{CaOH}^{x-1} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CaOH}_2^x$	-0,17
$\equiv\text{CO}_3\text{H}^{x-1} \leftrightarrow \equiv\text{CO}_3\text{H}^{-x} + \text{H}^+$	0,17
Reakcje kompleksowania jonów	
$\equiv\text{CaOH}^{x-1} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}_2^x \cdots \text{Cl}^-$	-0,22
$\equiv\text{CaOH}^{x-1} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}^{x-1} \cdots \text{Na}^+$	0,56
$\equiv\text{CaOH}^{x-1} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}^{x-1} \cdots \text{Ca}^{2+}$	1,68
$\equiv\text{CaOH}^{x-1} + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}_2^x \cdots \text{HCO}_3^-$	-17,94
$\equiv\text{CaOH}^{x-1} + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \equiv\text{CaOH}_2^x \cdots \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-4,73
$\equiv\text{CO}_3\text{H}^{1-x} + \text{Na}^+ \leftrightarrow \equiv\text{CO}_3^{-x} \cdots \text{Na}^+ + \text{H}^+$	0,73
$\equiv\text{CO}_3\text{H}^{1-x} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{CO}_3^{-x} \cdots \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+$	1,85

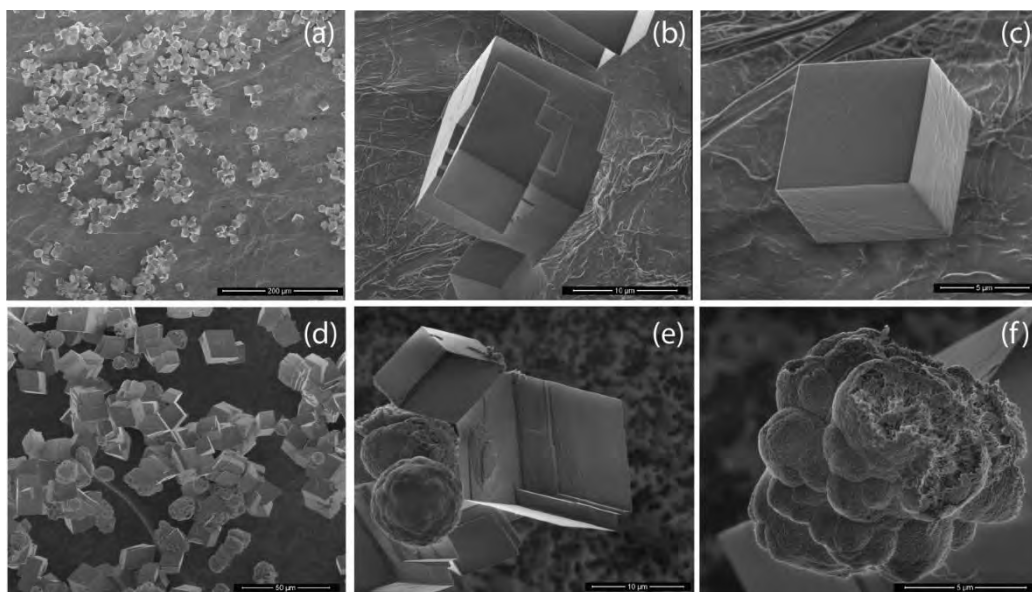
8.1.2 Zmiana morfologii cząstek węgla wapnia w trakcie procesu wytrącania

Szybkość zarodkowania i wzrostu jest proporcjonalna do początkowego stanu nasycenia roztworu. Im wolniejsza szybkość wzrostu, tym większe są utworzone kryształy. Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego pokazane na rysunku 14 potwierdzają, że przy mniejszym przesyleniu roztworu otrzymujemy większe romboedryczne kryształy – charakterystyczne dla kalcytu a mniej cząstek podobnych do waterytu (kształt kulisty). Im większe przesylenie roztworu, tym więcej tworzy się drobnych i mniej stabilnych termodynamicznie kryształów. Poniżej przedstawiono zdjęcia SEM wytrąconego węgla wapnia wykonane około dwie godziny po zmieszaniu reagentów (CaCl_2 i Na_2CO_3).



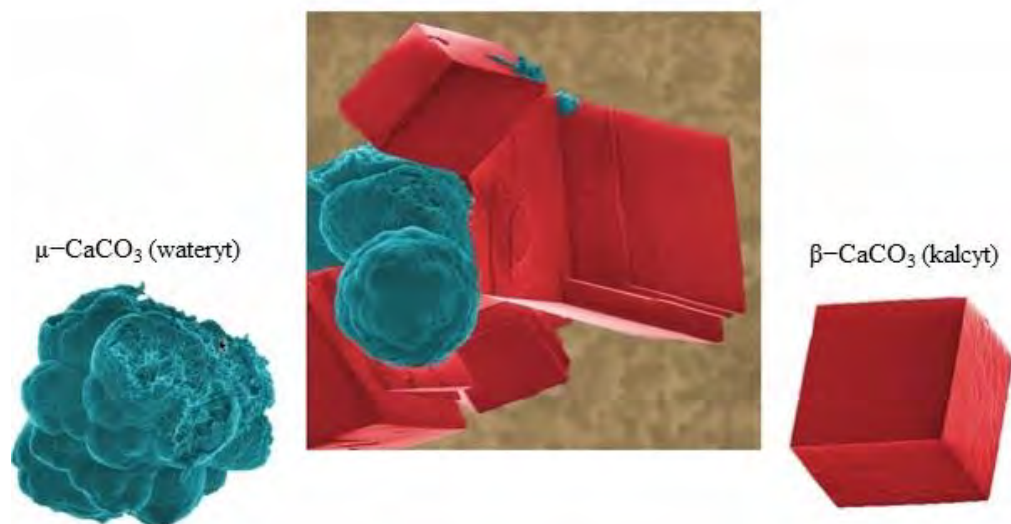
Rysunek 14. Zdjęcia SEM obrazujące morfologię wytrącanego węgla wapnia otrzymywanych dla stężenia wyjściowego CaCl_2 i Na_2CO_3 : 1 a–c 0,5 mM; 2 a–c 1 mM. Zdjęcia a–znacznik skali 50 μm, b–10 μm; c–5 μm. Zdjęcia przedstawiają romboedryczny kalcyt oraz sferyczny wateryt.

Zdjęcia SEM wykonane dla stężenia początkowego reagentów 2 mM pokazują obecność cząstek o morfologii kalcytu (kryształy romboedryczne, rysunek 15 a, b, c) i waterytu (morfologia sferyczna, rysunek 15 d i f). Na zdjęciu 15 e widać za równo morfologię sferolityczną, jak i romboedryczną. Na podstawie obserwacji morfologii kryształów można stwierdzić powstanie polimorfów waterytu, który w miarę postępu reakcji stopniowo przekształca się w kalcyt [17].



Rysunek 15. Zdjęcia SEM obrazujące przebieg wytrącania węglanu wapnia dla stężenia 2 mM (morfologia romboedryczna, a–c, e) i waterytu (morfologia sferyczna, d–f) [17].

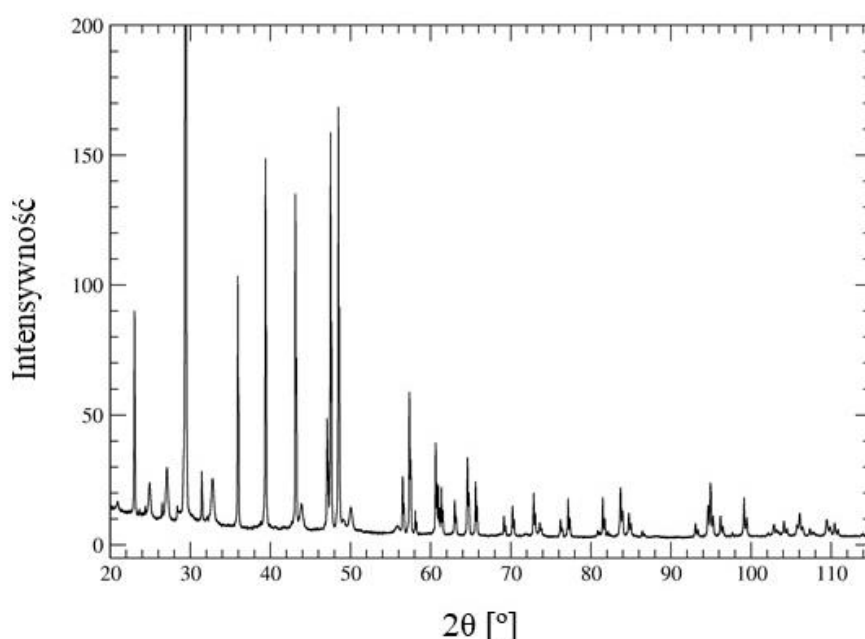
Przedstawiony poniżej rysunek 16 pokazuje wygląd romboedrycznego kalcytu, który został zaznaczony kolorem czerwonym oraz kulistego, sferycznego waterytu (barwa niebieska).



Rysunek 16. Zdjęcie SEM obrazujące morfologię romboedryczną kalcytu – kolor czerwony oraz kulistego waterytu – kolor niebieski.

8.1.3 Charakterystyka strukturalna minerałów węglanowych

Wykonano pomiar otrzymanego osadu za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) aby zidentyfikować powstałą strukturę krystaliczną. Badania wykonano po trzech godzinach od zmieszania reagentów węglanu sodu oraz chlorku wapnia o stężeniach 2 mM. Na wykresie 14 przedstawiono otrzymane widmo XRD dla badanych eksperymentalnie struktur węglanu wapnia. Zaobserwowano piki typowe dla struktury kalcytu. Przeprowadzony eksperyment potwierdził, że osad po czasie 3 h zachowuje strukturę sieci kalcytu.



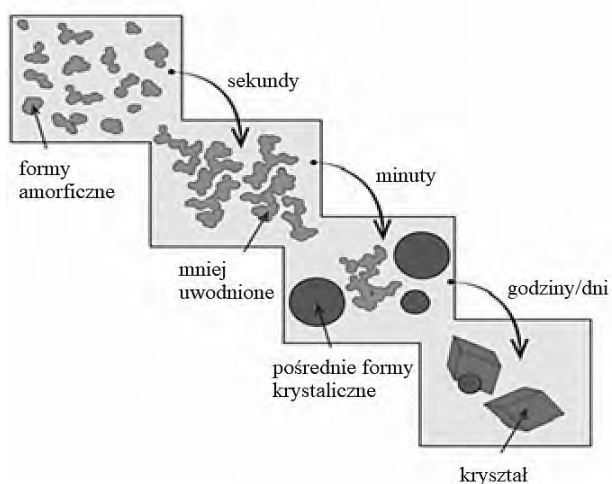
Wykres 14. Analiza składu fazowego osadu węglanu wapnia wykonana za pomocą XRD.

8.1.4 Wpływ stężenia na proces wytrącania – podsumowanie

Przebieg ścieżek nukleacji węglanu wapnia to złożony i trudny do śledzenia proces [7][77][211]. Wynika to częściowo z dynamiki sił podwójnej warstwy elektrycznej, które regulują rozpuszczanie i wytrącanie węglanów [146][212][213].

Dzięki przeprowadzonym badaniom prześledzono przebieg nukleacji węglanu wapnia w oparciu o pomiary elektrochemiczne umożliwiające śledzenie kinetyki pomiaru (pomiar stężenia Ca^{2+}) i zmian właściwości elektrochemicznych tworzącego się osadu oraz obserwację morfologii. Na początku procesu, tuż po zainicjowaniu wytrącania, powstają niestabilne formy węglanu wapnia. Po kilku minutach przekształcają się w mniej uwodnione formy. Następnie

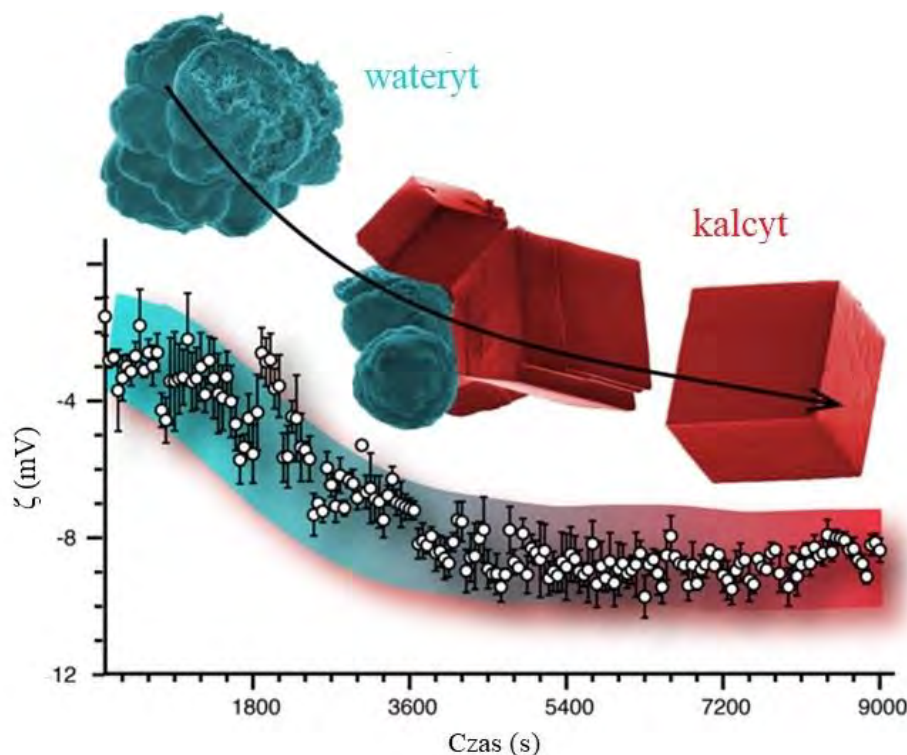
tworzą się pośrednie formy krystaliczne (sferolityczne formy węgla wapnia, jakim jest wateryt). Po dłuższym czasie (rzędu kilku godzin), tworzy się kryształ kalcytu (romboedryczny). Opisane przemiany zostały przedstawione schematycznie na rysunku 17. Pokazano wieloetapowość procesu wytrącania i wzrostu węglanów – badając proces wytrącania przedstawiono, że początkowa faza metastabilna jest spójna z wytrącaniem waterytu, który z czasem przekształca się w kalcyt. Wczesne fazy pośrednie choć mniej stabilne energetycznie niż fazy końcowe, są kinetycznie faworyzowane. Po czasie, transformacja większości minerałów podąża w kierunku minimum energii swobodnej, czyli w kierunku najbardziej termodynamicznie stabilnej odmiany polimorficznej. W przypadku węgla wapnia jest to kalcyt.



Rysunek 17. Schemat ścieżki nuklacji węgla wapnia [17].

W niniejszych badaniach wykazano, że dzięki połączeniu obliczeń teoretycznych z pomiarami elektroforetycznymi i potencjometrycznymi możliwe jest monitorowanie w czasie procesów wytrącania i rozpuszczania cząstek węgla wapnia. Za pomocą przedstawionych technik monitorowano wytrącanie się CaCO_3 z lekko przesyconego roztworu (wskaźnik nasycenia wapnia ~ 2). Metastabilna faza węgla wapnia – wateryt, tworzy się w ciągu pierwszych kilku minut. Jony Ca^{2+} regulują zmiany potencjału zeta w trakcie przebiegu całej ścieżki nuklacji. Po upływie około godziny, proces wytrącania zwalnia, stężenie Ca^{2+} stabilizuje się. Obserwowane w czasie wartości potencjału ζ , pH roztworu, wskaźników nasycenia SI i morfologii pozwalają śledzić przebieg procesu wytrącania węgla wapnia na drodze przemiany waterytu w kalcyt (rysunki 17 i 18). Przemiana waterytu w kalcyt odbywa się na drodze rozpuszczanie–krystalizacja i przebiega w ciągu pierwszych trzech godzin od

rozpoczęcia eksperymentu. Uzyskane wyniki są zgodne z wcześniejszymi badaniami ścieżek nukleacji węglanów [214].



Rysunek 18. Graficzne przedstawienie zmian potencjału zeta w czasie wraz z przemianami morfologii tworzącej się fazy krystalicznej węglanu wapnia: w początkowej fazie sferolityczne kryształy waterytu (niebieski) i jego transformacja do romboedrycznych, stabilnych form kalcytu (czerwony).

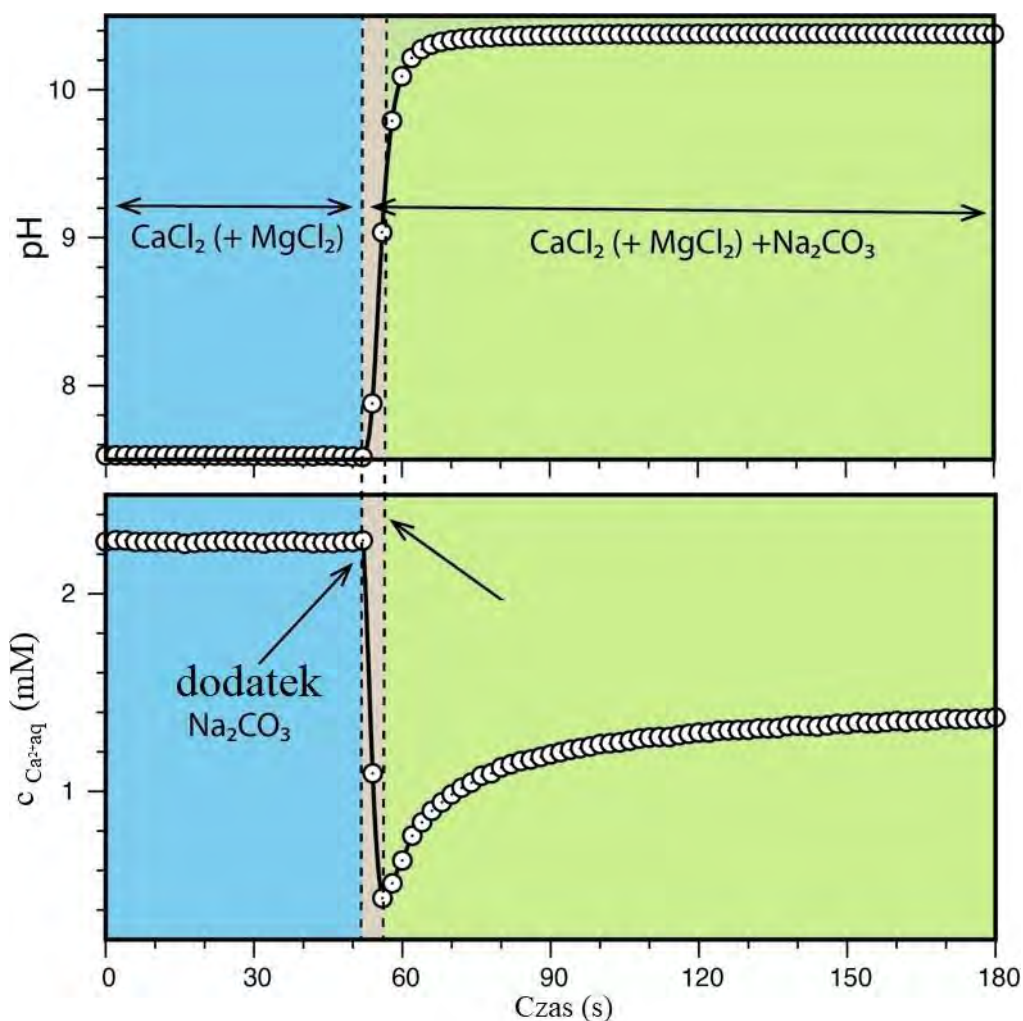
Uzyskane wyniki pozwalają również wnioskować, że trwałe odmiany polimorficzne kalcytu najszybciej tworzą się w przypadku największego z badanych stężeń, 2 mM, w przypadku którego stabilizacja potencjału następuje najszybciej (po 3900 s). Najdłużej trwa tworzenie kalcytu dla układu 0,5 mM, potencjał zeta dla tego układu ulega stabilizacji po czasie 5000 sekund. Najwyższe wartości bezwzględne potencjału ζ , świadczące o wysokiej stabilności

układu, uzyskano dla stężenia 0,5 mM ($|\zeta|=23$ mV). Najniższe wartości i stabilność układu zaobserwowano dla stężenia reagentów 2 mM ($|\zeta|=4$ mM).

8.2 Wpływ jonów Mg^{2+} na proces wytrącania węglanu wapnia

8.2.1 Wyznaczenie pomiaru stężenia jonów Ca^{2+} za pomocą ISE oraz pH dla układu z dodatkiem Mg^{2+}

W celu zbadania szybkości wzrostu i składu osadu oraz wpływu dodatku jonów Mg^{2+} monitorowano zmiany stężenia jonów wapnia za pomocą wapniowej elektrody jonoselektywnej. W celu rozpoczęcia procesu wytrącania do zmieszanych roztworów $CaCl_2$ i $MgCl_2$ dodawano roztwór Na_2CO_3 . Pomiar prowadzono z dodatkiem elektrolitu $NaCl$. Wyniki porównano z wynikami otrzymanymi dla układu z analogicznym początkowym stężeniem reagentów, bez dodatku Mg^{2+} . Pomimo mieszania, wokół dodawanego Na_2CO_3 mogą wytworzyć się lokalne przesylenia i powstaje rodzaj metastabilnej fazy węglanu wapnia (np. fazy amorficzne lub podobne do waterytu). Zjawisko to jest widoczne w momencie początkowego spadku stężenia wapnia w ciągu około minuty po zmieszaniu odczynników. Następnie obserwuje się wzrost stężenia jonów wapnia w roztworze. Za czas rozpoczęcia każdego eksperymentu przyjęto moment, w którym stężenie jonów wapnia, po zmieszaniu odczynników, osiągało stan minimalny (wykres 15).

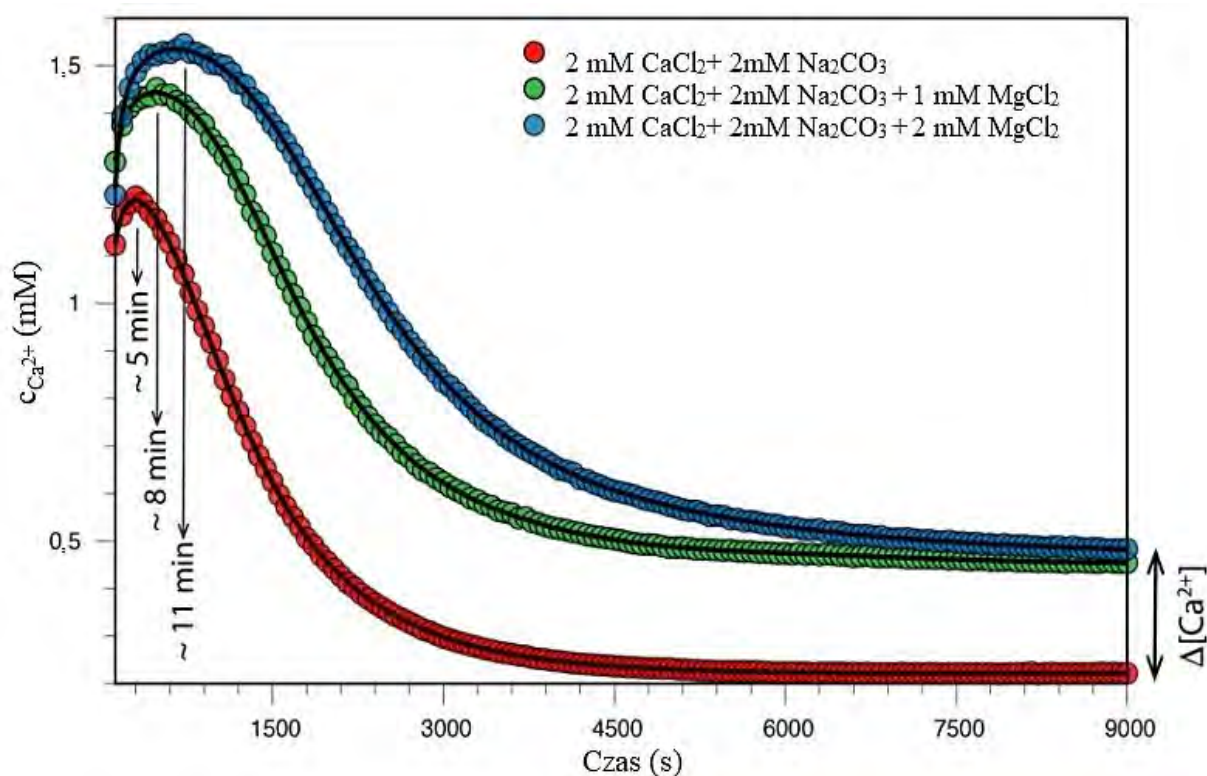


Wykres 15. Zmiany pH roztworu i stężenia jonów wapnia w czasie wytrącania CaCO_3 w obecności jonów Mg^{2+} . pH roztworu i stężenie jonów wapnia są stabilne do momentu dodania Na_2CO_3 (czas mieszania) do układu pomiarowego $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Dane dla układu $2 \text{ mM CaCl}_2 + 2 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{ mM MgCl}_2$.

Wykres 15 przedstawia przebieg początku zarodkowania węglanu wapnia z dodatkiem 1 mM Mg^{2+} w czasie. Pomiary wykonano przy użyciu Ca-ISE i elektrody szklanej. Stężenie jonów wapnia i pH roztworu są stabilne do momentu dodania Na_2CO_3 . Stężenie jonów wapnia spada od wartości początkowej $2,25 \text{ mM}$ osiągając minimum po czasie 56 s . pH podczas procesu wzrasta w zakresie od $7,8$ do $10,2$. Czas, w którym stężenie jonów Ca^{2+} osiąga najniższą wartość, posłużył do ponownego ustawienia skali czasu (przeskalowania do ustawienie $t_0=0$). Skala czasowa pomiarów pokazana na wykresach 16 i 17 jest w odniesieniu do czasu t_0 .

W niniejszej pracy zbadano wpływ nieorganicznych jonów magnezu na proces wytrącania. Za pomocą elektrody jonoselektywnej badano zmiany stężenia jonów Ca^{2+} przy

dodatku do badanego układu jonów Mg^{2+} o stężeniu 1 mM oraz 2 mM. Zaobserwowano podobny przebieg krzywych jak w przypadku braku jonów magnezowych. Po krótkim czasie widać gwałtowny wzrost do wartości maksymalnej (start procesu zarodkowania) następnie spadek (świadczący o tworzeniu się fazy stałej) po czym następuje stabilizacja. Dodatek jonów Mg^{2+} powoduje opóźnienie stabilizacji stężenia jonów Ca^{2+} . Proces wytrącania jest wydłużony. Jony Ca^{2+} pozostają dłużej niezwiązane w roztworze. Ilość wprowadzanych do osadu jonów Mg^{2+} można oszacować na podstawie nadmiaru wolnego wapnia w roztworze w obecności Mg^{2+} w stosunku do układu bez dodatku Mg^{2+} .

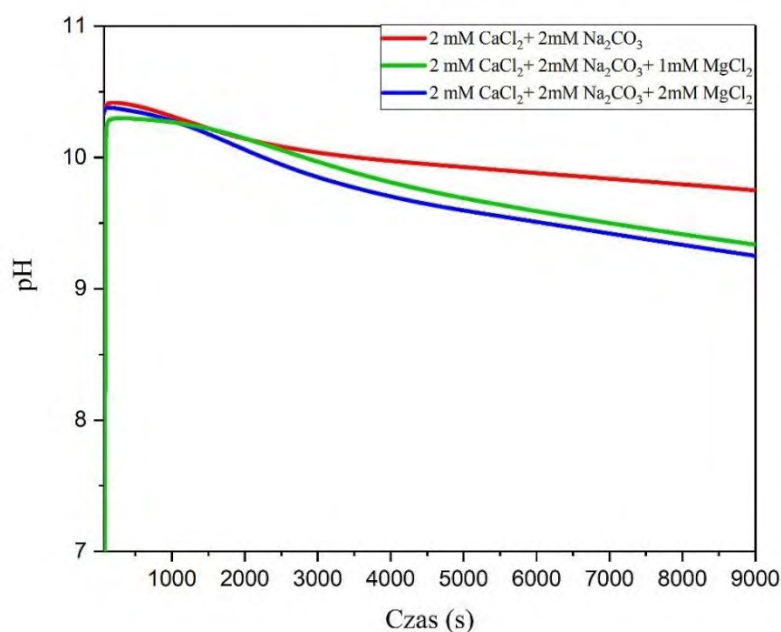


Wykres 16. Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} w czasie wytrącania węglanu wapnia ($CaCl_2$ i Na_2CO_3 o stężeniu 2 mM), dla układów z dodatkiem Mg^{2+} ($MgCl_2$ 1 mM oznaczono kolorem zielonym, 2 mM niebieskim).

Dla układu z dodatkiem 2 mM Mg^{2+} maksymalna wartość stężenia jonów Ca^{2+} wynosiła 1,53 mM, dla 1 mM 1,43 mM. Stężenie Ca^{2+} dla pomiaru bez dodatku Mg^{2+} osiągnęło wartość 1,22 mM (wykres 16). Po osiągnięciu wartości maksymalnego stężenia jonów Ca^{2+} obserwowano szybki spadek jego wartości do 0,45 mM w przypadku obecności Mg^{2+} . Dla układu z dodatkiem najwyższego stężenia $MgCl_2$ (2 mM) maksimum stężenia jonów Ca^{2+} zaobserwowano już po upływie 11 minut, dla 1 mM po około 8 minutach a dla układu bez

dodatku Mg^{2+} po 5 minutach. Otrzymany wynik wskazuje, że obecność jonów Mg^{2+} wpływa na opóźnienie procesu wytrącania węglanów. Utworzony na początku procesu osad zaczyna się rozpuszczać i przekształcać w fazy przejściowe typu wateryt. Czas indukcji i mieszania odczynników nie są uwzględnione ($t_0=0$ odpowiada początkowi nukleacji, wykres 15). Maksimum piku stężenia jonów Ca^{2+} ma inne znaczenie niż w przypadku ciągłego miareczkowania roztworu węglanu z $CaCl_2$ opisanego przez Gebauera i in. [215]. W niniejszych badaniach, pik odpowiada momentowi, w którym rozpuszczanie faz przejściowych jest wyprzedzane przez wytrącanie i wzrost bardziej stabilnej fazy węglanowej. Opóźnienie wynosi 3 minuty jeśli jony Mg^{2+} są obecne w początkowym stosunku Mg: Ca odpowiednio 1: 2 lub 6 minut dla 1:1. Pik w eksperymentach ciągłego miareczkowania [215] odpowiada momentowi, w którym osiągnięte jest przesycenie roztworu i oczekiwane jest wytrącenie się fazy węglanowej.

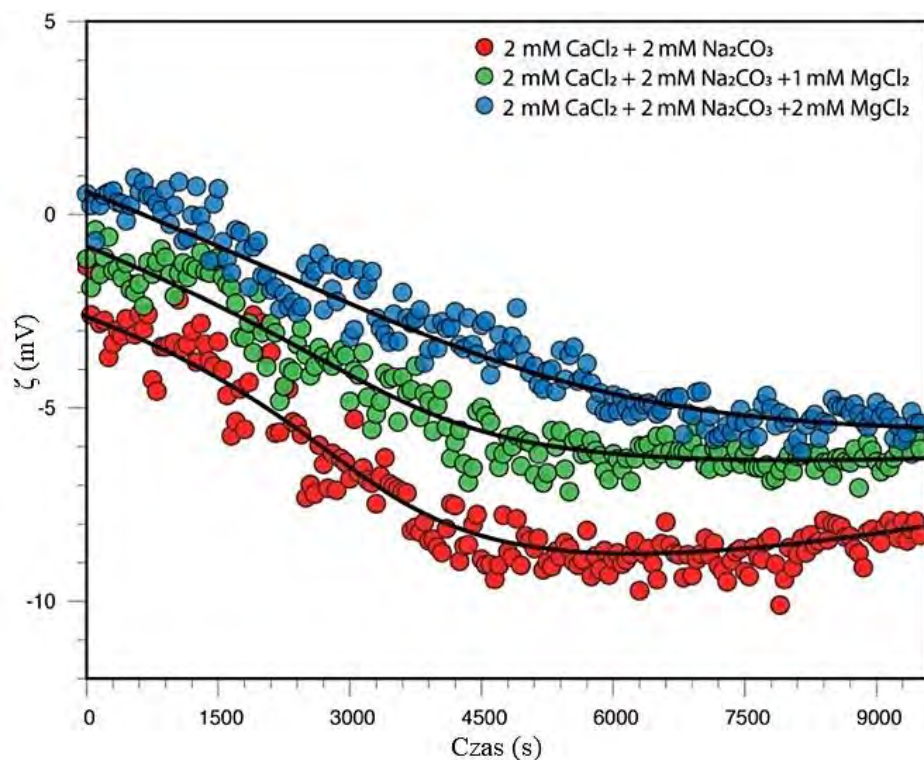
Wartość pH podczas procesu wytrącania dla próbek bez dodatku Mg^{2+} wzrasta w zakresie od 9,8 do 10,4 Dla układu zawierającego $MgCl_2$ o stężeniu 1mM pH wynosiło od 9,43 do 10,24, dla stężenia jonów Mg^{2+} 2mM zmieniało się od 9,35 do 10,43 (wykres 17).



Wykres 17. Zmiany pH obserwowane w czasie dla układu o stężeniu początkowym $CaCl_2$ i Na_2CO_3 2mM z dodatkiem jonów Mg^{2+} 1mM (kolor zielony) i 2mM (niebieski). Krzywa bez dodatku jonów Mg^{2+} oznaczona została kolorem czerwonym.

8.2.2 Wpływ jonów Mg^{2+} na zmiany potencjału zeta w czasie wytrącania węglanu wapnia

W celu prowadzenia dalszej analizy wpływu dodatku jonów Mg^{2+} na proces wytrącania węglanu wapnia przeprowadzono pomiary potencjału zeta. Na wykresie 18 zaprezentowano zmiany wartości potencjału zeta podczas spontanicznego wytrącania węglanu wapnia z roztworu lekko przesyconego ($SI_{\text{kalcyt}} \sim 2$ [17]). Potencjał ζ maleje wraz ze spadkiem nasycenia wzdłuż ścieżki transformacji waterytu w kalcyt. W obecności Mg^{2+} obserwowane zmiany potencjału ζ w czasie są mniej wyraźne w porównaniu z wytrącaniem czystego węglanu wapnia. Krzywa ζ w czasie wydaje się być przesunięta w kierunku niższych wartości bezwzględnych (tj. mniej ujemnych). Zmniejszenie wartości bezwzględnej potencjału ζ najprawdopodobniej związane jest ze wzrostem kryształów [176] i zmianą morfologii podczas wytrącania. Wartość bezwzględna potencjału zeta, która jest miarą stabilizujących zawieszinę odpychających sił elektrycznych podwójnej warstwy, jest skorelowana z energią swobodną danego polimorfu (tj. $|\zeta|_{\text{wateryt}} < |\zeta|_{\text{aragonit}} < |\zeta|_{\text{kalcyt}}$ [17][213][216]). Jak pokazano na Wykres 18 wartość potencjału ζ dla układów z dodatkiem jonów Mg^{2+} pod koniec procesu jest zbliżona do wartości potencjału dla układu bez jonów Mg^{2+} w początkowym stadium procesu – wcześniej identyfikowanym jako tworzenie waterytu [17]. Jest to pośredni dowód na to, że jony Mg^{2+} mogą w pewnym stopniu zachowywać właściwości powierzchniowe osadu pomimo pozornej przemiany w bardziej stabilną formę krystaliczną. Zmiana potencjału zeta odzwierciedla zarówno transformację w kierunku bardziej stabilnej fazy polimorficznej, jak i wzrost kryształów [176]. Te dwa zjawiska są ze sobą nierozdzielne. Przebieg potencjału ζ można dopasować do modeli analitycznych, które łączą właściwości elektrostatyczne z aktywnością jonów determinujących potencjał [17]. Jednakże, jak ostatnio donoszą Heberling i in. [217], nie jest jasne, które jony powinny być uważane za jony determinujące potencjał w przypadku węglanu wapnia. Wykazali oni, że jony Cl^- kontrolują potencjał powierzchniowy i dyfuzyjny roztworu kalcyt/ elektrolit w podobnym stopniu, jak jony Ca^{2+} i CO_3^{2-} . W związku z tym, w tej pracy powstrzymano się od dopasowania jakichkolwiek modeli analitycznych lub modeli kompleksowania powierzchni do zmierzonego potencjału ζ , pomimo istnienia silnej korelacji pomiędzy jego wartością a aktywnością jonów wapnia w roztworze.

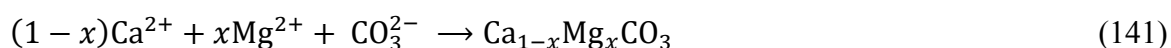


Wykres 18. Wpływ jonów Mg^{2+} na zmiany potencjału zeta podczas spontanicznego wytrącania węglanu z lekko przesyconego roztworu [17]. Stężenie dodatku $MgCl_2$ równe 1 mM (zielony) i 2 mM (niebieski), krzywa bez dodatku jonów Mg^{2+} przedstawiona została kolorem czerwonym.

8.2.3 Wyznaczenie szybkości wzrostu i stechiometrii badanego układu

Liczne opublikowane badania wskazują, że ważnym warunkiem wzrostu sferolitycznego kalcytu jest obecność jonów Mg^{2+} [43] lub pary jonów Mg^{2+}/SO_4^{2-} [83]. W tej pracy wykazano, zgodnie z badaniami Tsao i in. [43], że obecność Mg^{2+} w stosunku 1:1 lub 1:2 do jonów Ca^{2+} jest wystarczająca do tworzenia sferolitycznego kalcytu magnezowego w procesie wytrącania prowadzonego w temperaturze pokojowej.

Proces wytrącania kalcytu magnezowego może być opisany za pomocą następującej reakcji chemicznej [218]:



gdzie: x oznacza ilość jonów Ca^{2+} zastąpionych przez Mg^{2+} w fazie stałej. Stała równowagi termodynamicznej dla procesu wytrącania może być wyrażona w postaci iloczynu rozpuszczalności K_{sp} ($K_p = 1/K_{sp}$):

$$K_{sp} = \{Ca^{2+}\}^{1-x} \{Mg^{2+}\}^x \{CO_3^{2-}\} = (\gamma_{Ca}[Ca^{2+}])^{1-x} (\gamma_{Mg}[Mg^{2+}])^x (\gamma_{CO_3}[CO_3^{2-}]) \quad (142)$$

gdzie: γ_i to współczynniki aktywności jonu i w i roztworze [218] a nawiasy kwadratowe i klamrowe oznaczają odpowiednio stężenie i aktywność jonu w roztworze.

Jak wykazali Mucci i in. [14][219]–[221], stosunek Mg/ Ca w ciele stałym jest skorelowany liniowo ze stosunkiem Mg/ Ca w roztworze. Dodatkowo odkryli oni, że w przypadku kalcytu wytrącającego się z wody morskiej istnieje zależność wbudowania x proporcjonalna do danego stosunku Mg/ Ca w roztworze.

Szybkość wzrostu jest często określana poprzez monitorowanie zmian w czasie stężenia wolnych jonów wapnia w roztworze objętościowym [55][222]. W przypadku braku jonów Mg^{2+} , wskaźnik zmian stężenia Ca^{2+} jest związany z procesem wytrącania/ szybkością wzrostu, to znaczy:

$$R_g = -\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} \quad (143)$$

$Ca_{1-x}Mg_xCO_3$ jest lepiej rozpuszczalny niż czysty kalcyt.

8.2.1 Analiza zmiany składu osadu w czasie

Skład ciała stałego (x w $Ca_{(1-x)}Mg_xCO_3$) w danej chwili czasu t można oszacować na podstawie nadmiaru stężenia wolnych jonów wapnia w objętości w porównaniu z wytrącaniem z roztworu bez Mg^{2+} :

$$x(t) = \frac{[Ca^{2+}]_s^{Mg^{2+}=0} - [Ca^{2+}]_s^{Mg^{2+}}}{[Ca^{2+}]_s^{Mg^{2+}=0}} = \frac{[Ca^{2+}]_1^{Mg^{2+}} - [Ca^{2+}]_1^{Mg^{2+}=0}}{[Ca^{2+}(t=0)]_1 - [Ca^{2+}]_1^{Mg^{2+}=0}} \quad (144)$$

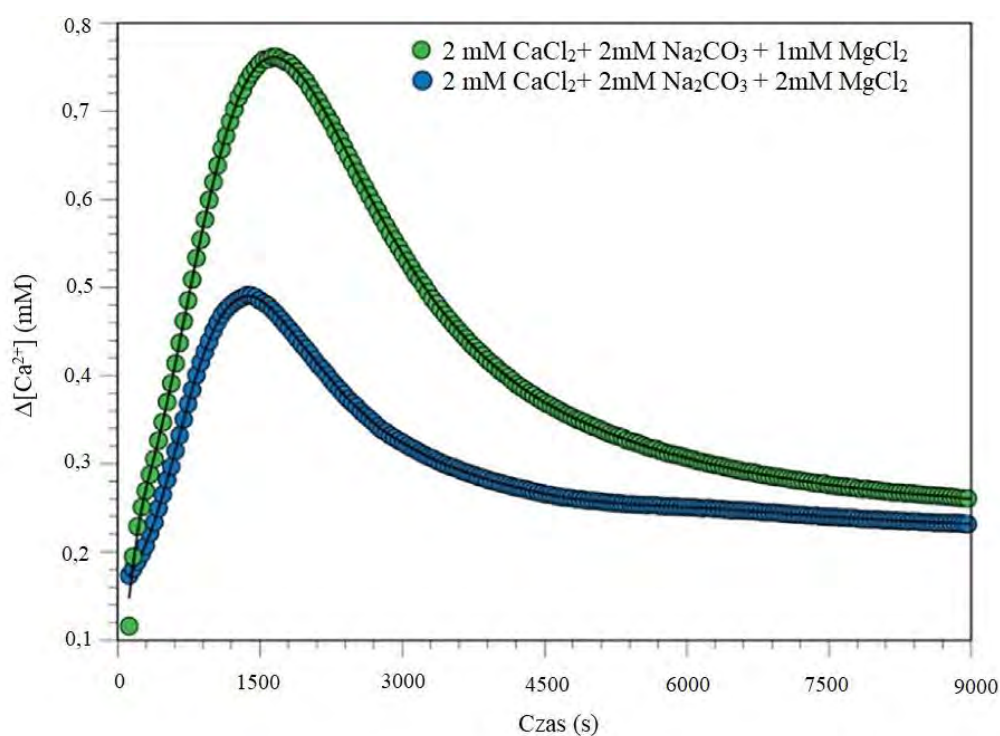
gdzie: stężenia oznaczone nawiasami kwadratowymi zmieniają się w czasie i $[Ca^{2+}(t=0)]_1$ odpowiada początkowemu stężeniu Ca^{2+} .

Jednym ze sposobów wyrażenia dodatku jonu współstrącającego jest obliczenie stosunku wzrostu masy ciała stałego do spadku objętości roztworu. Wielkość ta nazywana jest współczynnikiem Hendersona–Kracka i definiowana jest jako [223]:

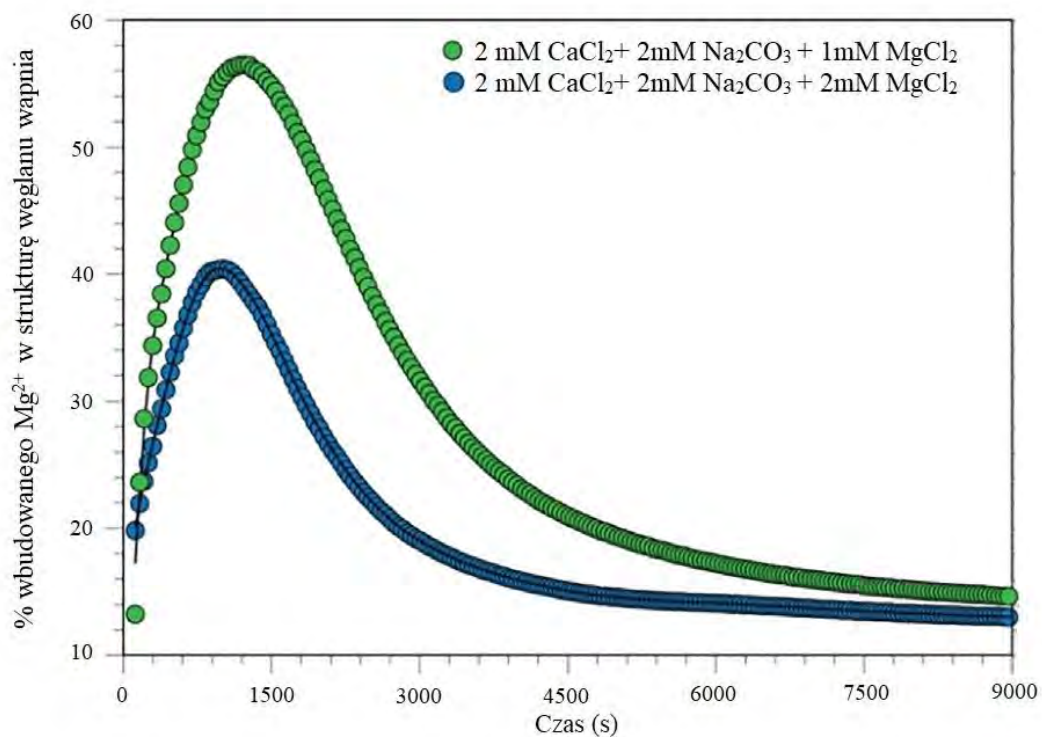
$$D = \frac{\left(\frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]}\right)_s}{\left(\frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]}\right)_1} \quad (145)$$

Wartość D bliska 0 wskazuje na brak wystąpienia zjawiska współstrącania Mg^{2+} , wartość bliska nieskończoności sugeruje całkowite zużycie Mg^{2+} w roztworze, natomiast $D = 1$ oznacza, że istnieje równy podział pomiędzy Ca^{2+} i Mg^{2+} i nie można oddzielić tych jonów poprzez selektywne wytrącanie [223].

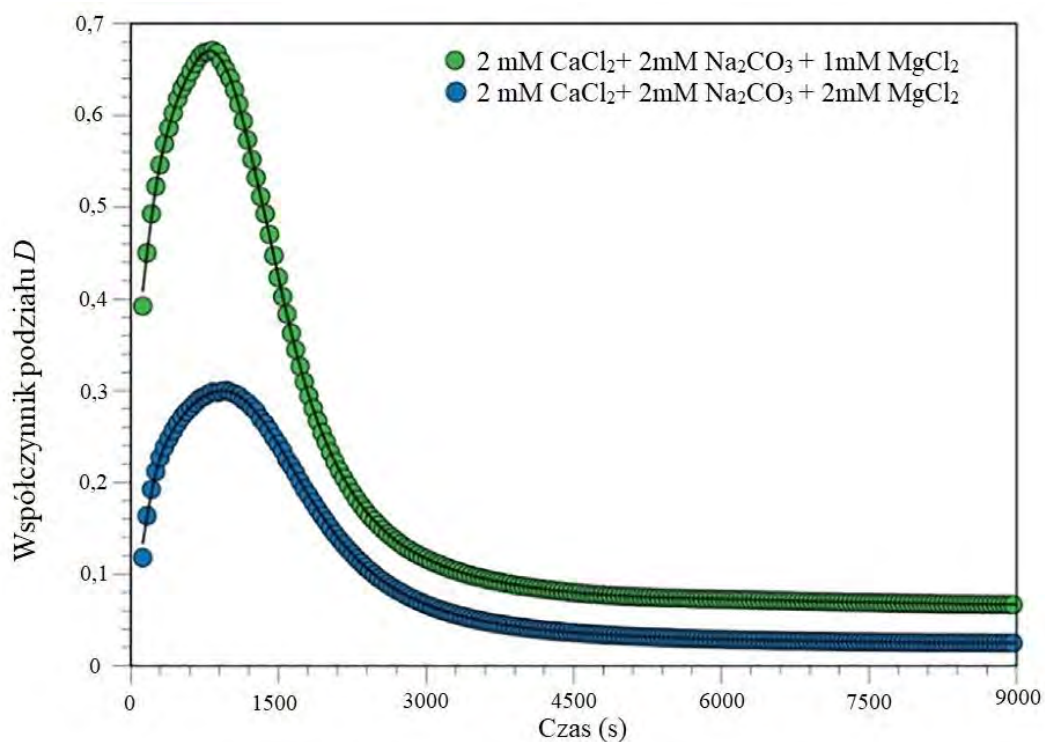
Wykres 19 przedstawia wyniki obliczeń wartości szybkości wzrostu wyznaczonych za pomocą modeli kinetycznych. Wyniki uzyskano na podstawie zmian stężenia jonów wapnia w roztworze, monitorowanych w czasie.



Wykres 19. Zmiany w czasie nadmiaru wolnego wapnia w roztworze w obecności jonów Mg^{2+} .



Wykres 20. Wyrażone w procentach włączanie jonów Mg^{2+} do osadu węglanu i stechiometria fazy stałej x w $Ca_{1-x}Mg_xCO_3$ badane w czasie.



Wykres 21. Granice współczynnika podziału Hendersona–Kracka, D [224].

Na wykresach 19, 20 i 21 pokazano sposób w jaki nadmiar jonów Ca^{2+} w roztworze, skład ciała stałego i współczynnik Hendersona–Kracka zmieniają się wzdłuż ścieżki wytrącania. Zanedbano opóźnienie czasowe powodowane przez jony Mg^{2+} , więc wartości x i D należy traktować jako górną granicę rzeczywistych wartości. Po zastosowania tych uproszczeń, wartości współczynnika Hendersona–Kracka na końcu eksperymentów wynoszą $D = 0,067$ dla stosunku Mg: Ca 1: 2 i $D = 0,025$ dla Mg: Ca 1: 1. Wartości te są zgodne z wartościami podanymi przez Mucciego i in. [23] i Morsa i in. [240]. Utworzona początkowo faza metastabilna jest wzbogacona do pięciu razy bardziej w jony Mg^{2+} w porównaniu z osadem końcowym (wykresy 20 i 21). Włączone jony Mg^{2+} są stopniowo uwalniane do roztworu podczas przemiany z waterytu w fazę o morfologii podobnej do kalcytu. Udział Mg^{2+} w osadzie końcowym ($x\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) jest równy 0,131 dla początkowego stosunku Mg: Ca w roztworze odpowiednio 1: 2 oraz 0,146 dla stosunku 1: 1. Podana tutaj stechiometria jest wartością uśrednioną.

Z symulacji komputerowych przedstawionych przez de Leeuw i in. [225] wynika, że energia powierzchniowa na powierzchni woda/ kalcyt jest zawsze niższa niż na powierzchni próżnia/ kalcyt. Autorzy oszacowali energię powierzchniową powierzchni uwodnionej (1014) jako równą $0,16 \text{ J/m}^2$ a suchą: $0,59 \text{ J/m}^2$. W innej symulacji, de Leeuw i in. [226] wykazali, że energia powierzchniowa powierzchni kalcytu (1014), dolomitu i magnezytu wzrasta wraz ze wzrostem ilości Mg^{2+} w fazie stałej, ale trend ten jest odwrotny gdy powierzchnie są uwodnione. Oszacowali oni energię powierzchniową dla uwodnionego kalcytu (1014) i magnezytu równą odpowiednio $0,16$ i $0,02 \text{ J/m}^2$.

Bezpośredni pomiar energii powierzchniowych kalcytu pozwala uzyskać wartości od $0,22$ do $0,28 \text{ J/m}^2$ oraz średniej wśród powtarzanych pomiarów wynoszącej $0,23 \text{ J/m}^2$ [227]. Badania eksperymentalne, które śledzą zmiany energii powierzchniowej (γ) na podstawie czasu trwania zarodkowania lub pomiarów kąta zwilżania, pokazują znacznie szerszy jej zakres (od $0,007$ do $0,28 \text{ J/m}^2$) [193][228][229].

Bruno i in. [230] na podstawie obliczeń teoretycznych wykazali, że włączenie Mg^{2+} do kilku pierwszych warstw kryształów kalcytu zawsze zmniejsza energię powierzchniową. Analogicznie wyniki symulacji Wright i in. [231] pokazały, że magnezyt i dolomit mają niższe energie powierzchniowe niż kalcyt. Jest to zgodne z energiami powierzchniowymi uwodnionych powierzchni obliczonymi przez de Leeuw i in. [225][226].

8.2.2 Modelowanie szybkości wzrostu

W momencie wytrącania się osadu z roztworu przesyconego, stężenie jonów tworzących je maleje. W rezultacie siła napędowa procesu wytrącania obniża się a układ zbliża się do stanu równowagi. W stanie równowagi iloczyn aktywności jonów jest równy iloczynowi rozpuszczalności. Siłą napędową wzrostu jest różnica energii swobodnej pomiędzy jonami w ciele stałym i w roztworze (ΔG). Szybkość wzrostu jest często wyrażana jako funkcja nierównowagi. Modele takie określane są jako prawa szybkości oparte na powinowactwie chemicznym [55][222][232].

Szybkość wzrostu, R_g , jest wyrażona zależnością [233]–[236]:

$$R_g = k \left(\exp \left[n \frac{\Delta G}{RT} \right] - 1 \right)^m \quad (146)$$

gdzie: n , m to współczynniki opisujące zależność między szybkością a siłą napędową; ΔG to różnica energii swobodnej (lub nierównowaga), która jest określona przez przesylenie roztworu (Ω) lub wskaźnik nasycenia (SI) w następujący sposób:

$$\Delta G = RT \ln \Omega \quad (147)$$

$$\Omega = \frac{\{Ca^{2+}\}\{CO_3^{2-}\}}{K_{sp}(\text{kalcyt})} \quad (148)$$

$$SI = \log_{10} \Omega \quad (149)$$

gdzie: $\{Ca^{2+}\}$, $\{CO_3^{2-}\}$ są aktywnościami jonów, $K_{sp}(\text{kalcyt})$ jest iloczynem rozpuszczalności minerałów, który jest definiowany jako iloczyn aktywności jonów w roztworze w stanie równowagi.

Poniżej przedstawiono zastosowany model szybkości wzrostu:

$$R = R_p - R_d \quad (150)$$

gdzie: R_p oznacza szybkość wzrostu w trakcie wytrącania, R_d w procesie rozpuszczania.

$$R = k_p s [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] - k_d s \quad (151)$$

$$K_{sp} = \frac{k_d}{k_p} \quad (152)$$

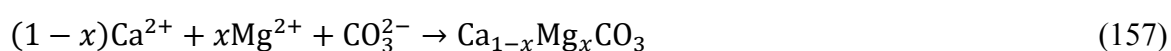
gdzie: K_{sp} oznacza rozpuszczalność produktu, k_p i k_d to stałe szybkości wytrącania i rozpuszczania.

$$R = k_p s \left(\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} - 1 \right) \quad (153)$$

$$R = k_p s (\Omega - 1) \quad (154)$$

$$\Delta G = RT \ln \Omega \quad (155)$$

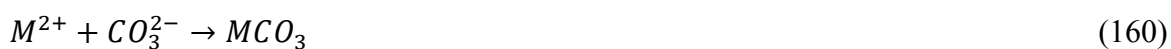
$$R = k_p s (\Omega^n - 1)^m \quad (156)$$



$$R = k_p s \left(\frac{[Ca^{2+}]^{1-x}[Mg^{2+}]^x[CO_3^{2-}]}{K_{sp(x)}} - 1 \right) \quad (158)$$

$$R = k_p s (\Omega - 1) \quad (159)$$

Równanie (157) przekształcono do:



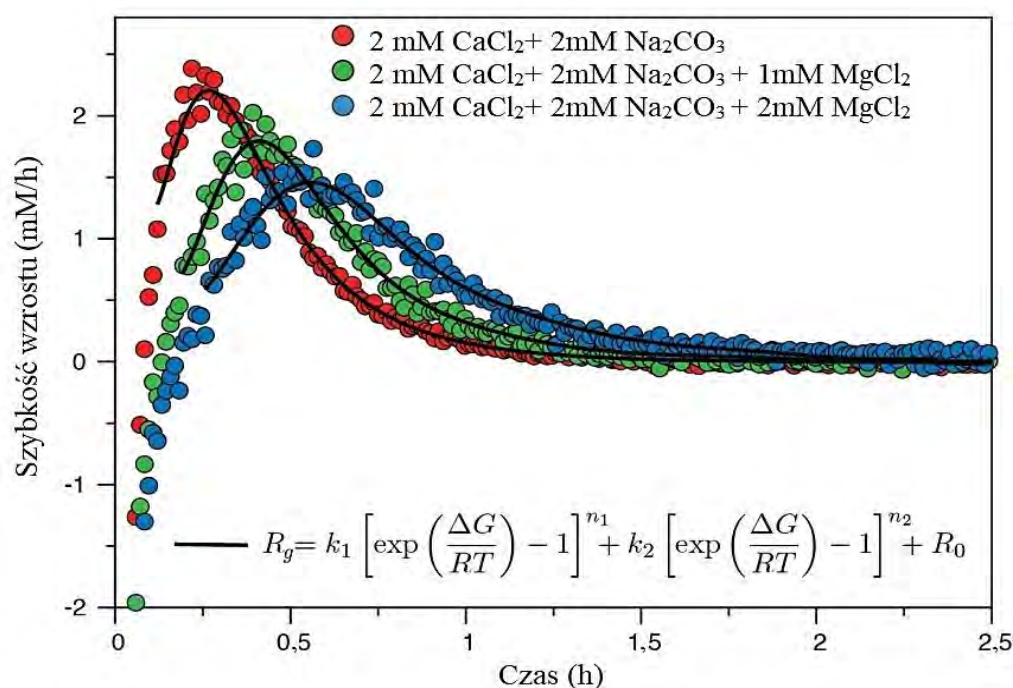
$$R = k_p s \left(\frac{[M^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} - 1 \right) \quad (161)$$

$$R = k_p s (\Omega - 1) \quad (162)$$

$$[M^{2+}] = (1-x)[Ca^{2+}] + x[Mg^{2+}] \quad (163)$$

Modele szybkości wzrostu oparte na powinowactwie nie wyrażają dokładnie szybkości jako funkcji czasu, który jest wprowadzony domyślnie poprzez zależność różnicy energii swobodnej lub przesylenia od czasu. Aby zastosować przedstawione prawa szybkości wytrącania w pomiarach, wyrażono nasycenie jako funkcję aktywności wapnia w roztworze od czasu. Pokazana na wykresie 22 zależność opiera się na nieliniowym modelu współczynnika powinowactwa. Przyjęto jednoczesny przebieg rozpuszczania mniej stabilnej fazy węglanowej i wytrącania bardziej stabilnych polimorfów. Wartości stałej szybkości (k) dla modelu kinetycznego maleją wraz ze wzrostem stężenia jonów Mg^{2+} . Szybkość wzrostu nie jest znormalizowana powierzchniowo. Wprowadzono współczynnik korekcji najlepszego dopasowania, który uwzględnia niedokładność obliczonego stanu nasycenia.

Po dokładnej analizie stwierdzono, że połączenie dwóch wyrażeń szybkości opartych na powinowactwie chemicznym, pierwszego rzędu dla wytrącania i drugiego rzędu dla rozpuszczania, zapewnia najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych. Wyodrębniona stała szybkości jest zgodna z opóźnioną przez dodatek Mg^{2+} przemianą niestabilnych polimorfów kalcytu magnezowego [237]. Przemiana faz węglanów bogatych w Mg^{2+} w fazy ubogie w ten kation, które zachowują morfologię sferolityczną, została już wcześniej zaobserwowana [238]. Może ona stanowić część przemiany – rozpuszczania warstwy zewnętrznej cząstek bogatych w Mg^{2+} i wzrostu rdzenia ubogiego w Mg^{2+} . Przemiana fazy stałej we wnętrzu cząstki, w wyniku której powstaje rdzeń ubogi w Mg^{2+} i otoczka bogata w Mg^{2+} , która jest preferencyjnie rozpuszczana, będzie przebiegać na drodze wytrącanie – rozpuszczanie.

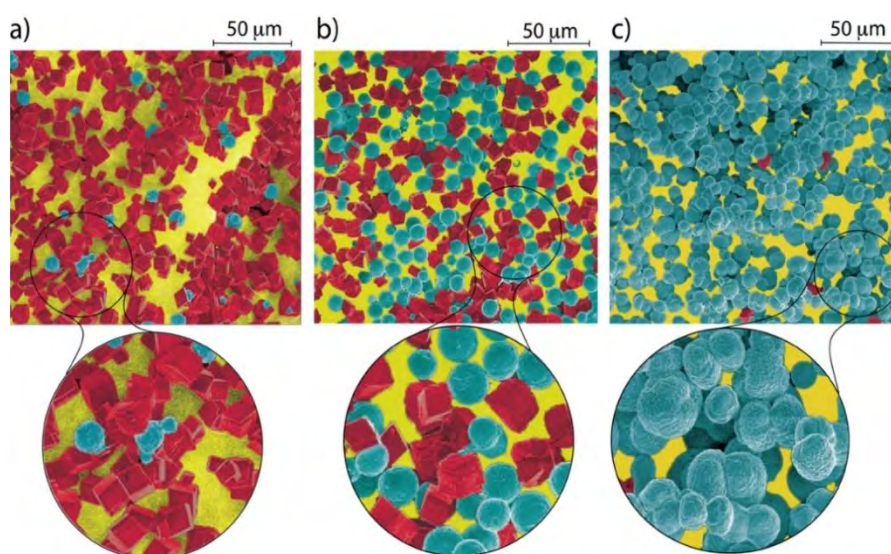


Wykres 22. Model szybkości wzrostu węglanów, oszacowanej na podstawie zmiany składu roztworu w funkcji czasu.

Wykres 22 pokazuje dopasowanie szybkości wytrącania węglanów w czasie. Szybkość przemiany (czyli rozpuszczania w ciągu pierwszych minut, a następnie wzrostu) jest najszybsza w przypadku roztworu, który nie zawiera dodatku jonów magnezu. Wyniki oszacowano na podstawie porównania nachyleń wykresów zależności szybkości wzrostu węglanów w funkcji czasu. Ze względu na to, że nie monitorowano zmian stężenia jonów Mg^{2+} , obliczone szybkości wzrostu są dolnymi granicami rzeczywistych wartości szybkości wytrącania.

8.2.3 Wpływ dodatku Mg^{2+} na morfologię

Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykonano w celu zobrazowania wpływu dodatku jonów Mg^{2+} na zmiany morfologii powstających węglanów. Zdjęcia SEM potwierdzają, że dodatek jonów Mg^{2+} pozwala na zachowanie morfologii sferolitycznej. W przypadku braku w układzie jonów Mg^{2+} uzyskano głównie romboedryczne kształty, typowe dla kalcytu. Proporcja cząstek romboedrycznych do sferolitycznych zależy od stosunku Mg^{2+}/Ca^{2+} .



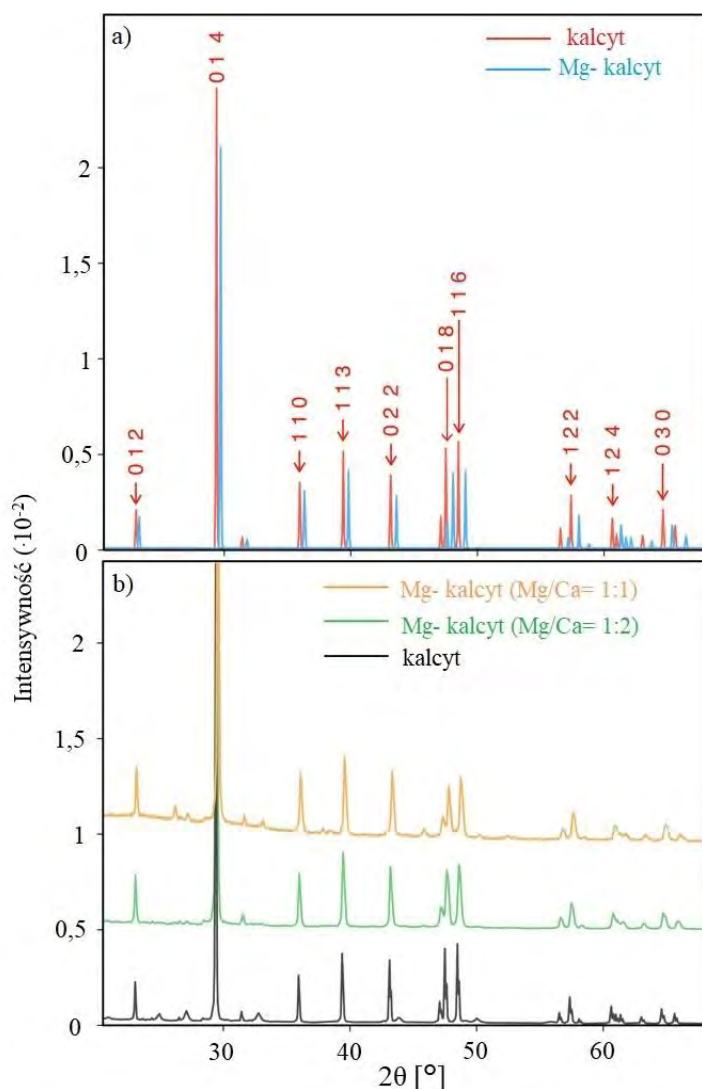
Rysunek 19. Zdjęcia SEM obrazujące wpływ początkowej proporcji jonów Mg^{2+} do Ca^{2+} na przebieg procesu wytrącania węglanu wapnia. Stężenia Mg^{2+} a) 0 mM, b) 1 mM, c) 2 mM $MgCl_2$ (morfologia romboedryczna kolor czerwony, morfologia sferolityczna barwa niebieska) [224].

Przemiana niestabilnych polimorfów (waterytu) w kalcyt magnezowy jest opóźniona, jeśli obecne są jony Mg^{2+} [218]. Można stwierdzić, że ilość jonów Mg^{2+} wchodzących do osadu zmienia się znacznie na ścieżce wzrostu i transformacji minerałów. Początkowo utworzone fazy metastabilne są około 5 razy mocniej wzbogacone w jony Mg^{2+} w porównaniu z końcowym produktem – kalcytem magnezowym. Wskazuje to na fakt, że odwodnienie osadu leżące u podstaw transformacji polimorficznej obejmuje uwalnianie się jonów Mg^{2+} wraz z wodą hydratacyjną. Dodatkowo pokazano, że morfologia sferolityczna, charakterystyczna dla waterytu, jest zachowana podczas przemiany w kalcyt magnezowy. Zakres morfologii sferolitycznej końcowych cząstek koreluje ze stosunkiem Mg:Ca. Początkowy stosunek Mg:Ca 1:2 przekłada się na mniej więcej połowę (46%) cząstek o romboedrycznej morfologii podobnej do kalcytu. Pozostała część (54%) charakteryzuje się morfologią podobną do sferolitycznego

waterytu. W przypadku stosunku 1:1 Mg:Ca w roztworze wyjściowym, w morfologii cząstek dominuje kształt sferolityczny. Dla porównania, w tych samych warunkach wzrostu z roztworu bez Mg większość cząstek ma romboedryczną morfologię charakterystyczną dla kalcytu. Wskazano, że jony Mg^{2+} mogą zachować sferolityczną morfologię faz pośrednich lub amorficznych pomimo przemiany w kalcyt (rysunek 19). Wyniki te są zgodne z pracami Liu i in. [239] oraz Tsao i in. [238] wykazującymi, że jony Mg^{2+} wpływają na występowanie morfologii sferycznej.

8.2.4 Struktura krystaliczna otrzymanych węglanów

W celu poznania modyfikacji struktury krystalicznej spowodowanej podstawieniami Mg^{2+} w sieci węglanowej, przeprowadzono badania powstałego osadu metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania wykonano po trzech godzinach od zmieszania reagentów. Na wykresie 23 a przedstawiono obliczone widma XRD dla badanych eksperymentalnie struktur kalcytu [240] i kalcytu magnezowego [241]. Jony Mg^{2+} są mniejsze od jonów Ca^{2+} a więc ich obecność powoduje przesunięcia pików w kierunku większych kątów. Na wykresie 23 b pokazano doświadczalnie wyznaczone widma XRD. We wszystkich przypadkach osad zachowuje strukturę sieci kalcytu z subtelnymi przesunięciami pików spowodowanymi podstawieniami przez jony Mg^{2+} .

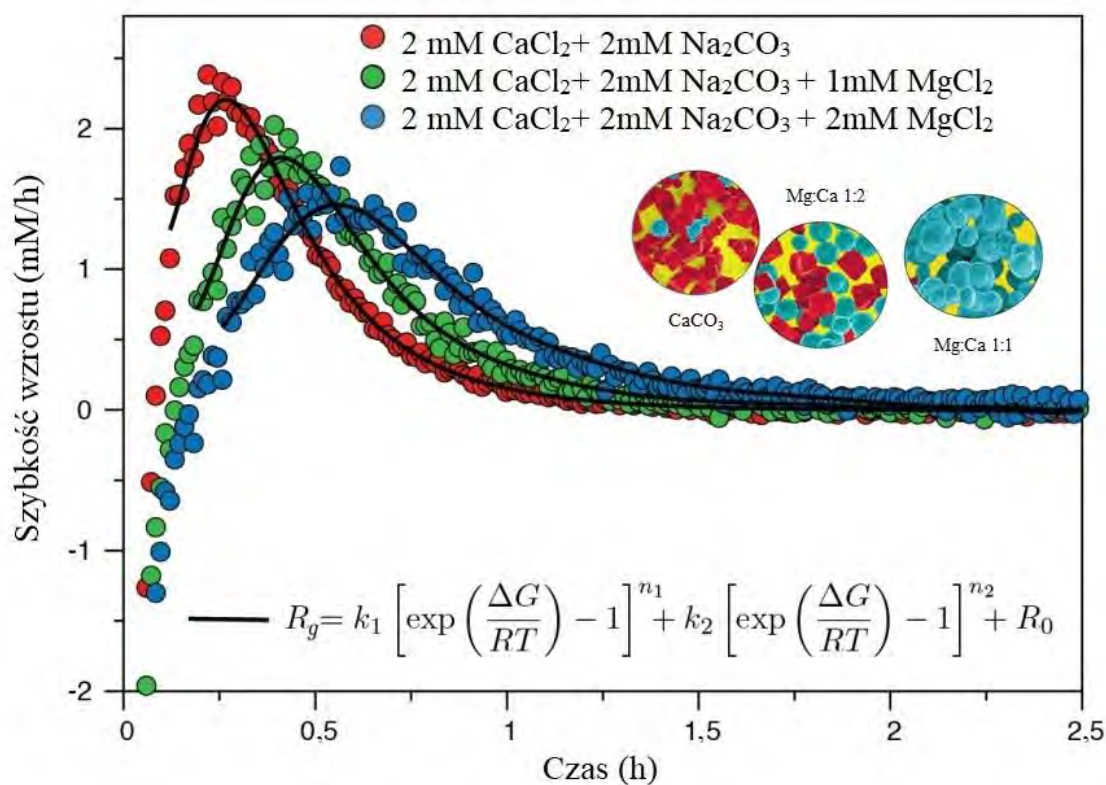


Wykres 23. (a) symulowane widma XRD struktur kalcytowych i Mg–kalcytowych zaczerpnięte z literatury [61][76], (b) analiza składu fazowego otrzymanych osadów [224].

8.2.5 Wpływ dodatku jonów Mg^{2+} – podsumowanie

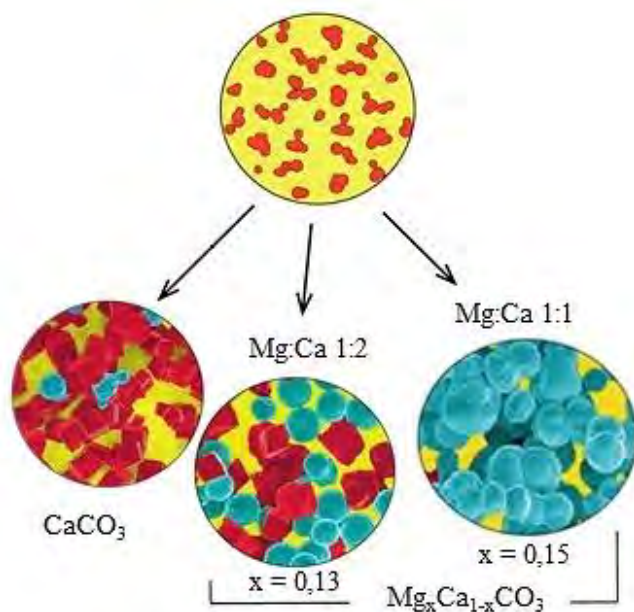
Zrozumienie kinetyki wytrącania związane jest z monitorowaniem chemii roztworu podczas tworzenia się fazy stałej oraz z mikroskopowymi badaniami wzrostu pojedynczych kryształów. W pracy przedstawiono szereg dopasowań modelu kinetycznego szybkości wytrącania węglanu wapnia oraz analizę morfologii i składu końcowego osadu. Dopasowanie modelu kinetycznego pokazane wraz ze zdjęciami SEM obrazującymi zmiany morfologii kryształów pokazano na rysunku 20. Modelowanie pozwoliło zbadać jak ilość dodanych jonów Mg^{2+} podczas powstawania węglanu wapnia zmienia stabilność utworzonej fazy stałej. Opracowany model kinetyczny łączy mechanizm nukleacji i wzrostu ze zmianami stężenia jonów w roztworze. Uwzględnia on rozpuszczanie form przejściowych i jednoczesny przebieg

wytrącania i wzrostu fazy bardziej stabilnej. Opisuje początkowe (pierwsze minuty) i dalsze (do 2,5 godziny) etapy nukleacji i wzrostu węglanów.



Rysunek 20. Graficzny schemat pokazujący opracowany model kinetyczny szybkości wzrostu w połączeniu z obserwowaną zmianą morfologią węglanów dla różnych początkowych stężeń MgCl₂ (0 mM, 1mM i 2mM) [224]. Stężenie początkowe CaCl₂ i Na₂CO₃ wynosiło 2mM.

Zmiany energii objętościowych i międzyfazowych, wraz z nasyceniem roztworu, prowadzą do przejścia od fazy węglanowej bogatej w Mg²⁺ do ubogiej w ten jon. Obecność jonów Mg²⁺, charakteryzujących się silniejszymi właściwościami hydratacyjnymi niż Ca²⁺, opóźnia proces wytrącania i przemianę stabilnych odmian polimorficznych węglanu wapnia.



Rysunek 21. Schemat podsumowujący wpływ jonów Mg^{2+} na proces spontanicznego wytrącania kalcytu oraz kalcytu magnezowego [224].

Pokazano zmiany morfologii kryształów w roztworach o różnej początkowej proporcji jonów Mg^{2+} do Ca^{2+} . Zbadano jak skład ostatecznej (stabilnej) fazy stałej zależy od warunków, w których przebiega proces wytrącania minerałów. Stwierdzono, że ilość jonów Mg^{2+} wchodzących do osadu zmienia się na ścieżce wzrostu i transformacji minerałów. Początkowo utworzone fazy metastabilne są około 5 razy bardziej wzbogacone w Mg^{2+} w porównaniu z końcowym stałym kalcytem magnezowym. Morfologia sferolityczna charakterystyczna dla waterytu jest zachowana podczas przemiany w kalcyt magnezowy. Zakres morfologii sferolitycznej otrzymywanych cząstek jest skorelowany ze stosunkiem wyjściowym Mg^{2+} : Ca^{2+} . Początkowy stosunek Mg^{2+} : Ca^{2+} 1: 2 przekłada się na 46% polimorfów o romboedrycznej morfologii podobnej do kalcytu, resztę (54%) stanowią cząstki o morfologii podobnej do sferolitycznego waterytu (rysunek 21). Procent wyznaczono na podstawie analizy zdjęć wykonanych za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.

9 Wnioski

- 1) Opracowano metodę śledzenia procesu wytrącania węglanu wapnia, łączącą obliczenia specjacji jonów z pomiarami elektrokinetycznymi oraz potencjometrycznymi. Umożliwia ona monitorowanie zmian składu chemicznego w fazie wodnej oraz potencjału elektrokinetycznego powstającego na strącających/ rozpuszczających się cząstkach węglanów.
- 2) Nukleacja CaCO_3 z roztworu lekko przesyconego (wskaźnik nasycenia wapnia około 2) przebiega wieloetapowo. Początkowe stadium procesu (pierwsze minuty) stanowi utworzenie metastabilnej fazy węglanowej – waterytu, która następnie przekształca się w kalcyt.
- 3) Proces wytrącania węglanu wapnia spowalnia po czasie około 1h a roztwór zbliża się do stanu równowagi względem kalcytu. Stężenie jonów Ca^{2+} ulega stabilizacji, podczas gdy pH roztworu nadal nieco maleje. Jednocześnie znaczący wpływ jonów Ca^{2+} na wartość potencjału zeta spada wraz z ich aktywnością w fazie wodnej. Pozwala to wnioskować, że jony składowe CaCO_3 odgrywają kluczowe znaczenie dla zmian elektrostatyki powierzchni.
- 4) Wpływ dodatku jonów Mg^{2+} na proces wytrącania węglanów:
 - Stabilne, krystaliczne węglany tworzą się później w odniesieniu do układu bez dodatkowych jonów. W roztworze dłużej pozostają amorficzne formy uwodnione, ponieważ jony Mg^{2+} wykazują silniejsze właściwości hydratacyjne niż Ca^{2+} .
 - Zawartość jonów Mg^{2+} w powstającym osadzie zmienia się w czasie wytrącania. Utworzone na początku procesu fazy metastabilne są około 5 razy bardziej wzbogacone w Mg^{2+} w porównaniu z końcowym kalcytem magnezowym.
 - Sferolityczna morfologia kryształów, która jest charakterystyczna dla waterytu, zostaje zachowana po przemianie w kalcyt magnezowy. Liczba otrzymywanych cząstek o morfologii sferolitycznej jest proporcjonalna do stosunku ilościowego jonów Mg^{2+} do Ca^{2+} w roztworze.

- 5) Połączenie obliczeń teoretycznych, modeli szybkości oraz analiza morfologii i składu końcowego osadu, w odniesieniu do zmian wartości parametrów elektroforetycznych i potencjometrycznych, umożliwia lepsze poznanie skomplikowanych procesów wytrącania i rozpuszczania węglanów.

10 Bibliografia:

- [1] J. Rohleder, F. W. Tegethoff, E. Kroker, "Calcium Carbonate : From the Cretaceous Period into the 21st Century." Birkhauser Verlag GmbH Springer, CH-4055 Basel; Berlin, 2014.
- [2] J. M. Walker, B. Marzec, F. Nudelman, "Solid-State Transformation of Amorphous Calcium Carbonate to Aragonite Captured by CryoTEM," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, nr 39, str. 11740–11743, 2017.
- [3] M. Saharay, A. O. Yazaydin, R. J. Kirkpatrick, "Dehydration-induced amorphous phases of calcium carbonate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, nr 12, str. 3328–3336, 2013.
- [4] E. H. Oelkers, S. R. Gislason, J. Matter, "Mineral carbonation of CO₂," *Elements*, vol. 4, nr 5, str. 333–337, 2008.
- [5] J. W. Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances," *Am. J. Sci.*, vol. s3-16, nr 96, str. 441–458, 1878.
- [6] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, "Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, nr 7, str. 2348–2371, 2014.
- [7] M. Albéric, L. Bertinetti, Z. Zou, P. Fratzl, W. Habraken, Y. Politi, "The Crystallization of Amorphous Calcium Carbonate is Kinetically Governed by Ion Impurities and Water," *Adv. Sci.*, vol. 5, nr 5, 2018.
- [8] C. R. Blue, A. Giuffrè, S. Mergelsberg, N. Han, J. J. De Yoreo, P. M. Dove, "Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline CaCO₃ polymorphs," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 196, str. 179–196, 2017.
- [9] F. Liendo, M. Arduino, F. A. Deorsola, S. Bensaid, "Nucleation and growth kinetics of CaCO₃ crystals in the presence of foreign monovalent ions," *J. Cryst. Growth*, vol. 578, 2022.
- [10] S. Leukel, M. Panthöfer, M. Mondeshki, G. Kieslich, Y. Wu, N. Krautwurst, W. Tremel, "Trapping Amorphous Intermediates of Carbonates – A Combined Total Scattering and

- NMR Study,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, nr 44, str. 14638–14646, 2018.
- [11] D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, “Stable prenucleation calcium carbonate clusters,” *Science (80)*., vol. 322, nr 5909, str. 1819–1822, 2008.
- [12] M. G. Lioliou, C. A. Paraskeva, P. G. Koutsoukos, A. C. Payatakes, “Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, nr 2, str. 421–428, 2007.
- [13] K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, “The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth,” *Science (80)*., vol. 290, nr 5494, str. 1134–1137, 2000.
- [14] A. Mucci, J. W. Morse, “The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration, $I_t = 0.697$ m at 25 °C and one atmosphere total pressure,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, nr 4, str. 815–822, 1984.
- [15] A. Mucci, J. W. Morse, “The incorporation of divalent Mg and divalent Sr into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, str. 217–233, 1982.
- [16] L. E. Wasylenki, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, “Effects of temperature and transport conditions on calcite growth in the presence of Mg^{2+} : Implications for paleothermometry,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, nr 17, str. 4227–4236, 2005.
- [17] **M. Prus, K. Szymanek, J. Mills, L. N. Lammers, W. Piasecki, K. Kedra–Królik, P. Zarzycki, “Electrophoretic and potentiometric signatures of multistage $CaCO_3$ nucleation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 544, str. 249–256, 2019.**
- [18] <https://geology.com>
- [19] B. Verlag, “*Calcium Carbonate. From the Cretaceous Period into the 21 Century,* ” 2001.
- [20] A. Bielański, “*Podstawy chemii nieorganicznej, tom 2,* ” Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [21] B. N. Džakula, G. Falini, D. Kralj, “Crystal growth mechanism of vaterite in the systems containing charged synthetic Poly(Amino Acids),” *Croat. Chem. Acta*, vol. 90, nr 4, str.

689–698, 2017.

- [22] Q. Li, Y. Ding, F. Li, B. Xie, Y. Qian, “Solvothermal deposition of vaterite thin film on glass substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 414, nr 2, str. 180–183, 2002.
- [23] M. M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin, P. Rousseau, “Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy,” str. 10–16, 2002.
- [24] A. Soldati, D. E. Jacob, P. Glatzel, J. C. Swarbrick, J. Geck, “Manganese incorporation into mussel shells elucidated using X-ray emission spectroscopy,” *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016.
- [25] M. Z. Bojarski, M. Gigła, K. Stróż, “*Surowiec. Krystalografia, podręcznik wspomagany komputerowo*,” Wydawnictwo Naukowe PWN, 1996.
- [26] J. Perić, M. Vučak, R. Krstulović, L. Brečević, D. Kralj, “Phase transformation of calcium carbonate polymorphs,” *Thermochim. Acta*, vol. 277, nr 1–2, str. 175–186, 1996.
- [27] N. Spanos and P. G. Koutsoukos, “The transformation of vaterite to calcite: Effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase,” *J. Cryst. Growth*, vol. 191, nr 4, str. 783–790, 1998.
- [28] L. Brecevic, D. Kralj, “On Calcium Carbonates: From Fundamental Research to Application,” *ChemInform*, vol. 39, nr 5, str. 467–484, 2008.
- [29] S. Fermani, B. Njegić Džakula, M. Reggi, G. Falini, D. Kralj, “Effects of magnesium and temperature control on aragonite crystal aggregation and morphology,” *CrystEngComm*, vol. 19, nr 18, str. 2451–2455, 2017.
- [30] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, “Precipitation of different calcite crystal morphologies in the presence of sodium stearate,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 329, nr 1, str. 89–96, 2009.
- [31] Y. Zhang and R. Dawe, “Influence of Mg²⁺ on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology,” *Chem. Geol.*, vol. 163, str. 129–138, 2000.

- [32] Y. Zhang, P. Ma, Y. Wang, J. Du, Q. Zhou, Z. Zhu, X. Yang, J. Yuan, "Biocompatibility of Porous Spherical Calcium Carbonate Microparticles on Hela Cells," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, nr 01, str. 25–31, 2012.
- [33] K. S. Hong, H. M. Lee, J. S. Bae, M. G. Ha, J. S. Jin, T. E. Hong, J. P. Kim, E. D. Jeong, "Removal of Heavy Metal Ions by using Calcium Carbonate Extracted from Starfish Treated by Protease and Amylase," *J. Anal. Sci. Technol.*, vol. 2, nr 2, str. 75–82, 2011.
- [34] A. D. McGuire, N. V. Lukina, "3.2. Biogeochemical Cycles," str. 29–33, 2001.
- [35] P. Van Cappellen, "Biomineralization and Global Biogeochemical Cycles," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 54, nr 1, str. 357–381, 2003.
- [36] <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>
- [37] R. M. Garrels, A. Lerman, F. T. Mackenzie, "Controls of Atmospheric O₂ and CO₂ Past Present and Future", *American Scientist* vol. 76, nr 76, str. 306-315, 1976.
- [38] R. A. Berner, "The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition," *Nature*, vol. 426, str. 323–326, 2003.
- [39] M. A. Gonzalez-Meler, L. Taneva, R. J. Trueman, "Plant respiration and elevated atmospheric CO₂ concentration: Cellular responses and global significance," *Ann. Bot.*, vol. 94, nr 5, str. 647–656, 2004.
- [40] T. M. DeCarlo, S. Comeau, C. E. Cornwall, L. Gajdzik, P. Guagliardo, A. Sadekov, E. C. Thillainath, J. Trotter, M. T. McCulloch, "Investigating marine bio-calcification mechanisms in a changing ocean with in vivo and high-resolution ex vivo Raman spectroscopy," *Glob. Chang. Biol.*, vol. 25, nr 5, str. 1877–1888, 2019.
- [41] <https://www.teraz-srodowisko.pl/slownik-ochrona-srodowiska/definicja/sekwestracja-dwutlenku-wegla-ccs.html>.
- [42] A. V. Radha, A. Navrotsky, "Thermodynamics of carbonates," *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 77, nr 1, str. 73–121, 2013.
- [43] Stephen Mann, *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. 2001.

- [44] C. S. Choi, Y. W. Kim, "A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation," *Biomaterials*, vol. 21, nr 3, str. 213–222, 2000.
- [45] J. H. E. Cartwright, A. G. Checa, J. D. Gale, D. Gebauer, C. I. Sainz-Díaz, "Calcium carbonate polymorphism and its role in biomineralization: How many amorphous calcium carbonates are there?," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, nr 48, str. 11960–11970, 2012.
- [46] H. Cölfen, M. Antonietti, "Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, nr 35, str. 5576–5591, 2005.
- [47] A. N. Kulak, P. Iddon, Y. Li, S. P. Armes, H. Cölfen, O. Paris, R. M. Wilson, F. C. Meldrum, "Continuous Structural Evolution of Calcium Carbonate Particles: A Unifying Model of Copolymer-Mediated Crystallization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, nr 12, str. 3729–3736, 2007.
- [48] M. G. Page, H. Cölfen, "Improved Control of CaCO₃ Precipitation by Direct Carbon Dioxide Diffusion: Application in Mesocrystal Assembly," *Cryst. Growth Des.*, vol. 6, nr 8, str. 1915–1920, 2006.
- [49] M. Niederberger, H. Cölfen, "Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, nr 8, str. 3271–3287, 2006
- [50] P. W. Atkins, "*Chemia fizyczna*," *Wydawnictwo Naukowe PWN*, 2007.
- [51] O. Söhnel, J. W. Mullin, "Precipitation of calcium carbonate," *J. Cryst. Growth*, vol. 60, nr 2, str. 239–250, 1982.
- [52] R. Isopescu, C. Mateescu, M. Mihai, G. Dabija, "The effects of organic additives on induction time and characteristics of precipitated calcium carbonate," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, nr 11, str. 1450–1454, 2010.
- [53] J. W. M. Otakar Söhnel, "Interpretation of Crystallization Induction Periods," *J. Cryst. Growth*, 1987.

- [54] G. H. Nancollas, "Kinetics of crystal growth from solution," *J. Cryst. Growth*, vol. 3–4, nr C, str. 335–339, 1968.
- [55] G. H. Nancollas, M. M. Reddy, "The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, nr 4, str. 824–830, 1971.
- [56] J. W. Mullin "Crystallization," *J. Pharm. Sci.*, vol. 50, nr 8, str. 714, 1961.
- [57] R. P. Sear, "Quantitative studies of crystal nucleation at constant supersaturation: Experimental data and models," *CrystEngComm*, vol. 16, nr 29, str. 6506–6522, 2014.
- [58] R. P. Sear, "Nucleation: Theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, nr 3, 2007.
- [59] C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, R. Rosset, "Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process," *J. Cryst. Growth*, vol. 200, nr 1–2, str. 236–250, 1999.
- [60] J. Żmija, "Podstawy teorii wzrostu kryształów," *Wydawnictwo Naukowe PWN*, 1987.
- [61] A. Packet, "The Precipitation of Sparingly-Soluble Alkaline-Earth Metal and Lead Salts: Nucleation and Growth Orders during the Induction Period.," *J. Chem. Soc.*, 1968.
- [62] <https://www.tec-science.com/material-science/solidification-of-metals/heterogeneous-nucleation/>.
- [63] N. A. J. M. Sommerdijk, G. de With, "Biomimetic CaCO₃ mineralization using designer molecules and interfaces," *Chem. Rev.*, vol. 108, nr 11, str. 4499–4550, 2008.
- [64] X. Y. Liu, S. W. Lim, "Templating and supersaturation-driven anti-templating: Principles of biomineral architecture," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, nr 4, str. 888–895, 2003.
- [65] A. M. Travaille, E. G. A. Steijven, H. Meekes, H. Van Kempen, "Thermodynamics of epitaxial calcite nucleation on self-assembled monolayers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, nr 12, str. 5618–5626, 2005.
- [66] J. W. Gibbs, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances," *American Journal of Science*, vol. 3–16, str. 441–458, 1878.

- [67] R. P. S. Fiona C. Meldrum, “Now You See Them,” *Science (80)*., vol. 322, str. 1802–1803, 2008.
- [68] H. Henry Teng, “How ions and molecules organize to form crystals,” *Elements*, vol. 9, nr 3, str. 189–194, 2013.
- [69] K. N. Olafson, R. Li, B. G. Alamani, J. D. Rimer, “Engineering Crystal Modifiers: Bridging Classical and Nonclassical Crystallization,” *Chem. Mater.*, vol. 28, nr 23, str. 8453–8465, 2016.
- [70] R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, “Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers,” *Nat. Commun.*, vol. 2, nr 1, str. 1–8, 2011.
- [71] J. J. De Yoreo, P. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen, P. M. Dove, “Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments,” *Science.*, vol. 349, nr 6247, 2015.
- [72] M. A. Bewernitz, D. Gebauer, J. Long, H. Cölfen, L. B. Gower, “A metastable liquid precursor phase of calcium carbonate and its interactions with polyaspartate,” *Faraday Discuss.*, vol. 159, str. 291–312, 2012.
- [73] L. B. Gower and D. J. Odom, “Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process,” *J. Cryst. Growth*, vol. 210, nr 4, str. 719–734, 2000.
- [74] G. I. Yucelen, D. Y. Kang, R. C. Guerrero-Ferreira, E. R. Wright, H. W. Beckham, S. Nair, “Shaping single-walled metal oxide nanotubes from precursors of controlled curvature,” *Nano Lett.*, vol. 12, nr 2, str. 827–832, 2012.
- [75] A. Aerts, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, “Methods for in situ spectroscopic probing of the synthesis of a zeolite,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, nr 12, str. 4626–4642, 2010.
- [76] A. Navrotsky, O. Trofyrnluk, A. A. Levchenko, “Thermochemistry of microporous and mesoporous materials,” *Chem. Rev.*, vol. 109, nr 9, str. 3885–3902, 2009.
- [77] M. H. Nielsen, S. Aloni, J. J. De Yoreo, “In situ TEM imaging of CaCO₃ nucleation

- reveals coexistence of direct and indirect pathways,” *Science* (80), vol. 345, nr 6201, str. 1158–1162, 2014.
- [78] J. J. De Yoreo, “In-situ liquid phase TEM observations of nucleation and growth processes,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 62, nr 2, str. 69–88, 2016.
- [79] L. B. Gower, “Biomimetic model systems for investigating the amorphous precursor pathway and its role in biomineralization,” *Chem. Rev.*, vol. 108, nr 11, str. 4551–4627, 2008.
- [80] A. F. Wallace F. Wallace, L. O. Hedges, A. Fernandez-Martinez, P. Raiteri, J. D. Gale, G. A. Waychunas, S. Whitlam, J. F. Banfield, J. J. De Yoreo, “Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO₃ solutions,” *Science*, vol. 341, nr 6148, str. 885–889, 2013.
- [81] S. E. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling, W. Tremel, “Early Homogenous Amorphous Precursor Stages of Calcium Carbonate and Subsequent Crystal Growth in Levitated Droplets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, nr 37, str. 12342–12347, 2008.
- [82] D. Gebauer, H. Cölfen, “Prenucleation clusters and non-classical nucleation,” *Nano Today*, vol. 6, nr 6, str. 564–584, 2011.
- [83] A. Dey, P. H. Bomans, F. A. Müller, J. Will, P. M. Frederik, G. de With, N. A. J. M. Sommerdijk, “The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization,” *Nat. Mater.*, vol. 9, nr 12, str. 1010–1014, 2010.
- [84] Y. Politi, R. A. Metzler, M. Abrecht, B. Gilbert, F. H. Wilt, I. Sagi, L. Addadi, S. Weiner, P. Gilbert, “Transformation mechanism of amorphous calcium carbonate into calcite in the sea urchin larval spicule,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, vol. 105, nr 45, str. 17362–17366, 2008.
- [85] J. Rieger, T. Frechen, G. Cox, W. Heckmann, C. Schmidt, and J. Thieme, “Precursor structures in the crystallization/precipitation processes of CaCO₃ and control of particle formation by polyelectrolytes,” *Faraday Discuss.*, vol. 136, str. 265–277, 2007.
- [86] A. V. Radha, T. Z. Forbes, C. E. Killian, P. U. P. A. Gilbert, and A. Navrotsky, “Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, vol. 107, nr 38, str. 16438–16443, 2010.

- [87] WD, Carlson “Polymorphs on calcium carbonate and the aragonite-calcite transformation,” *Rev.Mineral*, 1983.
- [88] N. A. Redfern SAT, E. Salje, “High-temperature enthalpy at the orientational order-disorder transition in calcite: Implication for the calcite/aragonite phase equilibrium.,” *Contrib Miner. Pet.*, vol. 101, 1989.
- [89] R. R. Markgraf SA, “High-temperature structure refinements of calcite and magnesite,” *Am Miner.*, vol. 70, 1985.
- [90] F. K. Crundwell, “The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part I - A new theory of non-oxidation dissolution,” *Hydrometallurgy*, vol. 149, str. 252–264, 2014.
- [91] F. K. Crundwell, “The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings,” *Hydrometallurgy*, vol. 139, str. 132–148, 2013.
- [92] F. F. Reuss, “Notice sur un nouvel effet de l’électricité galvanique,” *Mem. la Société Impériale des Nat. Moscou*, vol. 2, str. 327–337, 1809.
- [93] G. Quincke, “Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektrizität,” *Pogg. Ann*, vol. 113, str. 513, 1861.
- [94] E. Dorn, “ Ueber die Fortführung der Electricität durch strömendes Wasser in Röhren und verwandte Erscheinungen” *Wied. Ann.*, vol. 10, str. 70, 1880.
- [95] A. P. S.E. Linder, “Solution and Pseudo-solution,” *J. Chem. Soc*, vol. 61, nr 148, str. 148–172, 1892.
- [96] H. Helmholtz, “ Die Thatsachen in der Wahrnehmung, ” *Ann. Physic*, vol. 7, str. 337, 1879.
- [97] H. Helmholtz, “Der phpsik und chemie.,” *Ann. der Phys. und Chemie*, vol. 7, str. 22, 1879.
- [98] R. Burt, G. Birkett, X. S. Zhao, “A review of molecular modelling of electric double layer capacitors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, nr 14, str. 6519–6538, 2014.
- [99] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, “High Power Electric Double Layer

- Capacitor (EDLC); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons,” *Carbon Sci.*, vol. 1, nr 3, str. 117–128, 2001.
- [100] M. Gouy, “De La Charge Électrique a La Surface D’Un Électrolyte,” *J.de Phys*, nr 1, str. 457–468, 1910.
- [101] D. L. Chapman, “LI. A contribution to the theory of electrocapillarity,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 25, nr 148, str. 475–481, 1913.
- [102] E. Gongadze, S. Petersen, U. Beck, U. van Rienen, “Classical Models of the Interface between an Electrode and Electrolyte,” *Comsol Conf.*, 2009.
- [103] O. Stern, “Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht,” *Zeitschrift fur Elektrochemie*, vol. 30, str. 508–516, 1924.
- [104] A. Frumkin, “the study of the double layer at the metal-solution interface by electrokinetic and electrochemical methods.,” 1939.
- [105] D. C. Grahame, “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity,” *Chem. Rev.*, vol. 41, nr 3, str. 441–501, 1947.
- [106] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena: (IUPAC technical report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, nr 10, str. 1753–1805, 2005.
- [107] Artur W. Adamson, *Chemia fizyczna powierzchni*, 1963.
- [108] W. Stumm , Sigg, Laura., Sulzberger, Barbara., *Chemistry of the solid-water interface : processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New York: Wiley, 1992.
- [109] J. W. Bowden, A. M. Posner, J. P. Quirk, “Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves,” *Soil Res.*, vol. 15, nr 2, str. 121–136, 1977.
- [110] J. Westall, H. Hohl, “A comparison of electrostatic models for the oxide/ solution interface,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 12, nr 4, str. 265–294, 1980.
- [111] W. Piasecki, P. Zarzycki, R. Charnas, “Adsorption of alkali metal cations and halide

- anions on metal oxides: Prediction of Hofmeister series using 1-pK triple layer model,” *Adsorption*, vol. 16, nr 4–5, str. 295–303, 2010.
- [112] B. Prélot, R. Charmas, P. Zarzycki, F. Thomas, F. Villieras, W. Piasecki, W. Rudziński, “Application of the theoretical 1-pK approach to analyzing proton adsorption isotherm derivatives on heterogeneous oxide surfaces,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, nr 51, str. 13280–13286, 2002.
- [113] W. Piasecki, “1-pK and 2-pK protonation models in the theoretical description of simple ion adsorption at the oxide/electrolyte interface: A comparative study of the predicted and observed enthalpic effects accompanying adsorption of simple ions,” *Langmuir*, vol. 18, nr 12, str. 4809–4818, 2002.
- [114] W. Piasecki, “1-pK and 2-pK protonation models in the theoretical description of simple ion adsorption at the oxide/electrolyte interface: Studying of the role of the energetic heterogeneity of oxide surfaces,” *Langmuir*, vol. 18, nr 21, str. 8079–8084, 2002.
- [115] W. Piasecki, “Theoretical Description of the Kinetics of Proton Adsorption at the Oxide/Electrolyte Interface Based on the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport and the 1-pK Model of Surface Charging,” *Langmuir*, vol. 19, nr 22, str. 9526–9533, 2003.
- [116] T. Zuyi and D. Wenming, “Comparison between the 1-pK and 2-pK Models of the Metal Oxide-Water Interface.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 208, nr 1, str. 248–251, 1998.
- [117] J. Lützenkirchen, “Comparison of 1-pK and 2-pK versions of surface complexation theory by the goodness of fit in describing surface charge data of (hydr)oxides,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, nr 20, str. 3149–3154, 1998.
- [118] T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk, “Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr) oxides,” *Colloids and Surfaces*, vol. 59, str. 7–25, 1991.
- [119] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, “Multisite proton adsorption modeling

- at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 133, nr 1, str. 91–104, 1989.
- [120] D. E. Yates, S. Levine, T. W. Healy, “Site-binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/ Water Interface Recent calculations 2” 1974.
- [121] D. Chan, J. W. Perram, L. R. White, T. W. Healy, “Regulation of surface potential at amphoteric surfaces during particle-particle interaction,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 71, str. 1046–1057, 1975.
- [122] J. A. Davis, J. O. Leckie, “Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides by J. A. Davis and J. O. Leckie. Reply to comments,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, nr 10, str. 1290–1291, 1979.
- [123] J. A. Davis, J. O. Leckie, “Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 67, nr 1, str. 90–107, 1978.
- [124] F. M. M. Morel, J. G. Yested, J. C. Westall “Adsorption of Inorganics at Solid–Liquid Interfaces,” *Ann Arbor Sci. Ann Arbor*, 1981.
- [125] R. Charmas, W. Piasecki, W. Rudziński, “Four Layer Complexation Model for Ion Adsorption at Electrolyte/ Oxide Interface: Theoretical Foundations,” *Langmuir*, vol. 11, nr 8, str. 3199–3210, 1995.
- [126] R. E. Johnson, “A thermodynamic description of the double layer surrounding hydrous oxides,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 100, nr 2, str. 540–554, 1984.
- [127] J. W. Bowden, S. Nagarajah, N. J. Barrow, A. M. Posner, J. P. Quirk, “Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface,” *Soil Res.*, vol. 18, nr 1, str. 49–60, 1980.
- [128] N. J. Barrow, “Reaction of Anions and Cations with Variable-Charge Soils,” *Ed. Academic Press* , vol. 38, str. 183–230, 1986.
- [129] N. J. Barrow, J. W. Bowden, “A comparison of models for describing the adsorption of anions A on a variable charge mineral surface,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 119, nr 1,

str. 236–250, 1987.

- [130] L. Bousse, N. F. De Rooij, P. Bergveld, “The influence of counter-ion adsorption on the ψ_0 /pH characteristics of insulator surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 135, nr 1, str. 479–496, 1983.
- [131] R. Charmas, W. Piasecki, “Four-layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface: Interrelations of model parameters,” *Langmuir*, vol. 12, nr 22, str. 5458–5465, 1996.
- [132] A. Lewis-Russ, “of Surface Charge of inorganic geologic materials: techniques and their consequences,” vol. 46, 1991.
- [133] L. Madsen, *Calcite: surface charge Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Taylor Francis, London, 2006.
- [134] L. N. Plummer and E. Busenberg, “The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂–H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃–CO₂–H₂O,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, nr 6, str. 1011–1040, 1982.
- [135] R. M. Garrels, Christ, L. Charles, *Solutions, minerals, and equilibria*. New York: Harper Row, 1965.
- [136] P. Somasundaran, J. O. Amankonah, K. P. Ananthapadmabhan, “Mineral—solution equilibria in sparingly soluble mineral systems,” *Colloids and Surfaces*, vol. 15, str. 309–333, 1985.
- [137] L. Madsen, “Adsorption of hydrocarbons in chalk reservoirs,” Technical University of Denmark, 1996.
- [138] Y. C. Huang, F. M. Fowkes, T. B. Lloyd, N. D. Sanders, “Adsorption of calcium ions from calcium chloride solutions onto calcium carbonate particles,” *Langmuir*, vol. 7, nr 8, str. 1742–1748, 1991.
- [139] B. Yarar, J. A. Kitchener, “Selective flocculation of minerals. pt. 1. basic principles. pt. 2. experimental investigation of quartz, calcite, and galena,” *trans. Inst. Min. Met.*, 1970.
- [140] P. V. Smallwood, “Some aspects of the surface chemistry of calcite and aragonite - Part

- II: Crystal growth,” *Colloid Polym. Sci. Kolloid Zeitschrift&Zeitschrift für Polym.*, vol. 255, nr 10, str. 994–1000, 1977.
- [141] T. Foxall, G. C. Peterson, H. M. Rendall, A. L. Smith, “Charge determination at calcium salt/ aqueous solution interface,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, str. 1034–1039, 1979.
- [142] J. O. Amankonah, P. Somasundaran, “Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite,” *Colloids and Surfaces*, vol. 15, str. 335–353, 1985.
- [143] D. W. Thompson and P. G. Pownall, “Surface electrical properties of calcite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 131, nr 1, str. 74–82, 1989.
- [144] D. S. Cicerone, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, “Electrokinetic properties of the calcite/ water interface in the presence of magnesium and organic matter,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 154, nr 2, str. 423–433, 1992.
- [145] P. Van Cappellen, L. Charlet, W. Stumm, P. Wersin, “A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, nr 15, str. 3505–3518, 1993.
- [146] P. Somasundaran, G. E. Agar, “The zero point of charge of calcite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, nr 4, str. 433–440, 1967.
- [147] D. Al Mahrouqi, J. Vinogradov, M. D. Jackson, “Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, str. 60–76, 2017.
- [148] S. L. S. Stipp, “Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, nr 19–20, str. 3121–3131, 1999.
- [149] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, “Calcium carbonate scale formation - Assessing the initial stages of precipitation and deposition,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 46, nr 3, str. 185–194, 2005.
- [150] M. Ben Amor, D. Zgolli, M. M. Tlili, A. S. Manzola, “Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation,” *Desalination*, vol. 166, nr 1–3, str. 79–84, 2004.

- [151] C. Pina, M. Enders, A. Putnis, "The composition of solid solutions crystallising from aqueous solutions: The influence of supersaturation and growth mechanisms," *Chem. Geol.*, vol. 168, str. 195–210, 2000.
- [152] Y. Ben Amor, L. Bousselmi, M. C. Bernard, B. Tribollet, "Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water-Influence of the sulfate ions," *J. Cryst. Growth*, vol. 320, nr 1, str. 69–77, 2011.
- [153] Y. Sheng Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, "Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH," *J. Cryst. Growth*, vol. 289, nr 1, str. 269–274, 2006.
- [154] B. Cheng, M. Lei, J. Yu, X. Zhao, "Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction," *Mater. Lett.*, vol. 58, nr 10, str. 1565–1570, 2004.
- [155] B. Feng, A. K. Yong, H. An, "Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, str. 170–179, 2007.
- [156] H. Cölfen, L. Qi, "A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer," *Chemistry (Easton)*, vol. 7, nr 1, str. 106–116, 2001.
- [157] S. J. Dyer, G. M. Graham, "The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 35, nr 1–2, str. 95–107, 2002.
- [158] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, "Nucleation-growth process of scale electrodeposition-Influence of the mass transport," *Electrochim. Acta*, vol. 52, nr 1, str. 285–291, 2006.
- [159] M. Euvrard, C. Filiatre, E. Crausaz, "Cell to study in situ electrocrystallization of calcium carbonate," *J. Cryst. Growth*, vol. 216, nr 1, str. 466–474, 2000.
- [160] S. H. Lin, S. C. Dexter, "Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition. Corrosion," vol. 44, nr 9, str. 615–622, 1988.
- [161] N. Vdović, D. Kralj, "Electrokinetic properties of spontaneously precipitated calcium carbonate polymorphs: The influence of organic substances," *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 161, nr 3, str. 499–505, 2000.
- [162] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, “Influence of Mg^{2+} on $CaCO_3$ formation-bulk precipitation and surface deposition,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, nr 16, str. 5318–5327, 2006.
- [163] D. B. Hausner, R. J. Reeder, D. R. Strongin, “Humidity-induced restructuring of the calcite surface and the effect of divalent heavy metals,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305, nr 1, str. 101–110, 2007.
- [164] S. Ghizellaoui, M. Euvrard, J. Ledion, A. Chibani, “Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes,” *Desalination*, vol. 206, nr 1–3, str. 185–197, 2007.
- [165] B. Pernot, M. Euvrard, P. Simon, “Effects of iron and manganese on the scaling potentiality of water,” *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*, vol. 47, nr 1, str. 21–29, 1998.
- [166] H. Rogues, “*Chemical water treatment: Principles and Practice*,” VCH, 1996.
- [167] G. M. Kelsall, I. W. Hamley, “*Nanotechnologie*,” Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [168] W. Dziadur, J. Mikuła, *Mikroskopia Elektronowa. Tom 3. Praktyczna mikroskopia skaningowa : wybrane zastosowania w inżynierii materiałowej*. Kraków: Wydaw. PK, 2019.
- [169] M. Grzesiak–Nowak, M. Oszejca, A. Rafalska–Łasocha, W. Łasocha, “Rentgenowska dyfraktometria proszkowa w badaniach zabytkowych obiektów. Nowe możliwości badawcze na Wydziale Chemii UJ,” *Opusc. Musealia*, vol. 19, str. 25-36, 2011.
- [170] P. Luger, “Rentgenografia strukturalna monokryształów”, Warszawa: PWN, 1989.
- [171] B. Fultz, J. M. Howe, “Diffraction and the X-ray powder diffractometer,” *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, Springer, 2001, str. 1–61.
- [172] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, ” *Journal of Controlled Release*, vol. 235, str. 337–351, 2016.
- [173] M. Larsson, A. Hill, J. Duffy, “Suspension Stability; Why Particle Size, Zeta Potential

- and Rheology are Important,” *Annual transactions of the nordic rheology society*, vol. 20, 2012.
- [174] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, vol. 2. *Academic press*, 2013.
- [175] Małgorzata Paszkiewicz, J. Patkowski, “Potencjał zeta, wyznaczenie punktu IEP.” Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów UMCS, <https://phavi.umcs.pl/at/attachments/2018/0608/143249-chemia-koloidow-cwiczenie-5.pdf>
- [176] K. Kedra-Królik, K. M. Rosso, P. Zarzycki, “Probing size-dependent electrokinetics of hematite aggregates,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 488, str. 218–224, 2017.
- [177] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, nr 2, str. 194–224, 2007.
- [178] G. Dimeski, T. Badrick, A. St John, “Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences—A review,” *Clinica Chimica Acta*, vol. 411, str. 309-317, 2010.
- [179] R. De Marco, G. Clarke, B. Pejcić “Ion-Selective Electrode Potentiometry in Environmental Analysis,” *Electroanalysis*, nr 19, str. 1987–2001, 2007.
- [180] M. A. Arnold, M. E. Meyerhoff, “Ion-selective electrodes,” *Anal. Chem.*, vol. 56, nr 5, str. 20–48, 1984.
- [181] S. R. C. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. J. Holler, *Podstawy chemii analitycznej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- [182] K. Maksymiuk, A. Michalska, “Elektrody jonoselektywne – klasyka i nowe koncepcje,” *Chemik*, vol. 69, nr 7, str. 373–382, 2015.
- [183] <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/pH>.
- [184] S. E. Bryan, E. Tipping, J. Hamilton-Taylor, “Comparison of measured and modelled copper binding by natural organic matter in freshwaters,” *Comp. Biochem. Physiol. C. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 133, nr 1–2, str. 37–49, 2002.

- [185] T. Foxall, G. C. Peterson, H. M. Rendall, A. L. Smith, “Charge determination at calcium salt/aqueous solution interface,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 75, nr 2, str. 1034–1039, 1979.
- [186] Y. C. Huang, F. M. Fowkes, T. B. Lloyd, N. D. Sanders, “Adsorption of Calcium Ions from Calcium Chloride Solutions onto Calcium Carbonate Particles,” *Langmuir*, vol. 7, nr 8, str. 1742–1748, 1991.
- [187] D. L. Parkhurst, “Ion-Association Models and Mean Activity Coefficients of Various Salts,” str. 30–43, 1990.
- [188] C. A. J. Appelo, D. L. Parkhurst, V. E. A. Post, “Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 125, str. 49–67, 2014.
- [189] M. Neveu, S. J. Desch, J. C. Castillo-Rogez, “Aqueous geochemistry in icy world interiors: Equilibrium fluid, rock, and gas compositions, and fate of antifreezes and radionuclides,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 212, str. 324–371, 2017.
- [190] J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gache, “Calcium carbonate solubility: A reappraisal of scale formation and inhibition,” *Talanta*, vol. 43, nr 9, str. 1497–1509, 1996.
- [191] S. R. Charlton, D. L. Parkhurst, “Modules based on the geochemical model Phreeqc for use in scripting and programming languages,” *Comput. Geosci.*, vol. 37, nr 10, str. 1653–1663, 2011.
- [192] J. A. Johnson, F. Anderson, D. L. Parkhurst, “Database thermo.com.V8.R6.230, in: L. N. Laboratory (Ed.) 2000.,” *Lawrence Livermore Natl. Lab. Livermore CA*, 2000.
- [193] M. Donnet, P. Bowen, J. Lemaître, “A thermodynamic solution model for calcium carbonate: Towards an understanding of multi-equilibria precipitation pathways,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 340, nr 2, str. 218–224, 2009.
- [194] A. Kasha, H. Al-Hashim, W. Abdallah, R. Taherian, and B. Sauerer, “Effect of Ca²⁺, Mg²⁺ and SO₄²⁻ ions on the zeta potential of calcite and dolomite particles aged with stearic acid,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 482, str. 290–299, 2015.

- [195] M. J. Alshakhs, A. R. Kavscek, "Understanding the role of brine ionic composition on oil recovery by assessment of wettability from colloidal forces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 233, str. 126–138, 2016.
- [196] T. S. Berlin and A. V Khabakov, "Differences in the electrokinetic potentials of carbonate sedimentary rocks of different origin and composition," *Geochemistry*, vol. 3, str. 217–230, 1961.
- [197] D. Siffert, P. Fimbel, "Parameters affecting the sign and magnitude of the eletrokinetic potential of calcite," *Colloids and Surfaces*, vol. 11, nr. 3–4, str. 377–389, 1984.
- [198] P. Somasundaran, G. E. Agar, "The zero point of charge of calcite," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, nr 4, str. 433–440, 1967.
- [199] R. Eriksson, J. Merta, J. B. Rosenholm, "The calcite/ water interface. I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 313, nr 1, str. 184–193, 2007.
- [200] P. Moulin, H. Roques, "Zeta potential measurement of calcium carbonate," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, nr 1, str. 115–126, 2003.
- [201] P. V Smallwood, "Some aspects of the surface chemistry of calcite and aragonite Part I: An electrokinetic study," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 255, nr 9, str. 881–886, 1977.
- [202] F. Heberling, T. P. Trainor, J. Lützenkirchen, P. Eng, M. A. Denecke, and D. Bosbach, "Structure and reactivity of the calcite-water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, nr 2, str. 843–857, 2011.
- [203] F. Heberling, D. Bosbach, J. D. Eckhardt, U. Fischer, J. Glowacky, M. Haist, U. Kramar, S. Loos, H. S. Müller, T. Neumann, C. Pust, T. Schäfer, J. Stelling, M. Ukrainczyk, V. Vinograd, M. Vučak, B. Winkler, "Reactivity of the calcite-water-interface, from molecular scale processes to geochemical engineering," *Appl. Geochemistry*, vol. 45, str. 158–190, 2014.
- [204] P. Zarzycki, K. M. Rosso, "Nonlinear response of the surface electrostatic potential formed at metal oxide/electrolyte interfaces. A Monte Carlo simulation study," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 341, nr 1, str. 143–152, 2010.

- [205] P. Zarzycki, "Comparison of the Monte Carlo estimation of surface electrostatic potential at the hematite (0 0 0 1)/electrolyte interface with the experiment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, nr 18, str. 7604–7612, 2007.
- [206] P. Zarzycki, K. M. Rosso, S. Chatman, T. Preočanin, N. Kallay, W. Piasecki, "Theory, experiment and computer simulation of the electrostatic potential at crystal/electrolyte interfaces," *Croat. Chem. Acta*, vol. 83, nr 4, str. 457–474, 2010.
- [207] E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, A. Putnis, "Effect of pH on calcite growth at constant $a_{Ca^{2+}}/a_{CO_3^{2-}}$ ratio and supersaturation," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 75, nr 1, str. 284–296, 2011.
- [208] P. Zarzycki, S. Chatman, T. Preočanin, K. M. Rosso, "Electrostatic potential of specific mineral faces," *Langmuir*, vol. 27, nr 13, str. 7986–7990, 2011.
- [209] P. Zarzycki, T. Preočanin, "Point of zero potential of single-crystal electrode/inert electrolyte interface," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 370, nr 1, str. 139–143, 2012.
- [210] S. Chatman, P. Zarzycki, K. M. Rosso, "Surface potentials of (001), (012), (113) hematite (α -Fe₂O₃) crystal faces in aqueous solution," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, nr 33, str. 13911–13921, 2013.
- [211] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, "Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization," *Adv. Mater.*, vol. 15, nr 12, str. 959–970, 2003.
- [212] D. Al Mahrouqi, J. Vinogradov, M. D. Jackson, "Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, str. 60–76, 2017.
- [213] I. Sondi, J. Bišćan, N. Vdović, S. D. Škapin, "The electrokinetic properties of carbonates in aqueous media revisited," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 342, nr 1–3, str. 84–91, 2009.
- [214] P. Bots, L. G. Benning, J. D. Rodriguez-Blanco, T. Roncal-Herrero, S. Shaw, "Mechanistic insights into the crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC)," *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, nr 7, str. 3806–3814, 2012.
- [215] D. Gebauer, H. Cölfen, A. Verch, M. Antonietti, "The Multiple Roles of Additives in

- CaCO₃ Crystallization: A Quantitative Case Study,” *Adv. Mater.*, vol. 21, nr 4, str. 435–439, 2009.
- [216] D. Al Mahrouqi, J. Vinogradov, M. Jackson, “Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, str. 60–76, 2017.
- [217] F. Heberling, T. Klacic, P. Raiteri, J. D. Gale, P. J. Eng, J. E. Stubbs, T. Gil-Diaz, T. Preocanin, J. Lutzenkirchen “Structure and surface complexation of the calcite (104)–Water Interface.” *Environ. Sci. Technol.* vol. 55, nr 18, str. 12403–12413, 2021.
- [218] J. W. Morse, R. S. Arvidson, A. Lüttge, “Calcium carbonate formation and dissolution,” *Chem. Rev.*, vol. 107, nr 2, str. 342–381, 2007.
- [219] A. Mucci, J. W. Morse, M. S. Kaminsky, “Auger spectroscopy analysis of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater and solutions of similar composition.” *American Journal of Science*, vol. 285, nr 4, str. 289–305, 1985.
- [220] A. M. J.W. Morse, “Composition of Carbonate Overgrowths Produced on Iceland Spar Calcite Crystals Buried in Bahamian Carbonate-Rich Sediments,” vol. 40, str. 287–291, 1984.
- [221] A. Mucci, J. W. Morse, “Auger spectroscopy determination of the surface-most adsorbed layer composition on aragonite, calcite, dolomite, and magnesite in synthetic seawater.” *American Journal of Science*, vol. 285, nr 4, str. 306–317, 1985.
- [222] M. M. Reddy, G. H. Nancollas, “The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic exchange and kinetics,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 36, nr 2, str. 166–172, 1971.
- [223] M. Henderson, “The fractional precipitation of barium and radium chromates,” *J. Am Chem Soc*, vol. 465, nr 1918, 1927.
- [224] **M. Prus, C. Li, K. Kędra-Królik, W. Piasecki, K. Szymanek, T. Begović, P. Zarzycki, “Unseeded, spontaneous nucleation of spherulitic magnesium calcite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 593, 2021.**
- [225] N. H. de Leeuw, S. C. Parker, “Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, nr 16, str. 2914–2922, 1998.

- [226] N. H. de Leeuw, S. C. Parker, “Surface–water interactions in the dolomite problem,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, nr 15, str. 3217–3221, 2001.
- [227] J. J. Gilman, “Direct measurements of the surface energies of crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 31, nr 12, str. 2208–2218, 1960.
- [228] J. Gómez-Morales, J. Torrent-Burgués, R. Rodríguez–Clemente, “Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions,” *J. Cryst. Growth*, vol. 169, nr 2, str. 331–338, 1996.
- [229] O. Söhnel, J. W. Mullin, “Precipitation of calcium carbonate,” *J. Cryst. Growth*, vol. 60, nr 2, str. 239–250, 1982.
- [230] M. Bruno, E. Bittarello, F. R. Massaro, and D. Aquilano, “The effect of impurities on the structure and energy of a crystal surface: Mg impurities in calcite as a case study,” *CrystEngComm*, vol. 20, nr 32, str. 4556–4564, 2018.
- [231] K. Wright, R. T. Cygan, B. Slater, “Structure of the (104) surfaces of calcite, dolomite and magnesite under wet and dry conditions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, nr 5, str. 839–844, 2001.
- [232] H. H. Teng, P. M. Dove, J. J. De Yoreo, “Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, nr 13, str. 2255–2266, 2000.
- [233] A. C. Lasaga, “Transition state theory,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 8, str. 135–168, 1981.
- [234] A.C. Lasaga, J.M. Soler, J. Ganor, T.E. Burch, K.L. Nagy, “Chemical-Weathering Rate Laws and Global Geochemical Cycles,” *Geochim Cosmochim Ac*, vol. 58, str. 2361–2386, 1994.
- [235] A. C. Lasaga, “Kinetic theory in the earth sciences,” *Princet. Univ. Press*, 1998.
- [236] H. C. Helgeson, W. M. Murphy, P. Aagaard, “Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction Rates among Minerals and Aqueous Solutions .1. Theoretical Considerations,” *Am J Sci*, vol. 282, str. 237–285, 1982.

- [237] J. W. Morse, R. S. Arvidson, A. Lu, “Calcium Carbonate Formation and Dissolution,” nr 979, str. 342–381, 2007.
- [238] C. Tsao, P. T. Yu, S. L. Li, I. J. Hsu, Y. C. Chuang, C. K. Chang, “Ambient Formation of Spherulites of Mg-Calcite in an Aqueous Lipid Solution through the Interplay between Multiple Pathways,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, nr 37, str. 20538–20546, 2020.
- [239] Z. Liu, Z. Zhang, Z. Wang, B. Jin, D. Li, J. Tao, R. Tang, J. J. de Yoreo, “Shape-preserving amorphous-to-crystalline transformation of CaCO₃ revealed by in situ TEM,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, vol. 117, nr 7, str. 3397–3404, 2020.
- [240] D. L. Graf, “Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates,” *Am. Mineral.*, vol. 46, nr 11–12, str. 1283–1316, 1961.
- [241] P. L. Althoff, “Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment,” *Am. Mineral.*, vol. 62, nr 4, str. 772–783, 1977.

11 Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat obiegu węgla, źródło: grafika NASA Earth Observatory [36].

Rysunek 2. Schemat obrazujący kąt zwilżania dla zarodka w przebiegającej na powierzchni stałej nukleacji heterogenicznej. Przygotowany na podstawie rysunku zamieszczonego w publikacji Sommerdijk i in. [63].

Rysunek 3. Schemat pokazujący porównanie klasycznej i nieklasycznej teorii nukleacji. Wykonano według rysunku z pracy Meldrum in. [67].

Rysunek 4. Różnorodne możliwe ścieżki zarodkowania w przypadku nieklasycznej teorii nukleacji przebiegające przez fazy: monomery, oligomery, polimery kompleksy, krople, amorficzne nanocząstki lub ciała stałe, nanocząstki, nanokryształy. Rysunek przygotowany na podstawie pracy De Yoreo i in. [71].

Rysunek 5. Schemat modelu Helmholtza dla ujemnie naładowanej powierzchni. Przygotowany w oparciu o dane z publikacji Helmholtz oraz Endo i in. [97][99].

Rysunek 6. Schemat obrazujący IHP, OHP, granicę poślizgu, potencjał w płaszczyźnie poślizgu (potencjał elektrokinetyczny, zeta). Schemat na podstawie pracy Delgado i in. [106].

Rysunek 7. Schemat obrazujący model warstwy poczwórnej na granicy faz tlenek metalu /elektrolit, przygotowano na podstawie pracy Charnas i in. [131].

Rysunek 8. Zmodyfikowany model obrazujący powierzchnię kalcytu w roztworze wodnym (przygotowany na podstawie Mahrouqi i in., Teng, i in. oraz De Leeuw i in. [147][158][159]).

Rysunek 9. Zdjęcie skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Nova NanoSEM 450.

Rysunek 10. Pomiar potencjału elektrokinetycznego a) aparat Zetasizer Nano-ZS Malvern, b) cela pomiarowa.

Rysunek 11. Schemat układu elektrochemicznego stosowanego do pomiaru Ca^{2+} podczas wytrącania węglanu wapnia [17].

Rysunek 12. Układ pomiarowy do badania stężenia jonów Ca^{2+} oraz pH.

Rysunek 13. Schemat podwójnej warstwy elektrycznej utworzonej na granicy faz węglanu wapnia/ elektrolit. Ładunek powierzchniowy jest określony przez jony zlokalizowane na powierzchni i produkty ich hydrolizy. Potencjał ζ określa potencjał w płaszczyźnie poślizgu.

Rysunek 14. Zdjęcia SEM obrazujące morfologię wytrącanego węglanu wapnia otrzymywanych dla stężenia wyjściowego CaCl_2 i Na_2CO_3 : 1 a–c 0,5 mM; 2 a–c 1 mM. Zdjęcia a–znacznik skali 50 μm , b–10 μm ; c–5 μm . Zdjęcia przedstawiają romboedryczny kalcyt oraz sferyczny wateryt.

Rysunek 15. Zdjęcia SEM obrazujące przebieg wytrącania węglanu wapnia dla stężenia 2 mM (morfologia romboedryczna, a–c, e) i waterytu (morfologia sferyczna, d–f) [17].

Rysunek 16. Zdjęcie SEM obrazujące morfologię romboedryczną kalcytu–kolor czerwony oraz kulistego waterytu–kolor niebieski.

Rysunek 17. Schemat ścieżki nuklacji węglanu wapnia [17].

Rysunek 18. Graficzne przedstawienie zmian potencjału zeta w czasie wraz z przemianami morfologii tworzącej się fazy krystalicznej węglanu wapnia: w początkowej fazie sferolityczne kryształy waterytu (niebieski) i jego transformacja do romboedrycznych, stabilnych form kalcytu (czerwony).

Rysunek 19. Zdjęcia SEM obrazujące wpływ początkowej proporcji jonów Mg^{2+} do Ca^{2+} na przebieg procesu wytrącania węglanu wapnia. Stężenia Mg^{2+} a) 0 mM, b) 1 mM, c) 2 mM MgCl_2 (morfologia romboedryczna kolor czerwony, morfologia sferolityczna barwa niebieska) [224].

Rysunek 20. Graficzny schemat pokazujący opracowany model kinetyczny szybkości wzrostu w połączeniu z obserwowaną zmianą morfologią węglanów dla różnych początkowych stężeń MgCl_2 (0 mM, 1mM i 2mM) [224]. Stężenie początkowe CaCl_2 i Na_2CO_3 wynosiło 2mM.

Rysunek 21. Schemat podsumowujący wpływ jonów Mg^{2+} na proces spontanicznego wytrącania kalcytu oraz kalcytu magnezowego [224].

12 Spis tabel

Tabela 1. Właściwości odmian polimorficznych węgla wapnia.

Tabela 2. Przedstawiająca pH i stężenie Ca^{2+} równowagowe, w wodnych roztworach kalcytu, przy różnych wartościach pCO_2 w temp. 25°C (lub 23°C). Tabela przygotowana na podstawie danych z opracowania Lene Madsen „Calcite: Surface Charge” [133].

Tabela 3. Wyznaczone teoretycznie stężenia jonów w układzie pomiarowym z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej.

Tabela 4. Fazy stałe uwzględnione w czasowo-rozdzielczych obliczeniach specjacji i początkowe wartości wskaźnika nasycenia po zmieszaniu odczynników (tj. w czasie t_0 ; umożliwiające równowagę pH, ale przed wytrąceniem fazy stałej).

Tabela 5. Reakcje wodne uwzględnione w czasowo-rozdzielczych obliczeniach specjacji [188]–[192].

Tabela 6. Wartości potencjału zeta otrzymane z danych eksperymentalnych oraz obliczeń [17] [193].

Tabela 7. Równania wykorzystane do wyznaczenia modelu kompleksowania powierzchni.

13 Spis wykresów

Wykres 1. Zależność wartości ΔG od wielkości zarodków. Wykonany na podstawie Mullin i in. [56] oraz Żmija i in. [60].

Wykres 2. Diagram przejścia fazowego obrazujący krzywe równowagi fazowej ciśnienie–temperatura (p–T) dla układów aragonit/ kalcyt wykonany na podstawie danych pokazanych w pracy Radha i in. [42].

Wykres 3. Czas odpowiedzi elektrody jonoselektywnej wapniowej Ca–ISE na zmianę stężenia Ca^{2+} w funkcji czasu (mierzony z dokładnością do 0,1 sekundy) [17].

Wykres 4. Zmiany stężeń jonów Ca^{2+} (a–c) i pH (d–f) obserwowane w czasie pierwszych 200 sekund zarodkowania i wytrącania węgla wapnia. Roztwór Na_2CO_3 dodano do mieszaniny CaCl_2 i NaCl a) w pojedynczym zastrzyku b) dwa dodatki w czasach t_0 i t_2 lub c) trzy dodatki w t_0 , t_1 i t_2 [17].

Wykres 5. Zmiana stężenia Ca^{2+} w powstałym osadzie w funkcji czasu reakcji (wyniki uśrednione z trzech pomiarów eksperymentalnych). Wykres przedstawia pierwsze 200 sekund po zmieszaniu odczynników z jednym (niebieskim), dwoma (czerwonym) i trzema (czarny) cyklami w procesie wytrącania – rozpuszczania.

Wykres 6. Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} w czasie wytrącania węgla wapnia dla próbek o stężeniach CaCl_2 oraz Na_2CO_3 wynoszących 0,5 mM oraz 1 mM.

Wykres 7. Zmiany pH roztworu w czasie wytrącania węglanu wapnia o stężeniach początkowych reagentów 0,5 mM i 1 mM.

Wykres 8. Zestawienie eksperymentalnych i obliczonych wartości uśrednionego stężenia Ca^{2+} i pH w czasie 9000 sekund. Dolny wykres przedstawia obliczoną zmianę wskaźników nasycenia SI dla kalcytu, waterytu, aragonitu, uwodnionej formy węglanu wapnia, monohydroksykalcytu, MHC (dla różnych wartości pK_s) oraz amorficznego węglanu wapnia, ACC w czasie [17].

Wykres 9. Obliczona aktywność jonów Ca^{2+} , CaCO_3^0 , CO_3^{2-} oraz HCO_3^- w roztworze reakcyjnym, w czasie prowadzenia eksperymentu [17].

Wykres 10. Rozkład jonów CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H_2CO_3 , HCO_3^- przy zmianie pH 1–14 dla stężeń początkowych użytych w eksperymentach 2mM przygotowany w programie Visual Minteq 3.0.

Wykres 11 Zmiany potencjału zeta w czasie dla stężenia wyjściowego CaCl_2 oraz Na_2CO_3 równego 0,5 mM (krzywa fioletowa) i 1 mM (zielona). Odchylenie standardowe wyznaczone dla wartości z trzech niezależnych pomiarów.

Wykres 12. Zmiany potencjału zeta dla początkowego stężenia reagentów CaCl_2 i Na_2CO_3 wynoszącego 2 mM, odchylenie standardowe dla wartości z trzech niezależnych pomiarów [17].

Wykres 13. Zmiany potencjału zeta w czasie wytrącania węglanu wapnia o stężeniu wyjściowym reagentów 2 mM. Wartości eksperymentalne (czarne kropki) oraz obliczone (linie ciągłe czerwona, niebieska oraz pomarańczowa).

Wykres 14. Analiza składu fazowego osadu węglanu wapnia wykonana za pomocą XRD.

Wykres 15. Zmiany pH roztworu i stężenia jonów wapnia w czasie wytrącania CaCO_3 w obecności jonów Mg^{2+} . pH roztworu i stężenie jonów wapnia są stabilne do momentu dodania Na_2CO_3 (czas mieszania) do układu pomiarowego $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Dane dla układu 2 mM CaCl_2 + 2 mM Na_2CO_3 + 1 mM MgCl_2 .

Wykres 16. Zmiany stężenia jonów Ca^{2+} w czasie wytrącania węglanu wapnia (CaCl_2 i Na_2CO_3 o stężeniu 2 mM), dla układów z dodatkiem Mg^{2+} (MgCl_2 1mM oznaczono kolorem zielonym, 2mM niebieskim).

Wykres 17. Zmiany pH obserwowane w czasie dla układu o stężeniu początkowym CaCl_2 i Na_2CO_3 2mM z dodatkiem jonów Mg^{2+} 1mM (kolor zielony) i 2mM (niebieski). Krzywa bez dodatku jonów Mg^{2+} oznaczona została kolorem czerwonym.

Wykres 18. Wpływ jonów Mg^{2+} na zmiany potencjału zeta podczas spontanicznego wytrącania węglanu z lekko przesyconego roztworu [17]. Stężenie dodatku $MgCl_2$ równe 1 mM (zielony) i 2 mM (niebieski), krzywa bez dodatku jonów Mg^{2+} przedstawiona została kolorem czerwonym.

Wykres 19. Zmiany w czasie nadmiaru wolnego wapnia w roztworze w obecności jonów Mg^{2+} .

Wykres 20. Wyrażone w procentach włączanie jonów Mg^{2+} do osadu węglanu i stechiometria fazy stałej x w $Ca_{1-x}Mg_xCO_3$ badane w czasie.

Wykres 21. Granice współczynnika podziału Hendersona–Kracka, D [224].

Wykres 22. Model szybkości wzrostu węglanów, oszacowanej na podstawie zmiany składu roztworu w funkcji czasu.

Wykres 23. (a) symulowane widma XRD struktur kalcytowych i Mg–kalcytowych zaczerpnięte z literatury [61][76], (b) analiza składu fazowego otrzymanych osadów [224].



B. 562/23

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.562/23



10000000110676