

SEZONOWOŚĆ ZMIAN SKŁADU KOMPLEKSU WYMIENNEGO KATIONÓW I JEGO WPŁYW NA WYNIKI MODELOWANIA ODWROTNEGO

SEASONALITY CHANGES IN THE COMPOSITION OF THE EXCHANGEABLE CATIONS OF THE COMPLEX AND ITS IMPACT ON THE RESULTS OF THE INVERSE MODELLING

KRZYSZTOF JÓZWIAK¹, TATIANA SOLOVEY¹

Abstrakt. Wymiana jonowa jest zaliczana do podstawowych procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych. W praktyce ilościowym jej wymiarem jest pojemność wymiany kationów (PWK), która może służyć jako podstawa do obliczania liczby miejsc jonowymiennych przy modelowaniu odwrotnym. W pracy zaprezentowano wyniki oznaczeń kompleksu wymiennego kationów na obszarze pojedynczej wydmy w Kampinoskim Parku Narodowym. Wyniki oznaczeń posłużyły jako podstawa do wykonania modeli odwrotnych w obrębie strefy aeracji i wpływu na te modele oznaczonych statystycznie i empirycznie wartości PWK.

Słowa kluczowe: modelowanie geochemiczne, wymiana jonowa, pojemność wymiany jonowej.

Abstract. Ion exchange is considered to be a fundamental process that form the chemical composition of groundwater. In practice, its quantitative aspect is the cation exchange capacity (PWK), which can be used as a basis for calculating the amount of ion exchange sites for reverse modeling. The results of the cation exchange complex determination in a single dune located in the Kampinos National Park were presented in this paper. These results were used as a basis for the implementation of the inverse models within the vadose zone as well as assessment of the impact of statistically and empirically evaluated values of the cation exchange capacity on these models.

Key words: geochemical modelling, ion exchange, cation exchange capacity.

WSTĘP

Zjawisko sorpcji należy zaliczyć do głównych procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych (Langmuir, 1997; Appelo, Postma, 1999). Oznaczanie składu kompleksu sorpcyjnego skał jest jednym z parametrów niezbędnych przy modelowaniu geochemicznym oraz modelowaniu transportu masy. Dotyczy to strefy aktywnej wymiany wód podziemnych, a zwłaszcza obszarów zasilania, gdzie kształtuje się chemizm wód. Informacje o rodzaju i wielkości wymiany

jonowej są istotnymi informacjami w ośrodku porowym. Ocena składu kompleksu wymiennego oraz stopnia jego wypełnienia jest elementem służącym ocenie wartości parametrów dyspersji hydrodynamicznej.

O zjawiskach sorpcyjnych decydują silnie zdyspergowane cząstki koloidalne, tworzące tzw. kompleks sorpcyjny. Są to koloidy mineralne i organiczne. Koloidami mineralnymi są głównie minerały ilaste (montmorylonit, kaolinit, illit,

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: krzysztof.jozwiak@pgi.gov.pl, tatiana.solovey@pgi.gov.pl

vermikulit, chloryt) oraz krystaliczne tlenki żelaza i glinu. Koloidy organiczne to przede wszystkim próchnica (kwasy humusowe) i kompleksy mineralno-próchniczne. Procesy sorpcyjne można podzielić na trzy grupy:

- absorpcja – pochłanianie substancji do wnętrza sorbentu,
- adsorpcja – proces nagromadzenia jonów lub cząsteczek na powierzchni sorbentu,
- wymiana jonowa – podstawianie cząsteczek jednej substancji przez inną na powierzchni lub wewnątrz sorbentu.

Występowanie sorpcji na powierzchni koloidów jest konsekwencją obecności ładunku elektrycznego na ich powierzchni. Sorpcja kationów w naszych warunkach klimatycznych dominuje w procesach jonowymiennych. Pod pojęciem „kompleksu wymiennego” w uproszczeniu przyjmuje się

wszystkie kationy zasorbowane przez kompleks sorpcyjny gruntów i gleb. Zjawisko sorpcji odpowiada za gromadzenie pewnych ilości rozpuszczonych substancji obecnych w wodach podziemnych. Ze względu na istnienie swoistej dynamiki systemu hydrochemicznego, każde jego zaburzenie (związane nawet z sezonowymi zmianami chemizmu wód) może prowadzić do zmian w składzie kompleksu sorpcyjnego i uwolnienia uprzednio związanych składników. W efekcie tego procesu skład chemiczny wód może ulec daleko idącej modyfikacji stężeń poszczególnych składników. Oznaczenia zdolności sorpcyjnych należą w hydrogeologii do rzadko oznaczanych parametrów. W praktyce hydrogeologicznej dodatkowo ogranicza się zakres badań do oznaczenia pojemności wymiany kationów (PWK).

CEL BADAŃ

Badania wykonano w celu ustalenia sezonowości zmian kompleksu sorpcyjnego gruntów oraz wpływu uzyskanych wartości na wyniki tworzonych modeli geochemicznych badanego środowiska. Dodatkowo próbowano ocenić wpływ użytych wartości na wyniki modelowania, porównując wyniki modelowania uwzględniające wartości PWK przyjęte z literatury z rzeczywistymi stężeniami jonów w kompleksie wymiennym. Celowo jako obiekt badań wybrano piaski wydumowe – następuje w nich znaczna modyfikacja infiltrującego opadu atmosferycznego, przy jednocześnie stosun-

kowo niskich wartościach wymiany jonowej. Można wówczas przyjąć, że modyfikacja opadu na skutek tego procesu jest nieznaczna, a nawet okresowo możliwa do pominięcia.

Modelowanie geochemiczne uwzględniające obecność wymiany jonowej jest szczególnie przydatne przy ocenie migracji zanieczyszczeń w ośrodkach porowych i szczelinowych i ocenie reakcji środowiska naturalnego na wprowadzanie do niego różnego rodzaju składników. Może być także wykorzystywane przy procesach uzdatniania wody, szczególnie na ujęciach infiltracyjnych.

METODY BADAŃ

Badania prowadzono w latach 2010–2011 na obszarze wydmy znajdującej się w Kampinoskim Parku Narodowym w rezerwacie Sieraków. Powierzchnia poligonu wynosiła ok. 300 m², do badań pobierano próbki gruntów z jednego profilu badawczego. W profilu tym, co 14 dni pobierano próbki gruntów z czterech głębokości – 0,25; 0,50; 0,70 i 1,00 m. W cyklu 30-dniowym pobierano próbki wód ze strefy aeracji z głębokości 0,5 i 1,0 m oraz z piezometru.

Badania hydrogeochemiczne obejmowały pomiar parametrów fizykochemicznych oraz badanie stężeń wybranych substancji rozpuszczonych. Badanymi parametrami fizykochemicznymi były: (1) odczyn wód – pH [–], (2) potencjał redoks – Eh [mV], (3) przewodność elektrolityczna właściwa wody – PEW [mS/cm], (4) temperatura – T [°C], (5) pomiar stężeń gazów w wodzie – tlenu i dwutlenku węgla [mg/L], (6) spektrofotometryczne określenie zawartości NO₃[–], NH₄⁺, Fe_{og}.

W trakcie badań terenowych pobierano próbki wody do badań laboratoryjnych zgodnie z ogólnymi wytycznymi poboru wód w krajowych sieciach monitoringowych. Próbki były filtrowane przez filtry membranowe o średnicy 0,45 μm oraz utrwalone superczystym kwasem azotowym. Aniony (HCO₃[–], SO₄^{2–}, Cl[–], NO₃[–], PO₄^{3–}, F[–]) oznaczono w laboratorium Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Oznaczenia całkowitej zawartości 72 pierwiastków wykonano w laboratorium ACME w Vancouver metodą ICP MS.

Badania mineralogiczne wykonano w Laboratorium Chemii Wód, Gleb i Skał Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. W ośrodku skalnym w strefie glebowej dominują kwarc, skałen potasowy, plagioklasy, smektyty, kaolinit, brookit i łyszczyki. W badaniach stwierdzono również występowanie tlenków i wodorotlenków żelaza, manganu, glinu, amorficznych form krzemionki, getyt (α -FeOOH), ferrihydryt, syderyt, wiwianit, dolomit, kalcyt.

WYNIKI BADAŃ TERENOWYCH

POJEMNOŚĆ SORPCYJNA GLEB ORAZ SKŁAD
KOMPLEKSU KATIONÓW WYMIENNYCH

Badane utwory wykazują wartości pojemności sorpcyjnej wynoszące 5,10–11,71 me/100g gruntu. Ilość poszczególnych kationów przedstawiono w tabeli 1.

Potas. Zawartość wymiennego potasu jest stosunkowo niska – w całym okresie badań nie przekroczyła 0,69 me/100g gruntu, przy minimum 0,41 me/100g. Najmniejsze ilości jonów K^+ w kompleksie sorpcyjnym odnotowano w okresie listopad–grudzień na głębokości 0,5 m. Do głębokości 0,7 m p.p.t. zaznacza się zróżnicowanie sezonowe stężeń potasu, natomiast wygasa ono już niemal na głębokości 1,0 m.

Sód. Zawartość wymiennego sodu w większości oznaczonych próbek wynosi 1,78–2,43 me/100g gruntu (tab. 1). Najwyższe stężenia sodu odnotowano w okresie kwiecień–październik, w okresie zimowym zaobserwowano wyraźny spadek stężenia (w stosunku do okresu letniego stężenie były nawet trzykrotnie niższe). Zmiany te obejmowały cały badany profil i nie wygasły z głębokością.

Wapń. Kompleks sorpcyjny próbek piasków zawierał 0,75–2,98 me/100g (tab. 1). Charakter zaobserwowanych zmian zmieniał się wraz z głębokością. W warstwie glebovej w okresie zimowym ilość wapnia była znacznie wyższa niż w głębi profilu. Tendencja ta zamieniała się w okresie wiosenno-letnim, gdzie najwyższe ilości wapnia występowały na głębokości 0,5 i 0,7 m.

Magnez. Zawartość magnezu charakteryzuje się stosunkowo małą zmiennością sezonową i waha się w zakresie 1,36–2,20 me/100g (tab. 1). Maksymalne stężenia zanotowano w warstwie przypowierzchniowej w okresie jesienim, w okresie grudzień–luty zaobserwowano stały spadek stężeń jonów magnezu. W głębszych warstwach maksymalnie odnotowano w okresie zimowym i nieznaczny spadek w okresie letnim. Można stwierdzić, że przez cały okres badań utrzymywała się tendencja wzrostowa zawartości magnezu wraz z głębokością.

Tabela 1

Przykładowe wyniki oznaczeń wartości kompleksu wymiennego gruntów w profilu Sieraków

Sample results for the determination of ion exchange in the Sieraków profile

Data poboru próbki	Głębokość	Ca	Mg	K	Na	Suma kationów zasadowych (S)	PWK
	[m p.p.t.]	cmol(+)/kg					
10.11.2010	0,25	2,88	1,70	0,57	2,43	7,58	10,84
	0,50	0,97	1,57	0,61	0,78	3,93	5,99
	0,70	0,75	1,36	0,51	0,91	3,53	5,10
	1,00	1,88	1,53	0,61	2,00	6,02	7,49
8.12.2012	0,25	1,71	1,61	0,48	1,78	5,58	8,51
	0,50	1,32	1,87	0,41	0,74	4,34	6,50
	0,70	0,92	1,73	0,47	0,84	3,96	5,77
	1,00	1,65	1,73	0,66	1,80	5,84	7,78
27.12.2011	0,25	1,23	1,57	0,62	1,98	5,40	11,46
	0,50	2,98	2,20	0,60	2,06	7,84	10,95
	0,70	1,68	2,12	0,60	2,03	6,43	8,49
	1,00	1,26	1,92	0,65	1,95	5,78	8,08
10.05.2011	0,25	1,82	1,66	0,69	2,25	6,42	11,71
	0,50	1,48	1,78	0,58	2,14	5,98	9,07
	0,70	1,30	1,81	0,66	2,10	5,87	8,14
	1,00	1,19	1,99	0,65	2,04	5,87	7,59
29.08.2011	0,25	1,26	1,48	0,61	2,10	5,45	10,71
	0,50	2,53	1,80	0,56	1,92	6,81	9,48
	0,70	1,79	1,81	0,66	1,95	6,21	7,80
	1,00	1,12	1,74	0,68	2,01	5,55	7,00

SEZONOWOŚĆ ZMIAN KOMPLEKSU WYMIENNEGO

Warstwa przypowierzchniowa. Udział kationów zasadowych (Vs) w pojemności sorpcyjnej wynosi od 47,1 do 80,4%. Piaski charakteryzują się znacznym udziałem kationów kwasowych (Vh), co uwidacznia się przede wszystkim w okresie wiosenno-letnim. W okresie listopad–grudzień udział Vh nie przekraczał 35%, w lutym 2011 r. udział ten wzrósł do 53%, pomiędzy majem a październikiem – ok. 45%. **Poziomy głębsze.** Na głębokości 0,50 i 0,70 m w okresie wegetacyjnym zaobserwowano wzrost zawartości kationów zasadowych (od 65,6 do 71,8%). W okresie zimowym suma kationów zasadowych była znacznie niższa (3,50–4,34 me/100 g) niż w pozostałych okresach roku (5,98–6,81 me/100 g).

PROCENTOWY UDZIAŁ KATIONÓW ZASADOWYCH

W miesiącach zimowych zanotowano tendencję wzrostu udziału magnezu i sodu kosztem wapnia. W listopadzie 2010 r. dominował wapń (niemal 38% sumy kationów zasadowych) oraz sód (ponad 32%), przy udziale magnezu (22,4%). W okresie luty–sierpień 2011 r. dominującym kationem był sód (35–38,5%), magnez stanowił 26–29%, a wapń 23–28%.

Niższa część profilu (0,50 m) charakteryzowała się wysokim udziałem magnezu (40%) i potasu (ponad 15%), natomiast udziały sodu i wapnia wynosiły odpowiednio 20 i 25%. Wśród wymiennych kationów na głębokości 0,70 m (listopad–grudzień) największym udziałem charakteryzowała się magnez (38,5–43,7%), wapń i sód występowały w podobnych ilościach (21–26%).

MODEL KONCEPCYJNY SYSTEMU

Modelowanie odwrotne wykonano w celu ustalenia wpływu badań zmian składu kompleksu wymiennego gruntów na uzyskane wyniki. Wykorzystano dwie najczęściej stosowane w obliczeniach metody oznaczania pojemności wymiany kationów (PWK) – (1) wzory empiryczne – wzór Breeuwsma (Małecki i in., 2006) oraz (2) metodę Mehlicha2 (DREL/2010) z grupy metod statystycznych.

Badany obszar znajdował się w strefie szczytu wydmy, dlatego też można założyć tu dominującą pionową składową przepływu infiltrujących wód. W związku z tym, założono że głównymi procesami kształtującymi chemizm wód są: (1) parowanie terenowe, (2) rozpuszczanie i wytrącanie minerałów, (3) obecność faz gazowych, (4) procesy redoks, (5) wymiana jonowa.

Wymiana jonowa z powodu niskiej zawartości frakcji ilastej (do 0,03%) ma podrzędne znaczenie. Niska zawartość CaCO₃ i substancji organicznej również ograniczają przebieg niektórych procesów. Charakterystyka gleb pasów wydmych badanego profilu wskazuje na małe możliwości neutralizacji kwaśnych opadów i tym samym zachodzenie procesów wymiany jonowej. Wymiana jonowa, jako podrzędny proces kształtujący chemizm wód podziemnych, była opisywana m.in. w następujących publikacjach: Porowska, 2007; Józwiak, 2005, 2010; Solovey, Józwiak, 2008, 2009.

Z uwagi na występowanie słabo rozwiniętego poziomu glebowego oraz wysoką przepuszczalność ośrodka skalnego do wód podziemnych mogą przenikać gazy atmosferyczne. Zakłada się, że w środowisku pasów wydmych gazy zawarte w wodach podziemnych są niemal w 100% pochodzenia atmosferycznego.

Infiltrujące, agresywne wody opadowe ulegają zateżeniu, które ocenia się na ok. 70%. W profilu strefy aeracji wody te wzbogacają się w składniki pochodzące w znacznej części z rozpuszczania ośrodka skalnego (minerały krzemianowe i glinokrzemianowe oraz fazy mineralne powstające w strefie wahań zwierciadła wody i podsiąku kapilarnego). Stosunkowo duża ilość dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie sprzyja występowaniu tzw. CO₂ agresywnego, co ułatwia rozpuszczanie niewielkich ilości węglanów zawartych w osadach. Agresywny CO₂ w obrębie wydmy powoduje nie tylko wzrost stężeń węgla nieorganicznego (HCO₃⁻), lecz także przyspiesza migrację związków żelaza, przez doprowadzanie ich do postaci łatwo rozpuszczalnych wodorowęglanów żelaza. Wiązanie związków siarki (jonów siarczanowych) w glebie przez koloidy glebowe oraz tlenki i wodorotlenki glinu i żelaza jest śladowe z uwagi na niskie zawartości tych ostatnich.

WYNIKI MODELOWANIA ODWROTNEGO

Modelowanie wykonano na podstawie programu Phreac 2.18.557 z bazą danych *wateq4f.dat* (Parkhurst, Appelo, 1999). Poniżej przedstawiono wyniki modelowania odwrotnego pomiędzy dwoma próbnikami podciśnieniowymi rozmieszczonymi na głębokości 0,5 i 1,0 m p.p.t., zainstalowanymi w odległości ok. 1 m od siebie. Do obliczeń wykorzystano próbki wód pobrane z próbników w marcu 2011 r. W modelowaniu użyto następujących faz mineralnych: halit,

kalcyt, gips, amorficzny wodorotlenek glinu, krzemionka amorficzna, albit, anortyt, illit, kompleks wymienny – Ca, Mg, Na, K oraz gazowy tlen i dwutlenek węgla.

Model 1. Obliczone wartości PWK (metodą Mehlicha2) dla wody z próbki na głębokości 0,5 m p.p.t. wynoszą 4,67 cmol(+)/kg, a dla wody z głębokości 1,0 m p.p.t. – 1,88 cmol(+)/kg. Zawartość PWK przeliczono następnie na liczbę miejsc jonowymiennych X⁻ przypadających na jednostkę

roztworu. Dla próbnika z głębokości 0,5 m p.p.t. liczba miejsc jonowymiennych wynosi $2,88 \cdot 10^{-3}$ mola, a dla głębokości 1,0 m wynosi $1,11 \cdot 10^{-3}$ mola.

W **modelu 2** pokazano wyniki modelowania dla tych samych danych wyjściowych co w modelu 1. Jediną zmienną była wstawiona tutaj obliczona empirycznie pojemność wymiany kationów. PWK obliczono wg wzoru Breeuwsma (Appelo C.A.J., Postma D., 1999) – $PWK = 0,7 f + 3,5 C_{org} = 1,351$ cmol(+)/kg dla głębokości 0,5 m i 0,406 cmol(+)/kg dla 1,0 m. Następnie obliczono liczbę miejsc jonowymiennych X^- przypadających na jednostkę objętości roztworu wg wzoru:

$$X^- = \frac{PWK}{\left(\frac{100}{\rho_s}\right) \left(\frac{n}{1-n}\right)}$$

gdzie: n – porowatość;

ρ_s – gęstość właściwa szkieletu gruntowego [kg/dm³].

Dla próbnika 0,5 m p.p.t. liczba miejsc jonowymiennych wynosi $8,34 \cdot 10^{-4}$ mola, a dla 1,0 m – $2,51 \cdot 10^{-4}$ mola.

W **tabeli 2** przedstawiono porównanie zawartości jonów w kompleksie sorpcyjnym obliczone przez program Phreeqc na podstawie wprowadzonych ilości PWK dla modelu 1 i modelu 2. Różnice dla wapnia i magnezu z próbnika na głębokości 0,5 m są w granicach błędów analizy, natomiast dla 1,0 m w modelu 2 są niemal cztery razy mniejsze. Różnice systematyczne są zauważalne dla sodu i potasu pomiędzy wodami obydwu próbników.

W **tabeli 3** pokazano wynik modelowania odwrotnego pomiędzy wodami z próbników podciśnieniowych. Jediną zmienną była wartość wymiany jonowej pomiędzy modelem 1 a modelem 2. Z danych zawartych w tabeli wyraźnie widać, że liczby opisujące zawartość poszczególnych jonów dostarczanych i usuwanych z wody w procesie wymiany jonowej są bardzo różnicowane. Należy zwrócić uwagę na fakt, że zmiana ilości jonów PKW spowodowała np. przesunięcie kalcytu z fazy wytrączanych (model 1) do rozpuszczonych (model 2), czy konieczność rozpuszczania pewnych ilości siarczanów w modelu 1, żeby zbilansować obliczenia. Wzrost średniej mineralizacji wód pomiędzy próbnikami dla okresu 2010–2011 r. wynosi 44,81 mg/L. Ogólny udział wymiany jonowej w modelu 1 wynosi 7,70% faz, co jest równoważne z 0,0823 mmol/l substancji chemicznych usuwanych i dostających się do infiltrującej wody podziemnej. W przypadku modelu 2 wartość ta jest niższa i wynosi 3,24%, czyli 0,02263 mmol/l substancji.

Różnice pomiędzy pokazanymi modelami są dość istotne i pozwalają na wnioskowanie o nieco innym zestawie proce-

Tabela 2

Porównanie ilości jonów w kompleksie sorpcyjnym na podstawie wartości PWK

Comparison of the ion quantity in the sorption complex on the basis of the value CEC

Specjacja	Model 1		Model 2	
	0,5 m p.p.t. [μmol/l]	1,0 m p.p.t. [μmol/l]	0,5 m p.p.t. [μmol/l]	1,0 m p.p.t. [μmol/l]
CaX ₂	48,22	54,31	48,01	18,91
MgX ₂	21,46	16,65	21,27	4,21
NaX	19,76	5,886	7,257	0,2531
KX	44,78	12,34	27,67	0,8373

Tabela 3

Wyniki modelowania odwrotnego pomiędzy wodami w strefie aeracji przy zmienionej wartości PWK

Results of the inverse modelling between groundwater of aeration zone at changed values CEC

Faza	Model 1		Model 2	
	fazy rozpuszczane	fazy wytrącane	fazy rozpuszczane	fazy wytrącane
	transfer [μmol/l]			
Halit		43,1		44,6
Kalcyt		100	65,1	
Gips	62,5			
Al(OH) ₃ (a)		131,2		
SiO ₂ (a)		141		
Anortyt	65,6		5,8	
CaX ₂		27,5		35,2
MgX ₂	0,2		12,5	
NaX	54,5		45,4	
O ₂ (g)		442,5		145,8
CO ₂ (g)				100

sów i ich natężeniu kształtujących skład chemiczny wód badanego obszaru. Na tym przykładzie wydaje się konieczne badanie składu kompleksu wymiennego jednocześnie z badaniem wód, zwłaszcza przy wykorzystywaniu narzędzia jakim jest modelowanie geochemiczne.

WNIOSKI

Sezonowe zmiany w składzie wymiennym kationów w osadach wydmowych są powiązane w znacznym stopniu z warunkami meteorologicznymi oraz sezonem wegetacyj-

nym. Wpływ tych dwóch czynników najsilniej odzwierciedla się w przypowierzchniowej części profilu i stopniowo wygasa w głąb. W warunkach naturalnych, w kwaśnym i sła-

bo kwaśnym środowisku wydmowym kationy zasadowe stanowiły do głębokości 0,5 m najczęściej ok. 65% i ich udział w głąb profilu nieznacznie wzrastał.

W badanym środowisku procesy wymiany jonowej mają podrzędne znaczenie w stosunku do procesów rozpuszczania/wytrącania faz mineralnych. Wynika to głównie z bardzo niskiej zawartości frakcji ilowej i materii organicznej. Zamierzeniem pracy było stwierdzenie, w jaki sposób wyniki oznaczeń PWK uzyskane dwiema niezależnymi metodami wpłyną na rezultaty modelowania odwrotnego, a tym samym na wnioskowanie o ilościowym natężeniu procesów kształtu-

jących chemizm wód. Wybrane środowisko niekoniecznie stanowiło dobry odnośnik do tego typu badań. Jednakże uzyskane wyniki, które wskazują na niemal dwukrotną różnicę w udziałach procesów wymiany jonowej, określają ich ważną rolę w kształtowaniu chemizmu wód w obrębie badanej wydmy. Bezdiskusyjny jest znacznie większy udział procesów sorpcyjnych w gruntach o większej zawartości minerałów ilastych i substancji organicznej. Tym bardziej należy podkreślić konieczność analitycznego określania pojemności sorpcyjnej gruntów, a nie wykorzystywanie uproszczonych wzorów empirycznych.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., 1999 — Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam.
- DREL/2010 — Soil and Irrigation Water Portable Laboratory Manual.
- JÓŻWIAK K., 2005 — Modelowanie procesów kształtujących skład chemiczny wód opadowych w strefie aeracji i saturacji obszarów sandrowych. *W: Mat. konf. z cyklu „Hydrogeochemia”*. T. 9. Bratysława, 21–22 czerwiec 2005 r.: 41–47.
- JÓŻWIAK K., 2010 — Аналіз можливості моделювання гідрогеохімічних процесів в акумулятивних флювіальних структурах. *Фізична географія та геоморфологія*, 1, 58: 143–153.
- LANGMUIR D., 1997 — Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- MAŁECKI J., NAWALANY M., WITCZAK S., GRUSZCZYŃSKI T., 2006 — Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Wyd. Wyd. Geol. UW, Warszawa.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 — User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99–4259. Denver, Colorado.
- POROWSKA D., 2007 — Zróżnicowanie składu chemicznego wód w strefie wahań zwierciadła wody na przykładzie poligonu Kampinos, *Prz. Geol.*, 55, 1: 71–78.
- SOLOVEY T., JÓŻWIAK K., 2008 — Practical application of geochemical modelling in analysis of changes of chemical composition of waters within a karst environment (gypsum karst of Czarny Potok valley, SW Ukraine). *W: Dissertation Commission of Cultural Landscape “Methods of landscape research”*. №9, Sosnowiec, 2008: 231–254.
- SOLOVEY T., JÓŻWIAK K., 2009 — Застосування геохімічного моделювання в дослідженнях поверхневих і підземних вод. *W: Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Матеріали Четвертої Всеукраїнської наукової конференції 29 вересня–2 жовтня 2009 р.* – Луганськ: вид-во ЧУУ, 2009. С. 189–191.

SUMMARY

The aim of the study was to determine the sensitivity of a geochemical model to changes caused by the application of taken from the literature and actual concentrations of ions in the exchange complex. For this purpose, it was necessary to determine the scope of seasonal changes in the composition of a soil cation exchange complex in natural conditions. The study was conducted in the area of a single dune located in Kampinos National Park. During the period from 2010 to 2011, the soil samples were taken from four depths of the dune and the alkaline cations, hydrolytical acidity, water reaction and humidity of soil were indicated by Mehlich's method. The studied soils have the sorption capacity values ranging from 5.10 to 11.71 cmol(+)/kg. During the measurement period two dependencies were observed – the sorption capacity growth was noticed during the growing season in contrast to winter, when the lowest values of sorption capacity was recorded. The increase tendencies in proportion of magnesium and sodium at the expense of calcium participation was observed in the winter months. In the period from February to August 2011, the dominant cation was sodium

(37% in February, 35% in May and 38.5% in August), magnesium was 26–29%, Calcium 23–28%. Almost the entire duration of the study, the potassium was 7.5–11.5% of the total cations. Inverse modeling was made to determine the significance of the study of changes in the composition of ion complex on the obtained results. The CEC was calculated using statistical method (Mehlich) and the Breeuwsma's formula. In the considered environment, ion exchange processes are of secondary importance in relation to the process of dissolution/precipitation of mineral phases. This is mainly because of the very low fraction of clay and organic matter. The intention of this study was to determine how the results of the CEC, obtained by two independent methods, effect on the results of the inverse modeling, and thus on the deduction of quantitative intensity of processes influencing the chemistry of water.

The obtained results show almost twice a difference in the proportion of ion exchange processes in the considered environment. This follows directly from the lower values of the CEC calculated by Breeuwsma's formula.