

## POJEMNOŚĆ WYMIANY KATIONÓW OSADÓW PLEJSTOCENU I WPŁYW WYMIANY JONOWEJ NA SKŁAD CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH W DOLINIE KOPALNEJ W REJONIE RACIBORZA

### CATION EXCHANGE CAPACITY AND THE INFLUENCE OF ION EXCHANGE ON CHEMICAL COMPOSITION OF GROUNDWATER IN THE BURIED VALLEY IN THE RACIBÓRZ AREA

KAROLINA POTOCZNY<sup>1</sup>, KONRAD MIOTLIŃSKI<sup>2</sup>, ANDRZEJ KOWALCZYK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Wymiana jonowa jest jednym z głównych procesów geochemicznych kształtujących skład chemiczny użytkowych wód podziemnych. Pojemność wymiany kationów (PWK) jest ważnym parametrem wymaganym przez programy do modelowania transportu reaktywnego, chociaż rzadko oznaczanym w badaniach hydrogeochemicznych. Jednak wzrost znaczenia modeli transportu reaktywnego wymaga zastosowania bardziej dokładnych wielkości PKW, co wiąże się z zastosowaniem optymalnych i precyzyjnych metod oznaczeń tego parametru. Niniejszy artykuł prezentuje wartości PWK próbek osadów pobranych z doliny kopalnej w rejonie Raciborza. W zbiorniku tym występowanie wielu kationów jest kontrolowane przez proces wymiany jonowej. Pomiary PWK były wykonywane przy użyciu trzech metod (wzór empiryczny, metoda statyczna, eksperyment kolumnowy). Następnie przedyskutowano różnice pomiędzy uzyskanymi wynikami.

**Słowa kluczowe:** wymiana jonowa, pojemność wymiany kationów, eksperyment statyczny, eksperyment dynamiczny, Racibórz.

**Abstract.** Ion exchange is one of the major geochemical processes affecting chemical composition of potable groundwater. Cation exchange capacity (CEC) is a major parameter required by reactive transport models. Nevertheless, the said parameter is rarely quantitatively evaluated in hydrogeochemical studies. Since the role of reactive transport models increases, the choice of the most accurate method of CEC evaluation is of major significance in groundwater studies. The paper presents the values of CEC of sediments sampled in the buried valley aquifer in the Racibórz area. In that aquifer, the distribution of many cations is controlled by ion exchange process. The measurements of CEC were performed with the use of three conventional methods (empirical formula, batch test and column experiment). Subsequently, the differences among the results are discussed.

**Key words:** ion exchange, cation exchange capacity, batch experiment, column experiment, Racibórz.

### WSTĘP

Procesy wymiany jonowej oraz sorpcji powierzchniowej występujące w środowisku wód podziemnych należą obok procesów rozpuszczania i wytrącania minerałów, do ważniejszych mechanizmów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych (Langmuir, 1997; Appelo, Postma, 2005). Wymiana jonowa występuje powszechnie w zbiornikach wód

podziemnych, gdzie wśród fazy stałej występuje duże nagromadzenie minerałów ilastych. Mechanizm wymiany jonowej od strony fizycznej w środowiskach hydrogeologicznych został szczegółowo omówiony w pracy Appelo (1996).

Występowanie procesu wymiany jonowej zostało ilościowo udowodnione nie tylko dla głębokich basenów sedyment-

<sup>1</sup> Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: andrzej.kowalczyk@us.edu.pl

<sup>2</sup> Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Gate 5, Waite Road, Urrbrae SA 5064, Australia

tacyjnych, z którymi ten mechanizm był zawsze nieodłącznie wiązany (Appelo, 1994; Walraevens i in., 2007), ale również dla zbiorników stanowiących strefę aktywnej wymiany wód (Valocchi i in., 1981; Bjerg, Christensen, 1993; Kjeller i in., 2004), a nawet dla strefy aeracji (Bond, Phillips, 1990; Hansen, Postma, 1995; Małecki, 1998). W zbiornikach wód podziemnych charakteryzujących się aktywną wymianą wód, procesy wymiany jonowej mają aspekt nie tylko poznawczy, ale również praktyczny, ponieważ zbiorniki te stanowią częściej źródło zaopatrzenia ludności w wodę.

Parametrem charakteryzującym wymianę jonową jest pojemność wymiany kationów, z uwagi na dominującą rolę kationów (ponad 90%) w tym procesie (Appelo, 1996; Myślińska, 1996; Langmuir, 1997). Parametr ten stanowi również jeden z warunków początkowych dla modelowania transportu reaktywnego w wodach podziemnych (Steeffel,

MacQuarrie, 1996; Prommer, 2002; Zhu, Anderson, 2002; Parkhurst i in., 2004).

Z procesem wymiany jonowej wiąże się zjawisko opóźnienia (retardacji) w migracji kationów, które ulegają wymianie, względem anionów nie biorących udziału w tym procesie (Appelo, 1996; Appelo, Postma, 2005). Opóźnienie jest opisywane za pomocą współczynnika opóźnienia.

Autorzy niniejszej pracy koncentrują się na oznaczeniu pojemności wymiany kationów osadów wypełniających dolinę kopalną w rejonie Raciborza. Wymiana jonowa została uznana tam, za jeden z głównych procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych (Miotliński, 2008). Podjęto zatem próbę pokazania wpływu tegoż procesu na zmiany składu chemicznego wód podziemnych. Celem pracy jest również określenie optymalnej metody oznaczania pojemności wymiany kationów.

## CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Dolina kopalna Odry w rejonie Raciborza jest położona w południowo-zachodniej Polsce (fig. 1a). W rejonie Raciborza występują dwa użytkowe poziomy wodonośne: plejstocenu oraz miocenu (sarmatu). Główny poziom wodonoś-

ny, wypełniający dolinę kopalną, budują piaszczysto-żwirowe utwory plejstocenu, które są podścielone słabo przepuszczalnymi, ilastymi osadami miocenu (Sitek i in., 2007). Lokalnie wodonośne piaski i żwiry zawierają prze-

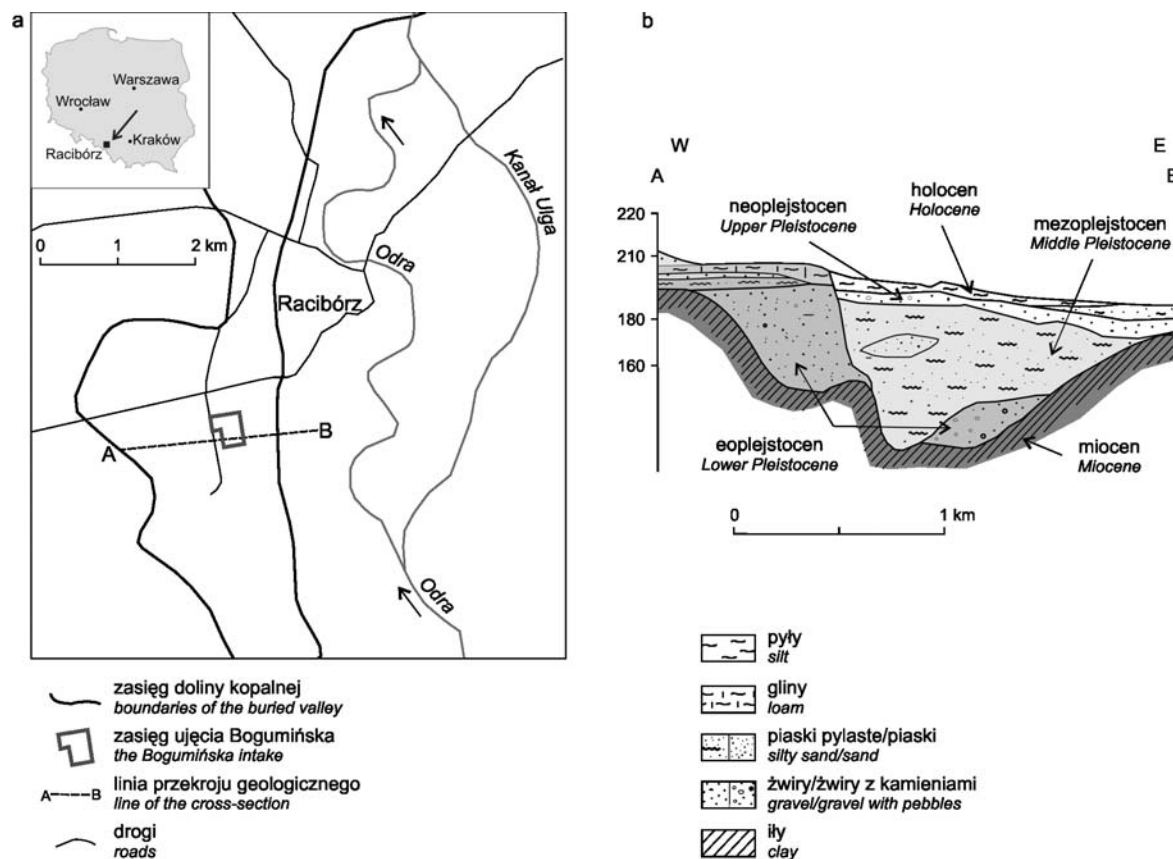


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań (Fabińska i in., 2008, częściowo zmieniony) – a i przekrój geologiczny przez dolinę kopalną w rejonie Raciborza (Kotlicka, 1978) – b

Location of the area investigated (Fabińska i in., 2008, slightly modified) – a and geological cross-section through of the buried valley in the Racibórz area (Kotlicka, 1978)

warstwienia osadów słabo przepuszczalnych: glin, ilów, pyłów i piasków pylistych, co powoduje rozdzielenie plejstoceńskiego poziomu na dwie połączone hydraulicznie warstwy wodonośne (Miotliński, 2008). Tworzy wodonośne są izolowane od powierzchni warstwą glin i pyłów o miąższości od kilku do kilkunastu metrów. Łączna miąższość osadów plejstocenu w osi doliny wynosi przeważnie 70–80 m (Kotlicka, 1978). Warunki hydrogeologiczne plejstoceńskiego poziomu wodonośnego zostały szczegółowo omówione przez Sitka i in. (2007) oraz Miotlińskiego (2008). Przekrój geologiczny przez dolinę kopalną w rejonie Raciborza przedstawia figura 1b.

Wody podziemne poziomu wodonośnego plejstocenu zalicza się do wód słodkich i akratopégów, przy dominujących typach hydrochemicznych:  $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$  i  $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$  (Miotliński, 2008). Do połowy lat 90. XX w., w wodach eksploatowanych ujęciem Bogumińska (największe ujęcie eksploatujące wody podziemne z doliny kopalnej w rejonie Raciborza), nie obserwowano znaczących zmian składu che-

micznego wód podziemnych. Jedynie okresowo wzrastały stężenia żelaza i manganu (Miotliński, 2008). Od 1997 r. w wodach z tego ujęcia znacznie wzrosła zawartość siarczanów oraz twardość ogólna, natomiast po około 1–2 latach nastąpił wzrost stężenia żelaza. Po powodzi rzeki Odry, która nawiedziła rejon Raciborza w lipcu 1997 r., w wodach podziemnych ujęcia Bogumińska odnotowano podwyższone stężenia chlorków, a po około 1–2 latach, także wzrost koncentracji sodu (Miotliński, 2008). Istotny jest fakt, że woda rzeczna jest zanieczyszczona sodem i chlorkami, a stężenia tych jonów są znacznie wyższe niż tło hydrogeochemiczne dla plejstoceńskiego poziomu wód podziemnych. Uważa się, że dominujący wpływ na zmiany składu chemicznego wody miała wieloletnia eksploatacja wód podziemnych, a następnie odbudowa zwierciadła wody oraz powódź rzeki Odry (Miotliński, 2008). Czynniki te spowodowały procesy utleniania pirytu, rozproszonego w osadach budujących plejstoceński poziom wodonośny oraz wymiany jonowej (Miotliński, 2008).

## METODYKA BADAŃ

Badania pojemności wymiany kationów wykonano na próbkach osadów, pobranych z wierceń realizowanych w 2005 r. na terenie ujęcia wód podziemnych Bogumińska w Raciborzu, zlokalizowanego w osiowej części doliny kopalnej Odry. Pobrane osady to przeważnie piaski różnej frakcji, często z domieszką pyłów i ilów oraz pewną ilością niewielkich kawałków drewna. Badanie pojemności wymiany kationów przeprowadzono za pomocą trzech różnych metod: 1) wzoru empirycznego, 2) eksperymentu statycznego i 3) eksperymentu dynamicznego. Metoda statyczna pozwoliła dodatkowo na określenie składu kompleksu jonowymiennego.

1) Na podstawie znajomości procentowej zawartości frakcji ilowej oraz procentowej zawartości węgla organicznego w osadach, oznaczono wartości pojemności wymiany kationów metodą wzoru empirycznego (Breeuwsma i in., 1986):

$$\text{PWK (mval / kg)} = 7 \cdot (\% \text{ fr. ilowej}) + 35 \cdot (\% \text{ Corg.}) \quad [1]$$

gdzie:

- PWK – pojemność wymiany kationów [mval/kg osadu];  
% fr. ilowej – procentowa zawartość frakcji ilowej w próbce osadu, określona na podstawie analizy pipetowej (Myślińska, 1989, PN – 88/B – 04481);  
% Corg. – procentowa zawartość węgla organicznego w próbce osadu, oznaczona metodą Tiurina (Myślińska, 2001).

2) Wyznaczanie pojemności wymiany kationowej i składu kompleksu jonowymiennego należy do grupy metod statycznych. Oznaczenie polegało na ekstrahowaniu próbek osadów 1 M roztworami NaCl i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i określeniu stężeń poszczególnych kationów w ekstraktach (Appelo, 1996; Andersen, 2001; Kjeller, 2001). W próbkach, które ekstrahowa-

no 1 M roztworem NaCl oznaczono stężenia wapnia, magnezu, potasu, żelaza, manganu, niklu oraz glinu, natomiast w próbkach potraktowanych 1 M roztworem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oznaczono koncentracje sodu. Analizę wód wykonano metodą emisyjnej spektrometrii plazmowej (IPC – OES). Oznaczone stężenia kationów w badanych wodach odniesiono do udziału poszczególnych kationów w kompleksie jonowymiennym. Metoda ta zakłada, że suma stężeń kationów zawartych w badanej próbce wody jest równa pojemności wymiany kationów próbki osadu.

3) Laboratoryjne oznaczenie pojemności wymiany kationów metodą dynamiczną przeprowadzono w kolumnie filtracyjnej (sorpcyjometrze kolumnowym SK – 2003), w warunkach przepływu ustalonego (Okońska, 2006; Marciniak, 2007). Eksperyment ten polegał na nasyceniu i przepłukiwaniu próbki osadu 1 mmol roztworem  $\text{MgSO}_4$ , w celu zrównoważenia kompleksu jonowymiennego z roztworem, a następnie na zamianie roztworu początkowego na 1 mmol roztwór NaCl, w celu wyparcia z kompleksu jonowymiennego jonów magnezu i zastąpienia ich jonami sodu. Na wypływie z kolumny filtracyjnej, w odstępach objętości porowych kolumny, pobierano próbki wody do badania (Potoczny, 2008). Analizę wód wykonano metodą chromatografii jonowej. Na podstawie wyników uzyskanych z modelu fizycznego wykonano model numeryczny, z zastosowaniem programu Phreeqc (Parkhurst, Appelo, 1999). Jego celem było określenie wartości pojemności wymiany jonowej badanej próbki. Kalibracja modelu polegała na dopasowaniu krzywej obliczeniowej do krzywej empirycznej w taki sposób, aby błąd standardowy dopasowania był zminimalizowany (Małecki i in., 2006). W opisywanym badaniu wartość tego błędu była o rząd mniejsza od określonej wartości pojemności wymiany jonowej (Potoczny, 2008).

## WYNIKI BADAŃ

Wartości pojemności wymiany kationów osadów pochodzących z doliny kopanej w rejonie Raciborza różnią się w zależności od zastosowanej metody badania (tab. 1).

Figura 2 przedstawia porównanie wartości pojemności kationów osadów oznaczone dwoma lub trzema metodami. Wartości pojemności wymiany kationów oznaczone metodą

wzoru empirycznego są niższe niż wartości tego parametru oznaczone metodą statyczną. W jednym przypadku zależność ta się nie potwierdza. W próbce osadu, dla której oznaczenie wykonano trzema metodami, pojemność wymiany kationów określona metodą statyczną wykazuje większą wartość niż określona metodą dynamiczną.

Tabela 1

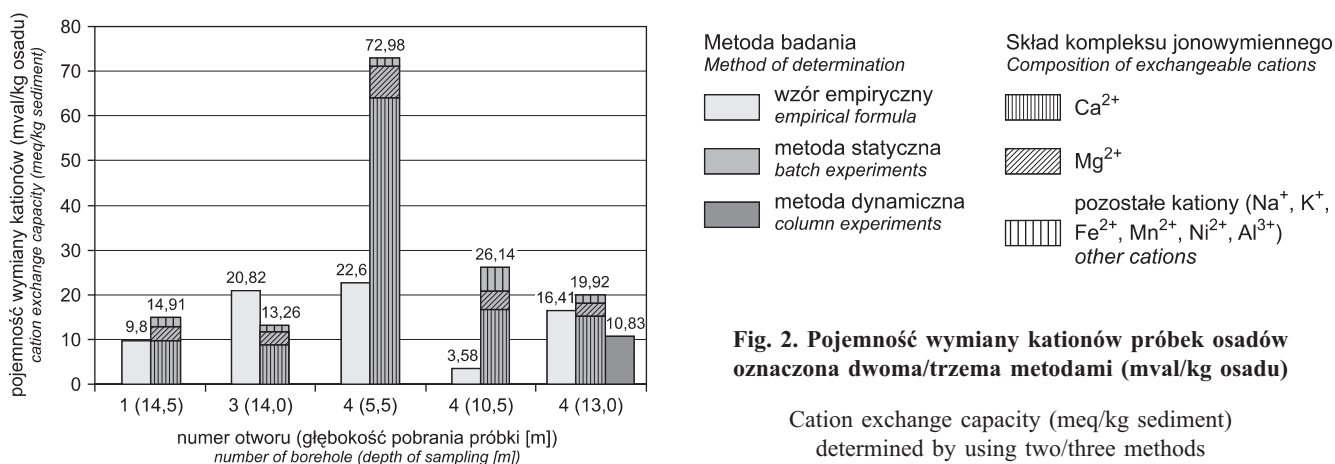
## Wartości pojemności wymiany kationów próbek osadów oznaczone trzema metodami (mval/kg osadu)

The values of cation exchange capacity (meq/kg sediment) determined by using selected methods

Numer otworu	Głębokość pobrania próbki [m]	Rodzaj osadu	Zaw. frakcji ilowej [%]	Zaw. węgla org. [%]	Pojemność wymiany kationów, PWK [mval/kg]		
					Metoda wzoru empirycznego	Metoda statyczna	Metoda dynamiczna
1	3	głina	–	–	–	73,79	–
1	14,5	piasek	0,00	0,28	9,80	14,91	–
1	23	piasek średni z materią organiczną	–	–	–	12,34	–
1	28	piasek średni z materią organiczną	0,70	0,75	31,18	–	–
1	49	żwir z kamieniami i piasek gruby	–	–	–	5,14	–
2	16,5	piasek gruby ze żwirem, iłem i materią organiczną	–	–	–	14,69	–
2	19,5	piasek pylasty z materią organiczną	1,00	0,26	16,13	–	–
2	23,5	piasek drobny z materią organiczną	–	–	–	24,99	–
2	30	piasek	–	–	–	16,02	–
2	50*	ił z przewarstwieniami piasku gliniastego	0,85	0,26	15,03	–	–
2	51*	ił z przewarstwieniami piasku gliniastego	–	–	–	76,72	–
3	7,7	piasek średni ze żwirem	–	–	–	7,46	–
3	11,5	piasek drobny i pył piaszczysty	–	–	–	37,50	–
3	13	piasek drobny	–	–	–	20,17	–
3	14	piasek drobny	1,57	0,28	20,82	13,26	–
3	15	piasek drobny	–	–	–	20,28	–
4	5,5	piasek pylasty i drobny	1,78	0,29	22,60	72,98	–
4	10,5	piasek drobny	0,36	0,03	3,58	26,14	–
4	13	piasek drobny	1,29	0,21	16,41	19,92	10,83

Gwiazdką (\*) zaznaczono próbki osadów wieku miocenijskiego; pozostałe próbki reprezentują osady pierwszego (plejstocenijskiego) poziomu wodonośnego

The star (\*) pertains to the Miocene sample; the other samples refer to the shallowest (Pleistocene) aquifer





Skład kompleksu jonowymiennego określony w metodzie statycznej został oznaczony na podstawie udziałów równoważnikowych wapnia, magnezu, sodu, potasu, żelaza, manganu, niklu i glinu. Wyniki badań dla zbioru 8 próbek wskazują, że największą część kompleksu jonowymiennego

zajmuje wapń (65–88%), mniejsze udziały przypadają na magnez (10,5–21,0%), potas (1,0–5,5%), sód (0,6–3%) i glin (0,1–13%), a najmniejszą jego część zajmują mangan, nikiel oraz żelazo (0–0,4%).

## DYSKUSJA

Badane osady pochodzące z doliny kopalnej w rejonie Raciborza, to głównie różnoziarniste piaski, często w domieszką frakcji drobniejszych oraz materii organicznej. Uzyskane wartości pojemności wymiany kationów tych osadów (tab. 1) znajdują się w zakresie wartości dokumentowanych dla innych zbiorników wód podziemnych (Valocchi i in., 1981; Bjerg, Christensen, 1993; Appelo, 1994; Andersen i in., 2005). Dla przykładu wartość pojemności wymiany kationów osadów (piaski i żwiry przewarstwione pyłami i łąkami) wypełniających zbiornik wód podziemnych opisany w eksperymencie Valocchi'ego i innych (1981) wynosi 100 mval/kg. Wartości przedstawione w pracy Bjerga i Christensena (1993) dla różnoziarnistych piasków wynoszą od 5 do 100 mval/kg osadu. W piaszczystym zbiorniku wód podziemnych Skanskegade na północnym krańcu Zelandii (Dania) pojemność wymiany kationów wynosi od 2 do 10 mval/kg osadu i jej zróżnicowanie zależy tam głównie od zawartości materii organicznej w osadzie (Andersen i in., 2005). Typowa wartość pojemności wymiany kationów dla piaszczystego zbiornika wód podziemnych przedstawiana jest na około 10 mval/kg osadu (Appelo, Postma, 2005).

W dolinie kopalnej w rejonie Raciborza udokumentowano występowanie osadów o frakcji iłowej, minerałów ilastych (montmorillonit, kaolinit, muskowit, chloryt), materii organicznej (Fabiańska i in., 2008) oraz tlenków i tlenowodorotlenków metali (Miotliński, 2008). Wysokie wartości pojemności wymiany kationów osadów wypełniających opisywaną strukturę, determinowane są głównie powszechnym występowaniem minerałów ilastych, które w największy sposób wpływają na wartości tego parametru. Materia organiczna oraz tlenki i wodorotlenki metali występują tu w mniejszym nagromadzeniu i często lokalnie, co może mieć mniejszy wpływ na pojemność wymiany kationów (Miotliński, 2008). Duża niejednorodność geochemiczna osadów (Fabiańska i in., 2008) również wpływa na zróżnicowanie tego parametru. Należy zwrócić uwagę, że dolina kopalna jest podścielona warstwą iłów mioceńskich, które mogą determinować wartość pojemności wymiany kationów (Walravens i in., 2007).

Wyniki badań pojemności wymiany kationów różnią się w zależności od zastosowanej metody badania. Rozbieżności w uzyskanych wartościach wynikają z ograniczeń metod badawczych oraz z błędów powstałych podczas wykonywania badań. Stwierdzono, że wyniki badań pojemności wymiany kationów oznaczone metodą wzoru empirycznego są zaniżone, co może być związane z brakiem rozróż-

nienia typu minerałów ilastych w osadzie. Wyższe wartości pojemności wymiany kationów uzyskane metodą statyczną w porównaniu z metodą dynamiczną, przypuszczalnie wynikają z braku możliwości określenia w metodzie statycznej wpływu porowatości osadu na ostateczne wyniki (Barton, Karathanasis, 1997). Możliwy jest także wpływ uprzywilejowanych dróg przepływu roztworu w eksperymencie kolumnowym i związany z tym względnie krótki czas kontaktu roztworu z osadem (Barton, Karathanasis, 1997). Skutkiem badania metodą statyczną jest kompletna wymiana kationów w kompleksie osadowym i w roztworze. Tymczasem w efekcie badania kolumnowego przypuszczalnie kationy nie uległy całkowitej wymianie. Prawdopodobnie metoda dynamiczna jest najbardziej miarodajna, z uwagi na możliwie najbardziej zbliżone do naturalnych warunki filtracji wód podczas eksperymentu. Jednakże podczas badania kolumnowego wynikły błędy metodyczne (związane m.in. z trudnością w ustawieniu niewielkiego gradientu hydraulicznego, czy poboru próbki wody w ściśle określonym momencie), które mogły wpłynąć niekorzystnie na uzyskane wyniki. Z tego powodu wartości pojemności wymiany kationów oznaczone metodą statyczną uznano za najbardziej miarodajne.

W składzie oznaczonego kompleksu jonowymiennego dominuje wapń, mniejszą jego część zajmują magnez, potas, sód i glin, a najmniejsze udziały przypadają na mangan, nikiel oraz żelazo. Skład kationowy kompleksu wymiennego zależy od składu chemicznego wód podziemnych, w tym głównie od stężeń kationów rywalizujących o przestrzenie jonowymienną (Appelo, 1996). Ponadto kationy o wyższych ładunkach są silniej sorbowane w kompleksie jonowymiennym, a wśród kationów o tych samych ładunkach silniej są związane te o większych promieniach jonowych (Appelo, Postma, 2005).

Od 1997 r. w wodach podziemnych ujęcia Bogumińska obserwowane są zmiany stężeń poszczególnych składników (Miotliński, Kowalczyk, 2007; Miotliński, 2008). Nastąpił wzrost stężeń siarczanów oraz twardości ogólnej, a po około 1–2 latach także wzrost zawartości żelaza (fig. 3a, b, c). Po powodzi na rzece Odrze z lipca 1997, odnotowano w wodach podziemnych podwyższone stężenia chlorków, a po około 1–2 latach wzrost stężenia sodu (fig. 3a, c) (Miotliński, 2008). Zmiany stężeń wybranych jonów oraz odczyn wód podziemnych na ujęciu Bogumińska przedstawia figura 3.

Obserwowany wzrost stężenia siarczanów w wodach podziemnych jest wynikiem utleniania pirytu przez tlen, a w tym przypadku głównie przez tlen pochodzący z azotanów

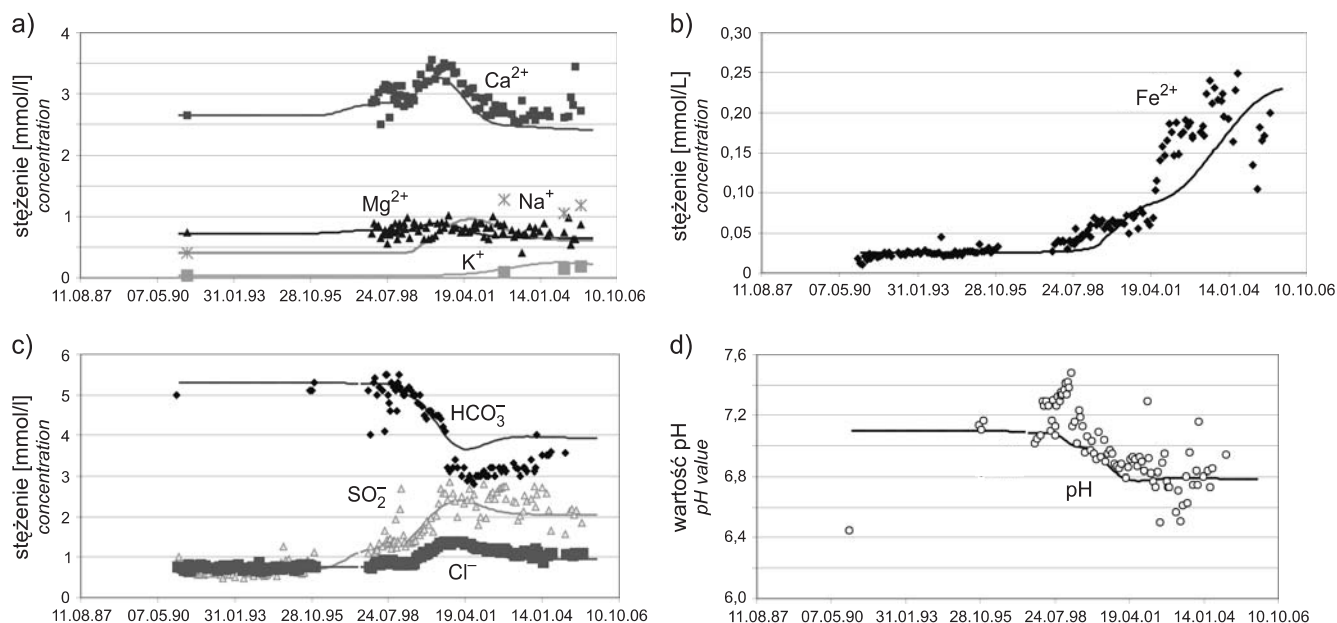


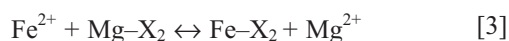
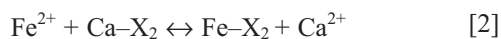
Fig. 3. Zróźnicowanie stężeń wybranych jonów i wartości pH w czasie w wodzie podziemnej ze studni S-IIc ujęcia Bogumińska

Punkty – stężenia pomierzone, linie – wynik symulacji modelowej (Miotliński, 2008, częściowo zmieniony)

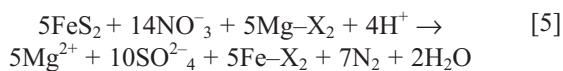
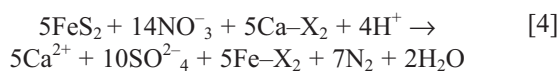
Variations in concentrations of selected species and pH value over time in groundwater sampled in the well S-IIc at the Bogumińska intake

Points – measured values, lines – modeled values (Miotliński, 2008, slightly modified)

(Miotliński, 2008). Brak jednoczesnego wzrostu stężeń siarczanów i żelaza jest efektem procesu wymiany jonowej:



Złożona reakcja utleniania pirytu przez azotany wraz z równoczesną wymianą jonową w uproszczeniu wygląda następująco:

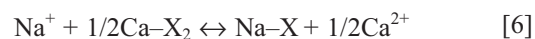


Utlenianie pirytu odbywa się głównie przez azotany, co nie wpływa znacząco na spadek pH wód podziemnych (fig. 3d) (Miotliński, 2008). W środowisku następuje również proces rozpuszczania kalcytu występującego w osadach, który oddziałuje buforująco na wartość odczynu. Wartość pH wód podziemnych w zakresie 6,4–7,5 wyklucza sorpcję anionów przez zawarte w osadzie minerały ilaste, z uwagi na stosunkowo niską wartość punktu zerowego ładunku tych minerałów (Appelo, Postma, 2005; Małcki i in., 2006).

Stwierdzony, nieznaczący udział żelaza w kompleksie jonowymiennym (fig. 2) tłumaczy fakt, że jony wapnia i magnezu cechują się większą selektywnością wymiany niż jony

żelaza (Appelo, Postma, 2005), dlatego te pierwsze dominują w kompleksie jonowymiennym. Drugą przyczyną niskiej koncentracji żelaza w pustkach jonowymiennych jest jego stosunkowo niskie stężenie w wodach podziemnych (fig. 3b).

Po dopływie zanieczyszczonych wód rzecznych w czasie powodzi z lipca 1997 r., woda podziemna została wzbogacona w sól i chlorki. Wskazuje to na występowanie procesu infiltracji wód rzecznych w okresie powodzi, w głąb zbiornika wód podziemnych (Miotliński, 2008). Jednak w studniach ujęcia Bogumińska oddalonych od rzeki o około 1,5 km, zwiększenie stężeń sodu nastąpiło z opóźnieniem względem chlorków o kilkanaście miesięcy. Z uwagi na dominację wapnia w kompleksie jonowymiennym, podstawową reakcją modyfikującą skład chemiczny wód podziemnych była wymiana sodu na wapń:



Nieznaczący udział sodu w oznaczonym kompleksie jonowymiennym (fig. 2) wynika z mniejszej selektywności wymiany sodu względem wapnia. Dodatkową przyczyną może być fakt, że koncentracja sodu w wodach podziemnych w czasie pobierania próbek osadów do badań pojemności wymiany kationów była niższa, niż stężenie tego jonu w okresie po powodziowym.

Analizując zmiany składu chemicznego wody, objawiające się opóźnieniem zmian stężeń kationów względem anionów, można przypuszczać, że proces wymiany katio-

nów odgrywa ważną rolę w formowaniu się składu chemicznego wód podziemnych w dolinie kopalnej w rejonie Raciborza. Należy podkreślić, że w obu przypadkach proces wymiany jonowej jest implikowany innym procesem geochemicznym: utlenianiem pirytu, bądź mieszaniem się wód o różnym składzie chemicznym, pochodzących z infiltracji z rzeki Odry. O ile mieszanie wód o innym składzie che-

micznym było wielokrotnie wskazywane przez innych badaczy jako ważny czynnik powodujący wymianę jonową (Valocchi i in., 1981, Bjerg i in., 1993, Kjeller i in., 2004, Andersen i in., 2005), o tyle proces ten wywołany intensywnym utlenianiem pirytu jest znany tylko z rejonu Raciborza (Miotliński, 2008).

## WNIOSKI

W wodach ujęcia Bogumińska w Raciborzu, eksploatującego plejstocenijski poziom wodonośny, obserwowano zmiany składu chemicznego, objawiające się opóźnieniem zmian stężeń kationów w stosunku do anionów. Fakt ten wskazuje na udział procesu wymiany jonowej w kształtowaniu składu chemicznego tych wód. Głównymi czynnikami wpływającymi na wymianę jonową są czynniki: geologiczne (występowanie osadów zawierających minerały ilaste) oraz hydrodynamiczne (zmiany położenia zwierciadła wody, powódź rzeki Odry). Natomiast podstawowymi procesami inicjującymi wymianę kationów są: utlenianie pirytu oraz mieszanie wód o różnym składzie chemicznym.

Zamierzeniem autorów niniejszej pracy było oznaczenie pojemności wymiany kationów osadów wypełniających dolinę kopalną oraz określenie wpływu procesu wymiany jonowej na zmiany składu chemicznego wód podziemnych. Badania pojemności wymiany kationów przeprowadzono w laboratorium przy użyciu trzech metod: wzoru empirycznego, eksperymentu statycznego i eksperymentu dynamicznego.

Uzyskane wartości pojemności wymiany kationów badanych osadów są porównywalne z wartościami pojemności wymiany kationów osadów występujących w innych zbiornikach wód podziemnych, prezentowanymi w literaturze.

Wyniki badań pojemności wymiany kationów uzyskane metodą statyczną, uznano za najbardziej miarodajne dla badanych osadów. Jednak z pewnych względów (dynamiczny przepływ wód) na uznanie zasługuje metoda eksperymentu kolumnowego.

Zaobserwowane zmiany składu chemicznego wód podziemnych są charakterystyczne dla procesu wymiany jonowej. Opóźnienie zmian stężeń kationów w stosunku do anionów oraz względnie wysokie wartości pojemności wymiany kationów sugerują, że procesy wymiany kationów mogą odgrywać ważną rolę w kształtowaniu składu chemicznego wód podziemnych w dolinie kopalnej Odry w rejonie Raciborza.

Wykonane badania i uzyskane wyniki pojemności wymiany kationów, a także ocena wpływu pojemności wymiany kationów na kształtowanie składu chemicznego wód podziemnych stanowią przybliżenie problemu. W celu pełniejszego wyjaśnienia roli procesów wymiany jonowej w zmianach składu chemicznego wód podziemnych w opisywanym rejonie, badania należałoby rozszerzyć i pogłębić, w szczególności udoskonalić badania pojemności wymiany kationów metodą dynamiczną oraz przeprowadzić badania mineralogiczne minerałów ilastych.

## LITERATURA

- ANDERSEN M.S., 2001 – Geochemical processes at a seawater-freshwater interface. Praca doktorska. Institute of Environment and Resources DTU. Technical University of Denmark.
- ANDERSEN M.S., NYVANG V., JAKOBSEN R., POSTMA D., 2005 – Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**: 3979–3994.
- APPELO C.A.J., 1994 – Cation and proton exchange, pH variations, carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resour. Res.*, **30**: 2793–2805.
- APPELO C.A.J., 1996 – Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems. W: Reactive transport in porous media (red. P.C. Lichtner i in.). *Rev. Mineral.*, **34**: 193–227.
- APPELO C.A.J., POSTMA D., 2005 – Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam.
- BARTON C.D., KARATHANASIS A.D., 1997 – Measuring cation exchange capacity and total exchangeable bases in batch and flow experiments. *Soil Technology*, **11**: 153–162.
- BJERG P.L., CHRISTENSEN T.H., 1993 – A field experiment on cation exchange-affected multicomponent solute transport in a sandy aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, **12**: 269–290.
- BJERG P.L., AMMENTORP H.C., CHRISTENSEN T.H., 1993 – Model simulations of a field experiment on cation exchange-affected multicomponent solute transport in the sandy aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, **12**: 291–311.
- BOND W.J., PHILLIPS I.R., 1990 – Approximate solutions for cation transport during unsteady, unsaturated soil water flow. *Water Resour. Res.*, **26**: 2195–2205.
- BREEUWSMA A., WÖSTEN J.H.M., VLEESHOUVER J.J., VAN SLOBBE A.M., BOUMA J., 1986 – Derivation of land qualities to assess environmental problems from soil surveys. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**: 186–190.

- FABIAŃSKA M., MIOTLIŃSKI K., KOWALCZYK A., 2008 – Geochemical features of re-deposited organic matter occurring in fluvioglacial sediments in the Racibórz region (Poland): a case study. *Chem. Geol.*, **253**: 151–161.
- HANSEN B. K., POSTMA D., 1995 – Acidification, buffering and salt affect in the unsaturated zone of a sandy aquifer, Klosterheide, Denmark. *Water Resour. Res.*, **31**: 2795–2809.
- KJØLLER C., 2001 – Nickel mobilization in response to groundwater acidification. Praca doktorska. Institute of Environment and Resources DTU. Technical University of Denmark.
- KJØLLER C., POSTMA D., LARSEN F., 2004 – Groundwater acidification and the mobilization of trace metals in a sandy aquifer. *Env. Sci. Technol.*, **38**: 2829–2835.
- KOTLICKA G.N., 1978 – Stratygrafia osadów czwartorzędowych w dolinie Odry koło Raciborza. *Biul. Inst. Geol.*, **300**: 303–387.
- LANGMUIR D., 1997 – Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- MAŁECKI J., 1998 – Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrogeochemicznych. *Biul. Inst. Geol.*, **381**.
- 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.
- MARCINIAK M., 2007 – Sorpejometr kolumnowy SK-2003. Arch. Wyd. Nauk Geogr. i Geol. UAM. Poznań.
- MIOTLIŃSKI K., 2008 – Hydrogeochemical evolution in the buried valley in the Racibórz area. Praca doktorska. Wyd. Nauk o Ziemi UŚl., Sosnowiec.
- MIOTLIŃSKI K., KOWALCZYK A., 2007 – Obecność niklu w wodach podziemnych jako wynik zmian położenia zwierciadła wody. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13: 145–152. Wyd. AGH., Kraków.
- MYŚLIŃSKA E., 1989 – Przewodnik do ćwiczeń z gruntoznawstwa. Wyd. UW, Warszawa.
- MYŚLIŃSKA E., 1996 – Leksykon gruntoznawstwa. Wyd. Geol. Warszawa.
- MYŚLIŃSKA E., 2001 – Grunty organiczne i laboratoryjne metody ich oznaczania. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- OKOŃSKA M., 2006 – Identyfikacja parametrów migracji zanieczyszczeń w porowatym ośrodku hydrogeologicznym metodą modelowania eksperymentu kolumnowego. *Geologos*, **9**. Wyd. Bogucki, UAM, Poznań.
- 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 calculation. USGS, Water-resources investigations report 99–4259.
- PARKHURST D.L., KIPP K.L., ENGESGAARD P., CHARLTON S.R., 2004 – PHAST. A program for simulating ground-water flow, solute transport and multicomponent geochemical reactions. Techniques and Methods, 6–A8, U.S. Geol. Surv.
- PN-88/B-04481 – Grunty budowlane. Badania próbek gruntów. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- POTOCZNY K., 2008 – Pojemność wymiany jonowej osadów plejstocenu doliny kopalnej Odry w rejonie Raciborza. Praca magisterska. Wyd. Nauk o Ziemi UŚl., Sosnowiec.
- PROMMER H., 2002 – PHT3D. A reactive multicomponent transport model for saturated porous media. User's Manual. University of Edinburgh.
- SITEK S., MIOTLIŃSKI K., KOWALCZYK A., 2007 – Model hydrogeologiczny fragmentu zlewni Odry w rejonie Raciborza. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13: 735–747. Wyd. AGH. Kraków.
- STEEFEL C.I., MacQUARRIE K.T.B., 1996 – Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *W: Reactive Transport in Porous Media* (red. P.C. Lichtner i in.). *Rev. Mineral.*, **34**: 83–125.
- VALLOCCHI, A.J., STREET, R.L., ROBERTS, P.V., 1981 – Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation. *Water Resour. Res.*, **17**: 1517–1527.
- WALRAEUVENS K., CARDENAL-ESCARCENA J., VAN CAMP M., 2007 – Reaction transport modeling of a freshening aquifer (Tertiary Ledo-Paniselian Aquifer, Flanders–Belgium). *Appl. Geochem.*, **22**: 289–305.
- ZHU C., ANDERSON G., 2002 – Environmental application of geochemical modeling. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

## SUMMARY

The buried valey in the Racibórz area constitutes an abundant aquifer. It is formed of Pleistocene sand-and-gravel deposits underlain by a stratum of Miocene clays. Among the permeable Pleistocene deposits there have been found deposits with finer fractions, clayey minerals, organic matter as well as metal oxides and hydroxides (Miotliński, 2008).

Since 1997 in some wells of the Boguminska intake, which exploits the groundwater of the buried streambed's aquifer in the Racibórz area, there have been observed periodical and spatial changes in the groundwater chemistry. The changes were characterised by increase of sulphate concentration and general hardness and after circa 1-2 years by an iron concentration increase. After the flood of the river Odra in July 1997 higher concentrations of chlorides were

noted in the aquifer and after ten and several months also a sodium concentration increase. It was affirmed that the main impact on the changes to the aquifer's groundwater chemistry were caused by the many-year groundwater exploitation after which a return of the water table to its primary level occurred and then the river Odra flooded. These phenomena caused the processes of oxidising pyrite and ionic exchange (Miotliński, 2008).

In order to determine the role of the ionic exchange process in forming the chemical composition of water within the aquifer there was performed a quantitative estimation of cation exchange capacity among the deposits within the buried valey. The investigations into the cation exchange capacity (CEC) were performed by means of three methods: 1.



empirical formula, 2. static test, and 3. dynamic experiment. The composition of the ion-exchange complex has been determined during the static test.

Depending on which of the methods was applied the cation exchange capacity for deposits of the buried valey has been determined as follows:

- 3.58–31.18 mval/kg (empirical formula);
- 5.14–76.72 mval/kg (static method);
- 10.83 mval/kg (column experiment).

In the determined ion-exchange complex prevails calcium, its smaller part is taken by magnesium, potassium, sodium and aluminium, and the least shares fall on manganese, nickel and iron.

The obtained values of the CEC of the deposits of the buried valey are comparable to the CEC values of other groundwater environments in which the ion-exchange process has been documented (Valocchi *et al.*, 1981, Bjerg, Christensen, 1993, Appelo, 1994, Andersen *et al.*, 2005). Once and again high CEC values of deposits (e.g. 72.98 mval/kg) are mainly determined by clayey minerals, i.e. montmorillonite or chlorite, which probably have the most

impact on the parameter's value. Organic matter as well as oxides and hydroxides are found in the buried valey in lower quantity and often only locally which may be of lower influence on the CEC values (Miotliński, 2008).

The results of the investigations into CEC obtained by means of the static method have been recognised as most commensurate.

The composition of the ion-exchange complex depends on groundwater chemistry, mainly on cation concentrations. Moreover cations with larger valence numbers are characterised by a higher exchange selectivity whereas among the cations with the same loads the ones with larger ion radii have a stronger affinity for the ion complex (Appelo, 1996, Appelo, Postma, 2005).

The delay of iron concentration increase observed compared relative to sulphates and general hardness in this aquifer indicates occurrence of the pyrite oxidation process followed by ion exchange. Whereas the retardation of sodium against chlorides in the aquifer is caused by the ion exchange process.