

Znaczenie częściowych równowag chemicznych w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych w systemach krzemianowych strefy wietrzenia

Dariusz Dobrzyński*



The importance of partial chemical equilibrium for the formation of groundwater chemistry in silicate systems of the weathered zone. Prz. Geol., 55: 460–466.

S u m m a r y. Partial chemical equilibrium plays an important role in geochemical systems. In the short turn-over time zone of hydrogeological systems, the conditions for the full chemical equilibrium amongst groundwaters, mineral phases and gases are rarely fulfilled. In these systems, partial chemical equilibrium is often responsible for controlling activity of solutes. Examples of partial chemical equilibrium with secondary phases in silicate systems of the weathered zone are given, and the role of metastable and stable secondary silicate solids is discussed.

Key words: groundwater chemistry, partial chemical equilibrium, geochemical modelling, secondary aluminosilicate phases, allophanes, hydroxyaluminosilicate colloids (HAS)

Skład chemiczny wód podziemnych jest kształtowany pod wpływem bardzo wielu procesów i reakcji. Geneza chemizmu wód bywa analizowana — w zależności od potrzeb — w różnego rodzaju systemach uwzględniających niezbędne w danym kontekście procesy i reakcje. Sytuacją powszechnie występującą jest brak trwałej, pełnej równowagi chemicznej w układzie: wody podziemne — ośrodek skalny — gazy. Szczególnie dotyczy to środowisk hydrogeochemicznych w strefie aktywnej wymiany wód. Jednakże nawet w takich warunkach często dochodzi do osiągnięcia równowagi chemicznej między wodami a niektórymi z faz (stałych lub gazowych) występujących w systemie. Możemy wówczas mówić o częściowej równowadze chemicznej (*partial chemical equilibrium*). Analiza reakcji zachodzących w warunkach równowag częściowych jest niezbędna do wyjaśnienia genezy i reakcji rządzących stężeniem składników rozpuszczonych w wodach danego systemu.

W analizie stanu równowagi procesów geochemicznych wykorzystuje się metody termodynamiki chemicznej. Przez system rozumiana jest jakakolwiek część materii będąca przedmiotem badań, oddzielona od reszty wszechświata. Granice analizowanego systemu mogą mieć charakter arbitralny, gdyż termodynamika nie zajmuje się bezpośrednio rzeczywistością, a modelami rzeczywistości. Trwała równowaga chemiczna systemu oznacza, że znajduje się on na najniższym możliwym poziomie energetycznym. Spełnione są wówczas obydwa kryteria równowagi termodynamicznej, tj.: (1) właściwości systemu nie zmieniają się w czasie (jak długo jest on obserwowany) i (2) system po niewielkim wychyleniu ze stanu równowagi niektórych parametrów wraca do początkowego stanu. Częściowa równowaga chemiczna oznacza, że system spełnia warunki równowagi termodynamicznej tylko dla niektórych reakcji. Podstawy teoretyczne i metody termodynamiki chemicznej w zastosowaniu do opisu procesów geochemicznych przedstawiają m.in. Anderson i Crerar (1993), Nordstrom i Munoz (1994), Anderson (1996).

Wyniki badań składu chemicznego wód podziemnych dają możliwość oceny stanu równowagi chemicznej wód względem faz stałych lub gazowych. Wymaga to określe-

nia aktywności specjacji, a zatem w pierwszej kolejności przeprowadzenia geochemicznego modelowania specjacyjnego (Dobrzyński, 2006a). Wyniki hydrochemicznej interpretacji stanu równowagi chemicznej wód względem faz mineralnych mogą stanowić inspirację do podjęcia badań mineralogicznych nad obecnością tych faz w systemie.

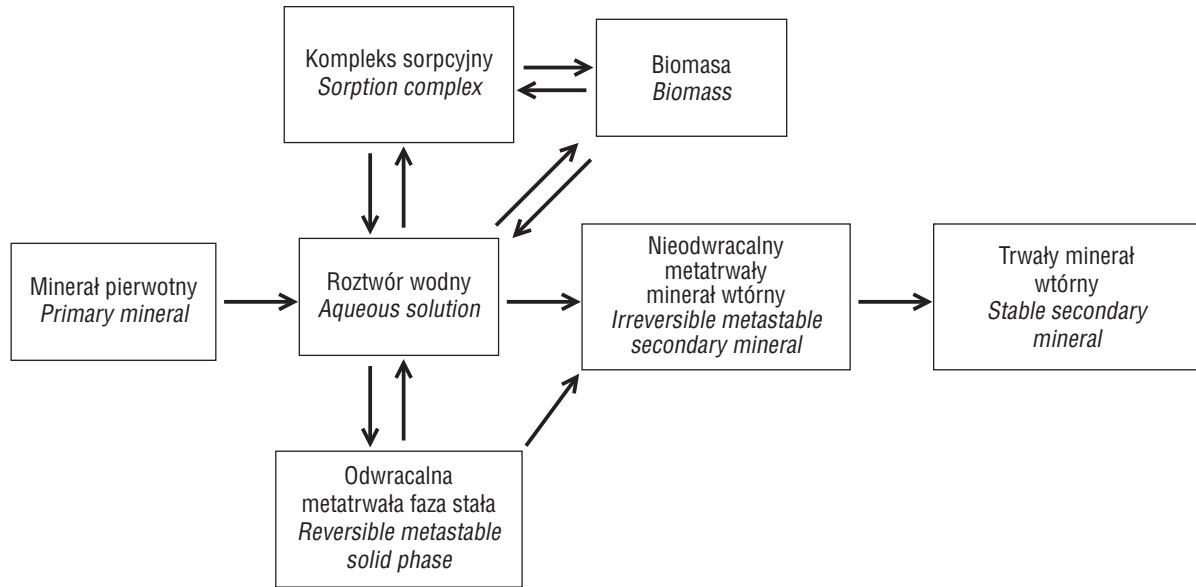
Wietrzenie chemiczne pierwotnych minerałów krzemianowych

Minerały krzemianowe stanowią 90–92% masy kontynentalnej skorupy ziemskiej. Występują one w większości skał — są zasadniczym budulcem lub są obecne chociażby w śladowych ilościach. Pierwotne minerały krzemianowe są nietrwałe w termodynamicznych warunkach panujących w przypowierzchniowym środowisku. W efekcie przemiany pierwotne ulegają stopniowym przekształceniom w nowe, wtórne fazy mineralne. Tworzenie się minerałów wtórnych zwykle przebiega wieloetapowo i zachodzi na drodze rozpuszczania inkongruentnego. Tworzenie się wtórnych faz mineralnych zależy od wielu czynników. Bardzo istotne znaczenie ma skład chemiczny roztworów wodnych (wód w strefie aeracji — w tym wód glebowych — i wód strefy saturacji) oraz powstawanie metatrwałych, wtórnych faz stałych (ryc. 1). Z kolei chemizm wód — szczególnie w strefie aeracji — zależy m.in. od procesów przebiegających w glebach, w tym procesów sorpcyjnych, oraz od tworzenia się i rozkładu biomasy.

Skład chemiczny wód w strefie wietrzenia głównie jest wypadkową dwóch grup procesów: (1) dostarczania składników do wód w wyniku wietrzenia chemicznego oraz (2) usuwania składników, przede wszystkim wskutek wynoszenia materii przez wody w obiegu hydrologicznym oraz wytrącania faz stałych, wydzielania gazów i sorpcji. Analizując skład chemiczny wód strefy wietrzenia można określić, czy odpowiada on warunkom równowagi z poszczególnymi fazami mineralnymi. Służą temu m.in. metody modelowania geochemicznego wód, w tym głównie modelowanie specjacyjno-rozpuszczalnościowe. Interpretacja aktywności składników rozpuszczonych w wodach może dostarczać przesłanek świadczących o występowaniu faz mineralnych (Dobrzyński, 1995, 2006b).

W strefie aktywnej wymiany wód równowagi chemiczne zwykle są równowagami częściowymi. Z uwagi na kontekst geologiczny potocznie bywają one często określane

*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; dardob@uw.edu.pl



Ryc. 1. Diagram wietrzenia chemicznego pierwotnych krzemianowych minerałów skałotwórczych (wg Pačesa, 1978; Bricker i in., 1994; uzupełniona)

Fig. 1. Diagram of chemical weathering of primary rock-forming silicate minerals (after Pačes, 1978; Bricker et al., 1994; completed)

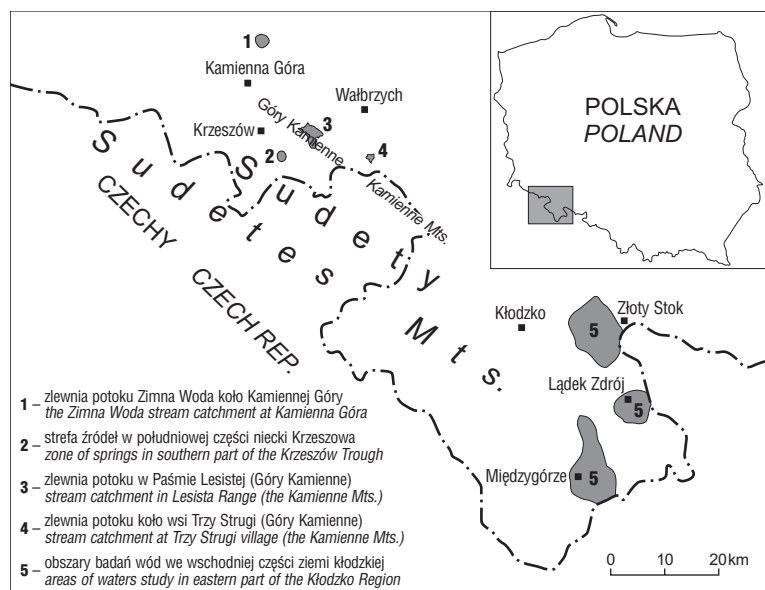
częściowymi równowagami geochemicznymi. Osiągnięcie stanu równowagi częściowej wymaga stabilności warunków hydrochemicznych. W strefie aktywnej wymiany wód pozostającej często pod wpływem zmian sezonowych i wieloletnich chemizm wód podlega pewnym wahaniom. Warunkiem wystarczającym do osiągnięcia równowagi częściowej jest występowanie stanu równowagi dynamicznej (stanu ustalonego — *steady-state*) między dwoma wymienionymi wyżej grupami procesów. Równowaga dynamiczna jest to stan, w którym w poszczególnych punktach systemu wartości pewnych właściwości (parametrów) się nie zmieniają. System taki nie jest w stanie trwałej, pełnej równowagi chemicznej. Jednakże ta względna stabilność warunków może pozwolić na osiągnięcie równowagi częściowej roztworu z niektórymi fazami stałymi.

Przykłady częściowych równowag chemicznych wód podziemnych z wtórnymi fazami mineralnymi

Rezultaty badań chemizmu około tysiąca próbek wód podziemnych i powierzchniowych prowadzonych w Sudetach w obszarach zbudowanych ze skał osadowych, magmowych i metamorficznych pozwoliły udokumentować występowanie stanu częściowych równowag chemicznych między wodami a wtórnymi fazami glinokrzemianowymi. Badaniu poddano wody występujące w: permskich trachyandezytach i tufach ryolitowych z Gór Kamiennych (obszary 3 i 4; ryc. 2), zlepieńcach i piaskowcach formacji z Lubomina (dolny karbon) ze zlewni potoku Zimna Wody koło Sędziszawia na północ od Kamiennej Góry (obszar 1; ryc. 2), mułowcach i piaskowcach kredy górnej niecki Krzeszowa (obszar 2; ryc. 2) oraz z dużego zespołu skał metamorficznych, magmowych i osadowych wschodniej części ziemi kłodzkiej

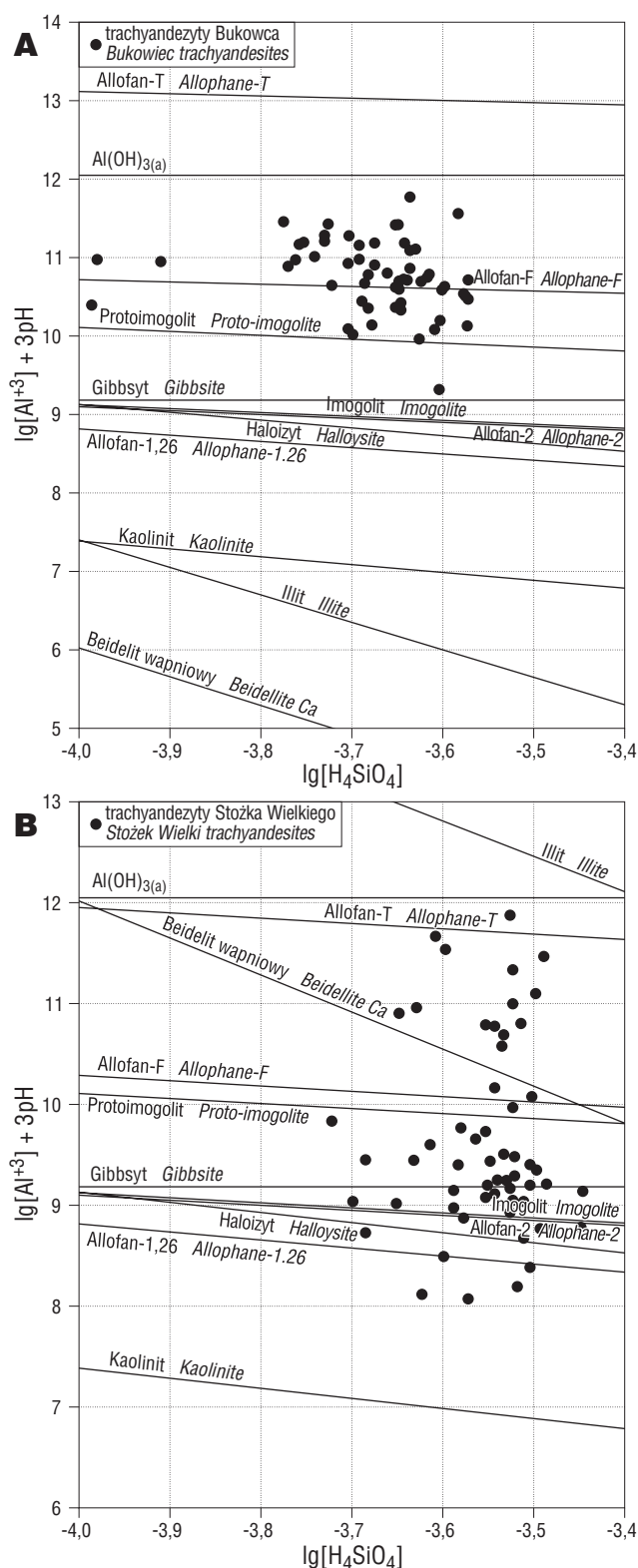
(obszar 5; ryc. 2). Wszystkie badane wody były w terenie filtrowane przez celulozowo-azotanowe filtry membranowe o średnicy porów 0,45 μm . Oznaczenia glinu wykonywano metodą ETA-AAS, krzemu zaś spektrofotometrycznie.

Szybszemu osiągnięciu stanu równowagi chemicznej sprzyja przede wszystkim: (1) długi czas przebywania wody w systemie oraz (2) duża reaktywność faz mineralnych, z których jest zbudowany ośrodek skalny. W przypadku wód strefy aktywnej wymiany zwykle większego znaczenia nabiera drugi z czynników. Obecność faz reaktywnych sprzyja stabilizowaniu się składu fizyczno-chemicznego wód, w tym odczynu pH, będącego główną zmienną rządzącą reakcjami hydrolizy faz mineralnych w strefie wietrzenia.



Ryc. 2. Mapa lokalizacji badanych wód podziemnych i powierzchniowych w Sudetach

Fig. 2. Location map for areas of ground and surface waters studied in the Sudetes Mts.



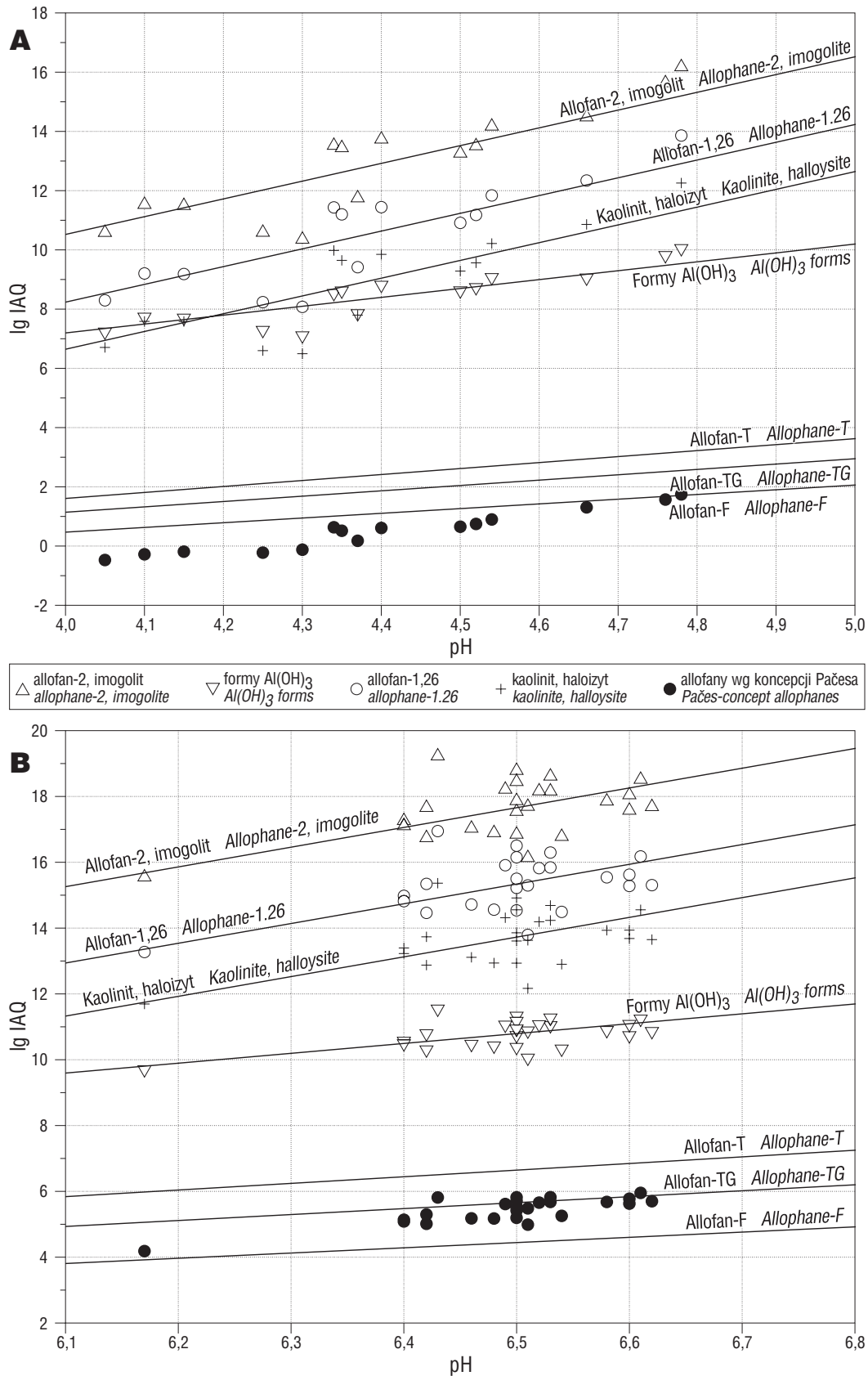
Ryc. 3. Względna rozpuszczalność wtórnych faz mineralnych w wodach podziemnych z trachyandezytów Bukowca (A) i Stożka Wielkiego (B), w temperaturze 7°C przy średniej aktywności jonów (allofan-2 i allofan-1,26 według Su i Harsha, 1998; allofan-T i allofan-F według Pačesa, 1973, 1978) — według Dobrzyńskiego (2006c)

Fig. 3. Relative solubility of secondary mineral phases in groundwater from Bukowiec (A) and Stożek Wielki (B) trachyandesites, at 7°C and arithmetic mean of ions activities (allophan-2 and allophan-1.26 after Su & Harsh, 1998; allophan-T and allophan-F after Pačes, 1973, 1978) — after Dobrzyński (2006c)

Przykładem tego, jak obecność faz reaktywnych wpływa na stabilizowanie się składu chemicznego wód, może być porównanie aktywności głównych specjacji (H^+ , Al^{3+} , $H_4SiO_4^0$) uczestniczących w reakcjach hydrolizy pierwotnych glinokrzemianów w wodach podziemnych ze zbliżonych typów skał. Chemizm wód podziemnych badano w dwóch odmianach permskich trachyandezytów z depresji śródsudeckiej: trachyandezytów Bukowca (obszar 4; ryc. 2) i trachyandezytów Stożka Wielkiego (obszar 3; ryc. 2). Ujawniły się znaczące różnice warunków hydrochemicznych. Wody występujące w trachyandezytach Bukowca są bardziej zneutralizowane (średnie pH = 7,06) niż wody z trachyandezytów Stożka Wielkiego (średnie pH = 5,29). Wody z trachyandezytów Bukowca większe pH zawdzięczają głównie obecności niewielkich ilości kalcytu (0,5–4,0% wag.; Nowakowski, 1968). Skład mineralny trachyandezytów Stożka Wielkiego jest zdominowany przez zalbityzowane plagioklasy (albit-andezyn). W skałach tych brak jest reaktywnych faz mineralnych zdolnych do skutecznej i szybkiej neutralizacji infiltrujących kwaśnych wód opadowych. Wody z trachyandezytów Stożka Wielkiego mają pH niewiele większe niż pH opadów atmosferycznych (średnie pH = 4,79; Dobrzyński, 1997) na tym terenie. Różnice w składzie mineralnym sprawiają, że wody podziemne z trachyandezytów Bukowca wykazują ustabilizowany skład chemiczny (ryc. 3A). Wody z trachyandezytów Stożka Wielkiego (ryc. 3B) wskutek słabych zdolności neutralizacyjnych przejawiają duże wahania chemizmu, wynikające głównie z wpływu czynników sezonowych, np. zmienności opadów atmosferycznych, produkcji i rozkładu biomasy.

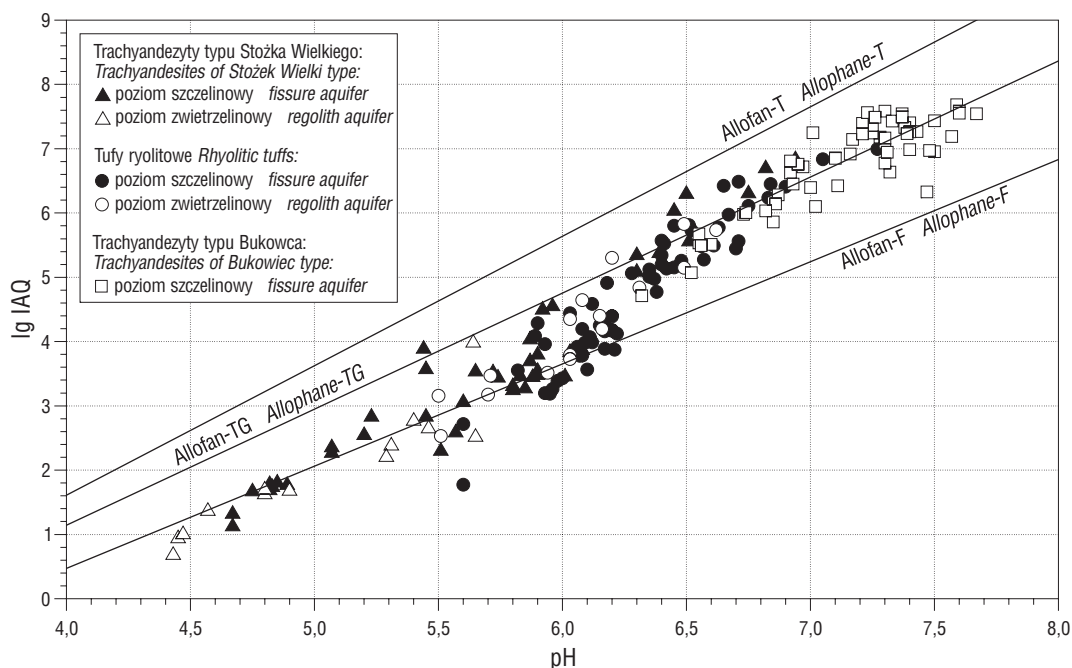
W celu oceny stanu równowagi wody względem faz mineralnych niezbędne jest przeprowadzenie obliczeń modelowania specjacyjnego. Samą ocenę stanu równowagi można przeprowadzić różnymi metodami. Wykorzystuje się do tego interpretację wskaźników nasycenia wód względem minerałów w reakcjach rozpuszczania kongruentnego lub inkongruentnego, krzywych rozpuszczania, diagramów rozpuszczania, diagramów pól trwałości. Jedną z form krzywych rozpuszczania daje możliwość porównania teoretycznych kwotantów reakcji (IAQ — *ion activity quotient*) faz mineralnych z kwotantami obliczonymi na podstawie rzeczywistych aktywności w roztworze (ryc. 4). Zaletą tej metody może być, iż porównanie to jest niezależne od wartości stałej równowagi reakcji rozpuszczania danej fazy mineralnej. Kwotant reakcji jest identyczny dla faz o tym samym składzie. W efekcie na rycinie 4 kwotant reakcji allofanu-2 odpowiada także imogolitowi, kwotant kaolinitu — także halozytowi, a kwotant wodorotlenku glinu — amorficznemu $Al(OH)_3$, gibbsytowi mikrokryształicznemu oraz gibbsytowi.

Położenie punktów odpowiadających chemizmowi wód podziemnym wokół linii wyznaczonej dla teoretycznego kwotantu reakcji wskazuje, że dana faza może sterować aktywnością składników będących produktami jej rozpuszczania, oraz że możemy mieć do czynienia z warunkami równowagi chemicznej. Interpretacja chemizmu wód z wybranych skał osadowych depresji śródsudeckiej (zlepieńce i piaskowce karbonu dolnego — rycina 4A i mułowce kredy górnej — rycina 4B) wskazuje na możliwość występowania częściowych równowag chemicznych tych wód z kaolinitem/halozytem, formami $Al(OH)_3$, a także różnymi rodzajami allofanów (Dobrzyński, 2005).



Ryc. 4. Kwotanty aktywności jonów allofanów, kaolinitu/halozytu i form Al(OH)₃ w wodach podziemnych z karbońskich (A) i kredowych (B) skał osadowych depresji śródsudeckiej (allofan-2 i allofan-1.26 według Su i Harsha, 1998; allofan-T i allofan-F według Pačesa, 1973, 1978; allofan-TG według Dobrzyńskiego, 2006c) — według Dobrzyńskiego (2005); A — zlepienie i piaskowce formacji z Lubomina (dolny karbon) z okolic Sędziszawia; B — mułowce krzemionkowe kredy górnej niecki Krzeszowa

Fig. 4. Ion activity quotients of allophanes, kaolinite/halloysite and Al(OH)₃ forms in groundwater from Carboniferous (A) and Cretaceous (B) sedimentary rocks in the Intra-Sudetic Basin (allophanes of 2 and 1.26 after Su & Harsh, 1998; allophanes-T, and -F after Pačes, 1973, 1978; allophan-TG after Dobrzyński, 2006c) — after Dobrzyński (2005); A — conglomerates and sandstones of the Lubomin Formation (Lower Carboniferous) in the vicinity of Sędziszaw; B — Upper Cretaceous siliceous mudstones in the Krzeszów Trough



Ryc. 5. Kwotant aktywności jonów allofanów według koncepcji Pačesa w zależności od pH wód podziemnych z permskich wulkanitów Gór Kamiennych (Sudety) — według Dobrzyńskiego (2006c)

Fig. 5. Ion activity quotient of allophanes vs. pH in groundwater from Permian volcanic rocks of the Kamienne Mts. (the Sudetes), according to the Pačes' concept — after Dobrzyński (2006c)

Allofanami są określane uwodnione glinokrzemiany o słabo uporządkowanej strukturze (*short-range ordered*), zwykle o stosunku molowym Al/Si od 1,0 do 2,0 i składzie chemicznym $(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)_{1-2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2,5-3,0}$. Znane są również allofany o stosunku Al/Si poniżej 1 i powyżej 2. Mineralem bardzo zbliżonym do allofanów jest imogolit, $(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2) \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ — Wada (1989). Allofany i imogolit często się stwierdza w glebach i zwietrzelinach rozwiniętych na skałach wulkanicznych, a ostatnio coraz liczniej także w strefie wietrzenia skał osadowych i metamorficznych.

W dyskusji nad czynnikami rządzącymi rozpuszczalnością krzemu i glinu w wodach podziemnych Pačes (1973, 1978) zaproponował istnienie hipotetycznej, odwracalnej, metatrwałej fazy allofanowej o zmiennym składzie chemicznym $[\text{Al}(\text{OH})_3]_{(1-x)}[\text{SiO}_2]_x$, zależnym od pH zgodnie ze wzorem $x = 1,24 - 0,135 \text{ pH}$. Podał on stałą równowagi reakcji rozpuszczania allofanu o teoretycznym składzie (allofan-T) oraz allofanu empirycznego (allofan-F), na podstawie aktywności stwierdzonych w wodach naturalnych. Dobrzyński (2006c) zaproponował modyfikację allofanu o teoretycznym składzie i uwzględnienie fazy allofanowej (allofan-TG), która miałaby skład roztworu stałego między amorficzną krzemionką — $\text{SiO}_{2(a)}$ — a mikrokrystalicznym gibbsytem. Proponowany allofan-TG ma rozpuszczalność pośrednią między allofanem-T a empirycznym allofanem-F.

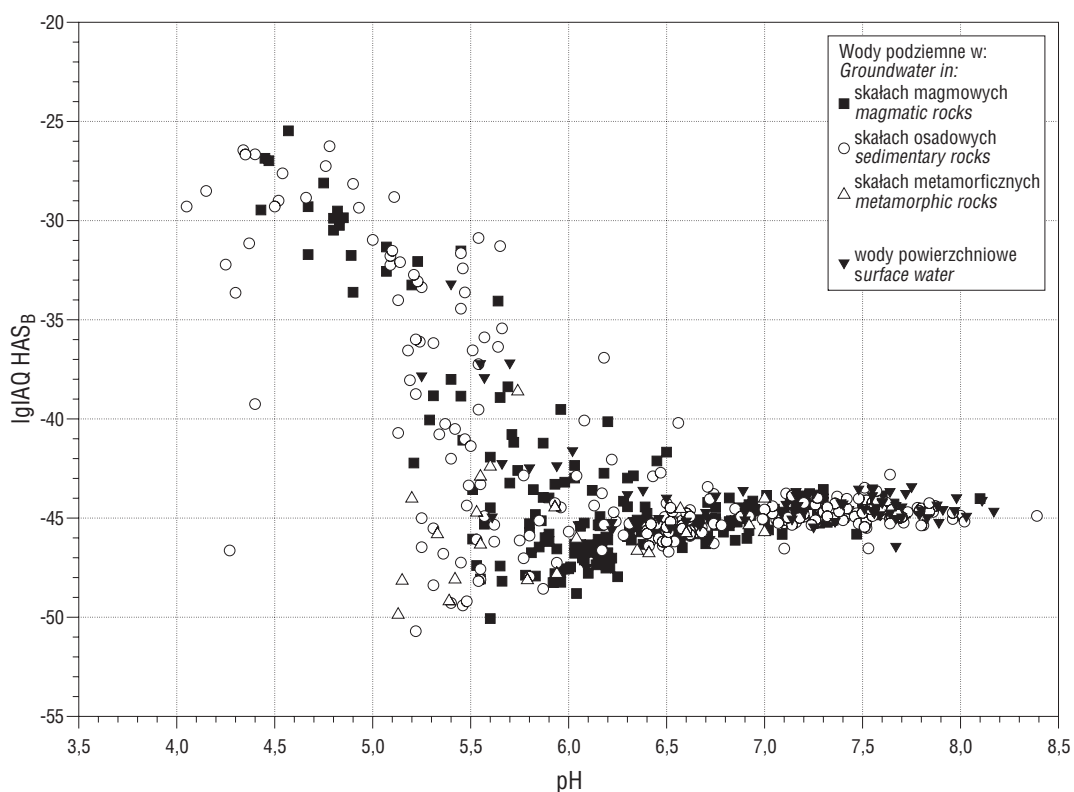
Aktywności specjacji krzemu i glinu w wodach podziemnych z permskich wulkanitów Gór Kamiennych w depresji śródsudeckiej odpowiada składowi allofanów zaproponowanych przez Pačesa (Dobrzyński, 2006c). Szczególnie dotyczy to aktywności w wodach podziemnych ze wspomnianych wcześniej trachyandezytów Bukowca i Stożka Wielkiego (ryc. 5).

W przypadku omawianych powyżej hipotetycznych faz allofanowych zgodność aktywności specjacji w wodach z teoretycznymi kwotantami reakcji nie musi świadczyć o występowaniu danej fazy w środowisku naturalnym.

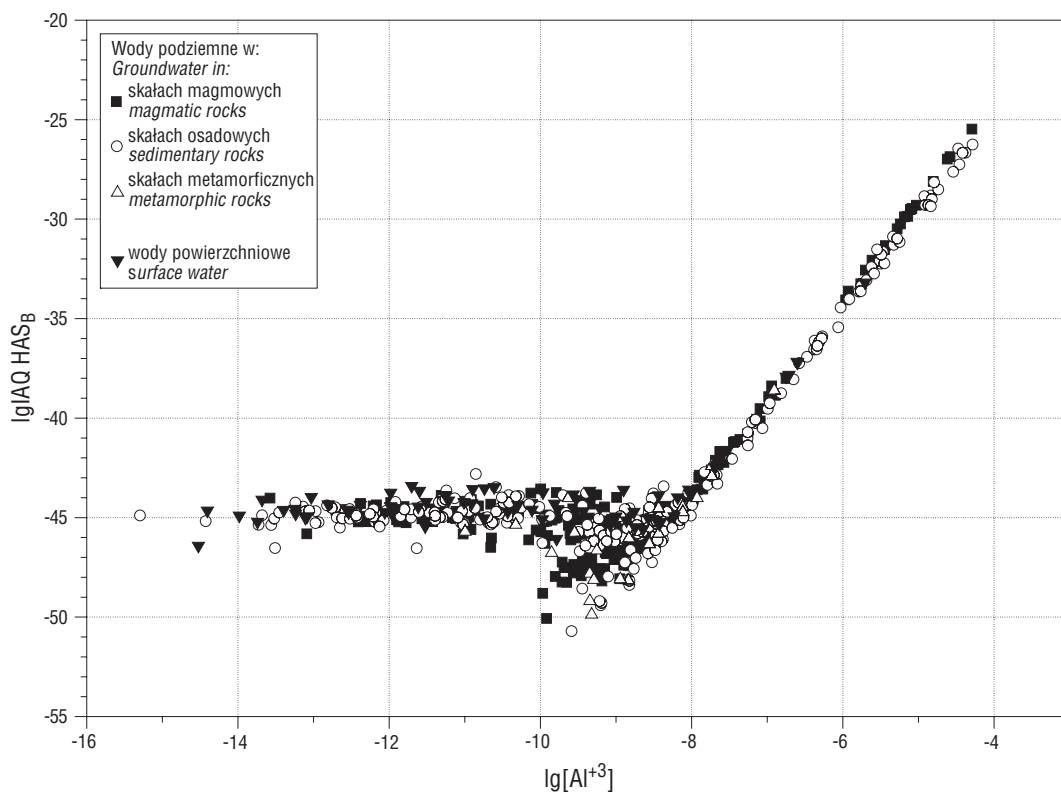
Regularny obraz uzyskany dla allofanów koncepcji Pačesa może być skutkiem założenia liniowej zależności między stosunkiem molowym Al/Si a pH ($x = 1,24 - 0,135 \text{ pH}$) — Dobrzyński (2005, 2006c). Interpretacja stanu równowag chemicznych w takich warunkach wymaga kompleksowego podejścia i uwzględnienia także innych metod badawczych.

W tworzeniu allofanów i imogolitu istotną rolę prawdopodobnie odgrywają metatrwałe odwracalne fazy koloidalne. Badania koloidów glinokrzemianowych HAS (*hydroxyaluminosilicates*) jak dotąd były prowadzone głównie w glebach i wodach glebowych oraz w warunkach laboratoryjnych. Tworzenie się, struktura i metody rozpoznawania tego rodzaju koloidów są dobrze udokumentowane (Exley & Birchall, 1993; Doucet i in., 2001a, 2001b; Exley i in., 2002; Strekopytov & Exley, 2005, 2006; Strekopytov i in., 2006). Słabiej zbadana jest rozpuszczalność koloidów (Lumsdon & Farmer, 1995; Pokrovski i in., 1996; Schneider i in., 2004). Wyróżniono dwa rodzaje koloidów HAS — koloidy typu $\text{HAS}_A [\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}(\text{OH})_4]$ i typu $\text{HAS}_B [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ — Doucet i in. (2001b); Exley i in. (2002). Koloidy HAS_A tworzą się w roztworach, w których stężenie molowe glinu jest bliskie stężeniu molowemu krzemu. Takie warunki najczęściej bywają spełnione w wodach glebowych. Koloidy HAS_B mogą się tworzyć, gdy stężenie krzemu co najmniej dwukrotnie przewyższa stężenie glinu. Ten warunek spełnia większość wód podziemnych, w tym wody w strefie aktywnej wymiany.

Wyniki laboratoryjnych badań rozpuszczalności syntetycznych koloidów HAS pozwoliły na oszacowanie rozpuszczalności koloidu HAS_B (Schneider i in., 2004). Wody podziemne nie były jak dotąd badane pod kątem warunków trwałości i występowania koloidów HAS. Metoda szacowania rozpuszczalności syntetycznego koloidu HAS_B (Schneider i in., 2004) została wykorzystana do sprawdzenia, czy w wodach naturalnych z systemów krzemianowych istnieją warunki sprzyjające obecności tego typu



Ryc. 6. Kwotant aktywności jonów HAS_B w zależności od pH w wodach podziemnych i powierzchniowych z Sudetów
Fig. 6. Ion activity quotient of HAS_B vs. pH in ground and surface waters from the Sudetes Mts.



Ryc. 7. Kwotant aktywności jonów HAS_B w zależności od aktywności Al³⁺ w wodach podziemnych i powierzchniowych z Sudetów
Fig. 7. Ion activity quotient of HAS_B vs. Al³⁺ in ground and surface waters from the Sudetes Mts.

koloidu. Przeanalizowano duży zbiór wyników — blisko 600 analiz chemicznych wód podziemnych i powierzchniowych z terenu Sudetów (Dobrzyński, 2007). Z zaproponowanej przez Schneider i in. (2004) metody wynika, że stała wartość $IgIAQ$ wskazuje na warunki równowagi wody z koloidem HAS_B . Interpretacja aktywności specjacji w wodach z Sudetów świadczy, iż wykazują one równowagę z koloidem HAS_B w szerokim zakresie składu chemicznego, tj. gdy $pH > 6,7$ (ryc. 6) i aktywność jonu Al^{+3} wynosi poniżej 10^{-10} (ryc. 7). Są to pierwsze doniesienia sugerujące istnienie warunków sprzyjających tworzeniu się koloidu HAS_B w wodach podziemnych strefy aktywnej wymiany. Może mieć to istotne znaczenie środowiskowe, gdyż koloidy HAS przeciwdziałają wzrostowi stężeń glinu w wodach naturalnych (m.in. Exley i in., 1997).

Wtórne fazy mineralne, w tym koloidy HAS , biorą udział w reakcjach rozpuszczania kongruentnego i inkongruentnego. Wyniki analizy chemizmu wód podziemnych ze skał metamorficznych ziemi kłodzkiej wskazują, że koloidy HAS_B mogą odgrywać ważną rolę w inkongruentnych reakcjach rządzących aktywnością krzemu w wodach strefy wietrzenia (Dobrzyński, 2006d).

Wnioski

Przedstawione przykłady częściowych równowag chemicznych wód z wtórnymi fazami krzemianowymi ilustrują różne etapy przeobrażeń przedstawionych na schemacie wietrzenia chemicznego (ryc. 1). Koloidy glino-krzemianowe HAS oraz hipotetyczne fazy alofanowe według koncepcji Pačesa grają rolę metatrwałych, odwracalnych faz stałych. Alofany, imogolit oraz haloizyt w naturalnych systemach geochemicznych pełnią funkcję nieodwracalnych, wtórnych faz mineralnych. W systemach krzemianowych strefy aktywnej wymiany wód podziemnych w naszych warunkach klimatycznych docelową, trwałą fazą mineralną jest najczęściej kaolinit.

Omówione przykłady częściowych równowag chemicznych opierają się na wnioskach wypływających z interpretacji aktywności składników rozpuszczonych w wodach naturalnych. Mogą one stanowić inspirację do podjęcia szczegółowych badań mineralogicznych nad obecnością omawianych wtórnych faz stałych w środowisku strefy wietrzenia.

Systemy wód podziemnych są coraz częściej przedmiotem modelowania geochemicznego. Powszechność występowania minerałów krzemianowych wymaga ich uwzględniania w modelach geochemicznych. W modelowaniu geochemicznym nie należy pomijać roli wtórnych faz (gliny)krzemianowych, gdyż zwykle charakteryzują się one większą rozpuszczalnością niż fazy pierwotne oraz w większym stopniu mogą wpływać na rozpuszczalność pierwiastków w wodach podziemnych.

Literatura

- ANDERSON G.M. 1996 — Thermodynamics of natural systems. Wiley, New York.
 ANDERSON G.M. & CRERAR D.A. 1993 — Thermodynamics in geochemistry - The equilibrium model. Oxford University Press, New York.
 BRICKER O.P., PAČES T., JOHNSON C.E. & SVERDRUP H. 1994 — Weathering and erosion aspects of small catchment research. [In:] Moldan B. & Černý J. (eds) Biogeochemistry of small catchments - A tool for environmental research. Wiley, New York: 85–105.
 DOBRZYŃSKI D. 1995 — Aluminium solubility in acid waters from the abandoned open pyrite mine at Wieściszowice (the Rudawy

- Janowickie Mts., W Sudetes, SW Poland). Kwart. Geol., 39, 2: 241–254.
 DOBRZYŃSKI D. 1997 — Hydrogeochemia glinu w obszarach poddanych wpływem kwaśnych opadów w depresji śródsudeckiej. Arch. Wyzd. Geol. UW, nr arch. D/284: 149.
 DOBRZYŃSKI D. 2005 — Silica origin and solubility in groundwater from the weathered zone of sedimentary rocks of the Intra-Sudetic Basin, SW Poland. Acta Geol. Pol., 55, 4: 445–462.
 DOBRZYŃSKI D. 2006a — Modelowanie geochemiczne wód podziemnych. [W:] Macioszczyk A. (red.) Podstawy hydrogeologii stosowanej. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa: 280–304.
 DOBRZYŃSKI D. 2006b — Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce. Prz. Geol., 54, 11: 976–981.
 DOBRZYŃSKI D. 2006c — Silica solubility in groundwater from Permian volcanogenic rocks (the Sudetes Mts., SW Poland) - the role of reversible aluminosilicate solids. Geol. Quart., 50, 4: 407–417.
 DOBRZYŃSKI D. 2006d — Silicon and aluminium in groundwater of the Kłodzko Region (the Sudetes, SW Poland) - partial geochemical equilibrium with secondary solid phases. Geol. Quart. 50, 3: 369–382.
 DOBRZYŃSKI D. 2007 — Chemistry of neutral and alkaline waters with low Al^{+3} activity against hydroxyaluminosilicate HAS_B solubility. The evidence from ground and surface waters of the Sudetes Mts. (SW Poland). Aquat. Geochem. (in press).
 DOUCET F.J., ROTOV M.E. & EXLEY C. 2001a — Direct and indirect identification of the formation of hydroxyaluminosilicates in acidic solutions. J. Inorg. Biochem., 87: 71–79.
 DOUCET F.J., SCHNEIDER C., BONES S.J., KRETCHMER A., MOSS I., TEKELY P. & EXLEY C. 2001b — The formation of hydroxyaluminosilicates of geochemical and biological significance. Geochim. Cosmochim. Acta, 65: 2461–2467.
 EXLEY C. & BIRCHALL J.D. 1993 — A mechanism of hydroxyaluminosilicate formation. Polyhedron, 12: 1007–1017.
 EXLEY C., PINNEGAR J.K. & TAYLOR H. 1997 — Hydroxyaluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish. J. Theor. Biol., 189: 133–139.
 EXLEY C., SCHNEIDER C. & DOUCET F.J. 2002 — The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium? Coordination Chem. Rev., 228: 127–135.
 LUMSDON D.G. & FARMER V.C. 1995 — Solubility characteristics of proto-imogolite sols: how silicic acid can de-toxify aluminium solutions. Europ. J. Soil Sci., 46: 179–186.
 NORDSTROM D.K. & MUNOZ J.L. 1994 — Geochemical thermodynamics. 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
 NOWAKOWSKI A. 1968 — Permian volcanites of the Suche Mts in the Intrasudetic Basin. Geol. Sudet., 4: 299–399.
 PAČES T. 1973 — Steady state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 2641–2663.
 PAČES T. 1978 — Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 1487–1493.
 POKROVSKI G.S., SCHOTT J., HARRICHOURY J.C. & SERGEYEV A.S. 1996 — The stability of aluminum silicate complexes in acidic solutions from 25 to 150°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 60: 2495–2501.
 SCHNEIDER C., DOUCET F., STREKOPYTOV S. & EXLEY C. 2004 — The solubility of an hydroxyaluminosilicate. Polyhedron, 23: 3185–3191.
 STREKOPYTOV S. & EXLEY C. 2005 — The formation, precipitation and structural characterisation of hydroxyaluminosilicates formed in the presence of fluoride and phosphate. Polyhedron, 24: 1585–1592.
 STREKOPYTOV S. & EXLEY C. 2006 — Thermal analyses of aluminium hydroxide and hydroxyaluminosilicates. Polyhedron, 25: 1707–1713.
 STREKOPYTOV S., JARRY E. & EXLEY C. 2006 — Further insight into the mechanism of formation of hydroxyaluminosilicates. Polyhedron, 25: 3399–3404.
 SU C. & HARSH J.B. 1998 — Dissolution of allophane as a thermodynamically unstable solid in the presence of boehmite at elevated temperatures and equilibrium vapor pressures. Soil Sci., 163: 299–312.
 WADA K. 1989 — Allophane and imogolite. [In:] Dixon J.B. & Weed S.B. (eds), Minerals in Soil Environments. 2nd ed., SSSA Book Series, 1: 1051–1087.

Praca wpłynęła do redakcji 19.12.2006 r.
 Akceptacja do druku 19.3.2007 r.