



Możliwości zastosowania wskaźnika chlorkowo-bromkowego w badaniach genezy zasolenia i jakości wód

Bogumiła Winid
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wstęp

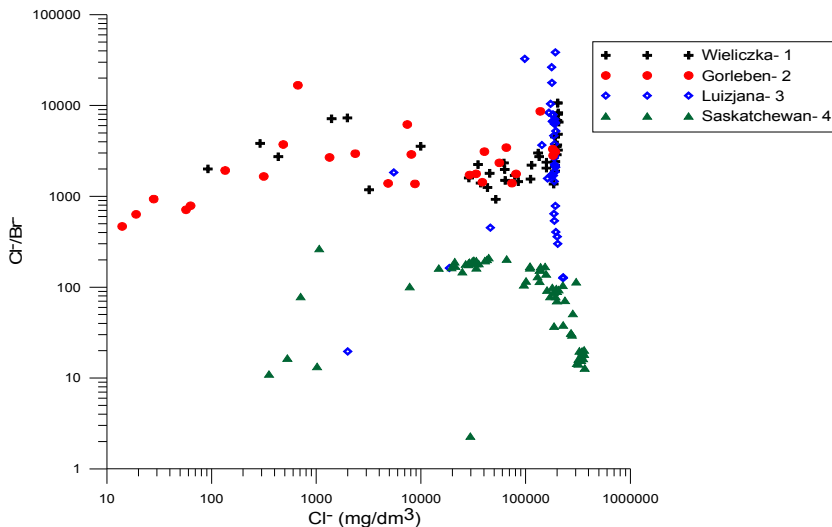
W skałach i wodach Ziemi chloru jest od 40 do 8 000 razy więcej niż bromu. Najbardziej rozpowszechnioną formą występowania tych pierwiastków są chlorki i bromki. W geologii naftowej przy poszukiwaniach złóż węglowodorów uwzględniany jest wskaźnik chlorkowo-bromkowy obliczany jako iloraz wagowy obu jonów. Wskaźnik ten może też być brany pod uwagę w ocenie zanieczyszczenia wód i analizowany w wodach o różnej mineralizacji, także pitnych [7]. Procedury badania jakości wód nie uwzględniają zawartości bromków. Zawartość bromianów (związków kancerogennych tworzących się w procesie ozonowania wód zawierających bromki) nie może przekraczać $0,01 \text{ mg/dm}^3$ [16]. Po ozonowaniu wód zawierających $0,160 \text{ mg/dm}^3$ jonów Br^- stężenie BrO_3^- może być ponad $0,03 \text{ mg/dm}^3$ [2].

Niewielka ilość danych dotycząca zawartości bromków skutkuje ograniczonymi informacjami na temat wartości wskaźnika dla większości wód powierzchniowych i podziemnych w Polsce. Wartości wskaźnika Cl^-/Br^- , uwarunkowane są czynnikami endogenicznymi i antropogenicznymi i mogą różnić się rzędami wielkości stąd są na wykresach przedstawiane w skali logarytmicznej. W artykule przedstawiono wartości wskaźnika i wybrane aspekty jego zastosowania w badaniach jakości wód.

2. Wskaźnik Cl^-/Br^- w badaniach genezy zasolenia wód

Zawartość bromków określana względem zawartości chlorków umożliwia określenie genezy zasolenia wód. Macierzystym środowiskiem występowania chlorków i bromków jest woda oceaniczna, dla której wskaźnik Cl^-/Br^- wynosi 290. Podczas ewaporacji wody morskiej koncentracja w roztworze bromków podobnie do chlorków wzrasta. Brom z uwagi na wysoką rozpuszczalność nie tworzy własnych minerałów, może tworzyć izomorficzną domieszkę z chlorkami, dlatego więcej bromków pozostaje w roztworze niż jest wprowadzane do osadu. W wyniku rozpuszczania wcześniej osadzonych utworów chlorkowych powstają roztwory znacznieuboższe w brom w porównaniu z solankami pierwotnymi. Solanki o wartości wskaźnika Cl^-/Br^- do 400 określane są jako pierwotne, od 400 do 1 000 jako wody mieszane, natomiast powyżej 1 000 jako wody o wtórnym zasoleniu [13].

Szeroki zakres wartości wskaźnika wód rejonów złóż soli różniący się kilkoma rzędami wielkości (rys. 1) w większej mierze wynika ze zróżnicowania zawartości bromków.

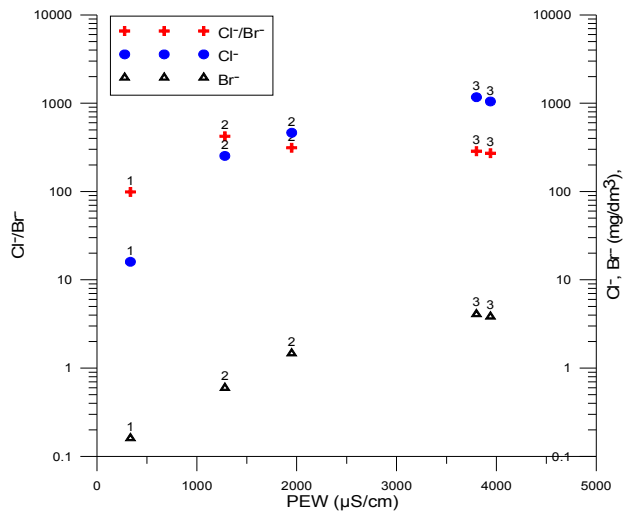


Rys. 1. Wartości wskaźnika Cl^-/Br^- dla wód złóż soli z rejonów: 1 – wg [19], 2 – wg [11], 3 – wg [12], 4 – wg [20]

Fig. 1. Cl^-/Br^- ratio values in salt deposit waters from the region: 1 – after [19], 2 – after [11], 3 – after [12], 4 – after [20]

W złożach soli spotykane są wody genetycznie związane z ewaporatami (np. zawarte w inkluzjach fluidalnych), ale także dopływy wód infiltracyjnych zasolonych na skutek ługowania skał solnych podczas dopływu do złoża. Większe zawartości bromków (mniejsze wartości wskaźnika Cl^-/Br^-) są charakterystyczne dla wód złóż soli potasowych lub występowania soli potasowych w złożach soli kamiennej. Ilość bromków w solankach wtórnych – infiltracyjnych dopływach krążących w złożu zależy od zawartości bromu w skałach solnych oraz uwarunkowana jest też procesem cyklicznego rozpuszczania – wytrącania minerałów solnych [19].

W rejonach wybrzeży morskich wody podziemne o różnej mineralizacji będą charakteryzowały się wartościami wskaźnika Cl^-/Br^- około 300. Dane o zawartości chlorków, bromków i przewodności dotyczące ujęć wód SW Krety (Grecja) według [18] przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Zależność stężenia chlorków, bromków i wartości wskaźnika Cl^-/Br^- od przewodności wody dla: 1 – wody wysokiej jakości z węglanowej warstwy wodonośnej, 2 – źródła wody pitnej o sezonowym wpływie infiltracji morskiej, 3 – studni pozostających pod wpływem intruzji morskich wg [18]

Fig. 2. The concentration of chlorides, bromides and Cl^-/Br^- value versus water conductivity for: 1 – high-quality limestone aquifer, 2 – springs seasonally affected by infiltration of seawater, 3 – wells affected by seawater intrusion after [18]

Woda o niskiej mineralizacji (1 na rys.2.) charakteryzuje się mniejszą wartością wskaźnika Cl^-/Br^- niż pozostałe wody. Wartość wskaźnika analizowana na tle przewodności wody świadczy o wpływie intruzji morskich na zasolenie wód. Określenie jakości wód tylko na podstawie wartości wskaźnika Cl^-/Br^- nie byłoby możliwe.

Wody sedymentacyjne (równe wiekowo osadom, w których występują). mogą być relikdami dawnych mórz i jezior w niezmienionym składzie lub też poddanymi procesom diagenetyzacji solankami basenów sedymentacyjnych.

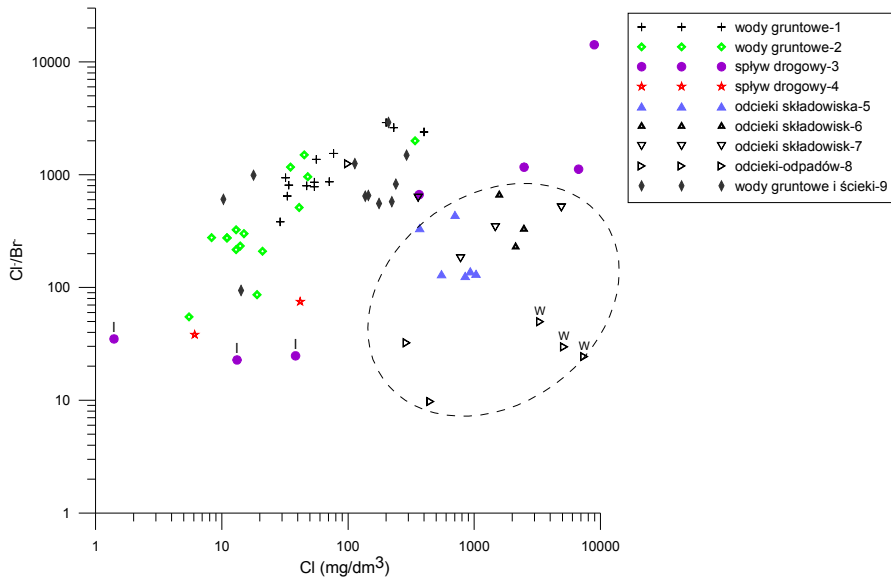
Wody basenów sedymentacyjnych charakteryzują się szerokim zakresem oraz często znaczną zawartością bromków. Wartości wskaźnika Cl^-/Br^- , które w wodach basenów sedymentacyjnych mogą różnić się rzędami wielkości, od poniżej 100 do powyżej 1 000 [5], zależą od zawartości materii organicznej oraz procesów takich jak: rozpuszczanie ewaporatów, wytłaczanie solanki na skutek kompaktacji przez utwory ilaste, dehydratacji minerałów podczas rekryształizacji, a także udziału wód infiltracyjnych [5].

3. Wskaźnik Cl^-/Br^- wodach zanieczyszczonych

Stężenie chlorków i bromków w wodach aktywnej strefy wymiany jest wynikiem działania czynników endogenicznych i antropogenicznych. Bromki podobnie jak chlorki będą dostawały się do wód powierzchniowych i gruntowych na skutek atmosferycznego transportu materii, ale także dopływu wód podziemnych. W wyniku działalności górniczej do aktywnej strefy wymiany wód mogą przedostawać się solanki głębokich poziomów wodonośnych, także takie, które są zanieczyszczone na skutek prac wydobywczych. Wody kopalniane odprowadzane do wód powierzchniowych w 90% są typu chlorkowego [1]. Wzbogacenie wód aktywnej strefy wymiany w chlorki i bromki może być w rejonach wybrzeży spowodowane infiltracją wód morskich (rys. 2). W wodach zwykłych aktywnej strefy wymiany wartości wskaźnika Cl^-/Br^- na ogół wynoszą poniżej 1 000 [7].

Antropogenicznymi źródłami zwiększonej ilości chlorków i bromków są zanieczyszczone spływy powierzchniowe. Dotyczy to terenów zurbanizowanych, tras komunikacyjnych gdzie sól wykorzystywana jest do zimowego utrzymania dróg, a także obszarów zagospodarowanych rolniczo, gdzie stosowane są nawozy i środki ochrony roślin. Ogniskami zanieczyszczeń fluorowcami są także środki ogniodoporne, farma-

ceutyki, rozpuszczalniki przemysłowe, dodatki do paliw, składniki do oczyszczania wody itp. Zwiększona ilość omawianych jonów występuje w ściekach hodowlanych, bytowych i odciekach ze składowisk odpadów. Wskaźnik Cl^-/Br^- w większości ścieków i wód zanieczyszczonych osiąga wartości od kilkuset do kilku tysięcy (rys. 3).

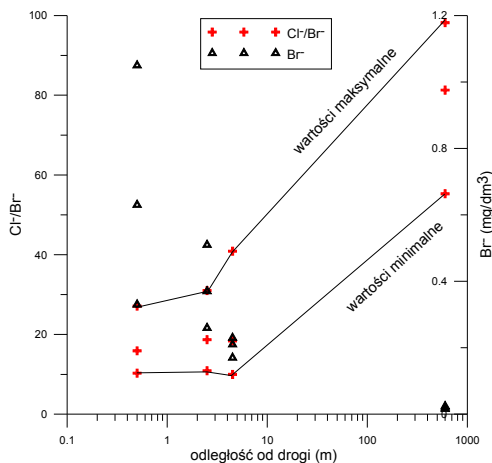


Rys. 3. Wartość wskaźnika Cl^-/Br^- na tle stężenia jonów Cl^- dla: wód gruntowych: 1 – wpływ soli drogowej – Connecticut USA wg [3], 2 – wpływ domowej oczyszczalni ścieków – Ohio USA wg [8], spływu drogowego: 3 – UK wg [17] (1 – lato), Illinois USA wg [9], 4 – wybrzeże wschodnie, Polska wg [15], wody zanieczyszczone rejonów składowisk odpadów, 5 – Oklahoma USA wg [6], 6 – południowa Polska wg [10], 7 – Szwecja wg [14], 8 – odcieki odpadów komunalnych i paleniskowych (W) wg [4], 9 – oczyszczone ścieki i wody płytkiego drenażu – Illinois USA wg [9]

Fig. 3. Value of Cl^-/Br^- ratio against chloride ion content for: groundwater: 1 – the impact of road salt – Connecticut U.S. after [3], 2 – the impact of domestic wastewater treatment system US-Ohio after [8]; road runoff: 3 – UK after [17] (1-summer), Illinois, USA by [9], 4 – east coast of Poland after [15]; landfills area waters 5-Oklahoma USA – after [6], 6 – south Poland after [10], 7 – Sweden after [14]; 8 – municipal solid waste leachates and waste-to-energy leachates after [4], 9 – treated wastewater and tile drain – Illinois USA after to [9]

W zanieczyszczonych wodach rejonu składowisk wartości wskaźnika Cl^-/Br^- nie przekraczają 1000. Najniższe wartości (poniżej 100) uzyskano w warunkach laboratoryjnych dla odpadów paleniskowych i komunalnych [4]. Obszar wartości charakterystycznych dla wód zanieczyszczonych odpadami został na rys. 3 zaznaczony elipsą.

W wodach spływu z arterii komunikacyjnych zanieczyszczenie powodują środki zimowego utrzymania dróg, a także fluorowcowe związki organiczne, których obecność w tych rejonach jest wynikiem ruchu pojazdów. Zawartość chlorków i bromków może zmieniać się w szerokich granicach i jest to także zależne od pory roku. Średnia zawartość bromków była w okresie zimowym 10 razy większa niż najwyższe wartości notowane dla wód powierzchniowych i 4 razy większa niż w lecie. Stężenie chlorków w zimie było większe o dwa rzędy wielkości niż w lecie [17]. Wartości wskaźnika Cl^-/Br^- w wodach spływu drogowego w zimie [17] i wodach gruntowych o wpływie soli drogowej [3] wynosiły od kilkuset do kilku tysięcy (rys. 3). Natomiast w spływie drogowym poza okresem zimowym oraz w suchej i mokrej depozycji wartości wskaźnika były o rząd wielkości niższe i wynosiły poniżej 100 [17] (rys. 3, 4).



Rys. 4. Stężenie Br^- i wartości wskaźnika Cl^-/Br^- w suchej i mokrej depozycji w różnej odległości od drogi wg [17]

Fig. 4. The content of Br^- and value of Cl^-/Br^- ratios in rain and dry deposition at different distances from the road after [17]

Wskaźnik policzony na podstawie zawartości chlorków i bromków w suchej i mokrej depozycji [17] osiągał większe wartości wraz z odległością od drogi. Decydowała o tym zmniejszająca się zawartość bromków (rys. 4).

Wzrost wartości wskaźnika może być miernikiem wzrostu zanieczyszczenia (rys. 3), ale nie dotyczy to każdej sytuacji. Wzrost stosunkowo niskich (poniżej 100) wartości wskaźnika, czego przykładem są dane dotyczące suchej i mokrej depozycji (rys. 4), nie jest odpowiednikiem wzrostu zanieczyszczenia. Wartości wskaźnika (poniżej 100) notowane w odciekach odpadów komunalnych i paleniskowych uzyskanych w badaniach laboratoryjnych [4] nie są wprost proporcjonalne do zanieczyszczenia (stężenia jonów Cl^-) (rys.3). Interpretacja wzrostu zanieczyszczenia na podstawie wskaźnika Cl^-/Br^- w przypadku gdy jego wartości wynoszą poniżej 100 może budzić wątpliwości.

4. Dyskusja i podsumowanie problemu

Zastosowanie wskaźnika Cl^-/Br^- w badaniach wód nie ogranicza się obecnie tylko do określania genezy zasolenia wód, poszukiwań naftowych czy badania stopnia diagenety. Może też być on uwzględniany w badaniach wód o różnej mineralizacji, także tych słabo zmineralizowanych. Należy jednak zwrócić uwagę na pewne aspekty możliwości stosowania tego wskaźnika.

W warunkach polskich z uwagi na brak aktów prawnych określających standardy dotyczące zawartości bromków w wodach zwykłych (o niskiej mineralizacji) badania określające stężenia tych jonów nie były powszechnie wykonywane. Stąd też często przy charakterystyce wód nie ma możliwości obliczenia wskaźnika Cl^-/Br^- .

Szeroki zakres jaki może osiągać wskaźnik powoduje, że interpretacja znaczenia jego wartości musi być przedstawiana na tle stężenia chlorków, mineralizacji lub przewodności wody. Niskie wartości wskaźnika w wodach o podwyższonej mineralizacji są przesłanką występowania materii organicznej, natomiast wysokie (rzędu kilku tysięcy) świadczą o ługowaniu soli. W przypadku organicznych źródeł zanieczyszczeń wartości wskaźnika Cl^-/Br^- także mogą różnić się nawet rzędami wielkości.

Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń wód (zarówno pochodzenia organicznego jak i nieorganicznego) charakteryzują się różną zawartością chloru i bromu stąd w przypadku interferencji wielu czynników wskaźnik Cl^-/Br^- nie będzie w sposób jednoznaczny określał źródła za-

nieczyszczenia wód. Interpretacja zanieczyszczenia wód w sytuacji jednego czynnika jest łatwiejsza. Przykładem może być wzrost wartości wskaźnika w okresie zimowym w wodach spływu drogowego wskazujący stosowanie soli jako głównej przyczyny zanieczyszczenia wód.

W relacjach między wartością wskaźnika Cl^-/Br^- a stężeniem jonu Cl^- , mineralizacją lub przewodnością można zauważyć zależność wprost proporcjonalną, a raczej brak zależności odwrotnie proporcjonalnej. Nie oznacza to, że w każdej sytuacji wzrost wartości wskaźnika świadczy o większym zanieczyszczeniu wód, chociaż wody zanieczyszczone charakteryzują się większą mineralizacją i przewodnością niż wody niezanieczyszczone.

Wartość wskaźnika nie wskaże w sposób jednoznaczny źródła zanieczyszczenia wód. Może też nie być możliwa ocena czy zasolenie wód ma charakter endogeniczny czy antropogeniczny. Niemniej jednak wstępna charakterystyka wód na podstawie wartości wskaźnika może być przydatna dla dalszych badań.

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.190.555

Literatura

1. **Bodzek M., Konieczny K.:** *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody.* Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz, s. 570 (2005).
2. **Bodzek M., Konieczny K.:** *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi.* Wydawnictwo Seidel-Przywecki, s. 470 (2011).
3. **Brown, C.L., Starn, J.J., Stollenwerk, K., Mondazzi, R.A., Trombley, T.J.:** *Aquifer chemistry and transport processes in the zone of contribution to a public – supply well in Woodbury, Connecticut.* 2002–06. US Geological Survey Scientific Investigations Report 2009-5051, p. 158 (2009).
4. **Cardoso A., Levine A.:** *Batch test on mineral deposit formation due to comingling of leachates derived from municipal solid waste and waste-to-energy combustion residues.* Waste Management 29, 820–828 (2009).
5. **Collins A.G.:** *Geochemistry of Oil-field Waters.* Elsevier scientific publishing company Amsterdam – Oxford – New York, p. 496 (1975).
6. **Cozzarelli I.M., Böhlke J.K., Masoner J., Breit G.N., Lorah M.M., Tuttle M.L.W., Jaeschke J.B.:** *Biogeochemical evolution of a landfill leachate plume, Norman, Oklahoma.* Ground Water v. 49, no 5, 663–687 (2011).

7. **Davis S.N., Whittemore D.O., Fabryka-Martin J.:** *Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water.* Ground Water vol. 36, no 2, 338–350 (1998).
8. **Dumouchelle, D.H.:** *Assessment of the use of selected chemical and microbiological constituent as indicators of wastewater in curtain drains from home-sewage-treatment systems in Medina County. Ohio.* US Geological Survey Scientific Investigations Report 2006-5183, p. 20 (2006).
9. **Kelly W.R., Panno S.V., Hackley K.C., Hwang H-H., Martinsek A.T., Markus M.:** *Using chloride and other ions to trace sewage and road salt in the Illinois Waterway.* Applied Geochemistry v. 25, 661–673 (2010).
10. **Klojzy-Kaczmarek B., Mazurek J., Czajka K.:** *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczeń wód wokół składowisk odpadów komunalnych.* Współczesne problemy hydrogeologii – Tom XI, cz. 2, 423–426. Gdańsk. 2003.
11. **Kloppmann W., Negrel Ph., Casanova J., Klinge H., Schelkes K., Guerrot C.:** *Halite dissolution derived brines in the vicinity of Permian salt dome (N German Basin). Evidence from boron, strontium, oxygen, and hydrogen isotopes.* Geochimica et Cosmochimica Acta v. 65, no 22, 4087–4101 (2001).
12. **Kumar M.B.:** *Character of meteoric leaks in the salt mines of south Louisiana, US.* Journal of Hydrology v. 66, 351–368 (1983).
13. **Matray J-M, Fontes J-C.:** *Origin of the oil-field brines in the Paris basin.* Geology v. 18, 501–504 (1990).
14. **Öman C.B., Junestedt Ch.:** *Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds.* Waste Management 28, 1876–1891 (2008).
15. **Polkowska Ż., Dubiella-Jackowska A., Zabiegała B., Namieśnik J.:** *Skład zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska wzdłuż dróg o różnym natężeniu ruchu pojazdów mechanicznych.* Ecological Chemistry and Engineering t. 14, nr S3, 59–83 (2007).
16. Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 72 Poz. 46).
17. **Sollars C.J., Peters C.J., Perry R.:** *Bromide in urban runoff – water quality considerations, effects of waste disposal on groundwater and surface water.* (Proceedings of the Exeter Symposium, July 1982. IAHS Publ. no 139, 101–112 (1982).
18. **Tyravola K., Diamadopoulos E.:** *Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece.* Desalination v. 176, 201–209 (2005).

19. **Winid B., Witzak S.:** *Bromide concentration in mine waters from the Wieliczka Salt Mine as an indicator of their origin and migration of flow paths in the salt deposit.* *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, v. 74, 277–283 (2004).
20. **Wittrup M.B., Kyser T.K.:** *The petrogenesis of brines in devonian potash deposits of western Canada,* *Chemical Geology* v. 82, 103–128 (1990).

Possibility of Cl^-/Br^- Ratio Application in the Studies of Origin of Salinity and Water Quality

Abstract

Cl^-/Br^- ratio is used for petroleum geology in exploration of hydrocarbon deposits. The value of this indicator is a measure of the process of diagenesis and the origin of groundwater salinity. This indicator can also be included in the environment studies – pollution of the waters. Chlorides and bromides origin may be endogenous and anthropogenic. Bromides and chlorides will penetrate into groundwater and surface water due to groundwater inflow. The salinity of these waters may be due to dissolution of evaporates, salt extrusion compaction due to the works of clay or clay and micro pores or dehydration of minerals during re-crystallization. Enrichment of active water exchange zone in the chlorine and bromine may also be due to salt intrusion in coastal areas of infiltration of sea water.

Anthropogenic origin of the chlorides and bromides may be the result of mining activity. Source of pollution with chlorine and bromine are also fertilizers, plant protection measures, fireproof, pharmaceuticals, industrial solvents, fuel additives and components for water purification and sewage farm, household, landfill leachate, road salt, etc. The paper presents two aspects of the application of Cl^-/Br^- – ratio: in the genesis of salinity and water quality.

The Cl^-/Br^- ratio for the waters of the salt deposit are within the range of values from a few to tens of thousands. Increased content of bromides (lower index value Cl^-/Br^-) are characteristic of deposits of potassium salts or presence of potassium salts in the salt deposits. The values of Cl^-/Br^- ratios due to the variation of bromide content in salt rock being dissolved. Leaks can be a primary brine waters or infiltrations waters from surrounding rock strata, mineralized on the flow path waters.

The presented data of Cl^-/Br^- ratio for wastewater and water pollution under the influence of municipal, livestock, etc. indicate that a wide range of values Cl^-/Br^- does not allow for unambiguous determination of pollution sources

only on the value of this indicator. In Poland due to lack of legislation defining the bromides content standards determination the concentration of these ions were not widely implemented. Hence, in most cases, the characteristics of waters is not possible to calculate the ratio Cl^-/Br^- can range from several dozen to over a thousand. So the interpretation of its value has been presented against the background of the chloride content, mineralization or water conductivity. Low Cl^-/Br^- index values in waters with high mineralization is a prerequisite presence of organic matter, and high (several thousand) indicate leaching of salts or her presence. In the case of organic sources of pollution indicator value of Cl^-/Br^- also may be different by several orders of magnitude.

Anthropogenic sources of water pollution can be both organic and inorganic and hence in the case of interference of various factors Cl^-/Br^- ratio is not clearly defined sources of water pollution. Determining the origin of groundwater salinity on the value of the ratio does not indicate clearly the source of contamination. However, based on initial characterization of the indicator value may set the direction for further research.