



# **Badania specjacji bromu w wodach o zróżnicowanym zasoleniu na podstawie modelowania geochemicznego**

*Bogumiła Winid*  
*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza*

## **1. Wstęp**

W analizach chemicznych przedstawiane jest zazwyczaj ogólne stężenie badanego pierwiastka lub jonu w formie najczęściej występującej. Na podstawie wyników analizy chemicznej oraz pomiarów fizykochemicznych przy pomocy modelowania geochemicznego możliwe jest obliczenie stężenia (aktywności) poszczególnych form migracyjnych danego pierwiastka. Pierwiastki chemiczne mogą bowiem występować w roztworach wodnych jako wolne jony, jony kompleksowe lub cząsteczki niezdisocjowane. Podstawą przeprowadzonych badań modelowych były wody podziemne o zróżnicowanej mineralizacji i różnej zawartości bromu.

Brom jest składnikiem wód, analizowanym głównie w przypadku wód złożowych i solanek. Średnia zawartość bromków (jonowej formy bromu) w wodach powierzchniowych i podziemnych strefy aktywnej wymiany, na ogół nie przekracza 0,2 mg/L. W większych ilościach jony te mogą występować w wodach zmineralizowanych, ale także w niektórych swoistych wodach leczniczych, wodach termalnych oraz przede wszystkim solankach [6]. Wzbogacenie wód gruntowych i powierzchniowych w brom może być wynikiem dopływu zasolonych wód podziemnych, będących na przykład wynikiem odwodnień górniczych. Bromki w ilościach znacznie przekraczających 1 mg/L rejestrowane są solankach złóż węglowodorów w odciekach i zanieczyszczonych wodach rejonów składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych.

## 2. Formy występowania bromu w wodach i ich znaczenie w badaniach jakości wód

Brom może występować na różnym stopniu utlenienia ale najbardziej rozpowszechnioną formą jest (-1- anion bromkowy). Analityczne oznaczenia bromków nie są powszechnie wykonywane. Badania jakości wód podlegają określonym procedurom określającym między innymi zakres oznaczeń. Bromki nie zostały ujęte jako składnik, którego zawartość stanowiłaby podstawę oceny jakości wody wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U nr 61 poz. 417) z późniejszymi zmianami (Dz.U. nr 72. poz. 466) [14], oraz w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz.U. nr 204 poz. 1728) [13].

Obecność bromków w wodach poddawanych uzdatnianiu (ozonowaniu i chlorowaniu) może spowodować utworzenie bromianów, które są związkami kancerogennymi, a także szeregu związków organicznych zawierających brom, które mogą mieć działanie mutagenne [2, 9]. Zawartość bromianów w wodzie przeznaczonej do spożycia nie może przekraczać 0,01mg/L, a suma związków:  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$  i  $\text{CHCl}_3$  (określana jako THM) nie może przekraczać 0,1 mg/L [14].

Utlenianie bromków do bromianów jest procesem kilkustopniowym. Bromki ulegają utlenieniu do jonów podbromawych ( $\text{BrO}^-$ ), bromawych ( $\text{BrO}_2^-$ ) i w końcu do bromianów ( $\text{BrO}_3^-$ ). W wyniku ustalającej się równowagi kwasowo-zasadowej podbrominy ( $\text{BrO}^-$ ) mogą przejść do formy niezdysonowanej  $\text{HOBr}$ , która reaguje z rozpuszczonymi w wodzie związkami organicznymi tworząc połączenia bromoorganiczne [9, 16]. Przeprowadzone modelowanie geochemiczne miało na celu wyliczenie stężenia poszczególnych form bromu z uwzględnieniem form potencjalnie sprzyjających powstawaniu związków kancerogennych. Może stanowić ono element wstępnej charakterystyki nieorganicznych form występowania bromu w wodach podziemnych.

## 3. Metoda badań

W badaniach hydrogeochemicznych często stosuje się metodę modelowania geochemicznego [1]. Jedną z możliwości modelowania jest

obliczenie ilości i stężenia form migracyjnych składników roztworu wodnego (specjacji – ang. *species*). Do przeprowadzenia obliczeń specjacyjnych (działań umożliwiających wyliczenie stężeń poszczególnych form) konieczna jest znajomość stężeń analitycznych oraz pH i temperatury. Zalecane jest również zbadanie potencjału redoks (Eh) i stężeń rozpuszczonych gazów. Podstawą obliczeń wykonywanych przez program komputerowy są zawarte w bazie danych reakcje tworzenia jonów kompleksowych i cząsteczek niezdysoncjowanych, reakcje dysocjacji form, utleniania-redukcji oraz wartości stałych tych reakcji [1, 5].

Obliczenia form migracyjnych bromu w wodach o różnym typie chemicznym i zróżnicowanym zasoleniu wykonano programem PHREEQC w wersji 2.17.4799 [10] przy wykorzystaniu bazy danych termodynamicznych wateq4f, natomiast dla wód o sile jonowej przekraczającej 0,7 także przy wykorzystaniu bazy danych pitzer.

Badania przedstawione w pracy mają charakter wstępny, stąd pewna losowość wyboru wód dla których przeprowadzono modelowanie. Warunkiem koniecznym były dane dotyczące stężenia bromu (oznaczanego w formie jonów bromkowych). Brom w większych ilościach występuje w wodach zasolonych i solankach stąd niemal we wszystkich badanych wodach udział jonu chlorkowego wynosił ponad 20% miliwali. Przy wyborze istotna była dokładność wykonanych oznaczeń i zakres analiz (wszystkie wody miały oznaczone wartości pH, a braki dotyczące oznaczenia potencjału redox (Eh) i temperatury dotyczyły pojedynczych przypadków). Dokładność wykonanych oznaczeń określono na podstawie wyliczonego błędu analiz, który nie przekraczał dopuszczalnej wartości (kilku %). Niepewność oznaczeń jonów bromkowych wynosiła 15%.

#### **4. Charakterystyka wód, dla których przeprowadzono modelowanie geochemiczne**

Podstawą obliczeń były analizy wód o różnym zasoleniu. Wykorzystano własne badania zasolonych wód infiltracyjnych dopływających do złoża soli Wieliczka, ale również przykładowe analizy wód podziemnych o zróżnicowanej zawartości bromków z terenu Polski, a także analizy wód złożowych z USA [4]. Informacje o chemizmie zostały zebrane z danych publikowanych [3, 4, 8, 11, 12, 18]. Charakterystykę wód, dla których przeprowadzono modelowanie na podstawie badań własnych

zamieszczono w tabeli 1. Charakterystykę wód dla których wykonano modelowanie na podstawie opublikowanych analiz zebranych przez autorkę przedstawiono w tabelach 2, 3 i 4. W badaniach uwzględniono również modelowanie geochemiczne odcieków składowisk odpadów rejonu południowej Polski przeprowadzone wg analiz chemicznych zamieszczonych w pracy [7] (tab. 4). Zbiór badawczy, którego wyniki były analizowane i przedstawione na wykresach obejmował 33 wody. Należy zaznaczyć, że badania modelowe były przeprowadzone dla większej liczby analiz wód, w przypadku kiedy wynikiem modelowania była tylko jedna forma ( $\text{Br}^-$ ) wody te nie znalazły się w zbiorze badawczym.

**Tabela 1.** Charakterystyka wód infiltracyjnych dopływających do Kopalni Soli Wieliczka

**Table 1.** Characteristics of infiltration waters of Wieliczka Salt Mine

nr	Typ wody	pH	PEW mS/cm	Cl [mg/L]	Br [mg/L]	Siła jonowa
1	SO <sub>4</sub> -Cl-Ca	7,86	1,84	92,19	0,05	3,51E-02
2	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	7,60	1,97	290,75	0,08	2,54E-02
3	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na-Ca	7,10	2,59	434,35	0,16	3,04E-02
4	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	8,15	6,04	1400,55	0,20	5,86E-02
5	Cl-SO <sub>4</sub> -Ca-Na	7,23	7,56	1985,59	0,27	1,08E-01
6	Cl-Na	7,25	13,00	3191,13	2,70	1,75E-01
7	Cl-Na	6,74	88,30	35102,43	15,70	1,05
8	Cl-Na	7,48	92,00	37229,85	26,60	1,08
9	Cl-Na	7,05	203,00	111355,00	71,90	2,92
10	Cl-Na	6,87	222,00	131900,00	44,00	3,28
11	Cl-Na	7,00	231,00	185440,10	135,90	4,18

PEW – przewodność elektrolityczna właściwa

**Tabela 2.** Charakterystyka solanek wg analiz z pracy: [4]

**Table 2.** Characteristics of brines according to analyses from [4]

Nr	Typ wody	pH	PEW mS/cm	Cl [mg/L]	Br [mg/L]	siła jonowa
82-01	Cl-Na-Ca	6,2	190	122000	1170,0	3,50
82-02	Cl-Na-Ca	6,6	192	123000	1180,0	3,57
82-12	Cl-Na-Ca	7,3	195	6780	94,0	2,65e-01
82-27	Cl-Na-Ca	6,3	195	159000	2240,0	4,49
82-07	Cl-Na-Ca	6,2	204	181000	1250,0	4,83
82-39	Cl-Na-Ca	5,65	211	174000	1010,0	4,71

**Tabela 3.** Charakterystyka przykładowych wód podziemnych Polski wg analiz z prac: [3, 8, 11, 12, 18]

**Table 3.** Characteristics of sample Polish groundwaters according do analyses from: [3, 8, 11, 12, 18]

Nr	Typ wody	pH	PEW mS/cm	Cl [mg/L]	Br [mg/l]	Siła jonowa
12	HCO <sub>3</sub> -Na	7,14	0,433	7,0	0,12	7,89e-03
13	HCO <sub>3</sub> -Na	7,36	0,575	53,99	0,05	1,08e-02
14	HCO <sub>3</sub> -Cl-SO <sub>4</sub> -Ca	7,14	0,634	76,40	0,10	9,59e-03
15	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	7,25	0,716	106,00	0,16	1,03e-02
16	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	7,32	0,849	139,00	0,25	1,09e-02
17	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	7,72	1,940	391,00	0,85	2,34e-02
18	SO <sub>4</sub> -Ca-Mg	6,97	3,9	15,5	0,50	4,48e-02
19.	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	6,9	5,39	1099,17	3,12	4,85e-02
20	HCO <sub>3</sub> -Cl-Na	7,37	7,02	904,15	3,52	7,60e-02
21	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	7,12	8,18	1577,94	5,12	8,37e-02
22	HCO <sub>3</sub> -Cl-Na	7,56	10,05	1790,58	4,86	1,07e-01
23	Cl-Na	7,95	25,758	20400	32,50	6,06e-01
24	Cl-Na	7,1	42,3	13527,49	39,50	4,49e-01

**Tabela 4.** Charakterystyka odcieków składowisk odpadów wg analiz z pracy [7]

**Table 4.** Characteristics of landfill leachate according to analyses from [7]

Nr	Typ chemiczny	pH	PEW mS/cm	Cl [mg/L]	Br [mg/L]	Siła jonowa
25-U	HCO <sub>3</sub> -Cl-Na-K	8,12	24,52	2478	7,53	1,55e-01
26-D	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	8,18	9,87	1579	2,39	8,06e-02
27-B	Cl-HCO <sub>3</sub> -Na	8,28	11,43	2130	9,30	1,20e-01

## 5. Formy występowania bromu na podstawie modelowania geochemicznego

Na podstawie danych dotyczących analitycznie oznaczonych stężeń poszczególnych składników wód, wartości pH i temperatury program oblicza siłę jonową roztworu, następnie współczynniki aktywności i aktywności podstawowych jonów i składników roztworu. Na tej podstawie obliczane są aktywności i stężenia molowe związków kompleksowych. Przykładowe obliczone dane dotyczące form bromu, ich procentowego udziału oraz aktywności przedstawiono w tabeli 5 i 6.

**Tabela 5.** Wyniki obliczeń modelowania specjacyjnego bromu dla wody nr 1 (tabela 1)

**Table 5.** The results of bromine speciation modeling for water no 1 (table 1)

Forma (specjacja)	Molalność (mol/kgH <sub>2</sub> O)	Procent stężenia całkowitego	aktywność
Br <sup>-</sup>	1,756e-007	99,98	4,810e-007
NaBr	6,083e-011	1,06e-02	6,083e-011
KBr	6,188e-013	1,07e-04	6,188e-013
ZnBr <sup>+</sup>	3,911e-015	6,79e-07	3,297e-015
ZnBr <sub>2</sub>	6,132e-022	1,07e-13	6,132e-022
ZnBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,567e-029	9,67e-21	4,693e-029
HBrO	1,791e-039	3,11e-31	1,791e-039
BrO <sup>-</sup>	6,285e-040	1,09e-31	5,299e-040

**Tabela 6.** Wyniki obliczeń modelowania specjacyjnego bromu dla wody nr 11 (tabela 1)

**Table 6.** The results of bromine speciation modeling for water no 11 (table 1)

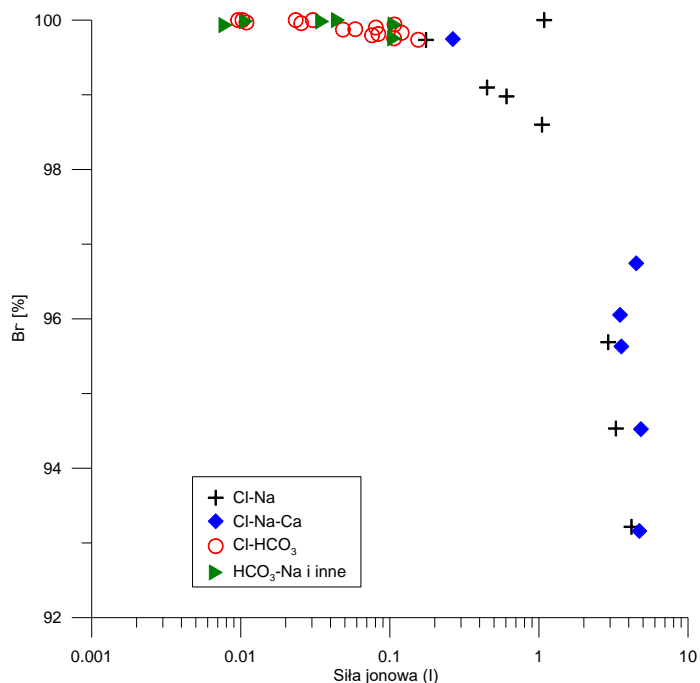
Forma (specjacja)	Molalność (mol/kgH <sub>2</sub> O)	Procent stężenia całkowitego	aktywność
Br <sup>-</sup>	1,745e-003	93,20	1,158e-003
NaBr	1,271e-004	7,28	1,271e-004
KBr	1,452e-007	7,76e-03	1,452e-007
ZnBr <sup>+</sup>	3,764e-012	2,01E-07	2,882e-012
ZnBr <sub>2</sub>	1,290e-015	6,89E-11	1,290e-015
ZnBr <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,104e-019	5,57E-17	2,376e-019
Br <sub>2</sub>	4,349e-040	2,32E-35	4,349e-040
HBrO	1,013e-038	5,41E-34	1,013e-038
BrO <sup>-</sup>	5,402e-040	2,89E-35	4,136e-040

Formy występowania bromu były analizowane w aspekcie zasolenia i typu chemicznego wód. Na rysunkach wyróżniono cztery grupy wód, wody dwujonowe o typie Cl-Na (tabela 1 i 3), trzyjonowe o typie Cl-Na-Ca (tabela 2), Cl-HCO<sub>3</sub> i HCO<sub>3</sub>-Na i inne (tabela 1, 3, 4). Wody oznaczone jako Cl-HCO<sub>3</sub> stanowiły grupę dwu, trzy i czterojonowych wód, o udziale jonów Cl i HCO<sub>3</sub> powyżej 20% miliwali (tabela 1, 3, 5). W grupie określanej jako „HCO<sub>3</sub>-Na i inne” znalazły się pozostałe wody (tabela 1, 3). Zależności między procentowym udziałem poszczególnych form a siłą jonową, oznaczonymi analitycznie ilościami chlorków, bromków i pH były analizowane statystycznie i zostały przedstawione na ry-

sunkach (1–8). Z uwagi na rozpiętość części danych wynoszącą kilka rzędów wielkości w niektórych przypadkach zastosowano skalę logarytmiczną.

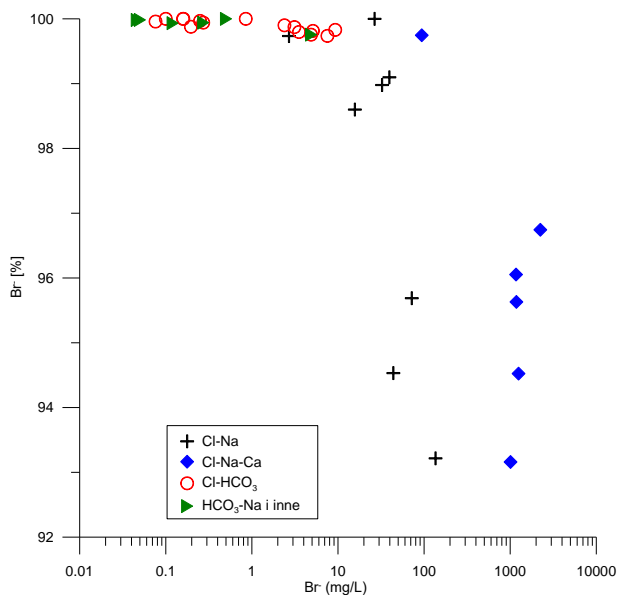
Podstawową formą występowania bromu jest  $\text{Br}^-$ . W wodach o niskiej sile jonowej (rys. 1) i przy oznaczonym analitycznie stężeniu bromków poniżej 10 mg/L (rys. 2), i chlorków poniżej 1000 mg/L (rys. 3) stanowi ona niemal 100%. Udział tej formy nieznacznie maleje wraz ze wzrostem siły jonowej, zasoleniem i ilością oznaczonych analitycznie bromków.

Zależność między procentową zawartością formy  $\text{Br}^-$  i wymienionymi wyżej danymi potwierdzają istotne statystycznie współczynniki korelacji, współczynnik korelacji liniowej Pearsona wynosi dla  $\text{Cl}^-$  (-0,97), dla siły jonowej (-0,95), dla oznaczonego stężenia  $\text{Br}^-$  (-0,60) współczynnik krytyczny  $r_k = 0,34$ . (przy stopniach swobody  $n-2 = 31$ , oraz poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ ) [15].

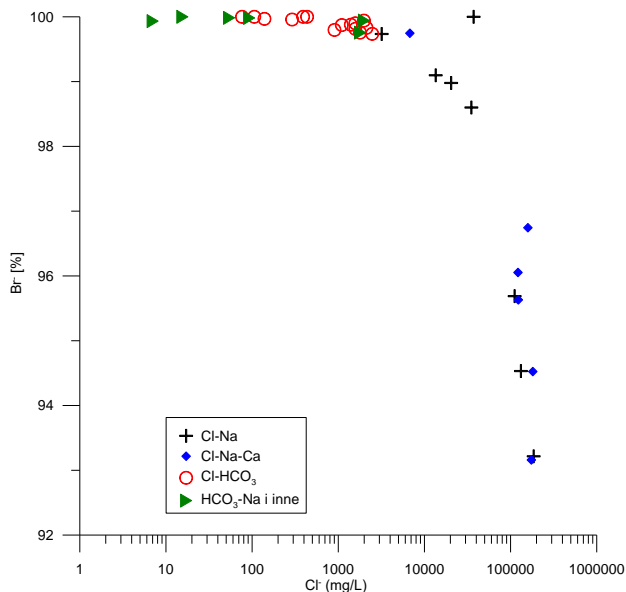


**Rys. 1.** Procentowy udział formy  $\text{Br}^-$  na tle siły jonowej wód

**Fig. 1.** Percentage of  $\text{Br}^-$  against the ionic strength of the water



**Rys. 2.** Procentowy udział formy  $\text{Br}^-$  na tle zawartości bromków  
**Fig. 2.** Percentage of  $\text{Br}^-$  against contents of bromide

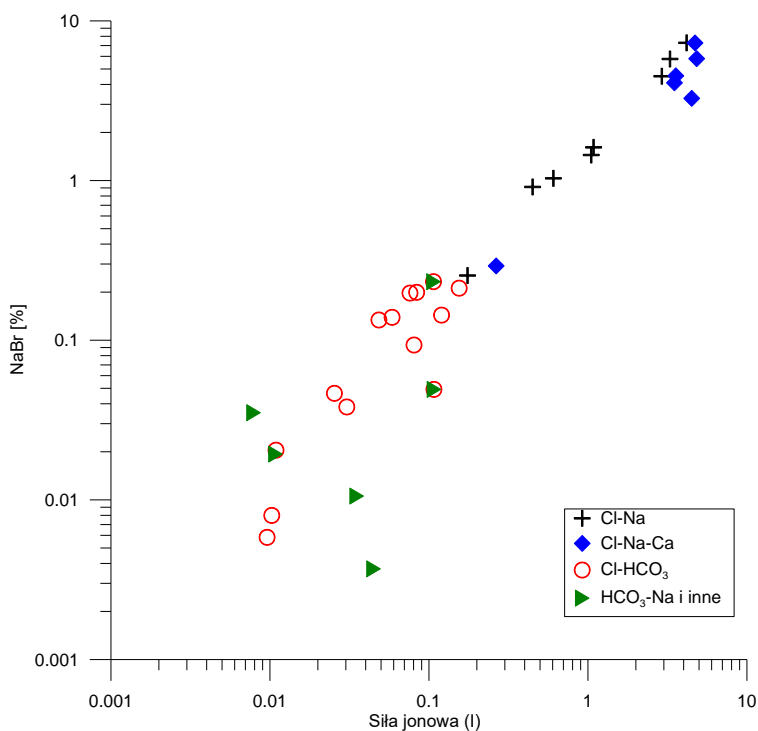


**Rys. 3.** Procentowy udział formy  $\text{Br}^-$  na tle zawartości chlorków  
**Fig. 3.** Percentage of  $\text{Br}^-$  against contents of chloride

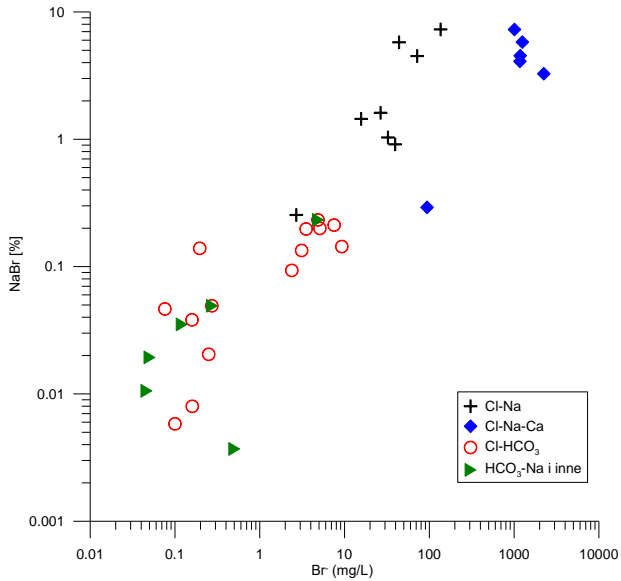


Drugą pod względem ilości formą występowania bromu w roztworze jest NaBr, którego udział może dochodzić do kilku procent i jest wprost proporcjonalny do siły jonowej (rys. 4) i także stężenia analitycznie oznaczonych bromków (rys. 5) i chlorków (rys. 6). Zależności te potwierdzają istotne statystycznie współczynniki korelacji liniowej dla Cl –  $r = 0,97$ , dla I =  $0,96$  dla  $\text{Br}^- = 0,58$ .

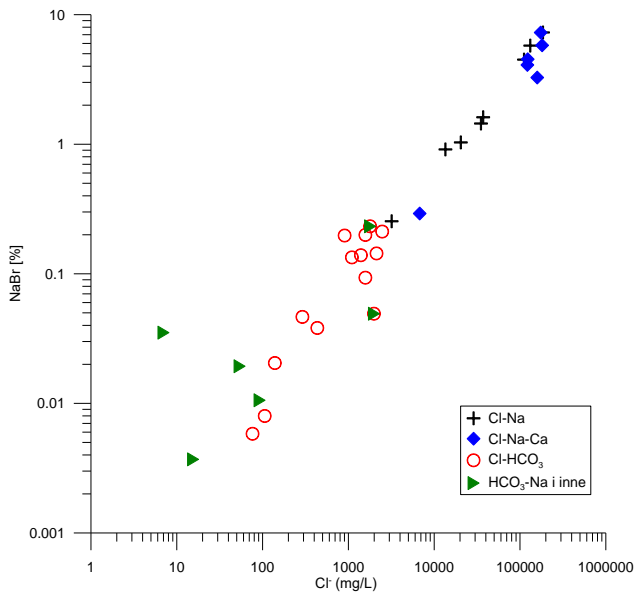
Udział formy KBr nie przekracza 0,1% i jest niezależny od siły jonowej (rys.7) oraz zawartości bromków i chlorków.



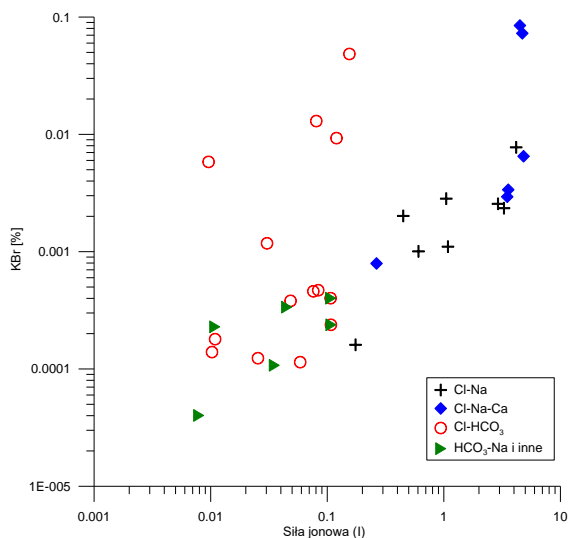
**Rys. 4.** Procentowy udział formy NaBr na tle siły jonowej wód  
**Fig. 4.** Percentage of NaBr against the ionic strength of the water



**Rys. 5.** Procentowy udział formy NaBr na tle różnej zawartości bromków  
**Fig. 5.** Percentage of NaBr against different contents of bromide

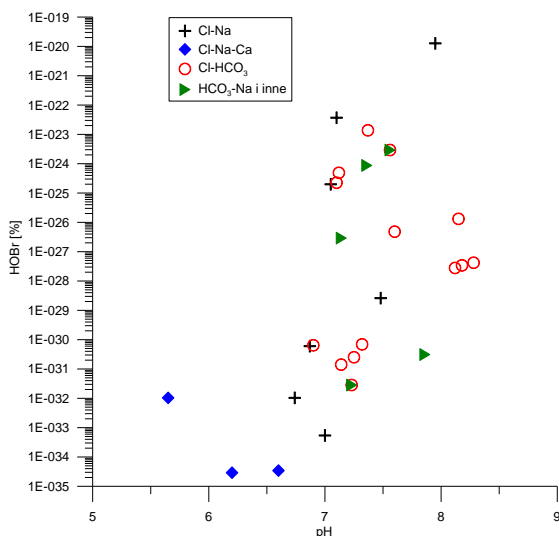


**Rys. 6.** Procentowy udział formy NaBr na tle wód o różnej zawartości chlorków  
**Fig. 6.** Percentage of NaBr against different contents of chloride

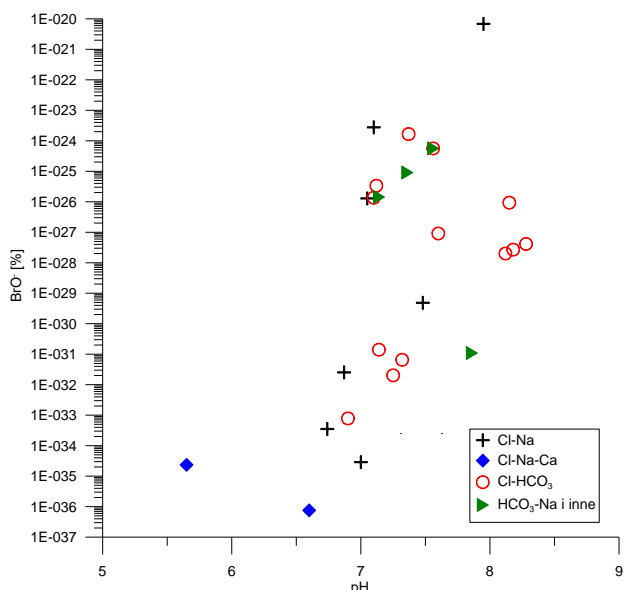


**Rys. 7.** Procentowy udział formy KBr na tle siły jonowej wód  
**Fig. 7.** Percentage of KBr against the ionic strength of the water

Udział form  $\text{HBrO}$  i  $\text{BrO}^-$  jest znikomy i można zauważyć słabą zależność od pH nie potwierdzoną statystycznie (rys. 8 i 9)



**Rys. 8.** Procentowy udział formy HBrO na tle pH wód  
**Fig. 8.** Percentage of HBrO against the pH of the water



**Rys. 9.** Procentowy udział formy  $\text{BrO}^-$  na tle pH wód  
**Fig. 9.** Percentage of  $\text{BrO}^-$  against the pH of the water

## 6. Dyskusja wyników

Przy interpretacji wyników modelowania geochemicznego należy brać pod uwagę kilka czynników, które decydują o ostrożności wnioskowania. Obliczenia termodynamiczne będące podstawą modelowania geochemicznego nie odnoszą się do rzeczywistego systemu lecz do jego termodynamicznego odwzorowania. Różnice między systemem rzeczywistym a modelowym wynikają z ograniczonego zbioru danych w tym różnej ilości i jakości parametrów chemicznych [5].

Podstawą pracy był niejednorodny zbiór danych. Zakres oznaczeń analitycznych nie był jednakowy dla wszystkich analizowanych wód. W wyniku modelowania uzyskano zróżnicowany jakościowo zbiór form potencjalnego występowania. Omówiono formy bromu powtarzające się w badanych wodach. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku bardzo szerokiego zbioru występujących i oznaczonych składników wód mogą tworzyć się inne formy bromu np.  $\text{NiBr}^+$ ,  $\text{CdBr}^+$ ,  $\text{PbBr}^+$  itp. W badanych wodach dotyczyło to pojedynczych analiz, a stężenie tych form było znikome, (mniejsze niż  $\text{ZnBr}^+$ , ale większe niż  $\text{BrO}^-$  i  $\text{HBrO}$ ). W dyskusji

i badaniu zależności między parametrami pominięto dane dotyczące wyników modelowania, dla których otrzymano tylko jedną formę występowania bromu (jon  $\text{Br}^-$ ).

Na podstawie wyników specjacji bromu uzyskanych za pomocą modelowania geochemicznego można stwierdzić, że główną formą występowania bromu jest jon  $\text{Br}^-$ , którego udział wynosi powyżej 93% wśród wszystkich specjacji. Maksymalny udział drugiej w kolejności występowania w badanych wodach formy  $\text{NaBr}$  przekroczył 7%. Należy jednak zaznaczyć, że nie jest to forma zawsze występująca w roztworach wodnych, o czym świadczą wyniki modelowania przeprowadzonego dla wód, które nie znalazły się w tabelach (1–4), a także przedstawione w pracy [17]. Niewielki udział formy  $\text{NaBr}$  rośnie wraz z siłą jonową roztworu wodnego. Pozostałe formy, w których brom występuje jako anion stanowią ułamkowe części procenta, podobnie jak specjacje bromu, w których występuje on na innych stopniach utlenienia. Nie stwierdzono występowania bromianów  $\text{BrO}_3^-$  natomiast procentowy udział niezdisocjowanej formy  $\text{HBrO}$  nie przekroczył  $1\text{E}-19$ , ilościowo jest to około  $5,4\text{E}-21$  mg/L.

Przeprowadzone modelowanie geochemiczne potwierdziło powszechność występowania bromu w roztworach wodnych w formie jonowej (bromków).

*Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.555*

## Literatura

1. **Appelo C.A.J., Postma D.:** *Geochemistry, Groundwater and Pollution* <sup>nd</sup>. A.A. Balkema Publisher. London p.649. 2005.
2. **Biń A.:** *Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 1, 7–25 (1999).
3. **Chowaniec J.:** *Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego Hydrogeologia z.VIII, 434, 1–98 (2009).
4. **Dresel P., Rose A.:** *Chemistry and origin of oil and gas well brines in western Pennsylvania*. Open-File Report OFOG 10–01.0, 2010 dostępny w internecie: [http://www.dcnr.state.pa.us/topogeo/pub/openfile/pdfs/ofog10\\_01.pdf](http://www.dcnr.state.pa.us/topogeo/pub/openfile/pdfs/ofog10_01.pdf).

5. **Dobrzyński D.:** *Modelowanie geochemiczne wód podziemnych.* w Macioszczyk A. *Podstawy hydrogeologii stosowanej.* Wydawnictwo PWN Warszawa, 280–304 (2006).
6. **Kabata-Pendias, A., Pendias, H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, p. 398 (1999).
7. **Kłojzy-Karczmarczyk 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 (2003).
8. **Motyka J., Porwisch B., Rajchel L., Zuber A.:** *Wody mineralne Krzeszowic.* Współczesne problemy hydrogeologii. T XI, cz.1. Gdańsk, 129–135 (2003).
9. **Nawrocki J.:** *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne cz.1.* Wydawnictwo Naukowe PWN. s. 422 (2010).
10. **Parkhurst D.L., Appelo C.A.J.:** *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 (1999).
11. **Porowski A.:** *Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland.* *Studia Geologica Polonica.* v. 125, Kraków, 5–67 (2006).
12. **Rasała M., Krawiec A.:** *Zmiany chemizmu i geneza wód leczniczych Kamienia Pomorskiego.* *Biuletyn PIG.* 561–572 (2011).
13. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz.U.Nr 204 Poz.1728).*
14. *Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61 Poz. 417) z późniejszymi zmianami Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 (Dz.U.nr 72 poz.4660).*
15. **Sobczyk M.:** *Statystyka.* Wyd. PWN, W-wa, s. 328 (1997).
16. **Wąsowski J., Zdunek A.:** *Potencjał tworzenia bromianów podczas ozonowania wody infiltracyjnej ujmowanej z rzeki Wisły.* *Gaz, Woda i Technika Sanitarna,* 33–37 (2010).
17. **Witczak S., Świąder A.:** *Analiza składników swoistych wód siarczkowych Buska-Zdroju.* *Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju.* XYZ Kielce, 245–266 (2010).
18. *Wyniki badań krajowego monitoring wód podziemnych województwa lubuskiego 2011 r* dostępne w internecie: <http://www.zgora.pios.gov.pl/wios/-wody-podziemne/52-wyniki-badan-wod-podziemnych/392-ocena-jakosci-wod-podziemnych-woj-lubuskiego-w-2011-r.html>

## **The Study of Bromine Speciation in Water of Varying Salinity, Based on Geochemical Modeling**

### **Abstract**

Chemical analyses usually present the overall concentration of the test element or ion in its most common form. Geochemical modeling allows the calculation of the distribution and concentrations of aqueous species, based on the results of chemical analysis and physical – chemical measurements.

The initial characterization of inorganic forms of bromine in groundwater was based on the undertaken geochemical modeling. The studies considered waters of varying mineralization, including varying contents of bromine. Fresh water contains small quantities of bromine. The average content of bromine in surface water and active exchange zone groundwater generally does not exceed 0,2 mg/L. The mineralized waters and also some specific therapeutic waters, thermal waters and brines, may contain bromides in amounts greater than in ordinary groundwater. During water treatment processes, the oxidation of bromide can cause the formation of carcinogenic bromate and organic bromine compounds, also mutagenic.

The distribution of bromine species in waters of different chemical type and of varied salinity, has been calculated using the program PHREEQC (Parkhurst, Apello 1999). The author used her own research of infiltration of saline water flowing into the Wieliczka salt deposits and also the results of sample analyses of waters with different contents of bromide, both in Poland and the U.S. The study also includes analyses of leachate from three different landfills in the south of Poland. Chemical characteristics were collected from author's own research as well as published data. There were 33 analyses of waters of different chemical characteristic, most of them saline (with chloride ion content larger than 20% miliequivalent). Bromine species were analyzed in terms of salinity and chemical type of water. The calculations also take into consideration the species of bromine which are potentially conducive to the formation of carcinogenic compounds. The quantitative relationship between speciation content and ionic strength, chlorides, bromides and pH was analyzed statistically and presented in the figures.

Based on the results of calculations of bromine speciation resulting from geochemical modeling, it can be stated that the main form of bromine occurrence is bromide ion, which accounts for more than 93% of all speculations. In the waters of low ionic strength, it is typically up to 100%. The maximum content of NaBr in the studied waters exceeds 7%. It should be noted that bromide ion is not always present in aqueous solutions. The content of NaBr

increases with the ionic strength of the aqueous solution. Other bromine speciations account for only a fraction of a percent. There was no occurrence of bromate  $\text{BrO}_3^-$  and the percentage of undissociated forms ( $\text{HBrO}$ ) did not exceed the value of  $1\text{E-}19$ , which is about  $5.4\text{ E-}21$  mg/L. Geochemical modeling carried out confirmed the prevalence of bromine in aqueous solution in ionic form (bromide).