

BOGUMIŁA WINID*

Brom jako potencjalne zagrożenie jakości środowiska wodnego w rejonach eksploatacji górniczej

Wprowadzenie

Brom jest składnikiem wód, analizowanym głównie w przypadku wód złożowych i solanek. W wodach słabo zmineralizowanych może występować w niewielkich ilościach (często poniżej granicy oznaczalności). Brak uwzględnienia bromków w procedurach oceny jakości wody skutkuje niewielką ilością danych dotyczących wód zwykłych. Występowanie bromków w wodach poddawanych procesom uzdatniania (ozonowania i chlorowania) stanowi problem z uwagi na możliwość tworzenia się bromianów i organicznych związków bromu, które są kancerogenne. Zwiększona zawartość bromków w wodach aktywnej strefy wymiany może być skutkiem działalności górniczej, ale także emisji zanieczyszczeń zawierających związki bromu. W artykule omówiono geologiczne i antropogeniczne występowanie bromu w wodach o różnej mineralizacji, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu eksploatacji górniczej.

1. Brom w wodach powierzchniowych i podziemnych

Brom (pierwiastek z grupy fluorowców) nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym, ale jego związki są rozpowszechnione, chociaż w niewielkich ilościach (stanowi $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ litosfery). Zawartość bromu w większości stałych utworów skorupy ziemskiej wynosi od

* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu;
e-mail: winid@wnaft.agh.edu.pl

0,1 do 100 mg/kg. Skały magmowe mogą zawierać do 4 mg/kg bromu, wapienie około 6 mg/kg, piaskowce około 1 mg/kg. Natomiast w łupkach zawartość bromu wynosi od 4 do 25 mg/kg (Bowen 1979). Brom w różnej ilości obecny jest w materii organicznej od poniżej 2 mg/kg w roślinach lądowych do 60 000 mg/kg w algach i trawie morskiej (Vainikka 2011).

Brom w wodach występuje w formie jonowej (bromków). Jako konserwatywny składnik wód może być traktowany jako znacznik przepływu. Endogeniczne występowanie bromków w strefie aktywnej wymiany wód jest wynikiem atmosferycznego transportu materii, która opada na ziemię w postaci opadów atmosferycznych i suchej depozycji oraz procesów zachodzących w strefie aeracji i saturacji. Bromki podobnie jak chlorki będą dostawały się do wód gruntowych i powierzchniowych na skutek dopływu zasolonych wód podziemnych.

Zawartość bromków w wodzie oceanicznej wynosi około 65 mg/dm³, w Bałtyku około 23 mg/dm³. Szczególnie dużą zawartość bromu wykazują słone jeziora bezodpływowe – Morze Martwe do 400 mg/dm³ (Kabata-Pendias, Pendias 1999). Niewielkie (często poniżej granicy oznaczalności) wielkości charakteryzują wody o niskiej mineralizacji. Średnia zawartość bromu w wodach powierzchniowych i podziemnych strefy aktywnej wymiany, na ogół nie przekracza (0,2 mg/dm³) (Macioszczyk, Dobrzyński 2002). Potwierdzają to przykładowe dane dotyczące zawartości bromków w zwykłych wodach strefy aktywnej wymiany Polski (tab. 1). Zróżnicowanie informacji jest wynikiem ograniczonej ilości danych dotyczących zawartości bromków. Należy przypuszczać, że podobny zakres zawartości dotyczy innych rejonów Polski.

Ilość bromków w strefie aktywnej wymiany przekłada się na niewielkie zawartości tego jonu w wodach wodociągowych i butelkowanych. Mediana zawartości bromków dla danych

TABELA 1

Bromki w wodach powierzchniowych i zwykłych wodach podziemnych Polski – przykłady

TABLE 1

Examples of the bromide contents in natural surface and groundwater in Poland

Region	Typ wody	Br ⁻ [mg/dm ³]	Źródło danych
Woj. Kujawsko-Pomorskie	w. podziemne trzeciorzęd	0,1–0,351	Makarewicz 2005
	w. podziemne czwartorzęd	0,066–0,134	
Woj. Lubuskie	w. podziemne czwartorzęd, paleogen i neogen	<0,1–0,85	Wyniki...
Karpaty Zachodnie	w. podziemne czwartorzęd	<0,1	Chowaniec 2009
	w. podziemne paleogen	<0,1–0,12	
	w. podziemne kreda	<0,1	
	w. podziemne jura	<0,1	
Dolina Lejowa Tatry	w. powierzchniowe i źródła	0,027–0,049	Kasprzyk, Kisielowska 2011

dotyczących 579 wód krajów europejskich wynosi $0,011 \text{ mg/dm}^3$, a dla 1785 wód butelkowanych $0,039 \text{ mg/dm}^3$ (Birke i in. 2010). Większe zawartości bromków ponad 1 mg/dm^3 występują w wodach klimatu gorącego i suchego oraz w wodach wybrzeży morskich.

W wodach zmineralizowanych, ale także w niektórych swoistych wodach leczniczych, wodach termalnych oraz solankach czyli w wodach będących w myśl przepisów Prawa Geologicznego i Górniczego kopalinami bromki mogą występować w ilościach większych niż w zwykłych wodach podziemnych. Informacje o zawartości bromków w wodach o różnej mineralizacji ujętych w swoich naturalnych wypływach (źródłach) jak i tych udostępnionych odwiertami z różnych rejonów geologicznych Polski, eksploatowanych w uzdrowiskach i w miejscowościach nie posiadających statusu uzdrowiska, a także nieeksploatowanych przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 1. Uwzględniono wody, w których aktualnie oznaczane są bromki. W przypadku wód nieeksploatowanych, ujęć zlikwidowanych lub braku aktualnych danych dotyczących bromków uwzględniono materiały archiwalne, także w niektórych przypadkach te z XIX wieku (Dominikiewicz 1951).

TABELA 2

Zawartość bromków (mg/dm^3) w wodach mineralnych, termalnych, swoistych wodach leczniczych i solankach Polski

TABLE 2

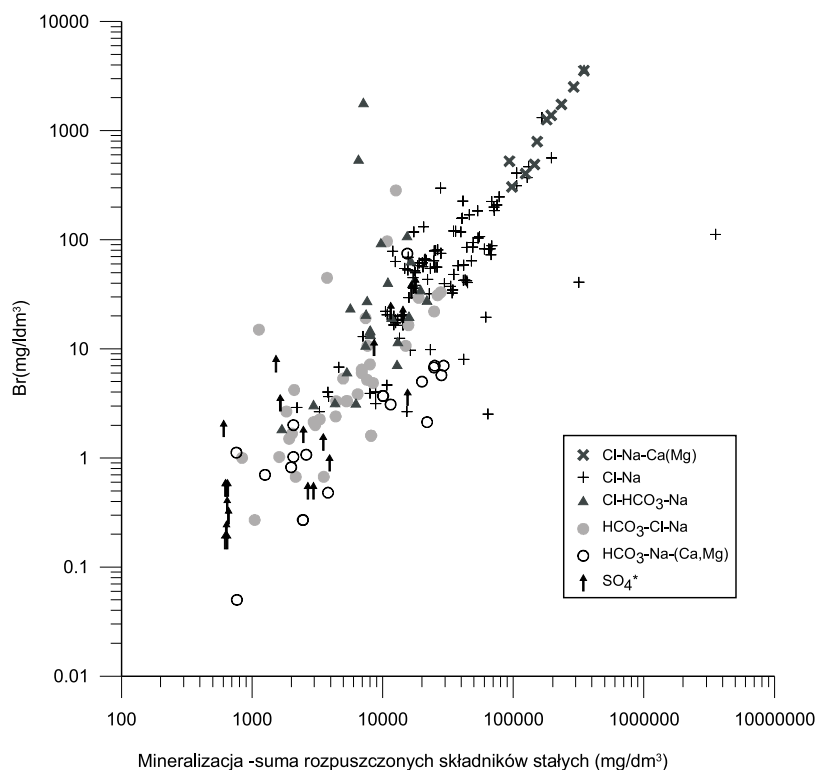
Bromide content (mg/dm^3) in mineral, thermal, therapeutic, and brine waters in Poland

Typ wody	Minimum	Maksimum	Średnia	Odchylenie standardowe	Mediana	<i>n</i>
Cl-Na-Ca (Mg)	304,5	3 548,13	1 295,29	1 055,80	1 026,63	10
Cl-Na	2,53	1 328,26	93,92	152,22	57,25	110
Cl-HCO ₃ -Na	1,8	3 548,13	18,54	48,16	4,2	28
HCO ₃ -Cl-Na	0,27	283,0	18,54	48,16	4,2	37
HCO ₃ -Na(Ca,Mg)	0,05	74,60	6,33	16,25	2,07	20
SO ₄ *	0,175	38,63	6,83	11,51	1,15	22

n – ilość zanalizowanych wód

SO₄* są to wody SO₄-HCO₃-Na, SO₄-HCO₃-Cl-Na, SO₄-Na, SO₄-Ca, SO₄-Cl-Na-Ca, Cl-SO₄-Na

Znaczne ilości bromków występują w wodach typu Cl-Na-Ca i Cl-Na. Największe (3548 mg/dm^3) w otworze Ildechów IG-1 (Szpakiewicz 1983). Niewielkie oznaczane stężenia w wodach siarczanowych i wodach HCO₃-Na – najmniejsze ($0,05 \text{ mg/dm}^3$) w ujęciu Iza 19 (Porowski 2006). W Sudetach niewielkie zawartości bromków zostały przedstawione tylko w analizach archiwalnych (Dominikiewicz 1951). Wykres rozrzutu punktów w układzie podwójnie logarytmicznym (rys. 1) wskazuje na liniową zależność analizowanych wielkości (zawartości bromków i mineralizacji). Zmienność (odchylenie standardowe) stężenia bromków rośnie wraz ze wzrostem ich zawartości.



Rys. 1. Zawartość bromków w wodach zmineralizowanych na tle ich mineralizacji według danych (Barbacki, Bujakowski 2010; Dominikiewicz 1951; Dowgiałło i in.1969; Chowaniec 2009; Górecki, red. 2011; Jarocka 1976; Motyka i in. 2003; Oszczytko Zuber 2002; Paczyński, Sadurski 2007; Porowski 2006; Rajchel i in. 2004; Rasała, Krawiec 2011; Szpakiewicz 1983; Szmytówna 1970; Witczak, Świąder 2010; Zuber i in. 1997)

Fig. 1. Bromide content in mineralized waters on the background of total dissolved solids (Barbacki, Bujakowski 2010; Dominikiewicz 1951; Dowgiałło et al. 1969; Chowaniec 2009; Górecki, red. 2011; Jarocka 1976; Motyka et al. 2003; Oszczytko, Zuber 2002; Paczyński, Sadurski 2007; Porowski 2006; Rajchel et al. 2004; Rasała Krawiec 2011; Szpakiewicz 1983; Szmytówna 1970; Witczak, Świąder 2010; Zuber et al. 1997)

2. Znaczenie bromu dla jakości wód

Maksymalna dawka bromu jaka może być przyswojona bez szkody dla organizmu człowieka wynosi według FAO/WHO 1,0 mg/kg masy ciała (WHO 2011). Brom jest więc mało toksycznym składnikiem wód. LD₅₀ (dawka, która powoduje zabicie 50% organizmów) wynosi 3500–7000 mg/kg masy (Flury Papritz 1993).

Obecność bromków w wodach pitnych jest istotnym elementem decydującym o procesie uzdatniania wód. Dezynfekcja wód zawierających bromki może prowadzić do two-

rzenia związków mutagennych. Środki dezynfekcyjne, takie jak chlor, dwutlenek chloru i ozon stosowane w procesie uzdatniania oprócz działań bakteriobójczych mogą reagować ze składnikami wód prowadząc do powstania szkodliwych (kancerogennych) produktów ubocznych.

W procesie ozonowania wód następuje utlenienie bromków w wyniku czego powstają bromiany BrO_3^- . Stężenie bromianów jest zależne od pH roztworu – im niższe pH tym mniejsze prawdopodobieństwo utlenienia zdysocjowanej formy BrO^- do postaci BrO_3^- . Większe ilości bromianów będą się tworzyły wraz ze wzrostem stężenia bromków, temperatury, zasadowości wody, dawki ozonu, wydłużenia czasu procesu oraz obniżenia zawartości substancji organicznej (Wąsowski, Zdunek 2010). Na obniżenie ilości bromianów wpływ ma obecność azotu amonowego (Biń, Możaryn 1999). W procesie ozonowania 5–30% (Olsińska, Kuś 1997), średnio 6,7% (Gilligly i in. 2001) bromków przechodzi w formę bromianów. Istnieją modele matematyczne prognozujące ilości powstałych bromianów przy określonych parametrach procesu ozonowania (Chowdhury i in. 2009), ale dokładniejsze wyniki uzyskuje się na podstawie analiz jakości wody na stacji modelowej (Wąsowski, Zdunek 2010). Bromiany mogą również się tworzyć w procesach uzdatniania z zastosowaniem chloru. Problem powstawania bromianów dotyczy wód o zawartości powyżej $0,05 \text{ mg/dm}^3 \text{ Br}^-$; przy zawartości powyżej $0,1 \text{ mg/dm}^3$ staje się poważny (Gunten 2003). Z wyników raportu analizującego tworzenie się bromianów dotyczącego kilku krajów europejskich i USA wynika, że okazjonalnie zdarzają się przekroczenia dopuszczalnych zawartości bromianów (Gunten 2003).

Ubočnymi produktami chlorowania i ozonowania wody, zawierającej bromki powstałymi w wyniku reakcji bromków z naturalnymi związkami organicznymi, są trihalometany (THM-y): CHBrCl_2 , CHBr_2Cl i CHBr_3 , także mutagenne. Stężenie THM-ów w procesie ozonowania zależy od stężenia bromków, związków organicznych, dawki ozonu, czasu kontaktu ozonu z wodą oraz stężenia ozonu pozostałego w wodzie (Olsińska, Kuś 1997). W wodach o zawartości bromków w wyniku procesów uzdatniania mogą też tworzyć się kwasy haloorganiczne: CBr_3COOH , CHBrClCOOH , $\text{CBr}_2\text{ClCOOH}$, $\text{CCl}_2\text{BrCOOH}$ i haloacetonitrile: C_2HBrClN , $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{N}$ (Nawrocki 2010). Bromoorganiczne produkty uboczne uzdatniania wody są bardziej genotoksyczne i kancerogenne niż związki zawierające chlor (Richardson i in. 2007).

Według badań jakości wody wodociągowej w Polsce przeprowadzonych przez Państwową Inspekcję Sanitarną w 2007 roku przekroczenia maksymalnych dopuszczalnych stężeń bromianów stwierdzono w 8 przypadkach na 195 badanych natomiast sumy THM-ów w jednym przypadku na 6973 badanych (Jamsheer-Bratkowska i in. 2009).

Brom występuje w wodach uznanych za kopaliny (rys. 1). Do roku 2006 był uważany za składnik swoisty, a woda o zawartości bromków powyżej 5 mg/dm^3 określana była jako bromkowa. W Rozporządzeniu z dnia 14.02.2006 r. w sprawie wód zaliczonych do solanek (aktualnie uznanych za uchylone) oraz w obowiązującym obecnie Prawie Geologicznym i Górniczym (Dz.U. nr 163 poz. 981) nie uwzględniono tego składnika. Brak jest ścisłych danych dotyczących właściwości biochemicznych wód bromkowych. Bromki zazwyczaj

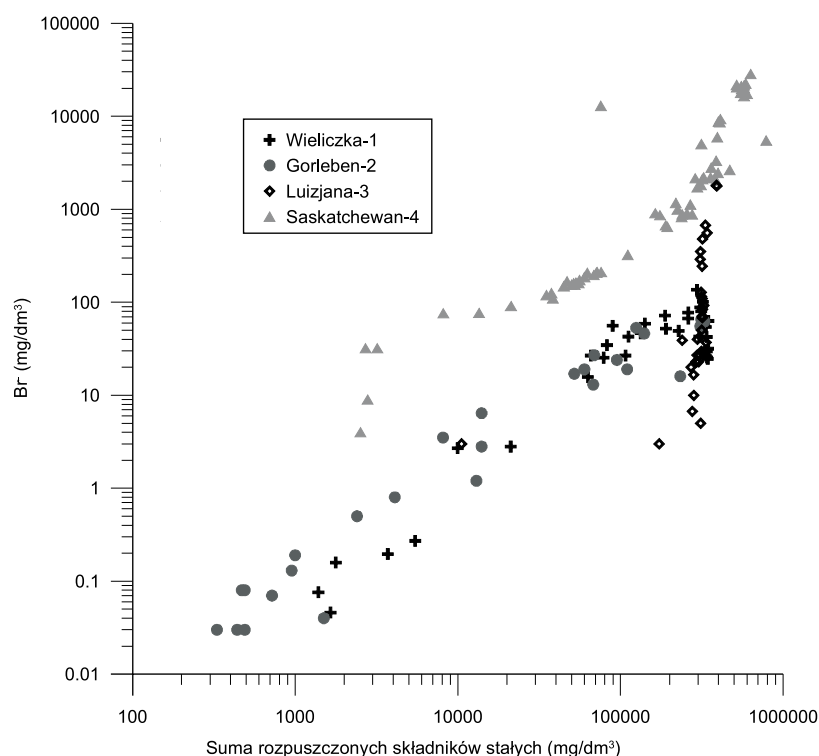
występują w wodach chlorkowo-sodowych łącznie z jodem, stąd przypisuje się tym wodom działanie kompleksowe. Brom działa uspokajająco i nasennie (Kochański 2006).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. nr 72, poz. 466) bromki nie zostały ujęte jako składnik, którego zawartość stanowiłaby podstawę oceny jakości wody. Natomiast zawartość bromianów w wodzie nie może przekraczać $0,01 \text{ mg/dm}^3$, a suma związków: CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 i CHCl_3 (określana jako THM) nie może przekraczać $0,1 \text{ mg/dm}^3$. 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) bromki nie znalazły się wśród wskaźników jakości wody. Zawartość bromków nie jest więc przedmiotem badań wód zwykłych i wód przeznaczonych do spożycia. Badania zawartości bromków obowiązują wody butelkowane i lecznicze. W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. (Dz.U. nr 80, poz. 565) bromki znalazły się wśród anionów wymienionych w zakresie badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych wód i gazów leczniczych. W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. (Dz.U. nr 85, poz. 466) bromki znalazły się w grupie składników podstawowych, których badania są niezbędne do oceny wody z ujęcia, która ma być wykorzystywana do produkcji wody opakowanej oraz wody w opakowaniu przeznaczonej do obrotu. Wśród maksymalnych dopuszczalnych składników powstałych podczas procesu ozonowania naturalnej wody mineralnej lub wody źródlanej maksymalna wartość wynosi w przypadku bromianów ($0,003 \text{ mg/dm}^3$), a w przypadku THM-ów ($0,001 \text{ mg/dm}^3$). Niższe wartości niż w przypadku zwykłych wód pitnych mogą powodować ograniczenie wykorzystania wód zawierających bromki w produkcji wód butelkowanych lub konieczność zastosowania innych procesów produkcyjnych.

3. Brom – w wodach rejonów eksploatacji kopalni

Na terenach eksploatacji kopalni brom występuje w wodach złożowych, kopalnianych i produkcyjnych. Skład chemiczny wód kopalnianych (dopływających do wyrobisk górniczych) jest wynikiem naturalnych procesów hydrogeochemicznych zachodzących w wodach pozostających w trójfazowym układzie woda/skała/gazy oraz procesów spowodowanych działalnością górniczą. Wody złożowe są to wody współwystępujące z surowcami mineralnymi; termin ten zazwyczaj odnosi się do solanek złóż węglowodorów. Wody kopalniane i wody złożowe wydobywane wraz z eksploatacją kopalni zmienione w porównaniu do stanu naturalnego w wyniku procesów górniczych stają się wodami produkcyjnymi. Do wód produkcyjnych surowców energetycznych zaliczane są też wody będące wynikiem produkcji energii z tych surowców (Alley 2011).

Wody rejonów złóż soli charakteryzują się szerokim (różniących się nawet pięć rzędów wielkości) zakresem zawartości bromków (rys. 2).

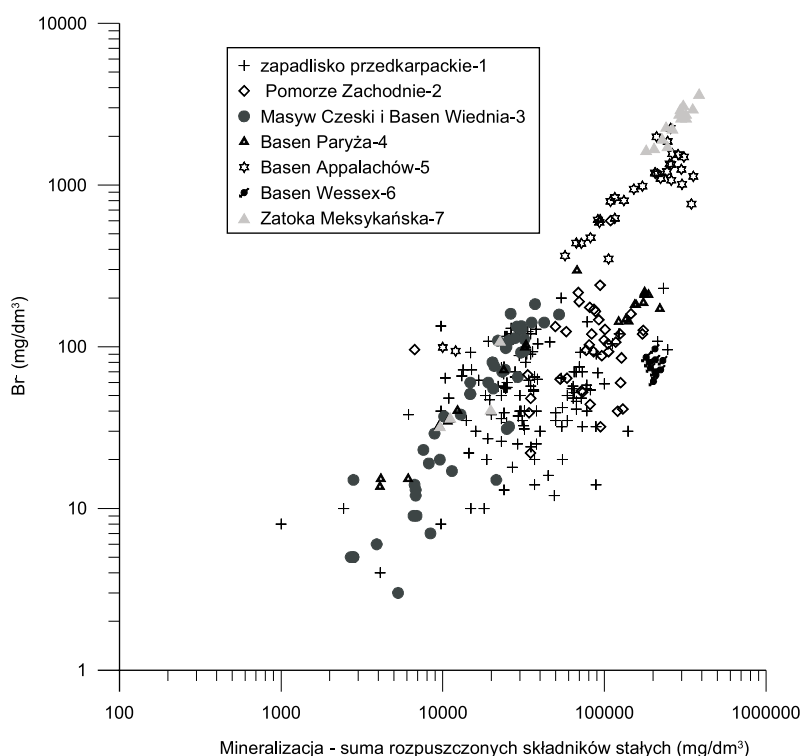


Rys. 2. Zawartość bromków w wodach kopalnianych na tle ich mineralizacji (sumy rozpuszczonych składników stałych) dla: złóż soli z obszaru Polski, Niemiec, USA, Kanady według: Winid, Witczak 2004; Kloppman i in. 2001; Kumar 1983; Wittrup, Kyser 1990

Fig. 2. Bromide content in formation waters on the background of total dissolved solids for salt deposits from Poland, Germany, USA, Canada
 Winid, Witczak 2004; Kloppman et al. 2001; Kumar 1983; Wittrup, Kyser 1990

Większe zawartości bromków są związane ze złożami soli potasowych. Szeroki zakres zawartości bromków w przejawach wodnych złóż soli (rys. 2) wynika z tego, że wycieki mogą być pierwotnymi syngenetycznymi wodami złożowymi lub też być wodami infiltracyjnymi dopływającymi do złoża i mineralizującymi się na drodze dopływu i podczas krążenia w złożu. Ilość bromków w solankach wtórnych jest wynikiem krążenia wody w złożu, zależy od zmienności zawartości bromu w skałach solnych oraz uwarunkowana jest też procesem cyklicznego rozpuszczania – wytrącania minerałów solnych podczas krążenia wód nasyconych i w stanie bliskim nasycenia NaCl w złożu (Winid, Witczak 2004).

Wody basenów sedymentacyjnych – w szczególności solanki złóż węglowodorów – mogą zawierać nawet ponad 1000 mg/dm³ Br⁻ (rys. 3). Wykres rozrzutu punktów w układzie podwójnie logarytmicznym wskazuje na liniową zależność stężenia bromków i mineralizacji. Mineralizacja wód rośnie wraz z głębokością. Strefowość hydrogeochemiczna jest więc czynnikiem decydującym o większej zawartości bromków w złożach zalegających na większych głębokościach.



Rys. 3. Zawartość bromków w wodach złożowych na tle ich mineralizacji dla Polski (Dokumentacje...; Zubrzycki 2002), Czech i Austrii (Buzek, Michalicek 1997), Francji (Fontes, Matray 1993), USA (Dresel, Rose 2010), Wielka Brytania (Worden i in. 2006), Meksyk (Birkle i in. 2009)

Fig. 3. Bromide content in formation waters on the background of total dissolved solids for Poland (Dokumentacje...; Zubrzycki 2002), Czech and Austria (Buzek, Michalicek 1997), France (Fontes, Matray 1993), USA (Dresel Rose 2010), UK (Worden et al. 2006), Mexico (Birkle et al. 2009)

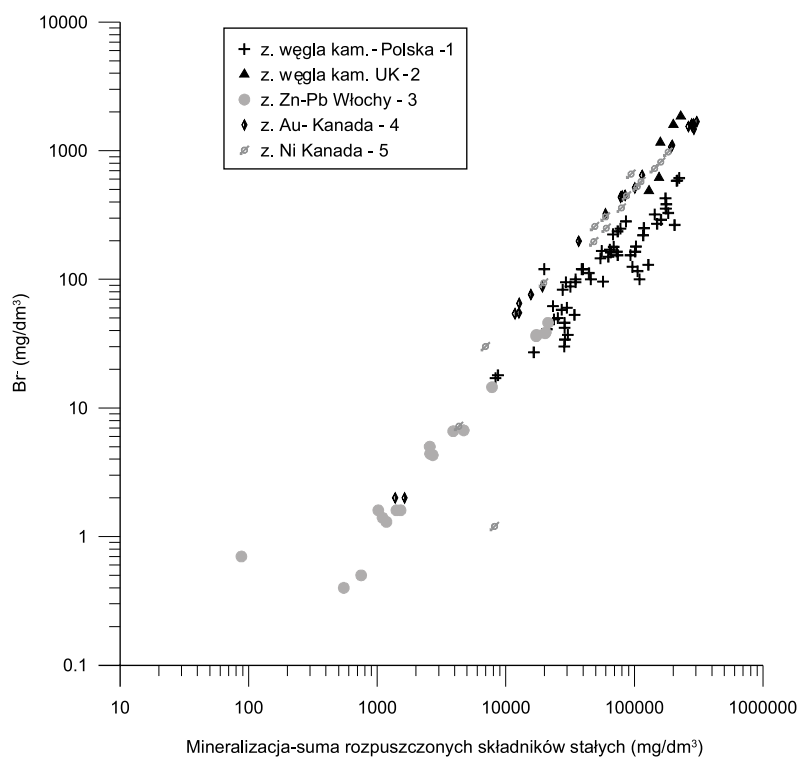
Zasolone wody dopływają do podziemnych wyrobisk między innymi złóż węgla kamiennego. Na obszarze GZW występuje normalna pionowa strefowość hydrogeochemiczna, charakteryzująca się wzrostem mineralizacji i zmianami składu chemicznego wód wzdłuż dróg ich krążenia. W poszczególnych strukturach geologicznych karbonu obserwuje się różne gradienty mineralizacji wód, w zależności od przepuszczalności nadkładu oraz aktywności drenażu górniczego (Rózkowski, Przewłocki 1985). Bromki występują w zasolonych wodach dewonu, karbonu oraz miocenu (Rózkowski 2002). W 824 analizach wód podziemnych utworów karbonu górnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) zawartość bromków wynosiła od 0,19 mg/dm³ do 800 mg/dm³, wartość średnia wyniosła 85,39 mg/dm³, a mediana 62,98 mg/dm³ (Rózkowski 2004). Brom w ilościach poniżej 50 mg/dm³ oznaczono w 39% analiz, w stężeniu od 50 do 150 mg/dm³ w 45% analiz, natomiast powyżej 150 mg/dm³ w 16% analiz. Maksymalne zawartości bromków stwierdzono w strefie stagnacji hydrodynamicznej w warunkach

środowiska redukcyjnego. Wzrost stężeń występuje wraz ze wzrostem mineralizacji wód (Rózkowski 2004).

Wykres rozrzutu punktów w układzie podwójnie logarytmicznym (rys. 4) wskazuje na liniową zależność stężenia bromków i mineralizacji w wodach kopalnianych złóż węgla jak i przedstawionych przykładowych surowców metalicznych.

Zróznicowanie zawartości bromków dotyczy wód produkcyjnych surowców energetycznych (tab. 3). Dolna granica wartości na poziomie wód zwykłych wynika z mieszania wód zasolonych z wodami technologicznymi i innymi o mniejszej zawartości bromków.

W obszarach eksploatacji górniczej wody kopalniane, złożowe i produkcyjne mogą w różny sposób wpływać na środowisko gruntowo-wodne. Przykłady zawartości bromków w wodach powierzchniowych z terenów, gdzie jednym z decydujących o tym czynników może być eksploatacja górnicza przedstawia tabela 4.



Rys. 4. Zawartość bromków na tle ich mineralizacji dla wód kopalnianych złóż: GZW (Pluta, Zuber 1995; Kotarba, Pluta 2009), Yorkshire-Nottinghamshire (Manning, Hutcheon 2004), Prince (Martel i in. 2001), Monteponi (Cidu i in. 2001), Miramar Con (Bottomley i in. 1999), Victor, Strathcona, Thompson (Bottomley i in. 2003)

Fig. 4. Bromide content on the background of total dissolved solids for mine waters: USCW (Pluta, Zuber 1995; Kotarba, Pluta 2009), Yorkshire-Nottinghamshire (Manning, Hutcheon 2004), Prince (Martel et al. 2001), Monteponi (Cidu et al. 2001), Miramar Con (Bottomley et al. 1999), Victor, Strathcona, Thompson (Bottomley et al. 2003)

TABELA 3

Zawartość bromu w wodach produkcyjnych różnych surowców energetycznych – USA

TABLE 3

Bromide content in production waters of certain fossil fuels – USA

Złoża	Minimum [mg/dm ³]	Maksimum [mg/dm ³]	n – ilość danych
Gaz łupkowy	nie stwierdzono	106 000	541
Metan pokładów węgla	0,002	300	377
Gaz konwencjonalny	0,038	349	4 000

Źródło: Alley i in. 2011

TABELA 4

Zawartość bromków (mg/dm³) w wodach powierzchniowych w obszarach o potencjalnym wpływie eksploatacji górniczej

TABLE 4

Bromide content (mg/dm³) in surface waters in areas of potential impact from mining

Kraj	Rejon/rzeka	Złoża	min.	maks.	Źródło
Hiszpania	rzeka Liobregat	solí potasowych	1	3,5	Ventura, Rivera 1986
Niemcy	rzeki: Rhine, Wesser, Wera	solí potasowych	0,35	1,5	Bätjer i in. 1980
USA	Bon Air SE Tennessee	węgla kamiennego	0,009	0,045	Shaver 2006
Polska	GZW Wisła, Soła ujęcie Kobiernice zb. Dzieckowice	węgla kamiennego	0,1	0,8	Michalski, Olsińska 1996
Polska	GZW zb. Goczałkowice i Dzieckowice	węgla kamiennego	0,085	0,1	Olsińska 2003
Polska	Kraków Wisła	węgla kamiennego		1,2	Włodyka-Bergier, Bergier 2011
Polska	Warszawa Wisła woda z ujęcia infiltracyjnego	węgla kamiennego	0,1	1,10	Wąsowski, Zdunek 2010
USA	formacja Marcellus rzeki Allegheny	gaz z formacji łupkowych	<0,025–0,299	1,130	States i in. 2011

W obszarach zlikwidowanych kopalń, gdzie standardy jakości wód są zachowane, zawartości bromków mogą być takie jak w wodach zwykłych (Shaver 2006). Znaczne (powyżej 1 mg/dm³) ilości tego jonu mogą być wynikiem wpływu eksploatacji soli potasowych. W Wiśle, do której odprowadzane są wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zawartość bromków jest wyższa niż cieków powierzchniowych Tatr (tab. 1). Z pomiarów prowadzonych w wodzie infiltracyjnej pod dnem Wisły w latach 2006–2009 wynika, że stężenie bromków wzrastało wraz ze zmniejszeniem przepływu i było najwyższe w okresie od maja do listopada natomiast najniższe od lutego do kwietnia (Wąsowski, Zdunek 2010).

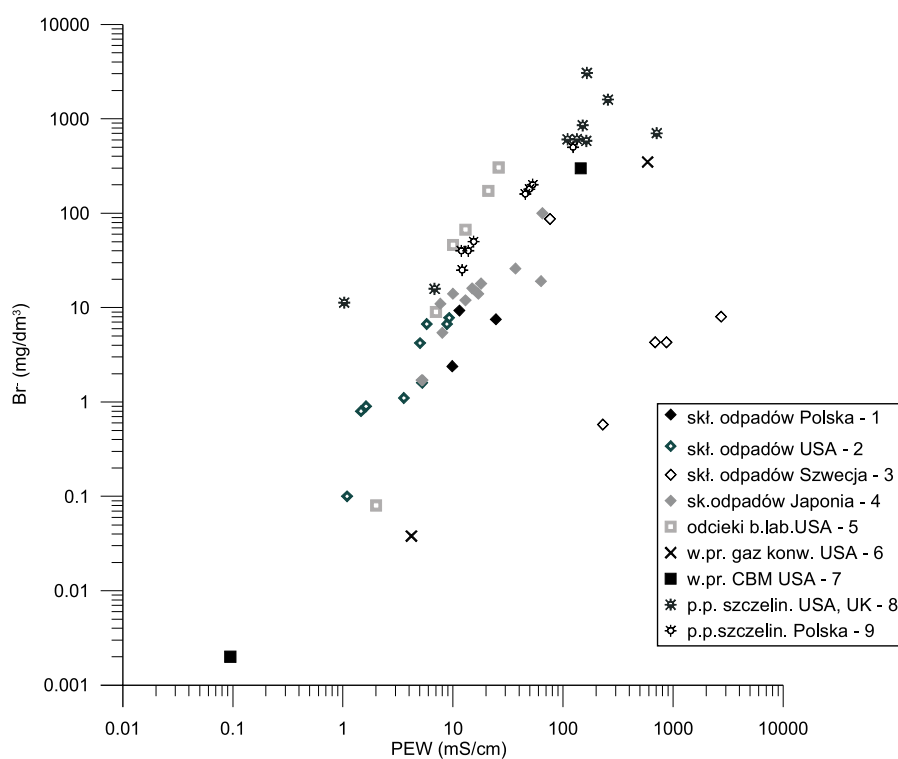
Procesem technologicznym stosowanym w górnictwie otworowym, który budzi wiele dyskusji przy okazji coraz większego zainteresowania poszukiwaniem i eksploatacją gazu z formacji łupkowych jest szczelinowanie hydrauliczne. Szczelinowanie hydrauliczne jest też działaniem wykorzystywanym przy eksploatacji metanu z pokładów węgla. Wody zwrotne (po szczelinowaniu hydraulicznym) tzw. (*flowback waters*) (w pierwszych tygodniach odbierane w ilości około 10–20% objętości płynów zużytych w tym procesie) są poddawane utylizacji. Są to ścieki, które są zatłaczane do górotworu ewentualnie mogą być oczyszczane i wykorzystane do zasilania poziomów wodonośnych lub wód powierzchniowych (Kaufman, Sidick 2011). Pośród związków, rejestrowanych w płynach szczelinujących znalazły się nieorganiczne związki bromu (NaBr) oraz organiczne np. (2,2-dibromo-3-nitripropionamide) (EPA 2011). Udział biocydów, często będących związkami bromo-organicznymi stosowanymi w celu eliminacji bakterii, może stanowić od 0,001%–0,041% płynu szczelinującego (Revised...). Udział związków bromu zależy od receptury płynu szczelinującego, często objętej tajemnicą handlową. Przykłady dotyczące zabiegów szczelinowania formacji Marcellus wskazują, że zawartość bromków w płynie szczelinujących wynosiła od $<0,2 \text{ mg/dm}^3$ do 107 mg/dm^3 (Dempsey 2010). Płyny zwrotne (po szczelinowaniu hydraulicznym) mogą mieć zmieniony skład (podwyższoną zawartość poszczególnych składników w tym także bromków). Problem braku rozpoznania składników zawartych w płynach po szczelinowaniu nie wynika tylko z tajemnicy handlowej firm zajmujących się szczelinowaniem, ale jest też wynikiem reakcji płyn – matryca skalna, płyn – woda złożowa, podczas szczelinowania. Skutki reakcji płynów szczelinujących z ośrodkami poddawany temu zabiegowi, uwarunkowane szeregiem czynników termodynamicznych, geologicznych i technologicznych nie są do końca poznane.

Dane dotyczące eksploatacji gazu z formacji łupkowych Marcellus z Pensylwanii i Zachodniej Wirginii (USA) podają, że zawartość bromków w wodzie po szczelinowaniu wynosiła od $11,3 \text{ mg/dm}^3$ do 3070 mg/dm^3 (średnio 607 mg/dm^3) (Revised... 2011). Wody po szczelinowaniu hydraulicznym kierowane są do oczyszczalni. Próbkę wody, która z oczyszczalni w miejscowości Josephine kierowana była do rzeki, należącej do zlewni Allegheny zawierały od 1020 do $1100 \text{ mg/dm}^3 \text{ Br}^-$ (Volz i in. 2011). W rzekach zachodniej Pensylwanii były rejestrowane przypadki podwyższenia zawartości bromków do wartości, które powodowały w procesie uzdatniania wody tworzenie ponadnormatywnych zawartości trihalometanów (Handke 2008; Kaufman, Sidick 2011; States i in. 2011). Średnie stężenie bromków w rzece Monangahela wynosiło $170 \mu\text{g/dm}^3$ ($0,17 \text{ mg/dm}^3$) (Handke 2008). Badania prowadzone w 45 punktach rzeki Allegheny w latach 2010–2011 wykazały zawartości bromków od poniżej $0,025 \text{ mg/dm}^3$ do $0,299 \text{ mg/dm}^3$. W kilku pojedynczych przypadkach odnotowano jednak nawet $1,13 \text{ mg/dm}^3$ (tab. 4). Stwierdzono większe zawartości jonu Br^- przy niskich stanach wód oraz wzrost stężenia wzdłuż biegu rzeki. Większe stężenia rejestrowane były w miejscach lokalizacji obiektów przemysłowych (kilku elektrowni, huty stali, a także oczyszczalni ścieków przemysłowych, gdzie kierowane są ścieki z eksploatacji otworowej). Wskazano, że może to świadczyć o niezadawalającej efektywności procesu oczyszczania ścieków w tych zakładach. Nie stwierdzono natomiast

wzrostu stężenia bromków poniżej komunalnych oczyszczalni ścieków, gdzie również trafiają płyny zwrotne z eksploatacji gazu z formacji łupkowych (States i in. 2011).

5. Antropogeniczna obecność bromu w wodach

W wyniku działań antropogenicznych wody o podwyższonej zawartości bromków mogą dostawać się do strefy aktywnej wymiany wód. Bromki występują w ściekach i wodach zasolonych w tym tych, które są skutkiem odwodnień górniczych. Źródłem zanieczyszczeń są również organiczne związki bromu. Emisja szeregu substancji zawierających brom takich



Rys. 5. Zawartość bromków na tle przewodnictwa – PEW w wodach zanieczyszczonych: składowisk odpadów 1 – (Klojzy-Karczmarczyk i in. 2003) 2 – (Cozzarelli i in. 2011); 3 – (Ömam Junestedt 2008); 4 – (Osako i in. 2004), odcieków z badań laboratoryjnych 5 – (Cardoso, Levine 2009), wód produkcyjnych złóż: 6 – gazu konwencjonalnego, 7 – metanu z pokładów węgla według (Alley i in. 2011), płynów po szczelinowaniu hydraulicznym – 8 (Dembsey 2010; Revised... 2011; North west... 2011), 9 – (Koniecznyńska i in. 2011)

Fig. 5. Bromide content on the background of conductivity in contaminated waters for landfill leachates 1 – (Klojzy-Karczmarczyk et al. 2003), 2 – (Cozzarelli et al. 2011), 3 – (Ömam Junestedt 2008), 4 – (Osako et al. 2004) laboratory leachates 5 – (Cardoso, Levine 2009), produced water of natural gas – 6, coal-bed methane 7 – (Alley et al. 2011), flowback waters 8 – (Dembsey 2010; Revised... 2011; North west 2011), 9 – (Koniecznyńska et al. 2011)

jak nawozy, środki ochrony roślin, środki ognioodporne, farmaceutyki, rozpuszczalniki przemysłowe, dodatki do paliw i składników do oczyszczania wody itp. może powodować zanieczyszczenia wód. Największą grupę (50%) wytwarzanych produktów zawierających brom stanowią organiczne substancje obniżające palność (*brominated flame retardants*) (Vainikka 2011). Stanowią one dodatki w plastikach materiałach włókienniczych, elektronice, ubraniach, meblach itp. Brom występuje w odpadach komunalnych, energetycznych stąd obecność bromków w zanieczyszczonych wodach rejonów składowisk odpadów (rys. 5).

Zakres zawartości bromków w wodach zanieczyszczonych może obejmować nawet trzy rzędy wielkości (rys. 5). Szczególnie duże zawartości bromków stwierdzono w odciekach odpadów komunalnych i paleniskowych, uzyskanych w warunkach laboratoryjnych (Cardoso, Levine 2009). Znaczne zawartości bromków charakteryzują wody po szczelinowaniu hydraulicznym. Punkty na rysunku 5 odpowiadają pojedynczym informacjom, ale także danym opisującym wartości minimalne i maksymalne. Wartości minimalne są na poziomie zanieczyszczonych wód składowisk odpadów. Szeroki zakres zawartości bromków w wodach po szczelinowaniu hydraulicznym potwierdzają też dane dotyczące wód produkcyjnych złóż gazu z formacji łupkowych (Alley i in. 2011) (tab. 3). W wyniku mieszania płynów po szczelinowaniu hydraulicznym z wodami zwykłymi zawartości bromków będą maleć.

6. Dyskusja

Obecność bromków może mieć przyczyny antropogeniczne i geogeniczne. Na skutek eksploatacji górniczej wody o naturalnej wysokiej zawartości bromków mogą dostawać się do aktywnej strefy wymiany wód. W zwykłych wodach podwyższone zawartości bromków mogą być też wynikiem zanieczyszczenia związkami zawierającymi brom.

Wody po szczelinowaniu hydraulicznym są potencjalnym źródłem zwiększonej zawartości bromków, podobnie jak odcieki składowisk, wśród których szczególnie duże zawartości jonów Br^- mogą być w odpadach paleniskowych. Obecność bromków w środowisku wodnym nie wskazuje więc w sposób jednoznaczny źródła zanieczyszczenia.

W dobie dyskusji na temat wpływu eksploatacji gazu z formacji łupkowych na środowisko istotne jest uwzględnienie różnych możliwości zagospodarowania płynów po szczelinowaniu. Zakładając eliminację zrzutu do cieków powierzchniowych nie można również wykluczyć ewentualnych sytuacji awaryjnych (np. niekontrolowanego wypływu takiej cieczy). Istotne więc może byłoby uwzględnienie zawartości bromków w badaniach przeprowadzanych w ramach raportów oddziaływania na środowisko inwestycji, w trakcie realizacji których możliwa jest emisja tych jonów. Uwzględnienie aktualnego stanu – tła pozwoliłoby przy pracach monitorujących wpływ eksploatacji i procesu szczelinowania na środowisko na szybkie podejmowanie działań naprawczych.

Przedstawione w pracy wykresy rozrzutu wskazują na zależność stężenia bromków od mineralizacji wód. Jest to wyraźnie widoczne dla wód kopalnianych o typie chlorkowym.

W wodach złóż soli o mineralizacji powyżej w $100\ 000\ \text{mg}/\text{dm}^3$ podobnie jak w przypadku wód złóż węglowodorów zawartości bromków są wysokie. Bardzo słaba zależność zawartości bromków od mineralizacji istnieje w wodach zanieczyszczonych, gdzie o zawartości tego składnika decydują czynniki takie jak: początkowy skład wód, rodzaj odpadów, stosowane technologie i szereg procesów chemicznych: rozpuszczanie – wytracanie, utlenianie – redukcja, wymiana jonowa, sorpcja – rozpad itp.

Podsumowanie

Brom stanowi element badania jakości wód, uwzględniany głównie w przypadku wód złożowych i solanek. W wodach słabo zmineralizowanych może występować w niewielkich ilościach co sprawia, że oznaczanie jego stężenia stanowi problem.

Nawet niewielkie zawartości bromków przekraczające $0,05\ \text{mg}/\text{dm}^3$ mogą komplikować proces uzdatniania wód. W wyniku reakcji ozonowania bromki utleniają się do bromianów, które są związkami kancerogennymi. W reakcji chlorowania i ozonowania mogą także powstawać organiczne związki bromu, które również są mutagenne.

Badania zawartości bromków prowadzone w wodach podziemnych i powierzchniowych pozwoliłyby na określenie zakresu zawartości tego składnika, byłoby to dodatkową informacją o stanie środowiska zwłaszcza, że bromki jako składniki konserwatywne podczas przyływu wód mogą być traktowane jako znacznik środowiskowy.

Występowanie bromków może być spowodowane czynnikami geogenicznymi i antropogenicznymi. Górnictwo w tym także eksploatacja konwencjonalnych i niekonwencjonalnych złóż węglowodorów może mieć wpływ na ilość bromków w środowisku wodnym.

Brom w chwili obecnej stanowi mało doceniany wskaźnik stanu wód, który w przyszłości może zwiększyć swoją rangę i stać się jednym z elementów oceny wpływu eksploatacji gazu ze złóż niekonwencjonalnych na środowisko.

Autorka składa podziękowania Panu prof. dr. hab. inż. Stanisławowi Witczakowi za dyskusje i uwagi w trakcie pisania artykułu oraz Panu mgr. inż. Arturowi Marcinkowskiemu za pomoc w zebraniu danych dotyczących chemizmu wód miocenu zapadliska przedkarpackiego

Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.555

LITERATURA

- Alley i in. 2011 – Alley B., Beebe A., Rodgers J., Castle W., 2011 – Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. *Chemosphere*, 85, s. 74–82.
- Barbacki A., Bujakowski W., 2010 – Wstępne rozpoznanie wód termalnych w rejonie Warszawy. *Technika Poszukiwań Geologicznych* nr 1–2, s. 5–14.

- Bätjer i in. 1980 – Bätjer D., Gabel B., Koschorrek M., Lahl U., Lierse K., Stachel B., Thiemann W., 1980 – Drinking water in Brenen: trihalomethanes and social costs. A case study of bromoform formation during chlorination of river water highly contaminated with bromide ions. *Sciences of Total Environment*, v. 14, s. 287–291.
- Biń A., Możaryn W., 1999 – Problem bromianów – współczesny stan badań oraz modyfikacje technologii uzdatniania wody do picia. *Ochrona Środowiska* 3 (74), s. 49–56.
- Birke i in. 2010 – Birke M., Rauch U., Harazin B., Lorenz H., Glatte W., 2010 – Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemical Exploration* 107, s. 245–271.
- Birkle i in. 2009 – Birkle P., García B., Padrón C., 2009 – Origin and evolution of formation water at the Jujo–Tecominoacán oil reservoir. Gulf of Mexico. Part 1: Chemical evolution and water–rock interaction, *Applied Geochemistry* 24, s. 543–554.
- Bottomley i in. 1999 – Bottomley D., Katz A., Chan L., Starinsky A., Douglas M., Clark I., Raven K., 1999 – The origin and evolution of Canadian Shield brines: evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave craton, *Chemical Geology* 155, s. 295–320.
- Bottomley i in. 2003 – Bottomley D., Chan L., Katz A., Starinsky A., Clark I., 2003 – Lithium isotope geochemistry and origin of Canadian Shield brines. *Ground Water* 41, s. 847–856.
- Bowen H.J.M., 1979 – Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London.
- Buzek F., Michaliček M., 1997 – Origin of formation water of the Bohemian Massif and Vienna Basin. *Applied Geochemistry*, Vol. 12, s. 334–343.
- Cardoso A., Levine A., 2009 – Batch test on mineral deposit formation due to co-mingling of leachates derived from municipal solid waste and waste-to-energy combustion residues. *Waste Management* 29, s. 820–828.
- Chowdhury i in. 2009 – Chowdhury S., Champagne P., McLellan J., 2009 – Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of the Total Environment* 407, s. 4189–4206.
- Chowaniec J., 2009 – Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego Hydrogeologia* z. VIII, 434, s. 1–98.
- Cidu i in. 2001 – Cidu R., Biagini C., Fanfani L., La Ruffra G., Marras I., 2001 – Mine closure at Monteponi (Italy): Effect of the cessation of dewatering on the quality of shallow groundwater. *Applied Geochemistry*, v. 16, s. 489–502.
- Cozzarelli i in. 2011 – Cozzarelli I., Böhlke J., Masoner J., Breit G., Lorah M., Tuttle M., Jaeschke J., 2011 – Biogeochemical Evolution of a Landfill Leachate Plume, Norman, Oklahoma. *Ground Water*, v. 49, no 5, s. 663–687.
- Dempsey B., 2010 – Pennsylvania’s Marcellus Shale gas: Water Supply & Water Quality Issues dostępny w internecie: <http://www.research.psu.edu/events/2010/penn-state-energy-day-documents/Dempsey.pdf>.
- Dresel P., Rose A., 2010 – Chemistry and origin of oil and gas well brines in western Pennsylvania. Open-File Report OFOG 10–01.0, dostępny w internecie: http://www.dcnr.state.pa.us/topogeo/pub/openfile/pdfs/ofog10_01.pdf.
- Dokumentacja hydrogeologiczne złóż miocenu zapadliska przedkarpackiego
- Dominikiewicz M., 1951 – Wody mineralne Polski PZWL s. 620.
- Dowgiało i in. 1969 – Dowgiało J., Karński A., Potocki I., 1969 – Geologia surowców balneologicznych. Wydawnictwa Geologiczne Warszawa s. 296.
- EPA United States Environmental Protection Agency, 2011 – Plan to study the potential impact of hydraulic fracturing on water resources, s. 174.
- Flury M., Papritz A., 1993 – Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity. *Journal of Environmental Quality* v. 22, no. 4, s. 749–758.
- Fontes J.M., Matray J.M., 1993 – Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin. France: 2. Saline solutions associated with oil fields. *Chemical Geology* v. 109, s. 177–200.
- Gillogly T. i in., 2001 – Bromate formation and control during ozonation of low bromide waters. In AWWARF, Denver, CO dostępny w internecie: http://www.waterrf.org/PublicReportLibrary/RFR90866_2001_493.pdf
- Górecki W., red., 2011 – Atlas zasobów wód i energii geotermalnej Karpat Zachodnich. Kraków, s. 772.

- Gunten U., 2003 – Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide iodide or chloride. *Water Research* v. 37, s. 1469–1487.
- Handke P., 2008 – Trihalomethane speciation and the relationship to elevated total dissolved solid concentrations affecting drinking water quality at systems utilizing the Monongahela river as a primary source during the 3rd and 4th quarters of 2008. Dostępny w internecie:
http://files.dep.state.pa.us/Water/Wastewater%20Management/WastewaterPortalFiles/MarcellusShaleWastewaterPartnership/dbp_mon_report_dbp_correlation.pdf.
- Jamsheer-Bratkowska i in. 2009 – Jamsheer-Bratkowska M., Skotak K., Bratkowski J., 2009 – Ocena jakości wody wodociągowej w Polsce w 2007 r. w świetle badań Państwowej Inspekcji Sanitarnej. *Technologia Wody* z. 1, s. 65–72.
- Jarocka A., red., 1976 – Analizy fizyczno-chemiczne wód leczniczych, wód stołowych i borowin. *Problemy Uzdrawiskowe* 9/12, s. 31–429.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, s. 398.
- Kaprzyk B., Kisielowska E., 2011 – Jakość wód powierzchniowych i podziemnych w Dolinie Lejowej w Tatrach. *Gaz Woda i Technika Sanitarna*, s. 224–228.
- Kaufman E., Sidick K., 2011 – Prevention and removal of hydraulic fracturing pollution in Pennsylvania's fresh water. University of Pittsburgh Eleventh Annual Freshman Conference. Dostępny w internecie:
<http://hww.docstoc.com/docs/80332513/>.
- Klojzy-Karczmarczyk i in. 2003 – Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., Czajka K., 2003 – Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczeń wód wokół składowisk odpadów komunalnych. *Współczesne problemy hydrogeologii* t. XI, cz. 2, s. 423–426.
- Kloppmann W., Negrel P., Casanova J., Klinge H., Schelkes K., Guerrot C., 2001 – 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, nr 22, s. 4087–4101.
- Kochański J., 2002 – Balneologia i hydroterapia, AWF Wrocław s.251.
- Konieczńska M. i in. 2011 – Badania aspektów środowiskowych procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Łebień LE-2H Raport końcowy, dostępny w internecie:
http://cire.pl/pokaz-pdf-%252Fpliki%252F2%252Fraport_z_lebienia.pdf
- Kotarba M., Pluta I., 2009 – Origin of natural waters and gases within the Upper Carboniferous coal-bearing and autochthonous Miocene strata in South-Western part of the Upper Silesian Coal Basin, Poland. *Applied Geochemistry* v. 24, s. 876–889.
- Kumar M.B., 1983 – Character of meteoric leaks in the Salt Mines of south Louisiana, USA. *Journal of Hydrology*, v. 66, s. 351–368.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, s. 448.
- Makarewicz J., 2005 – Jakość zwykłych wód podziemnych w województwie kujawsko-pomorskim na podstawie wyników monitoringu regionalnego w latach 2000–2004, Biblioteka Monitoringu Środowiska Bydgoszcz. Dostępny w internecie:
http://www.wios.bydgoszcz.pl/webmapa/raport_monitoring_wod_podziemnych.pdf
- Manning D., Hutcheon I., 2004 – Distribution and mineralogical controls on ammonium in deep groundwaters, *Applied Geochemistry* 19, s. 1495–1503.
- Martel i in. 2001 – Martel A., Gibling M., Nguyen M., 2001 – Brines in the Carboniferous Sydney Coalfield. Atlantic Canada, *Applied Geochemistry* 16, s. 35–55.
- Michalski R., Olsńska U., 1996 – The determination of bromates in water by ion chromatography. *Acta Chromatographica*, nr 6, s. 127–133.
- Motyka i in. 2003 – Motyka J., Porwisz B., Rajchel L., Zuber A., 2003 – Wody mineralne Krzeszowic. *Współczesne problemy hydrogeologii* t. XI, cz. 1, Gdańsk, s. 129–135.
- Nawrocki J., 2010 – Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne cz. 1. Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 422.
- North West – monitoring of flow back water, 2011 – dostępny w internecie:
http://www.environmentagency.gov.uk/static/documents/Business/Flow_back_water_analysis_011111.pdf

- Olsińska U., 2003 – Prognozowanie stężeń bromianów (V) i bromowych pochodnych metanu – ubocznych produktów ozonowania wody. *Ochrona Środowiska* nr 4, s. 45–50.
- Olsińska U., Kuś K., 1997 – Uboczne produkty ozonowania wód zawierających bromki. *Ochrona Środowiska*, nr 3, s. 33–38.
- Öman C.B., Junestedt Ch., 2008 – Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds. *Waste Management* 28, s. 1876–1891.
- Osako i in. 2004 – Osako M., Kim Y., Sakai S., 2004 – Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. *Chemosphere* 57, s. 1571–1579.
- Oszczypko N., Zuber A., 2002 – Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish flysch Carpathians. *Geologica Carpathica* 534, s. 257–286.
- Paczyński B., Sadurski A., red., 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski t. II. Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalne. PIG Warszawa s. 204.
- Pluta I., Zuber A., 1995 – Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data. *Applied Geochemistry*, v. 10, s. 447–460.
- Porowski A., 2006 – Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. *Studia Geologica Polonica* v. 125, Kraków 2006, s. 5–67.
- Rajchel i in. 2004 – Rajchel L., Zuber A., Duliński M., Rajchel J., 2004 – Występowanie i geneza wód chlorkowych soli. *Przegląd Geologiczny* v. 52, nr 12, s. 1179–1186.
- Rasała M., Krawiec A., 2011 – Zmiany chemizmu i geneza wód leczniczych Kamienia Pomorskiego. *Biuletyn PIG*, s. 561–572.
- Revised draft sgeis on the oil, gas and solution mining regulatory program (September 2011) well permit issuance for horizontal drilling and high-volume hydraulic fracturing in the Marcellus Shale and other low-permeability gas reservoirs. Dostępny w internecie: <http://www.dec.ny.gov/energy/75370.html>.
- Richardson i in. 2007 – Richardson S., Plewa M., Wagner E., Schoeny R., DeNarini D., 2007 – Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research* 636, s. 178–242.
- Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 76, Poz. 466).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości (Dz.U. Nr 80, Poz. 565).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych (Dz.U. Nr 85, poz. 466).
- 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).
- Rózkowski A., 2002 – Solanki Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Biuletyn PIG* 404, s. 191–204.
- Rózkowski A., red., 2004 – Środowisko hydrogeochemiczne karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego Katowice, s. 176.
- Rózkowski A., Przewłocki K., 1985 – Wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w świetle badań hydrochemicznych i izotopowych. [W:] Aktualne problemy hydrogeologii. Wydawnictwo AGH, s. 149–162.
- States i in. 2011 – States S., Casson L., Cyprych G., Monnell J., Stoner M., Wydra F., 2011 – Bromide in the Allegheny river and THMs in Pittsburgh drinking water: a link with Marcellus shale drilling. American Water Works Association – Water Quality Technology Conference, Phoenix Arizona, November 13–17 2011. Dostępny w internecie: <http://www.essentialpublicradio.org/sites/default/files/story/extras/2011-december/2011-12-02/state-studysmall.pdf>.
- Shaver i in. 2006 – Shaver S., Hower J., Eble C., McLamb E., Kuers K., 2006 – Trace element geochemistry and surface water chemistry of the Bon Air coal. Franklin County, Cumberland Plateau, southeast Tennessee, *International Journal of Coal Geology* 67, s. 47–78.
- Szpakiewicz M., 1983 – Formowanie się składu chemicznego solanek w basenach sedymentacyjnych Niżu Polskiego. *Kwartalnik Geologiczny* t. 27, nr 4, s. 781–796.

- Szmytówna M., red., 1970 – Balneochemia chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce. PZWL, s. 216.
- Ustawa z dnia 9.06.2011 r. Prawo Geologiczne i Górnicze (Dz.U. Nr 163 poz. 981).
- Vainikka P., 2011 – Occurrence of bromine in fluidized bed combustion of solid recovered fuel. 2011.118 p.+ app. s.134 p. dostępny w internecie: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2011/P778.pdf>
- Ventura F., Rivera J., 1986 – Potential formation of bromophenols in Barcelona's tap water due to Daily Salt Mine discharges and occasional phenol spills. Bulletin Environmental Contamination. Toxicology, v. 36, s. 219–225.
- Volz i in. 2011 – Volz C., Ferrar K., Michanowicz D., Christen C., Kearney S., Kelso M., 2011 – Contaminant characterization of effluent from Pennsylvania Brine Treatment inc., Josephine Facility being released into Blacklick Creek, Indiana County, Pennsylvania, dostępny w internecie: http://ia700608.us.archive.org/6/items/ContaminantCharacterizationOfEffluentFromPennsylvaniaBrineTreatment/Josephine_V2_CHEC_2011.pdf.
- Wąsowski J., Zdunek A., 2010 – Potencjał tworzenia bromianów podczas ozonowania wody infiltracyjnej ujmowanej z rzeki Wisły. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, s. 33–37.
- WHO, 2011 – Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541p.
- Winid B., Witczak S., 2004 – Bromide concentration in mine waters from the Wieliczka Salt Mine as an indicator their origin and migration of flow paths in the salt deposit. Annales Societatis Geologorum Poloniae, v. 74, s. 277–283.
- Witczak S., Świąder A., 2010 – Analiza składników swoistych wód siarczkowych Buska-Zdroju. Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju, XYZ Kielce, s. 245–266.
- Włodyka-Bergier A., Bergier T., 2011 – Wpływ jakości materii organicznej na potencjał tworzenia się lotnych organicznych produktów chlorowania wody. Archives of Environmental Protection v. 37, n. 4, s. 25–35.
- Wittrup M.B., Kyser T.K., 1990 – The Petrogenesis of brines in devonian potash deposits of western Canada. Chemical Geology v. 82, s. 103–128.
- Worden i in. 2006 – Worden R., Manning D., Bottrell S., 2006 – Multiple generations of high salinity formation water in the Triassic Sherwood Sandstone: Wytch Farm oilfield, onshore UK, Applied Geochemistry v. 21, s. 455–475.
- 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>
- Zuber i in. 1997 – Zuber A., Weise S., Osenbrück K., Mateńko T., 1997 – Origin and age of saline waters in Busko Spa (Southern Poland) determined by isotope, noble gas and hydrochemical methods: evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. Applied Geochemistry v. 12, s. 643–660.
- Zubrzycki A., 2002 – Origin and evolution of lower jurassic formation waters from the West Pomerania Poland. Wiertnictwo Nafta Gaz t. 19/1, s. 285–296.

BROM JAKO POTENCJALNE ZAGROŻENIE JAKOŚCI ŚRODOWISKA WODNEGO W REJONACH EKSPLOATACJI GÓRNICZEJ

Słowa kluczowe

Brom, bromki, hydrogeochemia, jakość wód, ochrona środowiska w górnictwie

Streszczenie

Brom w wodach słabo zmineralizowanych występuje w niewielkich ilościach. Średnia zawartość bromków w wodach powierzchniowych i podziemnych strefy aktywnej wymiany na ogół nie przekracza 200 µg/dm³ (0,2 mg/dm³). W większych ilościach jony te mogą występować w wodach zmineralizowanych, ale także w niektórych swoistych wodach leczniczych, wodach termalnych oraz solankach. Bromki w wodach gruntowych

i powierzchniowych mogą być wynikiem dopływu zasolonych wód podziemnych. W obszarach eksploatacji górniczej gospodarka wodami zasolonymi (złożowymi, kopalnianymi i produkcyjnymi) może wpływać na wzrost zawartości bromków w wodach powierzchniowych i płytkich wodach podziemnych. Bromki w ilościach znacznie przekraczających 1 mg/dm^3 rejestrowane są w odciekach i zanieczyszczonych wodach rejonów składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych.

Obecność bromków w wodach poddawanych ozonowaniu i chlorowaniu może spowodować utworzenie bromianów, które są związkami kancerogennymi, a także szeregu związków organicznych zawierających brom, które mogą mieć działanie mutagenne. Problem powstawania bromianów dotyczy wód o zawartości powyżej $50 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ ($0,05 \text{ mg/dm}^3$).

W artykule zamieszczono dane dotyczące zawartości bromków w wodach o różnej mineralizacji. Omówiono antropogeniczne przyczyny występowania bromków z uwzględnieniem górnictwa i procesu szczelinowania hydraulicznego. Z doświadczeń eksploatacji gazu łupkowego stanu Pensylwania (USA) wynika, że konsekwencją procesu szczelinowania hydraulicznego może być obecność wód o podwyższonej zawartości bromków i problem ich utylizacji. Zwiększone zawartości bromków w wodach powierzchniowych obszarów pozostających pod wpływem eksploatacji górniczej można wiązać z wodami produkcyjnymi, ale również z innymi (poza górnictwem) ogniskami zanieczyszczeń.

Zwrócono uwagę na niewielką ilość danych dotyczących zawartości bromków w wodach Polski, co jest spowodowane tym, że składnik ten nie jest uwzględniony w procedurze badania jakości wód. Znajomość ta pozwoliłaby w przyszłości na dokładniejszą ocenę stanu środowiska także przy poszukiwaniach i ewentualnej eksploatacji gazu łupkowego.

BROMINE AS A POTENTIAL THREAT TO THE AQUATIC ENVIRONMENT IN AREAS OF MINING OPERATIONS

Key words

Bromine, bromides, hydrogeochemistry, water quality, environmental protection in mining

Abstract

Fresh water normally contains limited quantities of bromine. The average content of bromine in the surface and groundwater active exchange zone generally does not exceed $200 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ (0.2 mg/dm^3). Mineralized waters, including some specific therapeutic waters, thermal waters, and brines, may contain bromides in amounts greater than in ordinary groundwater. Bromides will penetrate into groundwater and surface water due to salty groundwater inflow. In areas of mining operations, the management of salty water (formation, mining, and production) may affect an increase in the bromide content in surface and shallow groundwater. Leachates and contaminated water from landfills and municipal storage may also contain bromide in much larger quantities than 1 mg/dm^3 .

The presence of bromide in water undergoing ozonation and chlorination can result in the creation of bromate, a carcinogenic compound, as well as a number of organic compounds containing bromine which may have mutagenic effects. Bromate formation occurs in waters with bromide concentrations greater than $50 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$.

This article presents examples of bromide contents in waters of varied mineralization levels. It describes anthropogenic sources of bromides related to mining and hydraulic fracturing. The experiences of the state of Pennsylvania (USA) with shale gas operations indicate that hydraulic fracturing processes may result in the presence of water with a higher level of bromide and problems with its disposal. Increased content of bromide in surface water in areas of mining operations may be linked to production waters, but also to other sources of pollution, apart from mining.

Attention is drawn to the scarcity of available data on bromide content in Polish waters, which results from bromide presently not being included in water quality testing procedures. Additional data on bromide water concentrations would allow for a more accurate assessment of the environment prior to potential exploration and exploitation of shale gas.