

УДК 550.84 : 551.49 : 531 : 550.4

С.В. Кушнір, М.В. Кость, Р.П. Паньків

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060, м. Львів, Україна, вул. Наукова, 3-а
E-mail: M_Kost_2007@ukr.net

ХІМІЧНЕ ЗВ'ЯЗУВАННЯ БРОМУ ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ ІЗ ПРИРОДНИХ ВОД (ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ)

Визначено і обґрунтовано три основні шляхи хімічного зв'язування бромів із природних вод органічними речовинами. Для HBr це реакції приєднання по подвійних зв'язках ненасичених сполук; для іонів Br^- — радіохімічне окиснення радикалами OH^\cdot до елементарного бромів з наступним бромуванням органічних речовин або пряме біохімічне зв'язування у броморганічні сполуки. Наведені приклади геологічної реалізації усіх трьох шляхів.

Ключові слова: природні води, хлор-бромний коефіцієнт, хімічні реакції, термодинамічні розрахунки, радіохімічні процеси, броморганічні сполуки.

Вступ. Хлор і бром мають подібні хімічні властивості, тому в геохімічних процесах поведуться приблизно однаково. Внаслідок високої розчинності хлориди і броміди натрію в ході геологічної історії Землі нагромаджувались у водах морів і океанів, де вже давно встановилось практично незмінне співвідношення між цими елементами [13]:

Cl/Br (мас.) ≈ 300 або Cl/Br (мол.) ≈ 670 .

Розділення іонів Cl^- і Br^- починається лише на галітовій стадії утворення евапоритів, коли в лагунах осаджується NaCl , а бром залишається в розсолах. Максимальна концентрація Br^- досягається в ропі, де вже йде осадження хлоридів магнію [10].

Внаслідок промивання морських осадків прісними водами атмосферних опадів утворюються підземні води з такими хлор-бромними коефіцієнтами [14, 15, 19]:

I. Cl/Br (мас.) ≈ 300 — для осадків догалітових стадій евапоритового процесу;

II. Cl/Br (мас.) < 300 — води розбавлення розсолів галітової та пізніших стадій евапоритових процесів;

III. Cl/Br (мас.) $\gg 300$ (до 8000 [16]) — води вилуговування осадків збагачених кам'яною сіллю NaCl .

З появою життя на Землі з'явився новий фактор впливу на величину хлор-бромного коефіцієнта — зв'язування бромів живою органічною речовиною з утворенням різноманітних броморганічних сполук (БОС). Тому в місцях накопичення залишків живої органіки у ході її руйнування підземні води можуть значно збагатитись бромом (наприклад нафтові води) і стають схожими на води типу II. Різке посилення антропогенного впливу на поверхневі води в XX ст. призвело до появи ще одного типу вод — вод забруднення ("води стоків"), які почали помітно впливати на якість підземних вод, що використовуються в системах водопостачання. Ці води збагачені хлором і їх Cl/Br (мас.) коефіцієнт зазвичай має значення близько 1000. Типи цих вод (і їх суміші) досить легко ідентифікувати на діаграмах (рис. 1), які віднедавна почали використовувати в гідрогеохімії [19, 20].

Враховуючи зазначене, автори [3] вважають, що величина Cl/Br (мас.) > 1000 в деяких пластових водах на газових родовищах Передкар-

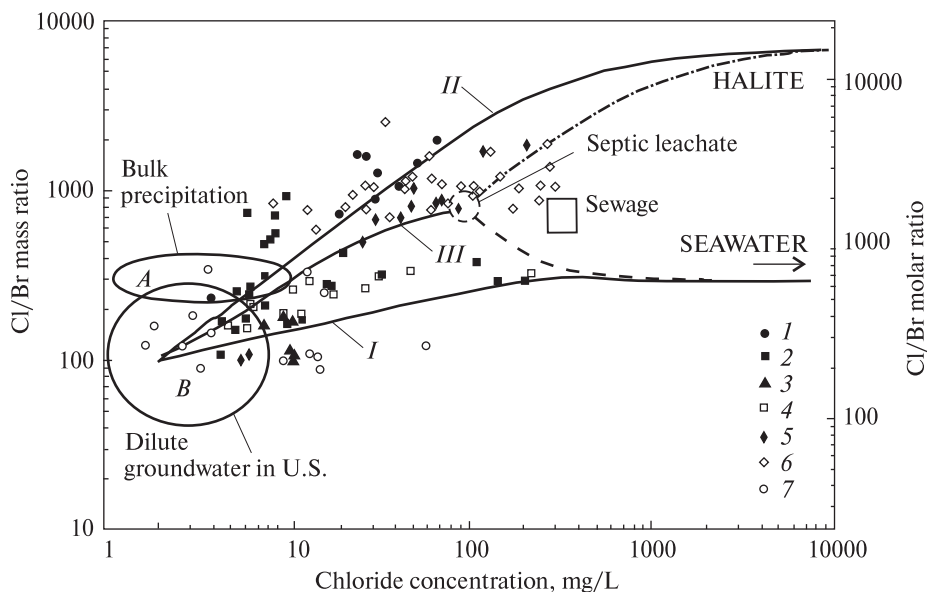


Рис. 1. Значення хлор-бромних коефіцієнтів у різних типах природних вод [19]: I — морські води, II — води вилуговування галіту (NaCl), III — "води стоків". Okремо виділені зони атмосферних опадів (A) і ґрунтових вод у США (B). Свердловини в досліджуваних водних горизонтах: 1 — східні льодовикові відклади; 2 — Флорида, 3 — північні плоскогір'я, 4 — центральна долина, 5 — центральні льодовикові відклади, 6 — басейн і хребет Юта, 7 — басейн і хребет Невада

Fig. 1. Values of chloride/bromide coefficients in different-type natural waters [19]: I — sea waters, II — waters of halite leaching (NaCl), III — "waste waters". Separately are singled out zones of atmospheric precipitation (A) and ground waters in USA (B). Public supply wells in studied aquifers: 1 — eastern glacial deposits; 2 — Florida, 3 — northern high plains, 4 — central valley, 5 — central glacial deposits, 6 — basin and range Utah, 7 — basin and range Nevada

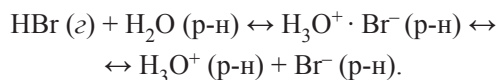
патського прогину обумовлена припливом солянок вилуговування із засолених порід Стебницького насуву. Проте води зі ще більшим (понад 10000) значенням Cl/Br (мас.) виявлені недавно і в пластових водах Локачинського та Великомоствіського газових родовищ, що розташовані на східному борті Львівського палеозойського прогину, де мінералізація морських вод ніколи не досягала стадії осадження NaCl. Як могли сформуватись такі води в породах девону і кембрію — невідомо. Але очевидно, що це могло статися лише в результаті хімічного зв'язування бром у цих породах розсіяною органічною речовиною.

Завдання роботи: за допомогою методів фізико-хімічного аналізу з'ясувати, які типи хімічних реакцій бром з органічними речовинами могли призвести до появи підземних вод з Cl/Br (мас.) > 8000.

Основна маса бром у природних водах існує у вигляді бромід-іонів Br⁻; у кислому середовищі за підвищеної температури — і у формі молекул HBr. Форми ж існування органічних речовин надзвичайно різноманітні. Серед них є різні види вуглеводнів, спиртів, карбонових кислот, амінів та ін. При цьому в про-

дуктах розкладу природних органічних речовин найчастіше трапляються складні високомолекулярні сполуки, в макромолекулах яких можуть бути присутні практично всі відомі типи функціональних груп (у тому числі OH⁻, NH₂⁻, SH⁻, NO₂⁻) та хімічних зв'язків між атомами вуглецю. Тому доцільно розглянути окремо можливі хімічні реакції HBr і Br⁻ лише з типовими представниками різних класів органічних сполук.

Реакції за участю HBr. Бромід водню HBr за нормальних умов є газом, який дуже добре розчиняється у воді з утворенням сильної бромідної кислоти:



Відомо [8, с. 840], що ступінь дисоціації 0,1 М HBr за 20 °С дорівнює 93,5 %. Отже, 6,5 % бром у знаходиться в цьому розчині у вигляді іонних пар H₃O⁺·Br⁻ (спрощено H⁺Br⁻) та молекул HBr. Сильна екзотермічність процесу гідратації HBr засвідчує, що в процесі нагрівання значення концентрації HBr і H₃O⁺·Br⁻ у розчині будуть зростати. Отже, молекули HBr у водних розчинах можуть існувати лише в силь-

нокислому середовищі за підвищеної температури. Щоб з'ясувати їхню здатність до реакцій з різними органічними речовинами, проведено термодинамічний аналіз типових реакцій (за даними фундаментального довідника [12] для газоподібних речовин). Звичайно, що одержані результати (табл. 1) не можуть співпадати з термодинамічними характеристиками цих же реакцій у водних розчинах, але вони достатні для оцінки імовірності цих реакцій. Для порівняння в табл. 1 включені також дві реакції з вільним бромом (Br_2), які легко йдуть навіть за невисокої температури.

Нагадаємо, що зміни ентальпії (ΔH°) для екзотермічних реакцій завжди негативні, а для ендотермічних — позитивні. Але реально реакція може відбуватись лише тоді, коли її ΔG° (зміна енергії Гіббса) виявиться негативним. При цьому імовірність реакції тим більша, чим негативніша її величина ΔG° .

Із табл. 1 видно, що обмінні реакції HBr з похідними вуглеводнів можливі лише зі спиртами та амінами (реакції 1 і 2), які не мають ароматичних радикалів. Але найвигодніші термодинамічні характеристики мають сильно екзотермічні реакції приєднання HBr до ненасичених вуглеводнів (реакції типу 6). Самі ж вуглеводні, як насичені, так і ароматичні, в обмінні реакції з утворенням водню (реакції 10 і 11) вступати не можуть. Проте легко повинні реалізовуватись зворотні реакції дебромовування воднем, які мають такі ж самі термодинамічні характеристики, тільки з протилежними знаками. Реакції вуглеводнів із елементарним бромом не мають термодинамічних обмежень і можуть відбуватись в широкому діапазоні значень температури.

Одержані результати узгоджуються з фактичними даними органічної хімії, але не можуть нічого повідомити про температурний поріг відповідних реакцій, який визначається лише величиною їх енергії активації. У нашому випадку можна стверджувати, що енергія активації реакцій з елементарним бромом має бути значно меншою, ніж в аналогічних реакціях за участю HBr , оскільки енергія зв'язку (D_0) в молекулах Br_2 набагато менша: $D_0(\text{Br}-\text{Br}) = 190,2$ кДж/моль, а $D_0(\text{H}-\text{Br}) = 390,5$ кДж/моль. Тому можна очікувати, що навіть реакції HBr з ненасиченими сполуками (типу 6) реалізовуватимуться лише за $t > 100$ °С, тобто в гідротермальних умовах.

На рис. 2 представлені дані про хлор-бромні коефіцієнти у водах грифонів і струй в гідро-

термальній системі *Salton Sea*, де породи на глибині у зоні розлому нагріті до 200–300 °С [21]. Як видно, виразно проявились два різних тренди змін Cl/Br (мас.) з ростом концентрації хлору у воді. Тренд 2 автори справедливо відносять до вод вилуговування кам'яної солі NaCl , а тренд 1 вважають результатом термодифузійного концентрування морської води у зоні високих значень температури. Проте залишається незрозумілим, чому в цих водах величина Cl/Br (мас.) виявилась не близькою до 300, а в декілька разів більшою. На наш погляд,

Таблиця 1. Термодинамічні характеристики (кДж/моль) газофазних реакцій HBr з різними типами органічних сполук (розраховано за даними [12])

Table 1. Thermodynamic characteristics (kJ/mole) of gas-phase reactions of HBr with different type organic compounds (calculated on the basis of data [12])

Номер реакції	Реакція (ідеальні гази)	298 К		400 К	
		ΔH	ΔG	ΔH	ΔG
<i>Похідні вуглеводнів</i>					
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	-34,8	-33,4	-34,5	-33,0
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NH}_3$	-27,5	-26,5	-27,6	-26,1
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{S}$	-1,84	-1,42	-2,14	-1,26
<i>Ароматичні сполуки</i>					
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	-4,23	-3,94	-4,48	-3,81
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{NH}_3$	8,71	8,96	8,16	9,04
<i>Ненасичені сполуки</i>					
6	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{CHBrC}_2\text{H}_5$ бутен-1 2-бромбутан	-83,8	-43,8	-83,9	-30,2
7	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 1-бромбутан	-71,0	-30,9	-71,3	-17,2
8	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{CHBrC}_2\text{H}_5$ бутен-2	-76,9	-38,4	-76,4	-25,3
9	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{HBr} = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ бутен-1 1-бромбутан	-0,33	-2,89	-0,88	-3,73
<i>Вуглеводні</i>					
10	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$	56,9	60,0	58,2	60,7
11	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2$	58,4	62,3	60,0	63,2
12	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	-15,6	-46,7	-45,9	-51,0
13	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$	-14,2	-44,5	-44,2	-48,5

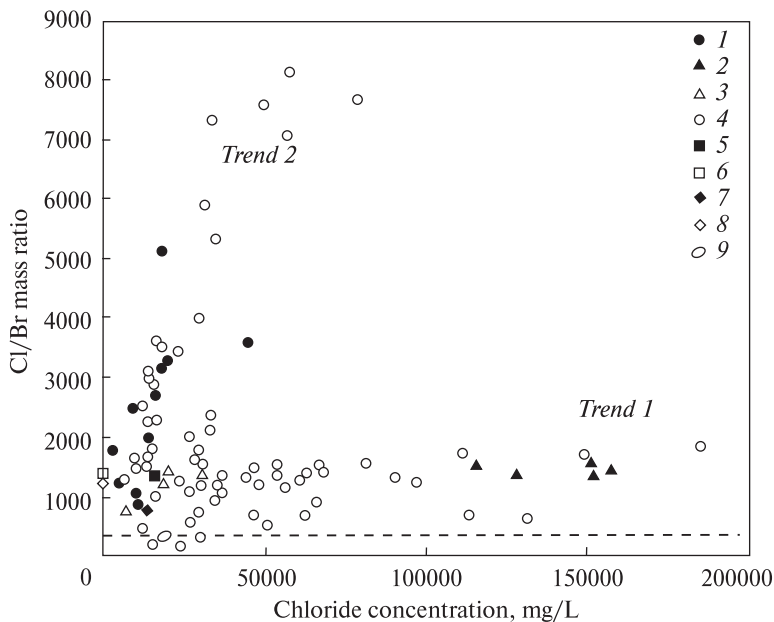


Рис. 2. Хлор-бромні коефіцієнти у водах грифонів і струй в гідротермальній системі Salton Sea, Каліфорнія, США [21]. Пунктиром позначена лінія концентрування морської води до осадження галіту; 1 — окремі дослідження; 2 — гіперсоляні; 3 — низькі рівні; 4 — А. Шурц, неопубл. дані; 5 — оз. Солтон Сі; 6 — зрошувальна вода; 7 — дренажні води (max); 8 — дренажні води (med); 9 — морська вода

Fig. 2. The chloride/bromide coefficients in waters of griffons and streams in the hydrothermal system Salton Sea, California, USA [21]. Dotted line is a line of concentration of sea water up to halite precipitation; 1 — this study; 2 — hypersaline; 3 — low TDS; 4 — A. Sturz, unpubl. data; 5 — Salton Sea; 6 — irrigation waters; 7 — drain water (max); 8 — drain waters (med); 9 — sea water

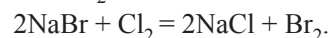
причиною цієї аномалії могло бути хімічне зв'язування значної частини бромної морської води шляхом приєднання НВг до ненасичених фрагментів органічної речовини осадкових порід, частина якої постійно виноситься у вигляді важких бітумів у складі мінеральної частини вод грифонів.

Реакції за участю іонів Br⁻. Теоретично іони Br⁻ могли б реагувати з органічними речовинами способом заміщення, витісняючи атомні групи, що можуть існувати у вигляді аніонів. Реакції такого роду наведені в табл. 2 разом із розрахованими для них величинами ΔH° і ΔG° за 298 К. Хоч точність цих розрахунків і невелика, вони впевнено вказують на неможливість їх реалізації за невисокої температури. Отже, пряме зв'язування іонів Br⁻ з органічними речовинами неможливе. Але це може бути, якщо перевести іони Br⁻ в більш реакційноздатну форму молекулярного бромиду (Br₂), тобто окиснити бромід-іони.

Кількість природних окиснювачів, які могли б виконати цю роботу, невелика. При цьому для визначення їх здатності окиснювати Br⁻ необов'язково розраховувати повні термодинамічні характеристики усіх відповідних реакцій; досить обмежитись порівнянням окисно-відновного потенціалу системи Br₂/Br⁻ з відповідними потенціалами інших окиснювачів. Таке співставлення наведено в табл. 3. До числа можливих окиснювачів зараховано і біхромат-іон Cr₂O₇²⁻, натрієва сіль якого іноді використовується для приготування буринних

розчинів і може потрапляти в підземні води внаслідок буріння свердловин. Для рН-залежних систем величина E° розрахована для кислото, нейтрального і лужного середовищ.

Як видно, елементарний бром сам належить до числа сильних окиснювачів. Система Cl₂/Cl⁻ має більший окисний потенціал, тому Cl₂ легко витісняє Br₂ із розчинів бромідів:



Але вже іони Fe³⁺ робити цього не можуть. Серед рН-залежних окиснювачів найсильнішими за будь-яких значень рН виявляються вільні радикали OH·, які часто утворюються у

Таблиця 2. Термодинамічні характеристики (кДж/моль) гіпотетичних реакцій заміщення за участю іонів Br⁻ (розраховано за даними [6, 12])

Table 2. Thermodynamic characteristics (kJ/mole) of hypothetical displacement reactions with the participation of ions of Br⁻ (calculated on the basis of data [6, 12])

Номер реакції	Рівняння реакції	ΔH° ₂₉₈	ΔG° ₂₉₈
14	C ₂ H ₅ OH (г) + Br ⁻ (р-н) = C ₂ H ₅ Br (г) + OH ⁻ (р-н)	62,4	89,0
15	C ₂ H ₅ SH (г) + Br ⁻ (р-н) = C ₂ H ₅ Br (г) + SH ⁻ (р-н)	86,1	94,7
16	C ₂ H ₅ NO ₂ (г) + Br ⁻ (р-н) = C ₂ H ₅ Br (г) + NO ₂ ⁻ (р-н)	54,2	79,1
17	C ₆ H ₅ NO ₂ (г) + Br ⁻ (р-н) = C ₆ H ₅ Br (г) + NO ₂ ⁻ (р-н)	106,1	92,9
18	C ₆ H ₅ OH (г) + Br ⁻ (р-н) = C ₆ H ₅ Br (г) + OH ⁻ (р-н)	93,0	118,5

водах під дією космічних променів або радіації. Дещо слабші окисні властивості має озон O_3 , який може потрапляти з повітря лише у поверхневі води. Очевидно, що OH^- і O_3 повинні легко окиснювати Br^- до Br_2 за будь-яких значень рН.

Значно слабшим окиснювачем виявляється пероксид водню H_2O_2 , який звичайно утворюється у водах в ході "анігіляції" радикалів OH^\cdot ($OH^\cdot + OH^\cdot = H_2O_2$). Проте E° пероксиду водню перевищує E° броду лише в нейтральному і кислому середовищах. Отже, окиснювати Br^- в лужному середовищі H_2O_2 не може. Ще слабші окисні властивості у кисню (O_2), $Cr_2O_7^{2-}$ і MnO_2 ; вони здатні окиснювати Br^- тільки в сильнокислому середовищі.

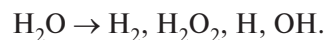
Отже, в природних умовах практично мають значення лише такі окиснювачі бромідів: OH^- , Cl_2 , O_3 та H_2O_2 . Хлор в цей ряд ми включили тому, що у водах морського походження поява радикалів OH^\cdot призводить, перш за все, до окиснення іонів Cl^- як найбільш поширених: $2Cl^- + 2OH^\cdot = Cl_2 + 2OH^-$. У таких умовах Cl_2 відіграватиме роль вторинного окиснювача. Окиснення Br^- за участю OH^- , Cl_2 та O_3 відбувається дуже легко, а за участю H_2O_2 вимагає уже великої енергії активації. В роботі [18] показано, що введення H_2O_2 в практично нейтральну стерилізовану воду оз. Тегелер не спричиняє зміни в ній концентрації іонів Br^- . Але після додавання бромпероксидази (каталізатора) концентрація Br^- у воді починає зменшуватись, а броморганічних сполук — зростати. У присутності фототрофних бактерій *Microcystis aeruginosa* у водах оз. Тегелер самочинно утворюється така ж система, яка залежно від інтенсивності світла періодично змінює у воді концентрації Br^- та БОС. Варто підкреслити, що ця бактеріальна система продовжує працювати і в умовах відсутності світла протягом 12 днів, поки не будуть вичерпані усі запаси бромпероксидази.

Проведений аналіз показує, що в підземних водах на території Волино-Поділля на величину Cl/Br (мас.) звичайно можуть впливати лише два фактори: радіоактивність вмісних порід або надходження поверхневих вод, що заражені фототрофними бромокиснювальними бактеріями.

Загальний радіаційний рівень у породах Львівського палеозойського прогину залежить, очевидно, від вмісту радіоактивних елементів, концентрація яких найвища у вулканогенних

породах. У роботі [9] показано, що відклади силуру в прогині вміщують багато туфів, яких майже немає в породах кембрію та девону. Тому порові і пластові води силуру завжди збагачені радіонуклідами (U^{238} , Ra^{226} , K^{40}). У процесі консолідації силурійських відкладів ці води по різних диз'юнктивних порушеннях були витіснені у породи кембрію і девону, збагачуючи їх радіонуклідами лише у зонах тектонічних порушень. Тому радіаційна активність порід кембрію і девону в прогині є дуже мінливою. Це недавно виявили автори [2], дослідження яких охопили і Великомоствівську площу (табл. 4). Як видно, основним адсорбентом радіоактивних елементів були аргіліти та алевроліти. Найменша активність властива доломітам, що мабуть пов'язано з їх монологічністю. Спробуємо оцінити можливі геохімічні наслідки окиснювального впливу радіації аргілітів Великомоствівської площі, вважаючи, що вона практично не змінювалась протягом останнього мільйона років.

Як відомо [7], радіоліз води призводить до утворення різних продуктів:



Дослідами [5, с. 828] встановлено, що вихід цих продуктів на кожні 100 еВ радіаційної

Таблиця 3. Стандартні окисно-відновні потенціали броду та інших окиснювачів за різних рН (розраховано за даними [1, 4, 21])

Table 3. Standardized oxidation-reduction potentials of brome and other oxidizers with different pH (calculated on the basis of data [1, 4, 21])

Номер з/п	Рівняння напівреакції	E° , В за		
		pH = 0	pH = 7	pH = 14
1	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	—	1,065	—
2	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	—	1,359	—
3	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	—	0,771	—
4	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,271	0,857	0,442
5	$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	1,988	1,574	1,160
6	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,77	1,36	0,94
7	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,24	0,83	0,42
8	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,35	0,38	—
9	$OH^- + H^+ + e^- = H_2O$	2,80	2,4	2,0

енергії в нейтральних умовах становить: $G(\text{H}_2) = 0,45$; $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,70$; $G(\text{H}) = 2,7$; $G(\text{OH}) = 2,2$ часток.

Із табл. 4 видно, що в 1 кг аргілітів за 1 с проходить в середньому 972 α -розпадів (U^{238} , Ra^{226} , $W = 4,78$ МеВ) та 3417 β -розпадів (K^{40} , $W = 1,325$ МеВ). Тоді загальна енергія усіх розпадів за 1 с складатиме: $W = 972 \cdot 4,78 + 3417 \cdot 1,325 = 9174$ МеВ. Отже, загальний вихід головного окиснювача ОН протягом року досягне: $N = 9174 \cdot 10^4 \cdot 2,2 \cdot 86400 \cdot 365 = 6,36 \times 10^{15}$ часток.

Таким чином, за 1 млн рр. їх вихід становитиме $6,36 \cdot 10^{21}$ часток, які здатні окиснити до елементарного стану таку ж кількість іонів Br^- , що становить:

$$M = 6,36 \cdot 10^{21} / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ моля} \\ \text{або } 847 \text{ мг Br.}$$

Вміст бром у морській воді ~ 67 мг/дм³ [13, с. 159]. Отже, радіогенний гідроксил здатний

окиснити весь бром із 12,6 л морської води і перевести його потім у різні БОС. Але це можливо лише у тому випадку, коли вода виключена із загальної системи кругообігу (ізольований резервуар), а в породах не було інших відновників, крім іонів Br^- . Тому фактичний ефект радіаційного окиснення бром у буде меншим не набагато, бо в наших розрахунках не врахована енергія γ -випромінювання, яка у випадку K^{40} ($W = 1,46$ МеВ) навіть більша за енергію β -розпаду [11].

Отже, є усі підстави вважати, що саме це відбувалось на Великомоствіському газовому родовищі, де за повторного аналізування пластових вод у св. 10 і 23 раптом зафіксовано води з Cl/Br (мас.) > 10000 (табл. 5). Припускаємо, що це стало наслідком гідрогеологічного розкриття одного з ізольованих резервуарів, де основна маса іонів Br^- під впливом радіації виявилась зв'язаною в БОС. Відмітимо, що вміст

Таблиця 4. Межі змін радіометричних параметрів порід девону і кембрію на Великомоствіській площі [2]

Table 4. Variation boundaries of radiometric parameters of the Devonian and Cambrian rocks in the Velyki Mosty area [2]

Порода	Вік	Питома α -активність, Бк/кг			Питома β -активність, Бк/кг			Вміст U, сер., 10^{-4} %	Вміст K_2O , сер., %
		min	max	сер.	min	max	сер.		
Аргіліти, алевроліти	D	735	1164	972	2632	4323	3417	3,4	5,52
Вапняки	D	50	982	239	206	2300	734	1,2	1,23
Доломіти	D	41	1408	725	174	834	504	2,7	0,86
	D	126	168	147	215	372	293	0,9	0,52
Вапняки	E	463	758	610	250	1601	926	2,3	1,54
Доломіти	E	126	463	351	477	819	659	1,6	1,11
Пісковики	E	210	800	451	177	1401	684	1,9	1,15

Таблиця 5. Води свердловин Великомоствіського газового родовища, у яких за повторного аналізування визначено аномально високі хлор-бромні коефіцієнти (за матеріалами ДП "Західукргеологія")

Table 5. Waters from the boreholes of the Velyki Mosty gas field that showed abnormally high chloride/bromide coefficients during reanalyzing (according to material of SE "Zakhidukrgeologia")

Номер св.	Глибина відбору, м Вік	M, г/дм ³ рН	Формула складу	rNa/rCl	Cl/Br (мас.)	J, мг/дм ³
<i>Основні аналізи</i>						
10	2228—2233 D_{2st}	111 5,2	$\text{Cl}98\text{SO}_42/$ $\text{Na}76\text{Ca}18\text{Mg}5$	0,78	210	6,34
21	2253—2368 D_2lp_{3+pch}	156 5,8	$\text{Cl}1100/\text{Na}66\text{Ca}27\text{Mg}6$	0,67	121	7,40
<i>Повторні аналізи (дати невідомі)</i>						
10	2235—2236 D_{2st}	131 7,5	$\text{Cl}97\text{SO}_43/$ $\text{Na}69\text{Ca}21\text{Mg}10$	0,71	12344	0,08
21	2285—2290 D_{2pch}	153 5,2	$\text{Cl}99\text{SO}_41/$ $\text{Na}70\text{Ca}21\text{Mg}8$	0,71	14679	0,08

Таблиця 6. Пластові води Локачинського газового родовища з високим (понад 1000) значенням хлор-бромних (масових) коефіцієнтів (за матеріалами ДП "Західукреологія")
 Table 6. Formation waters of the Lokachy gas field with a high (over 1000) value of chloride/bromide (mass) coefficients (according to material of SE "Zakhidukreologia")

Номер св.	H, м	Вік	M, г/дм ³	pH	Тип води*	rNa/rCl	Cl/Br (мас.)	J, мг/дм ³
1	994	D ₂	72,66	6,5	Cl/NaCaMg	0,68	1774	0,85
1	1052	D ₂	71,56	5	Cl/NaCaMg	0,65	1621	—
1	1075	D ₁	84,54	6	Cl/NaCaMg	0,63	1418	0,42
1	1143	D ₁	43,77	6,5	Cl/NaCaMg	0,67	5856	—
2	974	D ₂	43,77	6	Cl/NaCaMg	0,72	2243	—
2	1037	D ₁	88,83	5,5	Cl/NaCaMg	0,62	1511	0,85
2	1047	D ₁	13,39	7	ClHCO ₃ SO ₄ /Na	1,39	2482	—
2	1052	D ₁	88,83	5,5	Cl/NaCaMg	0,62	64005	10,0
2	1095	D ₁	58,53	5	Cl/NaCaMg	0,68	5292	—
3	983	D ₂	28,46	6	Cl/NaCa	0,59	22136	—
6	1086	D ₁	41,04	8	Cl/NaCa	0,64	9926	—
8	953	D ₂	72,34	5,5	Cl/NaCaMg	0,65	2609	—
8	968	D ₂	47,96	6,5	Cl/NaCaMg	0,55	3931	—
23	958	D ₂	43,88	6,5	Cl/NaCaMg	0,73	1821	—
23	984	D ₂	37,68	6	Cl/NaCaMg	0,53	8899	0,85
23	988	D ₁	10,19	8	ClHCO ₃ /Na	1,15	3905	—
23	1033	D ₁	9,44	7	ClHCO ₃ /NaCa	0,92	4250	—
23	2065	Є	118,87	5	Cl/CaNaMg	0,41	2162	—
27	989	D ₁	10,48	8	ClHCO ₃ /Na	1,15	3905	—
27	1033	D ₁	9,44	7	ClHCO ₃ /NaCa	0,92	4250	—

Примітка. * У формулі типу води вказані компоненти, вміст яких перевищує 10 %-екв.

Note. * in formulas of water type the authors indicate components, which content does not exceed 10 %-eq.

іонів J⁻ в повторних аналізах різко зменшився, що також може бути результатом радіаційного окиснення.

На Локачинському газовому родовищі (ЛГР) води з аномально високим значенням Cl/Br (мас.) поширені набагато більше (табл. 6) і часто займають майже весь розріз девону. Характерно, що тут свердловини (св. 1, 2, 23) з високим значенням Cl/Br (мас.) локалізуються поблизу Локачинського розлому, який міг слугувати шляхом для підйому радіоактивних силурійських вод. Все це дозволяє припустити, що і тут причиною появи вод з аномально високим значенням Cl/Br (мас.) було радіаційне окиснення іонів Br⁻ з наступним бромованням розсіяної органічної речовини, а більша поширеність таких вод пов'язана з меншим ущільненням девонських порід. Як видно, і тут води з високим коефіцієнтом Cl/Br (мас.) мають, як правило, дуже низьку концентрацію іонів J⁻.

Проте виявляється, що в деяких свердловинах (св. 27, окремі проби в св. 2 і 23) ЛГР води з високим значенням Cl/Br (мас.) мають невелику мінералізацію та явні ознаки поверхнево-

го походження ($rNa/rCl > 1$; тип HCO₃—SO₄). Не виключено, що в цих випадках відбувалось бактеріальне поглинання іонів Br⁻ з прямим синтезом БОС. Існування процесів такого роду відомо давно (в морських і озерних водах), але механізми їх досі залишаються невідомими [17].

Висновки. Аналіз показав, що існують три основні шляхи хімічного зв'язування бромів із природних вод з утворенням броморганічних сполук:

1. Реакції обміну молекулярного HBr з насиченими спиртами і амінами або більш вигідне приєднання до ненасичених сполук, що можливо лише в кислому середовищі і за достатньо високих значень температури (гідротерми).

2. Реакції окиснення іонів Br⁻ до елементарного бромів з наступним бромованням розсіяної органічної речовини. Природними окиснювачами можуть бути лише озон (O₃), гідроксилрадикали (OH[·]) та пероксид водню (H₂O₂), які мають фото- або радіохімічне походження. Реакції з O₃ і OH[·] можливі за будь-яких умов, а з H₂O₂ — лише в нейтральних і кислих розчинах

за достатньо високої температури або наявності катализатора.

3. Біохімічне окиснення іонів Br^- з прямим утворенням броморганічних сполук за участі фототрофних бактерій і водоростей. Відіграють основну роль у природних процесах, механізми яких досі залишаються невідомими. Одним із варіантів може бути окиснення пероксидом водню в присутності бромпероксидази за участю фототрофних ціанових бактерій *Microcystis aeruginosa*.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. — К. : Либідь, 1993. — 544 с.
2. Вишва С., Онищук Д., Онищук І. Радіоактивність порід-колекторів нафтогазоперспективних площ Волино-Поділля // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка. — 2012. — № 59. — С. 7–11.
3. Гарасимчук В.Ю., Колодій В.В., Кулинич О.В. Генеза висококонцентрованих солянок піднасувних відкладів південно-східної частини зовнішньої зони Передкарпатського прогину // Геологія і геохімія горючих копалин. — 2004. — № 4. — С. 105–118.
4. Добош Д. Электрохимические константы: Справ. для электрохимиков. — М. : Мир, 1980. — 365 с.
5. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4. Пиromеталлургия-С / Гл. ред. И.Л. Кнунянц и др. — М. : Сов. энцикл., 1965. — 1182 с.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Под ред. А.И. Тугаринова. — М. : Атомиздат, 1971. — 240 с.
7. Радиационная химия / Под ред. Г. Моглера. — М. : Госатомиздат, 1963. — 294 с.
8. Реми Г. Курс неорганической химии / Под ред. А.В. Новоселовой. — М. : Изд-во иностр. лит., 1963. — Т. 1. — 920 с.
9. Різун Б., Павлюк М., Медведєв А., Кінах М. Силурійські поховані рифи Волино-Поділля в контексті перспектив нафтогазоносності // Геологія і геохімія горючих копалин. — 2007. — № 4. — С. 5–24.
10. Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты. — М. : Мир, 1988. — 480 с.
11. Справочник химика : В 3 т. Т. 1. Общие сведения строения важнейших веществ. Лабораторная техника / Гл. ред. Б.П. Никольский. — М.-Л. : Госхимиздат, 1962. — 1071 с.
12. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений / Под ред. Я.И. Герасимова. — М. : Мир, 1971. — 944 с.
13. Шонф Т. Палеоокеанология. — М. : Мир, 1982. — 311 с.
14. Alcalá F.J., Custodio E. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal // J. Hydrol. — 2008. — 359. — P. 189–207.
15. Davis S.N., Fabryka-Martin J.T., Wolfsberg L.E. Variations of Bromide in Potable ground Water in the United States // Ground Water. — 2004. — 42, No 6. — P. 902–909.
16. Davis S.N., Whittemore D.O., Fabryka-Martin J.T. Uses of Chloride/Bromide Ratios in Studies of Potable Water // Ground Water. — 1998. — 36, No 2. — P. 338–349.
17. Hütteroth A. Bildung organischer Bromverbindungen in Oberflächengewässern sowie Studien zum Verhalten während der Uferfiltration [Elektronний ресурс]: dissertation Technische Universität Berlin. — Berlin, 2006. — 153 p. — Режим доступу: <http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/index/index/docId/1407>. — Дата звернення 24.12.2013.
18. Hütteroth A., Putschew A., Jekel M. Natural Production of Organic Bromine Compounds in Berlin Lakes // Environ. Sci. Technol. — 2007. — 41. — P. 3607–3612.
19. Katz B.G., Eberts S.M., Kaufman L.J. Using Cl/Br ratios and other indicators to assess potential impacts on groundwater quality from septic systems: A review and examples from principal aquifers in the United States // J. Hydrol. — 2011. — 397. — P. 151–166.
20. McArthur J.M., Sikdar P.K., Hoque M.A., Chosal U. Waste-water impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam // Sci. Total Environ. — 2012. — 437. — P. 390–402.
21. Svensen H., Karlsen D.A., Sturz A., Backer-Owe K., Banks D.A., Planke S. Processes controlling water and hydrocarbon composition in seeps from the Salton Sea geothermal system, California, USA // Geology. — 2007. — 35, No 1. — P. 85–88.

Надійшла 02.04.2014

REFERENCES

1. Antropov, L.I. (1993), *Teoretycha elektrokhimii*, Lybid, Kyiv.
2. Vyzhva, S., Onyshchuk, D. and Onyshchuk, I. (2012), *Vishky Kyivskoho natsionalnoho universytetu im. T.G. Shevchenka*, No 59, pp. 7–11.
3. Harasymchuk, V.Yu., Kolodii, V.V. and Kulynych, O.V. (2004), *Geologiya i geokhimiya goriuchykh kopalyn*, No 4, pp. 105–118.
4. Dobosh, D. (1980), *Elektroximicheskie konstanty, spravochnik dlya elektroximikov*, Mir, Moskva.
5. Knunyanz, I.L. (ed.) (1965), *Kratkaya khimicheskaya enciklopediya*, Vol. 4, *Pirometallurgiya-S.*, Sov. E'ncikl., Moskva.
6. Naumov, G.B., Ry'zhenko, B.N. and Xodakovskij, I.L. (1971), in Tugarinov A.I. (ed.), *Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlya geologov)*, Atomizdat, Moskva.
7. Mogler, G. (ed.) (1963), *Radiacionnaya ximiya*, Gosatomizdat, Moskva.
8. Remi, G. (1963), *Kurs neorganicheskoy khimii*, Vol. 1, in Novosyolova, A.V. (ed.), *Izd-vo inostr. lit-ry*, Moskva.
9. Rizun, B., Psavliak, M., Medvedev, A. and Kinakh, M. (2007), *Geologiya i geokhimiya goriuchykh kopalyn*, No 4, pp. 5–24.
10. Sonnenfeld, P. (1988), *Rassoly i e'vapority*, Mir, Moskva.
11. Nikol'skij, B.P. (ed.) (1962), *Spravochnik khimika*, Vol. 1, *Obshhie svedeniya stroeniya vazhejsnix veshstv. Laboratornaya texnika*, Gosximizdat, Moskva-Leningrad.
12. Stall, D., Vestram, E. and Zinke, G. (1971), *Ximicheskaya termodinamika organicheskix soedinenij*, in Gerasimov, Ya.I. (ed.), Mir, Moskva.

13. Shopf, T. (1982), *Paleoceanologia*, Mir, Moskva.
14. Alcalá, F.J. and Custodio, E. (2008), *J. Hydrol.*, Vol. 359, pp. 189-207.
15. Davis, S.N., Fabryka-Martin, J.T. and Wolfsberg, L.E. (2004), *Ground Water*, Vol. 42 No 6, pp. 902-909.
16. Davis, S.N., Whittmore, D.O. and Fabryka-Martin, J.T. (1988), *Ground Water*, Vol. 36 No 2, pp. 338-349.
17. Hütteroth, A. (2006), *Bildung organischer Bromverbindungen in Oberflächengewässern sowie Studien zum Verhalten während der Uferfiltration*: dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, pp. 1-153, available at: <http://opus4.kobv.de/opus4-tuberlin/frontdoor/index/index/docId/1407> (accessed 24.12.2013).
18. Hütteroth, A., Putschew, A. and Jekel, M. (2007), *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp. 3607-3612.
19. Katz, B.G., Eberts, S.M. and Kaufman, L.J. (2011), *J. Hydrol.*, Vol. 397, pp. 151-166.
20. McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Hoque, M.A. and Chosal, U. (2012), *Sci. Total Environ.*, Vol. 437, pp. 390-402.
21. Svensen, H., Karlsen, D.A., Sturz, A., Backer-Owe, K., Banks, D.A. and Planke, S. (2007), *Geology*, Vol. 35 No 1, pp. 85-88.

Received 02.04.2014

С.В. Кушнир, М.В. Кость, Р.П. Паньків

Институт геологии и геохимии
горючих ископаемых НАН Украины
79060, г. Львов, Украина, ул. Научная, 3-а
E-mail: M_Kost_2007@ukr.net

ХИМИЧЕСКОЕ СВЯЗЫВАНИЕ БРОМА ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)

Показано, что существует три основных пути химического связывания брома из природных вод с образованием броморганических соединений. 1. Реакции обмена молекулярного HBr с насыщенными спиртами и аминами или еще более выгодные реакции присоединения к ненасыщенным соединениям. Возможны лишь в кислой среде при достаточно высоких значениях температуры (гидротермы). 2. Реакции окисления ионов Br⁻ до элементарного брома с последующим бромированием рассеянного органического вещества. Природными окислителями могут служить озон (O₃), гидроксилрадикалы (OH[·]) и пероксид водорода (H₂O₂), имеющие фото- или радиохимическое происхождение. Реакции с O₃ и OH[·] возможны при любых условиях, а с H₂O₂ — только в нейтральных и кислых растворах при достаточно высокой температу-

ре или наличии катализатора. 3. Биохимическое окисление ионов Br⁻ с образованием броморганических соединений при участии фототрофных бактерий или водорослей. Играет важнейшую роль в природных процессах, однако механизм процесса еще неизвестен. Одним из его вариантов можно считать окисление H₂O₂ в присутствии бромпероксидазы при участии фототрофных циановых бактерий *Microcystis aeruginosa*. Приведены примеры геологической реализации всех названных путей.

Ключевые слова: природные воды, хлор-бромный коэффициент, химические реакции, термодинамические расчеты, радиохимические процессы, броморганические соединения.

S.V. Kushnir, M.V. Kost', R.P. Pankiv

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of National Academy of Sciences of Ukraine
3-a, Naukova str., Lviv, Ukraine, 79060
E-mail: M_Kost_2007@ukr.net

CHEMICAL BINDING OF BROMINE WITH ORGANIC MATTERS FROM NATURAL WATERS (PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS)

Evidence is presented that there are three main ways of chemical binding of bromine from natural waters with the formation of organobromine compounds. 1. Exchange reactions between molecular HBr and saturated with alcohol and amines or more favourable reactions of addition to unsaturated compounds. They are possible only in acid medium at rather high temperatures (hydrotherms). 2. Oxidizing reactions of Br⁻ ions up to elementary bromine with further brominations of dispersed organic matter. Ozone (O₃), hydroxylradicals (OH[·]) and hydrogen peroxide (H₂O₂), that are of photo- and radiochemical origin, may serve as natural oxidizers. Reactions with O₃ and OH[·] are possible under any conditions, and with H₂O₂: only in neutral and acid solutions at rather high temperatures and if a catalyzer is available. 3. Biochemical oxidizing of Br⁻ ions with the formation of organobromine compounds with the participation of phototrough bacteria and algae. It plays the important role in natural processes, but the mechanism of the process is still unknown. Oxidizing of H₂O₂ in the presence of bromperoxidase with the participation of phototrough cyanogens bacteria *Microcystis aeruginosa* may be considered as one of variants of the process. Examples of geological realization of all mentioned ways are given.

Keywords: natural waters, chloride/bromide coefficient, chemical reactions, thermodynamic calculations, radiochemical processes, organobromine compounds.