

OD ČEGA ZAVISI KVALITET VODE WHAT DETERMINES THE WATER QUALITY

B. Dalmacija¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Perirodno-matematički fakultet, Depertman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad, Srbija

Izvod

U prirodnim vodama kao izuzetno složenim sredinama, različite materije, bez obzira da li se radi o prirodnim sastojcima voda ili o supstancama koje u njih dospevaju čovekovom aktivnošću, podležu jednom ili većem broju različitih procesa. Od fizičko-hemijskih, odnosno biohemijskih procesa, koji bitno opredeljuju oblike nalaženja, ponašanje i sudbinu supstanci u vodenoj sredini posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksidoredukcije, metabolitički procesi i bioakumulacija. U zavisnosti koji su procesi dominantni na datom lokalitetu, zatim kakav je hemijski sastav zemljišta, kakva je biološka aktivnost, kakav je antropogeni uticaj zavisice kvalitet vode, bilo da je ona površinska, podzemna ili se nalazi u atmosferi. U radu su prikazani osnovni procesi i mehanizmi koji utiču na kvalitet vode. Svi procesi su ilustrovani odgovarajućim primerima.

Ključne reči: Kvalitet vode, površinske vode, podzemne vode, sediment

Abstract

In natural waters as a highly complex environment, a different matter, regardless of whether they are natural water ingredients or substances which mature in water by man activity, are subject to one or several different processes. Physical, chemical or biochemical processes are determining finding shapes, behavior and fate of substances in the aquatic environment. Particularly important are: dissolution, adsorption, evaporation, photolysis, hydrolysis, oxidation-reduction, metabolic processes, and bioaccumulation. Depending on which processes are dominant in a given locality, what is the chemical composition of soil, biological activity, and human influence will determine quality of water, whether it is surface, underground or atmospheric. This paper presents the underlying processes that affect water quality. All processes are illustrated by examples.

Keywords: Water quality, surface water, underground water, sediment

1. UVOD

Voda koja se nalazi u prirodi nije "čista voda". Ona u sebi sadrži određen broj supstanci, koje mogu da budu rastvorene ili da se kao čvrste nalaze razmućene u vodi, obrazujući koloidne

rastvora ili suspenzije. U toku godišnjeg hidrološkog ciklusa kvalitet površinskih voda zavisi od atmosferskih padavina, nanosa, odnosno erozije tla u slivu, naseljenosti i razvoja industrije u slivnom području. Hemijski sastav prirodne vode na Zemlji nije jedinstven. On zavisi od porekla vode, zemljišta kroz koje voda teče ili sa kojim je u dodiru, kao i od biljnih i životinjskih vrsta koje u njoj žive. Pored toga, izmena temperature u toku godišnjih doba, kao i mešanje različitih vrsta voda takođe su činioci koji utiču na smenu hemijskog sastava prirodnih voda. Usled svih ovih uticaja, hemijski sastav i sadržaj supstancija u vodama u prirodi nije stalan, čak ni u jednoj rečici, izvorištu ili moru, nego se neprekidno menja u manjoj ili većoj meri.

Procesi koji utiču na hemijski sastav prirodnih voda

Prirodne vode su složeni sistemi koji sadrže materije u obliku jona i molekula, mineralna i organska jedinjenja u obliku koloida, suspenzija i emulzija. U vodi se nalaze rastvoreni gasovi koji ulaze u sastav atmosfere, a takođe i materije koje nastaju kao rezultat životnih aktivnosti vodenih organizama i procesa hemijske interakcije u samoj vodenoj sredini. Formiranje sastava prirodnih voda nastaje kao rezultat interakcije vode sa sredinom - mineralima, zemljištem i atmosferom. Pri tome se odvijaju sledeći procesi: (i) rastvaranje jedinjenja; (ii) hemijska interakcija materija sa vodom i vodenim rastvorima; (iii) biohemijske reakcije i (iv) koloidno-hemijske interakcije. Delovanje svakog navedenog procesa opredeljuje se takvim uslovima interakcija materije sa vodom kao što su temperatura, pritisak i geološke specifičnosti. Pored prirodnih procesa, na formiranje sastava površinskih, podzemnih i atmosferskih voda znatno utiče i raznovrsna ljudska delatnost.

Prvu etapu u formiranju sastava prirodnih voda predstavlja interakcija sa atmosferom. Među supstancama koje dospevaju u vode iz atmosfere nalaze se organske i mineralne materije, a takođe i čestice prašine i čađi koje se nalaze u zagađenom vazduhu. Poznato je da jedna kap kiše od 50 mg padajući sa visine od 1 km, ispira $16,3 \text{ dm}^3$ vazduha, a 1 dm^3 kišnice ispira $3,26 \cdot 10^5 \text{ dm}^3$ vazduha. Srednji sadržaj soli u atmosferskim padavinama iznosi oko 35 mg/dm^3 .

Drugom etapom formiranja sastava prirodnih voda smatra se interakcija atmosferskih padavina sa zemljišnim pokrivačem, pri čemu važna uloga pripada prisustvu biljnog pokrivača i njegovom karakteru. Da bi došlo do slivanja vode sa zemljišta potrebno je da intenzitet kiše bude jednak ili veći od $0,5 \text{ mm/minuti}$, a ukupna količina padavina (za popunjavanje pora u površinskom sloju zemlje) ne manja od 15 mm . Pri interakciji voda koje se slivaju niz padinu sa zemljom zapaža se ispiranje uz stvaranje suspenzija, a takođe i prelaz elektrolita u vodu. Pri razmatranju ispiranja datog jedinjenja treba uzimati u obzir faktore kao što su njegova rastvorljivost, koeficijent adsorpcije i naelektrisanja jona. Pored toga, treba imati u vidu i karakteristike zemljišta u rečnom slivu. Pri određivanju brzine ispiranja supstanci iz zemljišta i dospevanja u vodu osnovna uloga pripada sadržaju organskih materija, posebno huminskih materija. Zemljište sa visokim sadržajem organskih materija bolje vezuje većinu hemijskih jedinjenja i time smanjuje ispiranje. Na brzinu ispiranja u rečnom slivu utiču i drugi faktori, na primer, sadržaj gline u zemljištu, pH vrednost zemljišta i poroznost.

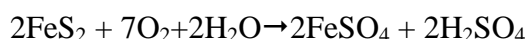
Pri interakciji vode sa zemljištem pored rastvaranja soli, zapažaju se i adsorpcija i jonska izmena. Mnoga zemljišta, a naročito černoze mi treset, poseduju značajnu jonoizmenjivačku sposobnost, koja je vezana za prisustvo huminskih kiselina u njima. Rastvaranje soli, adsorpcija i jonska izmena imaju svoje mesto i pri prodiranju vode u dubinu zemljišta. Na primer, rezultat jonske izmene adsorpcije jera spodelanatrijumaikalijumau vodi. Kalijum se sorbuje na zemljištu (posebno za glinu), a natrijum se na njemu ne zadržava i zbog toga značajno preovladava u prirodnim vodama. Dužina interakcije vode sa zemljištem i kontakt sa mineralima prilikom infiltracije uslovljavaju specifičnost sastava podzemnih voda.

Procesi interakcija između vode i minerala litosfere imali su važnu ulogu u formiranju hemijskog sastava ne samo prirodnih voda već i spoljašnjih slojeva litosfere. Kroz istorijski razvoj Zemlje minerali dospeli na njenu površinu erupcijom, bili su izloženi fizičkoj eroziji pod dejstvom vode i drugih prirodnih faktora (kolebanje temperature, isparavanje, drobljenje pri zamrzavanju vode u pukotinama), a takođe i hemijskoj eroziji kao rezultat izmene jona koji ulaze u sastav kristalne rešetke minerala vodoničnim jonima.

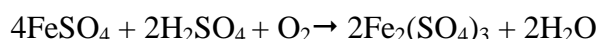
Proces površinskog raspadanja zahvata one stene i minerale koji su nestabilni pod egzogenim uslovima, tj. nisu stabilni u prisustvu vode, ugljen-dioksida i kiseonika. U prvom redu to su aluminosilikati magmatskog porekla, a zatim druge stene i minerali, ali u manjoj meri. Ovi procesi se odvijaju u litosferi i od suštinskog su značaja za proces mobilizacije i prenosa štetnih materija neorganskog porekla. Njihova uloga se ogleda u procesu oslobađanja štetnih materija tokom degradiranja i erodovanja matriksa minerala domaćina koji nosi u sebi veće ili manje koncentracije štetnih materija. Na primer, za karbonatni matriks se vezuju Ca, Mg, Fe, Cd, Ce, Mn, Sr, Ba, Cu, Pb, Zn i drugi elementi koji se tokom kisele degradacije karbonatnih stena lako oslobađaju i dospevaju u vodene tokove. Kisele degradacije karbonatnih stena se mogu prikazati sledećim hemijskim reakcijama:



Eroziji se podvrgavaju i sulfidi metala, pri čemu se u ovom slučaju proces ubrzava na račun oksidacionog dejstva kiseonika, usled čega nastaje sumporna kiselina koja pojačava dalju eroziju:

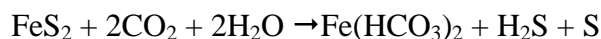


Ako je prisutan kiseonik u višku dvovalentno gvožđe se oksiduje u trovalentno:



Uzevši u obzir i hidrolizu nastalog gvožđe(III)-sulfata jasno je da dolazi do povećavanja kiselosti vode i povećanja korozionog efekta, a time i ubrzavanja procesa rastvaranja stena.

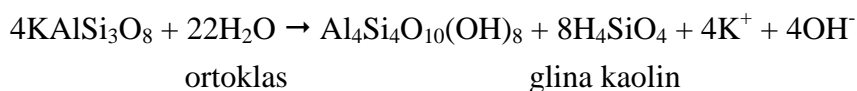
Bez prisutva kiseonika, pod uticajem ugljene kiseline rastvaranje pirita može da se dešava prema sledećoj hemijskoj jednačini:



Ako se stena nađe u vlažnoj sredini koja sa sobom nosi kiseonik i razne soli rastvorene u vodi koje pomažu proces oksidacije, degradacija odmah otpočinje. Korozioni produkti rastvorni u vodi se ispiraju. U toku degradacije oksido-redukциони procesi su manje zastupljeni nego procesi hidrolize, koji zavise od kiselosti sredine. Na primer, ako karbonati sadrže tragove Cd, Cu ili Mn oni će se u rastvoru pojaviti kao sulfati.

Interakcija petrogenih minerala, od kojih su sačinjene stene, sa vodenim rastvorom naziva se opštim imenom proces degradacije ili alteracije, odnosno preobražavanje i ima za posledicu da se iz minerala lako mobilišu jednovalentni joni kao Cs^+ , Rb^+ , Na^+ i K^+ , zatim dvovalentni joni Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ili Sr^{2+} , dok se teško mobilišu Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} ili B^{3+} . U principu postoje četiri osnovna faktora koji definišu degradacionu sposobnost vodenog rastvora (*Krpotić i sar., 2003*): (1) vrsta i koncentracija rastvorenih jona u rastvoru; (2) kiselost vodenog rastvora; (3) redoks potencijal vodenog rastvora i (4) temperatura.

U neutralnoj sredini alteracija ortoklasa završava se kaolinom, uz stvaranje silicijumove kiseline i povećavanja alkalnosti sredine usled prisustva OH^- :



U kiseloj sredini alteracija ortoklasa teče prema sledećoj hemijskoj jednačini:



pri čemu se H_4SiO_4 transformiše u SiO_2 koji se taloži nedaleko od mesta degradacije, a pri tome vezuje određenu količinu vode. Prethodna jednačina ima složeniji oblik obzirom da se u razmatranje uzima prisustvo CO_2 :



U ovim procesima pored izdvajanja iz stena makroelemenata izdavaju se i drugi elementi u nižim koncentracijama ili čak uklopljeni sulfidi ili neki drugi minerali koji usled degradacije oslobađaju niz drugih elemenata čije su osobine sa stanovišta kvaliteta voda veoma značajne. Iz granita, granodiorita, kvarcdiorita i diorita, u kojima dominiraju minerali kao ortoklas, plagioklas, biotit i hornblenda, degradacijom se oslobađaju Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi,

Nb, Ta, S, Se, Te, Mo, W, U, Fe, Co i Ni. Iz gabroidnih stena u kojima dominira plagioklasi, pirokseni i olivini, degradacijom se oslobađaju S, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, V, Cr i platinski metali. Iz alkalnih stena oslobađaju se Na, Ca, Sr, Ba, Cs, retke zemlje, Ti, Zr, Hf, P, Nb, Ta, F, Cl, Fe i Mn.

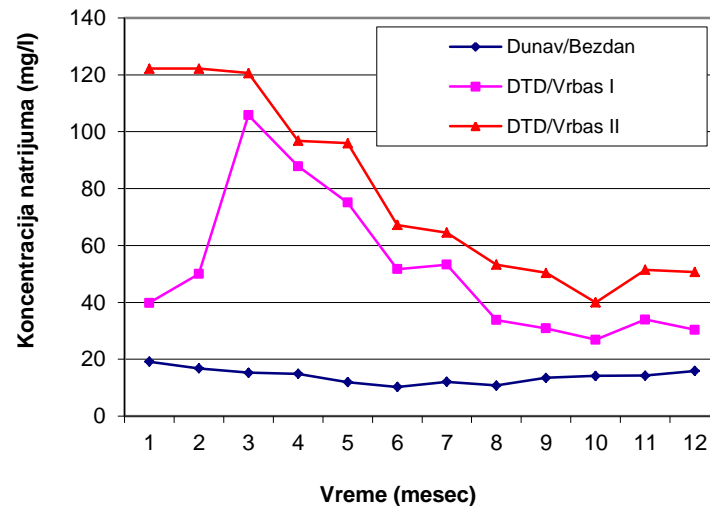
U formiranju anjonskog sastava prirodnih voda, važnu ulogu imali su gasoviti produkti vulkanskih erupcija (H_2S , NH_3 , HCl i drugi).

Procesi degradacije prirodnih materija, stena i minerala u osnovi su takvi da omogućavaju oslobađanje štetnih materijala (srednje teških i teških metala) i potpomažu da oni pređu iz litosfere u hidrosferu. Ovo je dominantan proces u prirodi. Ovom procesu je suprotstavljen proces sedimentacije i stvaranja sedimentnih stena u vodenim sredinama na granici između litosfere i hidrosfere. U ovom procesu dolazi do fiksacije štetnih materija adsorpcijom i okludovanjem na dispergovanoj čvrstoj fazi. Pored toga, fiksacija jona štetnih materija se postiže uz pomoć gline sa visokim jonoizmenjivačkim sposobnostima. Proces nastanka čvrste faze, a zatim hemijske i fizičke degradacije se mogu ciklično smenjivati i time proces širenja zagađujućih materija postaje diskontinualan, ali ne i konačno zaustavljen.

Razvoj života na Zemlji takođe je ostavio traga na formiranje kvaliteta prirodnih voda. Razlaganje biljnih ostataka u zemlji, uz nastajanje CO_2 i organskih kiselina, ubrzalo je rastvaranje minerala u zemljištu. Mineralizaciji prirodnih voda doprinose daju i mikroorganizmi zemljišta, koji oksiduju organske materije proizvodeći različite metabolite - najčešće organske kiseline. Biljne i životinjske vrste utiču na izmenu hemijskog sastava vode u toku svoga života ili se on menja usled njihovog raspadanja nakon prestanka njihovih životnih funkcija (stvaranje detritusa).

Pored navedenih procesa izvori prirodnog uticaja na kvalitet voda su vulkanske erupcije, zemljotresi, šumski požari, klimatske izmene itd. Vulkanske erupcije i zemljotresi dovode do unošenja niza supstanci u prirodne vode, menjajući njihov sastav. Klimatske izmene mogu da dovedu do zagađivanja voda, prevodeći pojedine vode u močvare, odnosno dovodeći do izmene saliniteta u drugim vodama. Takođe, prodor podzemnih dubinskih voda u površinske vode dovodi do izmene hemijskog sastava. Požari šuma i izmene vegetacionog pokrivača dovode do izmene hidrološkog stanja pojedinih oblasti, omogućavajući na taj način i izmenu u hemijskom sastavu voda i pojavu njenog zagađivanja (*Dalmacija i Agbaba, 2008*).

Antropogeni uticaj može značajno da utiče na kvalitet površinskih voda. Kao primer na slici 1 prikazan je uticaj otpadnih prehrabene industrije na kvalitet vode u Knalu Vrbas-Bezdan. Za primer je izabran količina natrijuma u vodi. Sadržaj natrijuma se višestruko povećava u vodi Velikog Bačkog kanala na lokaciji profila "Vrbas I" i "Vrbas II" u odnosu na vodu Dunava iz kojeg se ovaj kanal snabdeva vodom. Ovo povećanje je posledica uticaja industrijskih otpadnih voda prvenstveno iz prehrambene industrije koja je najrazvijenija u ovoj oblasti (industrijski basen Crvenka-Kula-Vrbas), a zatim industrije kože i industrije zaštite metala.



Slika 1. Srednje mesečne vrednosti sadržaja natrijuma u vodi Dunava i Velikog Bačkog kanala na lokaciji Vrbas za period 2003-2009. godina

Procesi koji utiču na formiranje nanosa (sedimenta) u vodotocima

Jedna od osnovnih pojava koja objašnjava promet materija u prirodnoj vodenoj sredini (prirodni vodeni tok) jeste mešanje koje pospešuje ispiranje i eroziju rečnog sliva. Prirodni tokovi nastaju kao posledica oticanja vode koja na zemljinu površinu dospeva iz atmosfere u vidu padavina, ili iz podzemlja. Pod dejstvom gravitacije, vodene mase se slivaju sa područja veće nadmorske visine u niža područja, formirajući pri tome mrežu otvorenih prirodnih tokova, koje se nazivaju hidrografskom mrežom. Pod rečnim slivom podrazumeva se ona teritorija sa koje se površinske vode slivaju u jedan prirodni vodotok.

Za stvaranje nanosa (sedimenta) u rečnom koritu najodgovornija je erozija. Najvažnija erozija u ovom slučaju je ona koju vrši tekuća voda poreklom od atmosferskih taloga, koji se slivaju po nagibu sa viših delova reljefa. Ova vrsta erozije naziva se spiranje ili denudacija zemljišta. Najizraženija je na njivskim zemljištima u oblastima brdsko-planinskog reljefa. Intenzitet denudacije zavisi od: načina iskorišćavanja zemljišta (vrste i gustine biljnog pokrivača), reljefnih uslova (strmine, dužine i forme nagiba), karaktera klime (količine i intenziteta padavina), fizičkih osobina supstrata i fizičkih osobina zemljišta. Koloidne i krupnije disperzije koje bivaju nošene erozijom talože se i nakupljaju na mestima gde voda gubi energiju.

Poznavanje hidromorfoloških karakteristika sliva je od izvanrednog značaja za proučavanje prirodnog režima vodotoka, pošto se u slivu formira režim voda i nanosa, koji utiče na hemijski kvalitet vode u slivu. Osnovni činioci sliva koji utiču na hemijski kvalitet voda, režim voda i nanosa (sedimenta) jednog prirodnog vodotoka jesu sledeći činioci: klimatsko-meteorološki, topografski, geološki, pedološki, biološki itd.

Jedna od najvažnijih pojava u slivu jesu svakako erozioni procesi, koji bitno utiču na hemijski kvalitet voda, režim voda i nanos vodotoka. Erozijski procesi u slivu prate sledeće pojave, koje bi se

mogle shvatiti kao komponente te iste erozije: (i) razaranje stena u slivu pod mehaničkim, hemijskim i temperaturnim uticajima, (ii) denudacija (razgolićavanje prethodno raspadnutih stenskih masa) i (iii) akumulacija (istaložavanje prethodno pokrenutih čvrstih materijala, usled nedovoljne energije rečnih tokova).

Otpor tla na eroziju zavisi u velikoj meri i od karakteristika samog tla: od granulometrijskog sastava, oblika čestica, kohezije, od makrostrukture zemljišta, itd. Proces erozije podeljen je na različite faze, od kojih su najznačajniji: (i) razaranje tla padavinama, (ii) transport razorenog materijala posredstvom padavina, (iii) razaranje posredstvom oticanja i (iv) transport razorenog materijala u procesu oticanja.

Poredprirodniherozionihprocesa, udanašnjevremesvevišesuprisutniherozioniprocesikojejeizazvao čoveksvojomnesmotrenošćuilislabilimpoznavanjemosnovnihkarakteristikaterenakojiupotrebljavailim enja.

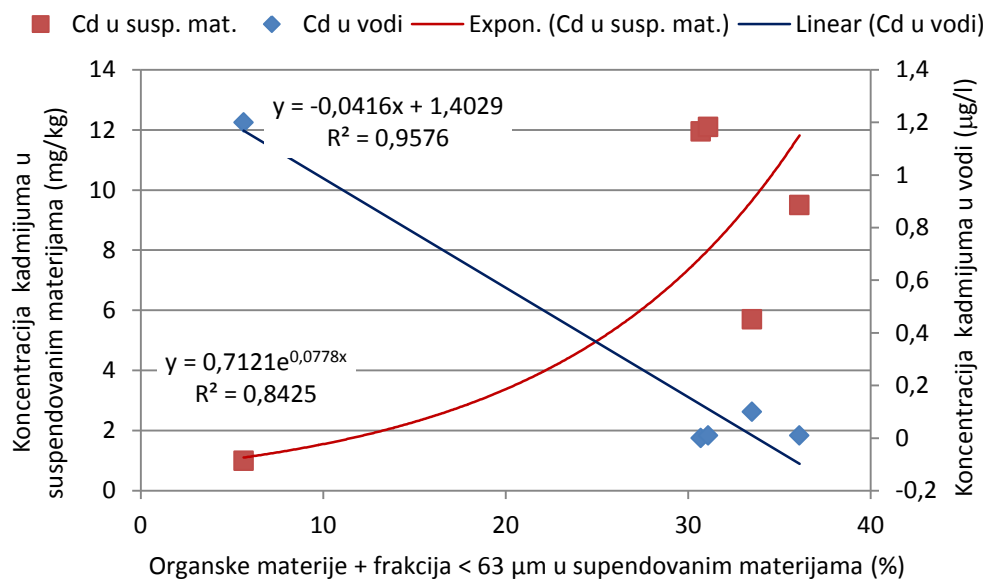
Kvalitet nanosa (sedimenta) je važna komponenta u programima zaštite i kontrole kvaliteta vode. Sastav i fizičke karakteristike nanosa utiču na stepen vezivanja organskih i neorganskih prirodnih i zagađujućih materija koje se mogu naći u prirodnim vodama. Fizičko-hemijske karakteristike sedimenta (pH, redoks-potencijal, sadržaj sulfida, organske materije i gline) utiču na pojavne oblike i vezivanje toksičnih komponenti i njihovih metabolita za čestice sedimenta, a time i na njihovu mobilnost, a za posledicu imaju bioakumulaciju i biomagnifikaciju u živim organizmima u manjoj ili većoj meri (Pfundt, 2002).

Sediment je esencijalna, dinamička komponenta svih vodenih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja prirodnog i antropogenog porekla (USEPA, 2001). Akumulacija toksičnih supstanci u sedimentu može imati mnogo štetnih efekata na vodeni ekosistem, kako jasno vidljivih tako i onih diskretnih i nevidljivih. U mnogim slučajevima, vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu na rezidentnu biotu su podudarni sa procenjenim koncentracijama u sedimentu (Akcaý i sar., 2003). Češći su međutim ti manje vidljivi efekti na biološke zajednice i ekosisteme koji su uslovljeni različitim koncentracijama zagađujućih materija u sedimentu, ali ih je i teže identifikovati. Naime, hemija unutrašnjosti sedimenta nije uvek indikacija nivoa toksičnog dejstva. Slične koncentracije zagađujućih materija mogu prouzrokovati različite biološke uticaje na različite sedimente. Do ovoga dolazi zbog toga što je toksičnost uslovljena stepenom kojim hemijske supstance vezuju druge konstituente u sedimentu. Interakcijeorganskihineorganskihsupstanciusistemusediment/vodautičunanjihovupokretljivostibiolo škuaktivnostizazivajućipozitivanilinegativanuticajnabiodostupnost (Koelmans, 1994; Zhouisar., 2000; Kuang-Chungisar., 2001; Tričković i sar. 2007; Prica i sar. 2008). Sobziromdakapacitetvezivanjasedimentavariraistepentoksičneizloženosti česemenjatiuodnosunaukupnukoličinuzagađujućihmaterija.

Adsorpcija i jonska izmena u vodenoj sredini odvijase na površini suspendovanih čestica, odnosno sedimentima, čije su dve osnovne frakcije mineralna i organska.

Organska frakcija, koja je čvrsto vezana za površinu različitih glina. Ove materije imaju veoma složene molekulske strukture, a nijedna se ne može predstaviti tačnom hemijskom

formulom. Bitna karakteristika organske frakcije sastoji se u velikoj površini i katjonizmenjivačkom kapacitetu. Pored toga, organski materijal je na neki način hidrofoban i organofilan, što očigledno utiče na adsorpciju nejonjskih organskih materija. Kao primer na slici 2 prikazana je zavisnost koncentracije kadmijuma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama u Begeju pri pokretanju sedimenta pri otvaranju ustave kod Itebeja (Krčmar, 2010)



Slika 2. Zavisnost koncentracije kadmijuma u vodi i suspendovanim materijama od sadržaja organskih materija i frakcije do 63 μm u suspendovanim materijama

Adsorpcione interakcije ostvaruju se Van der Valsovim silama, obrazovanjem hidrofobnih veza, vodoničnim vezama, izmenom liganada, kulonovim silama i dipol-dipol interakcijom, dok kod hemisorpcije dolazi do obrazovanja hemijskih veza. Klasifikacija adsorpcionih sila je u izvesnoj meri proizvoljna jer se pri proučavanju adsorpcije konkretnog organskog materijala može javiti i nekoliko tipova veza. Može se očekivati da se u vodi slabo rastvorne materije adsorbuju lakše od onih dobro rastvornih i da se između rastvorljivosti i adsorpcije javlja obrnuta zavisnost.

Integralni deo sistema sedimenata čini porna (intersticijalna) voda koja se definiše kao voda koja se nalazi u intersticijalnom prostoru između čestica sedimenta. Ona može da zauzme od 30 do 70% zapremine sedimenta. Porna voda je relativno statična u sedimentu, pa se može smatrati da je njen fizičko-hemijski sastav rezultat ravnotežnih interakcija, od kojih su najznačajniji sorpcija i raspodela, između vode u porama sedimenta i površine čestica čvrste faze. Ova činjenica čini pornu vodu veoma pogodnom za utvrđivanje nivoa zagađenosti sedimenta, kao i za utvrđivanje doprinosa sedimenta zagađenosti površinske vode. Zbog svega navedenog je tokom poslednje decenije predloženo da se porna voda sedimenta koristi za utvrđivanje kriterijuma kvaliteta sedimenta

(DiToro i dr., 1991). *Takođe, poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu.*

Kvalitet podzemnih voda

Podzemne vode čine preko 90% izvora sveže vode u svetu. Oko 50% populacije koristi podzemnu vodu kao primarni izvor vode za piće. Podzemna voda se nalazi ispod površinske vode, u zemljištu i geološkim formacijama koje su u potpunosti natopljene. Zagađenost podzemnih voda direktno zavisi od: zagađenosti površinskih voda usled ispuštanja otpadnih voda iz naselja i industrije, zagađenosti zemljišta zbog odlaganja štetnog i opasnog otpada i od spiranja zagađenja sa poljoprivrednih površina i saobraćajnica (*Dalmacija, 2000*).

Podzemne vode razlikuju se od površinskih prema: (i) relativno sporom kretanju vode, što povećava vreme zadržavanja vode u zemljištu i time zadržavanje polutanata, (ii) znatan stepen fizičko-hemijskih interakcija vode i okolnog materijala u kom se nalazi akvifer. Da bi se mogao razmotriti i proceniti kvalitet podzemnih voda potrebno je upoznati karakteristike akvifera (izdani): granice prostiranja, trodimenzionalnu geometriju, vrste materijala koje tvori akvifer, identifikaciju sistema tokova.

Voda prolazi kroz zemlju, u svom neprestanom kruženju, rastvara pojedine komponente u zemljinoj kori, te njen hemijski sastav zavisi od sastava zemljišta kroz koji protiče. Na osnovu toga u vodi se mogu naći takoreći svi elementi periodnog sistema. U zavisnosti od njihovog sadržaja neki od ovih elemenata mogu biti i štetni za živi svet, a neki izuzetno korisni. Podzemne vode najviše sadrže sledeće katjone Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^+ i anjone HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- i SO_4^{2-} . Pored neorganskih materija podzemna voda može da sadrži i organske materije kao što su huminske materije. Pored ovih materija u vodi se mogu naći različita jedinjenja kao što su pesticidi, nafta, deterdženti, ulja i masti i niz drugih jedinjenja antropogenog porekla.

Kod diskusije o sastavu podzemne vode mogu se zauzeti dve ekstremne pozicije. Prva je: sastav podzemne vode isključivo zavisi od materija iz zemlje i iz kišnice (uz uticaj eventualnih redoks procesa). Kao model poslužiće nam lonac. Što odozgo dodamo, naći ćemo unutra (eventualno modificirano redoks procesima). Druga pozicija zastupa sledeće stanovište: sastav podzemne vode zavisi isključivo od uzajamnog dejstva sa sredinom kroz koju prolazi. I za ovo postoje dobri argumenti. Vode koje prolaze kroz slojeve soli ili gipsa mogu imati ekstremne koncentracije Na^+ i Cl^- kao i Ca^{2+} i SO_4^{2-} . Interestantnija je i obrnuta situacija u kojoj kroz jonsku sorpciju nastaju vode siromašne mineralima.

Pogodan model za objašnjenje reakcija jonske sorpcije je filter za jonsku izmenu kod potpune demineralizacije vode: šta ćemo naći u njemu zavisi isključivo od ispune, tj. vrste jonske mase. Sastav vode koja prolazi kroz filter ostaje isti dok se on ne zasiti. Kvalitet filtrata zavisi od brzine prolaska vode kroz jonsku masu i od stepena zasićenosti jonske mase. U stvarnosti se ova dva stanovišta ne isključuju, već se ograničavaju. Zajedničko im je da sastav vodopropusnog sloja igra odlučujuću ulogu. Za praksu su važna pre svega pitanja koje se reakcije dešavaju i kapacitet

izmene. U prvom slučaju zanimaju nas učesnici u redoks reakcijama, a u drugom, pre svega mogućnost iscrpljenja komponenti koje vrše sorpciju jona.

Od čega zavisi sadržaj gvožđa i mangana u podzemnoj vodi

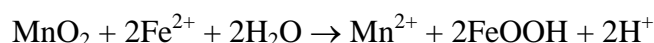
Filtrati iz priobalja često sadrže gvožđe i mangan. Za mobilizaciju ovih metala kod priobalne filtracije postoje dve moguće hipoteze: (i) obalni slojevi decenijama vrše deferizaciju i demanganizaciju i obrazuju se depoziti Fe(III)- i Mn(IV)-oksida, a pri pada redoks potencijala u rečnoj vodi, zbog uticaja organskog zagađenja, Fe(III) i Mn(IV) iz njihovih jedinjenja biće mobilizovani u obliku Fe(II) i Mn(II). (ii) svaki priobalni filtrat se prihranjuje i sa kopnene strane, a u kasnijim procesima, podzemna voda koja dospeva sa strane kopna može učestvovati u procesima denitrifikacije gvožđem i manganom. Bunari tada imaju mešanu vodu čiji sadržaj gvožđa diktira dotok vode sa kopnene strane.

Postoje četiri načina da gvožđe i mangan dospe u podzemnu vodu: (1) redukcijom jedinjenja Fe(III) i MnO₂, (2) oksidacijom gvožđe-sulfida i mangan sulfida pomoću nitrata ("denitrifikacija pomoću piritra"), (3) oksidacijom gvožđe-sulfida u mangan sulfida kiseonikom iz vazduha, i (4) rastvaranjem jedinjenja gvožđa i mangana pod uticajem kiselina.

Uočeno je da se gvožđe i mangan nalazi u podzemnim tokovima u obliku Fe(II) Mn(II) ako su u vodi prisutni redukcionni uslovi. Stoga se pretpostavlja da bi ono mora biti proizvod redukovanja u prošlosti, pri čemu su polazne supstance sigurno jedinjenja Fe(III) i Mn(IV). Ovakvo stanovište su ranije zastupali mnogi autori, međutim, ova pretpostavka je ipak pogrešna. Naravno da postoje slučajevi u kojima se jedinjenja Fe(III) redukuju, ali to je ipak izuzetak. Zato se mora prvo ispitati da li Fe(II) potiče iz jedinjenja Fe(III) koja su redukovana ili potiče iz procesa oksidovanja sulfida (Kölle, 2001):



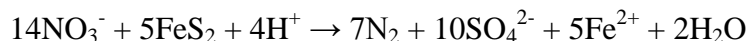
Kao ni za gvožđe, ni za mangan standardna reakcija mobilizacije nije redukcija oksida (MnO₂). MnO₂ se lakše redukuje od Fe(III)-oksidihidrata. Pri različitim preradama vode mangan se može pokrenuti usled redukcije. Uklonjeni mangan se taloži kao MnO₂ i gradi depo Mn(IV) u blizini bunara. Kada, npr. zbog lošeg rada u pripremi vode, Fe(II) prodre u taj depo, dolazi do sledeće reakcije:



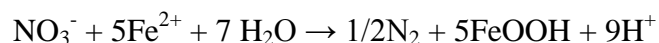
Prethodna reakcija se može opisati i kao "deferizacija pomoću Mn(IV)". Kada se odvija reakcija redukcije Mn(IV) po standardnoj reakciji za mobilizaciju mangana, onda voda mora biti bez gvožđa. Iz toga proizilazi da je Mn(IV) u višku potreban samo za deferizaciju. Za sve vode koje pored Mn(II) sadrže gvožđe u koncentraciji iznad traga, mora se isključiti ovaj mehanizam mobilizacije.

Interesantne su vode koje pored Mn(II) sadrže i gvožđe u tragovima. Mogu nastati, kao što je opisano, redukcijom Mn(IV), ali češće se dešava sasvim drugačiji mehanizam - istovremena mobilizacija Fe(II) i Mn(II) iz sulfidnog sloja uz završno taloženje gvožđa.

Rastvoreno Fe(II) može da dospe u vodu oksidacijom gvožđe-sulfida. Reakcija u prvom stepenu se odvija na sledeći način:

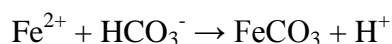


Navedenu reakciju vrše *Thiobacillus denitrificans*. Prilikom denitrifikacije gvožđe-sulfida, razvijaju se mikroorganizmi na optimalnom pH, koji iznosi 6,0-7,2, pri čemu više pH vrednosti odgovaraju vodama sa višim vrednostima kiselog kapaciteta do pH 4,3. Oslobođeni Fe²⁺-joni imaju tri opcije: (i) mogu ostati u rastvoru, (ii) mogu se preko nitrata dalje oksidovati do Fe(III)-oksidrata ili (iii) se istaložiti kao siderit (FeCO₃). Oksidacija preko nitrata je katalizovana mikroorganizmima:



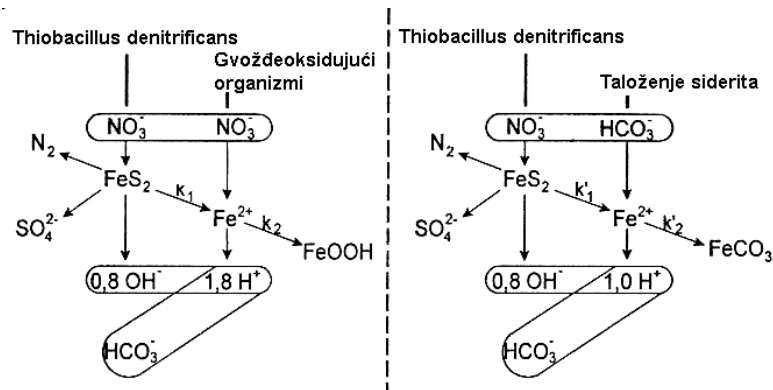
Prva od ove dve reakcije zahteva 4 vodonikova jona, a druga oslobađa 9 jona. Pošto je prinos druge reakcije ograničen na 4/9 prinosa prve, kiselost sredine se ne menja. Druga reakcija je stoga ograničena i služi kao spona sistema. Kada pH-vrednost toliko opadne, da se poremeti aktivitet razmene materija *Thiobacillus*, poremeti se i oksidacija gvožđa sve dok se pH-vrednost ne podigne. Ovakva stabilizacija pH-vrednosti je vrlo efikasna u slabo puferovanim vodama. Ovakva situacija se naziva "dinamičko puferovanje".

U podzemnim vodama koje sadrže bikarbonate postoji mogućnost "bezbednog uklanjanja" vodonikovih jona nastalih u drugoj reakciji. Gvožđe-oksidujući organizmi mogu pod ovakvim uslovima dostići visoku efikasnost i oksidovati više od 4/9 mobilizovanog Fe(II). Istovremeno, visoka koncentracija bikarbonata predstavlja preduslov za taloženje Fe(II) u obliku karbonata po reakciji:



Obe alternativne reakcije imaju isti efekat tj. dalju eliminaciju Fe(II) nastalog u reakciji oksidacije FeS₂ u vodama sa visokom koncentracijom bikarbonata. Nema jednostavnog načina da se razreši koja od dve alternativne reakcije i u kom stepenu učestvuje u eliminaciji rastvorenog Fe(II). Na slici 3 je preko nestehiometrijske šeme reakcije objašnjena prednost obe diskutovane alternative.

Pri niskim pH vrednostima i kiselom kapacitetu do pH 4,3: Pri prekoračenju zasićenja sideritom i taloženju siderita:

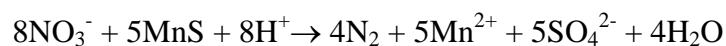


Slika 3. Šema reakcije denitrifikacije pomoću Fe-disulfida npr. za mobilizaciju Fe(II) oksidacionim uticajem nitrata (Kölle, 2001)

Prethodne reakcije podjednako vode ka eliminaciji rastvorenog dvovalentnog gvožđa. Da bi se kvantifikovala eliminacija Fe(II) uveden je pojam "iskorišćenje Fe %". Iskorišćenje gvožđa od 100% ima voda u kojoj se ne dešava eliminacija Fe(II), dakle, stvarno teče reakcija denitrifikacije. Kao mera razmene materija u denitrifikaciji služe sulfati koji nastaju u reakciji. Pritom treba oduzeti od izmerene koncentracije sulfata "slepu probu" od 50 mg/l. Ova računaska metoda se ne može primeniti na vode u kojima se vrši redukcija sulfata. Jednačina za koncentraciju u mg/l je:

$$\text{Iskorišćenje Fe (\%)} = 344 \times [\text{Fe}^{2+}] / ([\text{SO}_4^{2-}] - 50)$$

pH vrednost i redoks uslovi pod kojima se obrazuju sulfidi mangana se ne razlikuju mnogo od onih za gvožđe. Na osnovu ovih sličnosti proizilazi da neki redukcionni vodonosni sloj, koji sadrži sulfide gvožđa, sadrži i sulfide mangana. Mobilizacija mangana iz njegovog disulfida MnS₂ pomoću nitrata teče po istoj reakciji kao i za FeS₂, a iz monosulfida MnS, po reakciji:

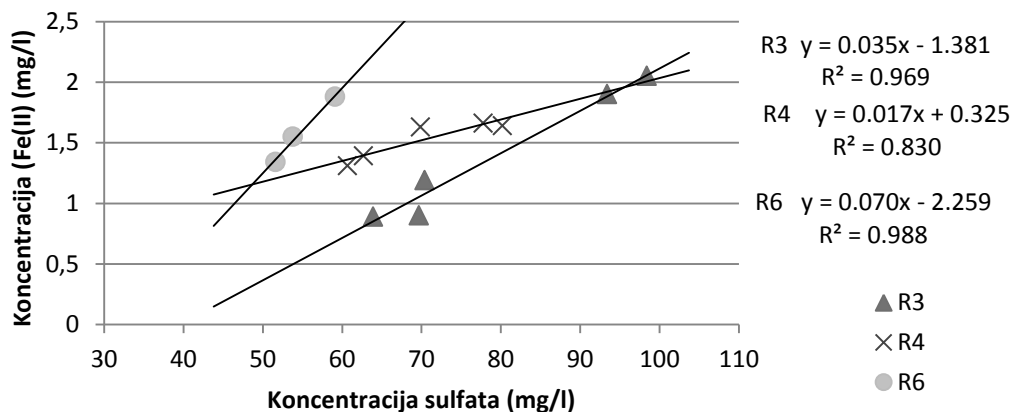


Kada u navedenim reakcijama dođe do mobilizacije mangana, kako teče proces denitrifikacije, tako raste i koncentracija mangana. Kao pokazatelj dodatne denitrifikacije može da posluži povećanje koncentracije sulfata. Nažalost koncentracija sulfata potrebna za definisanje navedene korelacije se teško definiše: (i) Postoji količina sulfata koja ne učestvuje u reakcijama denitrifikacije. Ona nije tačno određena, ali se često uzima paušalna vrednost od 50 mg/l. (ii) Kada se završi proces denitrifikacije, u daljem toku redoks procesa sulfati mogu da se redukuju. Zato su sulfati nepouzdan pokazatelj dodatne denitrifikacije i (iii) Korelacija koncentracije sulfata i Fe(II) je

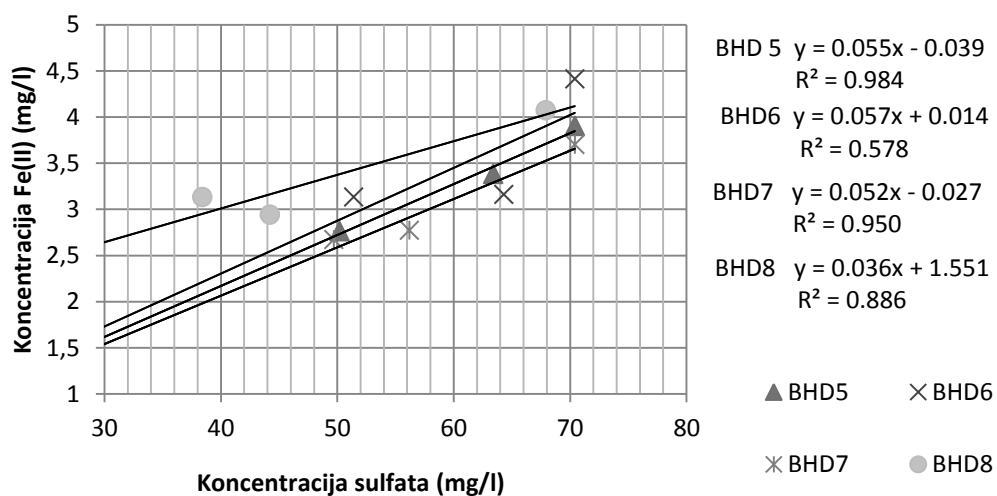
problematična jer je nepouzdana koncentracija gvožđa, zato što se gvožđe može eliminisati oksidacijom nitratima do oksihidrata ili taloženjem u vidu karbonata (Siderit).

Mehanizmi pojave Fe(II) u podzemnoj vodi analizirani su na primeru novosadskog izvorišta vode za piće "Štrand", koje se nalazi na levoj obali Dunava i "Petrovaradinska ada", koja se nalazi na desnoj obali Dunava. U oba izvorišta nalazi se 6 bunara. U narednim razmatranjima korišćene su srednje godišnje vrednosti za sadržaj u vodi gvožđa, sulfata i amonijaka. Period analize zavinsoti od bunara je trajao od 3-5 godina. Podaci su prikazani na slikama od 4 – 11.

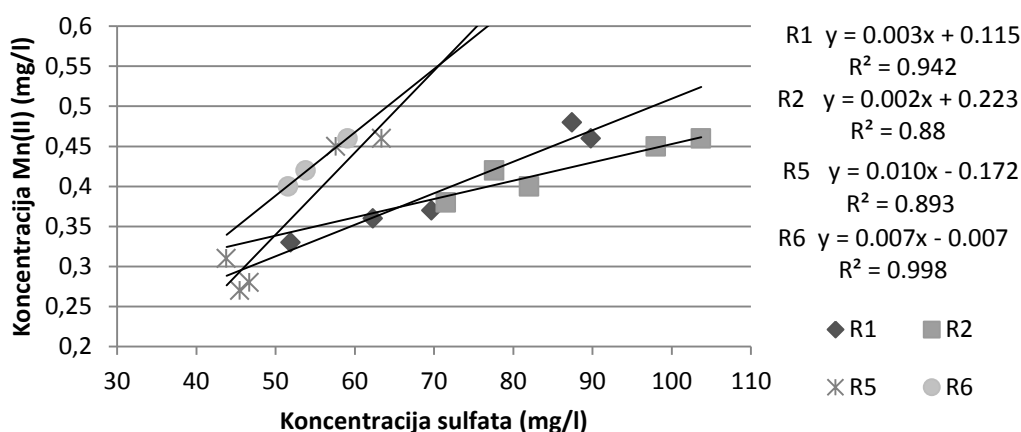
Utvrđeno je da oba mehanizma imaju uticaj na pojavu Fe(II) i Mn(II) jona u vodi bunara. Utvrđena je linerana zavisnost za sledeće bunare R3, i R6 na izvorištu "Štrand" i bunarima BHD5, BHD7 i BHD8 na izvorištu "Petrovaradinska ada". Podaci ukazuju da se Fe(II) i Mn u podzemnoj vodi na ovim lokacijama pojavljuje u najvećem delu od denitrifikacije gvožđe-sulfida.



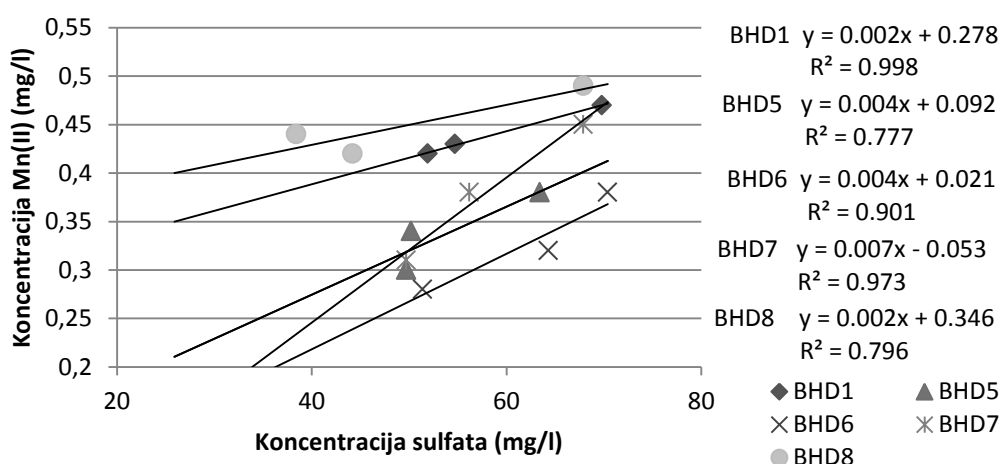
Slika 4. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"



Slika 5. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvorištu "Petrovaradinska ada"

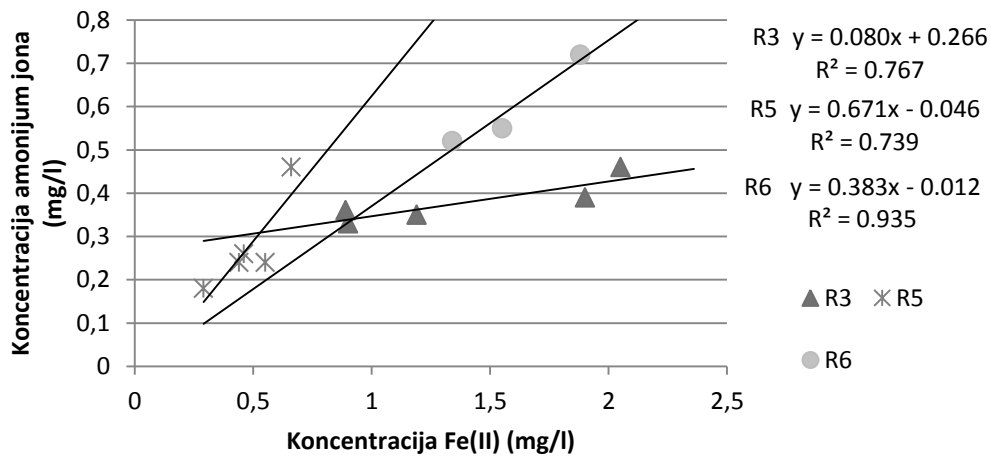


Slika 6. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"

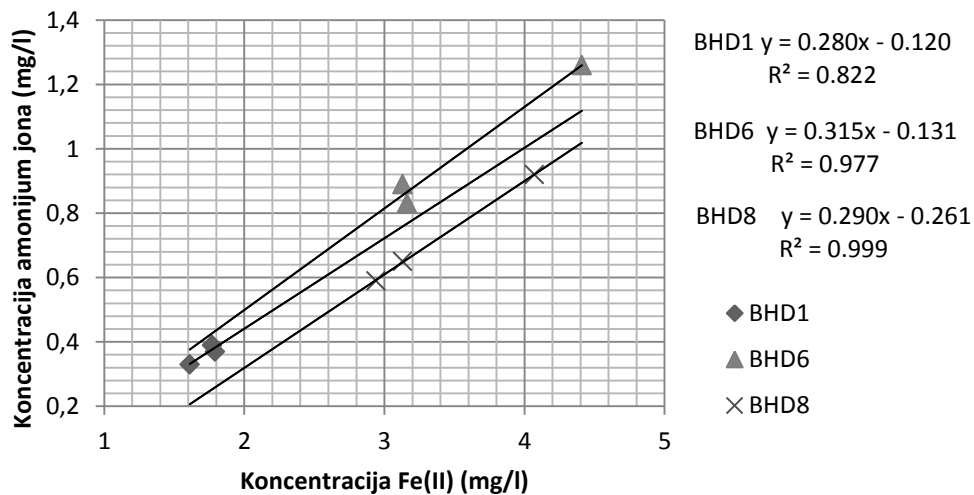


Slika 7. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i sulfata u vodi reni bunara na izvorištu "Petrovaradinska ada"

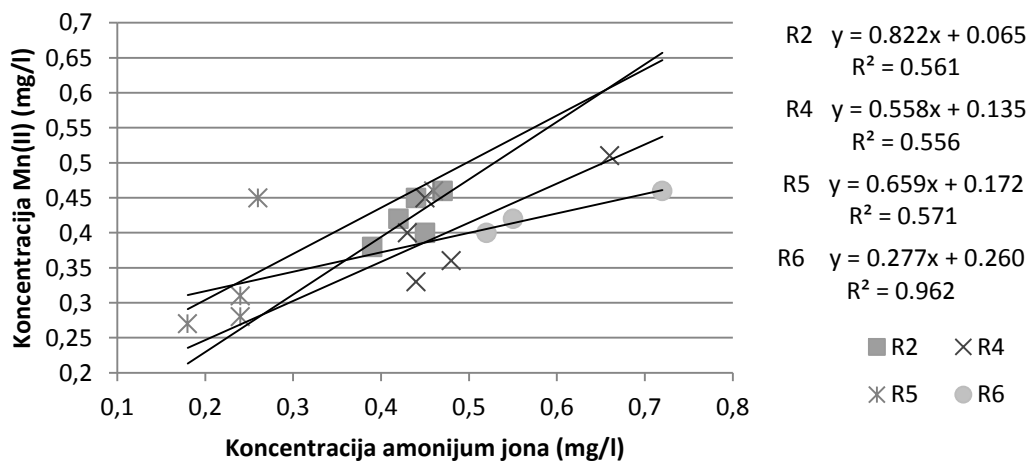
Međutim, ne sme se zanemariti ni drugi mehanizam da Fe(II) može nastati i redukcijom FeOOH, mada su to retki slučajevi. Međutim akos u prisutne organske materije ovaj mehanizam može da bude preovlađavajući. Kako je napred rečeno jedna od osobina FeOOH je da se pri podzemnoj deferizaciji pored Fe(II) adsorbuju i Mn(II) i amonijak. Prema tome može se pretpostaviti da se pri redukciji i rastvaranju FeOOH oslobađa adsorbovani amonijak. Dobra koleracija je postignuta kod bunara R3, R5 i R6 u izvorištu »Štrand« i BHD1, BHD6 i BHD8 na izvorištu »Petrovardinska ada«. Mora se napomenuti da neki bunari koji nisu imali dobru koleraciju sulfida i Fe(II) imaju dobru korelaciju amonijum-jona i Fe(II). Ova konstatacija se odnosi na bunare R5, BHD1 i BHD6.



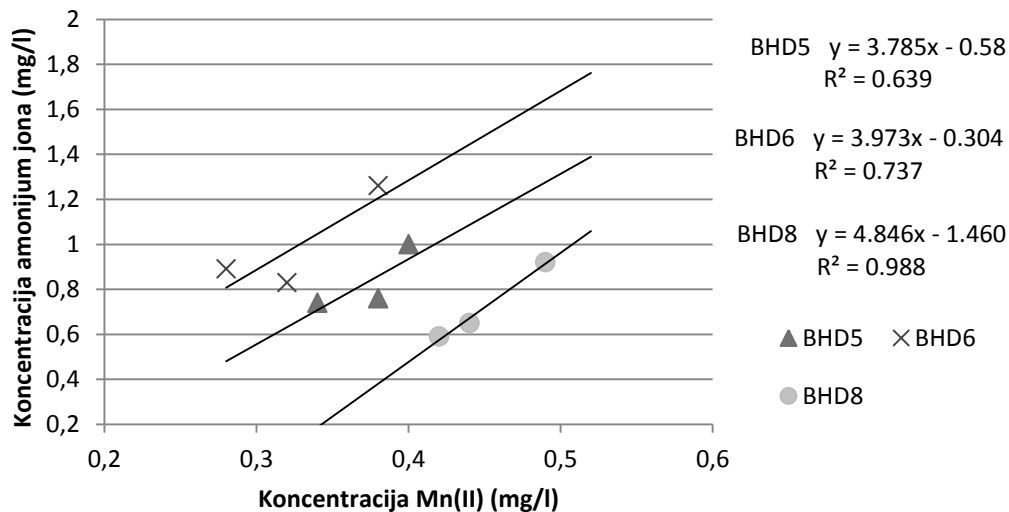
Slika 8. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"



Slika 9. Odnos sadržaja Fe^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Petrovardinska ada"



Slika 10. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Štrand"



Slika 11. Odnos sadržaja Mn^{2+} jona i amonijum jona u vodi reni bunara na izvorištu "Petrovardinska ada"

Da povećani sadržaj amonijaka u vodi bunara ne potiče iz vode Dunava ukazuju i podaci u tabeli 1. U tabeli su prikazane srednje vrednosti na godišnjem nivou koncentracije amonijum-jona, sulfata, nitrata, gvožđa i mangana u vodi reni bunara i Dunava. Sadržaj amonijum jona u vodi Dunava je niži u odnosu na sadržaj u vodi reni bunara. Sadržaj nitrata u vodi Dunava je viši u odnosu na vodu reni bunara, što ukazuje na njegovu potrošnju u procesu denitrifikacije sa gvožđe-ili mangan-sulfidom. Sadržaj sulfata je niži u vodi Dunava u odnosu na vodu u reni bunarima. Odnos povećanja sulfata u vodi reni bunara nije proporcionalan količini izdvojenog gvožđa. Razlog za ovo može biti da se gvožđe pojavljuje nekim drugim mehanizmom, a to je redukcija Fe(III), kako je napred već napomenuto ili da dolazi do redukcije sulfata u vodonik-sulfid. Vodonik-sulfid je

detektovan u vodi oba izvorišta. Međutim za potpuniji mahenizam su potrebni i podaci o kvalitetu voda u zaleđu izvorišta koji nisu bili dostupni za ovu analizu.

Tabela 1. Sadržaj amonijum jona, sulfata i nitrata u vodi izvorišta "Štrand", "Petrovaradinska ada" i u Vodi Dunava kod Novog Sada u periodu 2004-2009. godina

Lokalitet	NH ₄ ⁺ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)
Dunav kod Novog Sada, profil "Štrand"	0,26	1,9	37	0,09	0,03
Izvorište "Štrand"	0,42	1,7	71	1,3	0,45
Izvorište "Petrovaradinska ada"	0,69	1,1	55	2,7	0,41

2. ZAKLJUČAK

Razlike u kvalitetu voda nastaju u procesu kruženja vode u prirodi, kao i zbog različitog načina korišćenja vode. Prema tome, razlikujemo sledeće tipove vode: destilovana voda, atmosferska voda, voda iz jezera, akumulacija, reka, voda za rekreaciju, otpadna voda i sl. Na osnovu osnovnih karakteristika prirodnih voda, može se videti da je njihov sastav veoma različit. Razlike nastaju zbog specifičnih fizičko-hemijskih i bioloških procesa koji se u njima dešavaju, zbog međusobnog komuniciranja različitih voda, zbog promene hidro-metereoloških uslova, kao i drugih faktora (geološki sastav zemljišta, geografski položaj itd).

U praksi se kvalitet voda određuje merenjem parametara koji su od važnosti za određeni cilj (tako su stvoreni pojmovi i određeni kriterijumi za vodu za piće, napojnu vodu za kotlove, vodu za hlađenje), a kod površinskih voda se vrši klasifikacija voda na osnovu integralnog sistema zahtevakoji obezbeđuju relativnu stabilnost ekosistema i ujedno zahteve za određene potrebe (snabdevanje vodom za piće i industriju, melioraciju i ribarstvo itd).

LITERATURA

- [1] Dalmacija, B. (Ed.) (2000) Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
- [2] Dalmacija, B., Agbaba, J. (Ed.) (2009) Zagađujuće materije u vodenim ekosistemima i remedacioni procesi, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Novi Sad.
- [3] DiToro, D.M., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C. Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A. and Paguin P.R. (1991) *Technical basis for establishing sediment*

- quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**, 1541-1583.
- [4] Koelmans, A.A., Hubert, E., Koopman, H.W., Portielje, R., Crum, S.J.H. (2000) Modelling the vertical distribution of carbendazin in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.***19**, 2008–2014.
- [5] Kölle, W. (2001) Wasseranalysen - richtig beurteilt, *WILEY-VCH Verlag GmbH*, Weinheim
- [6] Krčmar, D. (2010) Uticaj promene fizičko-hemijskih uslova i odabranih tretmana na mobilnost metala u sistemu sediment/voda, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
- [7] Krpotić, T., Musanić, G., Hojka, Z (2003) Pedologija sa agrohemijom, *Megatrend univerzitet primenjenih nauka*, Beograd.
- [8] Kuang-Chung, Y., Li-Jyur, T., Shih-Hsiung, C. and Shien-Tsang, H. (2001) Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research***35** (17), 4086-4094.
- [9] Pfenndt, P. (2002) Interakcije prirodnih organskih materija u ekosistemu, U: Prirodne organske materije u vodi (Urednici: Dalmacija B. i Ivančev-Tumbas I.), *Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad*, 51-73.
- [10] Prica, M., Dalmacija, B., Roncević, S., Krčmar, D, Bečelić, M. (2008) A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. *Science of the Total Environment***389**(2-3), 235-244.
- [11] Tričković J., Ivančević-Tumbas I., Dalmacija B., Nikolić A., Trifunović S. (2007) Pentachlorobenzene sorbtion onto sediment organic matter, *Organic Geochemistry* 38/10, 1757-1769
- [12] USEPA (2001) The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States (*National Sediment Quality Survey: Second Edition*). EPA 823-R-01-01. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
- [13] Zhou, J.L., Hong, H., Zhang, Z., Maskaoui, K., Chen, W. (2000). Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Research***34** (7), 2132-2150