

Vasiljević Ratko, dipl. ing. geol.

Budiša Mirko, dipl. ing. kem. teh.

## **ARSEN U PODZEMNOJ VODI KAO POSLJEDICA UTJECAJA ONEČIŠĆENJA PROCJEDNIH VODA IZ ODLAGALIŠTA**

### ***Sažetak***

*Do danas su registrirana brojna područja u svijetu gdje postoji problem zagađenja podzemne vode teškim arsenom. Procjedne vode, osim direktnog zagađenja, u podzemnim vodama mijenjaju geokemijske uvjete koji direktno utječu na ponašanje pojedinih elemenata i spojeva. U radu se prate koncentracije koncentracije željeza i mangana u podzemnoj vodi, posebno zato što su povišene ispod tijela odlagališta. Promjene u kemizmu podzemne vode utječu na ponašanje pojedinih zagađivala. U radu je od zagađivala obrađen arsen jer je njegovo ponašanje u podzemnoj vodi direktno vezano za željezo i mangan. Širom svijeta, milijuni ljudi troše vodu za piće u kojoj se arsen nalazi u povišenim koncentracijama i zato se zadnjih godina sve veća pažnja usmjerava na njega. Arsen na području Hrvatske nije detaljnije obrađivan, tako da ovaj rad također predstavlja i doprinos u tom smjeru. U radu je moguće vidjeti mehanizme prirodnog pročišćenja podzemne vode, zbog promjene  $eh - pH$  uvjeta, a u zaključku se daju smjernice daljnjeg praćenja parametara u podzemnoj vodi kako bi se dobili kvalitetniji rezultati. Rad prati pojavu arsena ispod odlagališta Jakuševac. Dana je korelacija koncentracija arsena sa  $pH$  vrijednostima, oksidacijskim uvjetima, kao i sa koncentracijama željeza i mangana. Osim uže teme, dat je i prikaz nekih iskustava širom svijeta, kao i usporedba dobivenih rezultata sa svjetskim iskustvima.*

*Ključne riječi: Arsen, Mangan, Željezo, Odlagalište otpada, Kemizam podzemne vode*

# ARSENIC IN GROUNDWATER AS A RESULT OF THE IMPACT OF POLLUTION FROM DISPOSAL LEACHATE

*Vasiljević R.<sup>1</sup> and M. Budiša<sup>1</sup>*

## **Abstract**

To date, there are number of areas in world where there's a serious pollution problem of groundwater with arsenic. Leachate, except for direct contamination in the groundwater, also are chang geochemical conditions that directly affect the behavior of certain elements and compounds. The paper is accompanied by the concentrations of iron and manganese in groundwater, especially because they increased under the body of the landfill. Changes in the chemistry of groundwater affect the behavior of some contaminants. In this work of contaminants arsenic was treated because his behavior in groundwater is directly related to iron and manganese. Worldwide, millions of people consume drinking water in which arsenic is found in high concentrations and therefore in recent years increasing attention focused on him. Arsenic on the Croatian territory was not further analyzed, so this work also constitutes a contribution in that direction. In this paper, it is possible to see the mechanisms of natural purification of groundwater, due to a change Eh-pH conditions, in conclusion, provide guidance for further monitoring parameters in groundwater in order to get better results. The work follows the occurrence of arsenic below the landfill Jakuševac (official Zagreb city landfill). On the correlation of arsenic concentration with pH, oxidation conditions, as well as the concentrations of iron and manganese. Apart from the immediate topic, some experiences around the world, and comparing the results with global experienc are given the view.

**Keywords:** *Arsenic, manganese, iron, landfill, groundwater chemistry*

1 ECOINA Ltd. Zagreb, Croatia

## UVOD

Arsen je amfoteran polumetal svrstan među najopasnija zagađivala. U prirodi arsen u podzemnu vodu ulazi uglavnom otapanjem pirita ( $\text{FeS}_2$ ), u kojem supstituira željezo, ili otapanjem arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) [1].

Pojava arsena također može biti uzrokovana antropogenim utjecajem kao što su rudarske aktivnosti, korištenje arsenskih pesticida u poljoprivredi i šumarstvu. Također u tlu zagađenom muljem iz otpadnih voda može biti jako povišen sadržaj arsena [2]., antropogeni utjecaji variraju od područja do područja.

Istraživanja pojave arsena u podzemnoj vodi i njegovog ponašanja u okolišu se značajno povećalo tijekom zadnjeg desetljeća. Danas su problemi s arsenom registrirani u mnogim zemljama svijeta u raznim geološkim uvjetima.

Arsen se u prirodi, procesima trošenja i mikrobiološke aktivnosti oslobađa iz stijena i tla te migrira vodom. Voda za piće predstavlja glavni i dominantni put arsena za unos u ljudsko tijelo. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO – *World Health Organization*) je propisala maksimalnu dozvoljenu koncentraciju za arsen u pitkoj vodi od  $10 \mu\text{g/l}$  i smanjila ju je sa  $50 \mu\text{g/l}$  koja ja vrijedila do 1993. godine. Mnoge razvijene zemlje također koriste granicu od  $10 \mu\text{g/l}$  u zakonskoj regulativi, dok mnoge zemlje u razvoju još uvijek koriste vrijednosti propisane prije 1993. ( $50 \mu\text{g/l}$ ) zbog poteškoća u analitičkoj detekciji i provedbi u praksi [3].

U Hrvatskoj je trenutno važeći Pravilnik o Zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/2008.), prema kojem maksimalna dozvoljena koncentracija za arsen iznosi  $10 \mu\text{g/l}$ , ali uz Napomenu 2, koja kaže: " – MDK – vrijednost za arsen primjenjuje se od 2015. godine, do tada vrijedi MDK-vrijednost  $50,0 \text{ As } \mu\text{g/l}$ " [4].

Iako su koncentracije arsena u pitkoj vodi uglavnom niske, u nekim okolnostima mogu značajno prelaziti propisane koncentracije i uzrokovati potencijalno značajnu opasnost za

ljudsko zdravlje. Najpoznatija je bolest crnog stopala pri kojoj dolazi do opće letargije, a vidljivi su znakovi zadebljanje kože i zacrnjenje kože lica, ruku i stopala. Ova bolest se javlja u području Centralne Afrike (Burkina Faso) i u vulkanskim područjima s arsenkim fumarolama (Japan), gdje je voda za piće obogaćena arsenom. Neke podzemne vode Istočne Slavonije mogu imati povišen sadržaj arsena neznatno iznad maksimalno dopuštene koncentracije [1].

Podzemne vode su često puta ugroženije arsenom od površinskih zbog međudjelovanja podzemne vode s mineralima u stijenama od kojih je izgrađen vodonosnik i stvaranja fizikalno kemijskih uvijeta koji omogućuju oslobađanje arsena.

Većina problema vezanih uz utjecaj arsena na ljudsko zdravlje je povezana s dugotrajnom upotrebom vode za piće obogaćene arsenom. Neki od najznačajnijih registriranih slučajeva kontaminacije podzemne vode arsenom su iz Azije (dijelovi Bangladeša, Kine, Indije, Nepala) i Južne Amerike (Argentina, Meksiko).

Istraživanja provedena tijekom zadnjih desetak godina su fokusirana na određivanje načina i uzroka pojava arsena u podzemnoj vodi, u pogođenim dijelovima širom svijeta i istraživanje procesa koji utječu na pokretljivost arsena u podzemnim vodama i vodonosnicima.

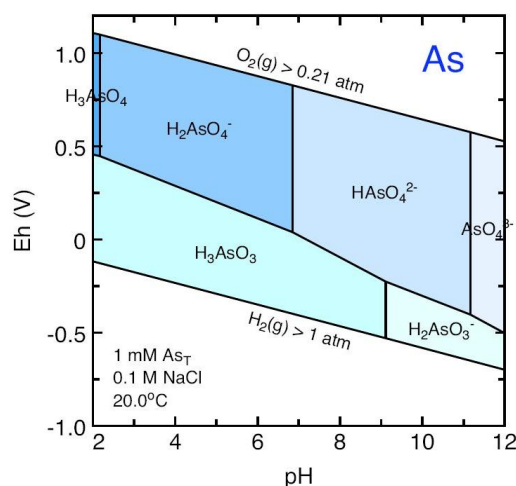
Ovaj rad prati pojavu arsena na području odlagališta otpada Jakuševac – Prudinec tijekom jednog ciklusa uzorkovanja krajem 2002. godine. Dana je korelacija koncentracija arsena sa pH vrijednostima i oksidacijsko redukcijom potencijalom podzemne vode, kao i sa koncentracijama pojedinih spojeva ( $\text{CO}_2$ ) i elemenata Ca, Fe i Mn. Na temelju rezultata korelacije i usporedbe sa ranije objavljenim radovima, u zaključnom dijelu je dan pokušaj procjene vrste arsena u podzemnoj vodi na lokaciji. Osim uže teme, dan je i prikaz nekih iskustava širom svijeta, kao i usporedba dobivenih rezultata sa svjetskim iskustvima.

## ARSEN U OKOLIŠU

Arsen se može javiti u valentnim stanjima +5, +3, +1, 0 i -3. Ipak, najčešće se u vodi javlja u anorganskim formama, arsenita  $\text{As}^{+3}$  (opća formula:  $\text{H}_n\text{AsO}_3^{2-n}$ ) i arsenata  $\text{As}^{+5}$  (opća formula:  $\text{H}_n\text{AsO}_4^{3-n}$ ) [5]. Obje forme arsena su toksične, ali je  $\text{As}^{+3}$  znatno toksičniji [2]. Organski spojevi arsena nisu česti u podzemnim vodama, ali mogu biti značajni u industrijskom zagađenju.

U oksidnim uvjetima pri termodinamičkoj ravnoteži, arsen otopljen u vodi se najčešće javlja u formi arsenatnih oksianiona,  $\text{H}_2\text{As(V)}\text{O}_4^-$  ili  $\text{HAs(V)}\text{O}_4^{2-}$ , što ovisi o pH uvjetima. Neutralni arsenitni ioni ( $\text{As}^{+3}$ ) ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) dominiraju, ali u prirodnim sustavima termodinamička ravnoteža obično nije ostvarena zbog spore redoks kinetike arsena [6]. Većina novijih istraživanja upućuju da se redoks kinetika može značajno ubrzati zbog mikrobiološke aktivnosti, koja može utjecati na oksidaciju arsenita [7, 8] i redukcijsko oslobađanje arsenata [9] (Oremland & Stolz, 2003.).

Oksidacija  $\text{As}^{3+}$  se ubrzava manganovim oksidima [8]. Redoks dijagram na slici 1 prikazuje stabilnost arsena u podzemnom sustavu.



Slika 1. Eh-pH dijagram stabilnosti otopljenih vrsta arsena u sustavu koji sadrži As i NaCl pri temperaturi 20°C i tlaku od 1 bar. [10].

Halle 2004. sugerira da bi određivanje valencije otopljenog arsena u vodi moglo poslužiti za određivanje oksidacijsko redukcijskog potencijala [1].

Sorpcija igra važnu ulogu u regulaciji vrsta iona arsena u otopini. Posebno je znano da amorfni željezni oksidi imaju jaki sorpcijski kapacitet za arsen i tako imaju jak utjecaj na njegovu mobilnost [11] (Dzombak & Morel, 1990.).

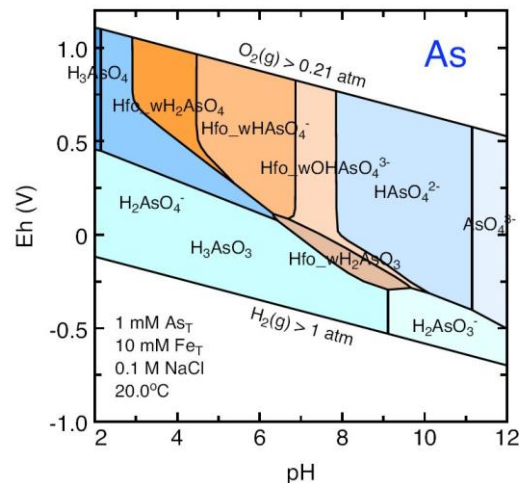
Ponašanje Arsena (+5) u hidrogeološkoj sredini je slično ponašanju fosfata. Kao i fosfat i Arsen (+5) se veže na čestice stijenja i kao takav je relativno imobilan [2].

Željezo (Fe), aluminij (Al) i kalcij (Ca), utječu na ovo vezanje formiranjem netopivih kompleksa sa arsenatom. Prisutnost željeza najviše utječe na mobilnost arsenata u vodi. Spojevi arsenita ( $\text{As}^{+3}$ ) su 4 – 10 puta topiviji od spojeva arsenata ( $\text{As}^{+5}$ ). Adsorpcija arsenata ovisi i o pH vrijednosti, naime neka istraživanja su pokazala da povećanjem pH od 3 – 9 dolazi i do povećane adsorpcije arsenata na nekim vrstama glina [2]. Pod anaerobnim uvjetima arsenat može biti reduciran u arsenit koji je migrabilniji zbog veće topivosti.

Otopljeni arsen može biti adsorbiran ferri hidroksidima. Arsen (+5) se jače sorbira od arsena (+3). Ferri hidroksidi su stabilni u širokom rasponu Eh-pH i ta činjenica ograničava mobilnost arsena. Ipak uvjeti koji reduciraju  $\text{Fe}^{3+}$  u  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{As}^{5+}$  u  $\text{As}^{3+}$  povećavaju mobilnost arsena u okolišu, jer istaloženi ferri hidroksidi postaju otopljeni ferri hidroksidi. U oksidacijskom okolišu gdje je pH viši od 4,09, moguće je naći koloidalne ferri hidrokside koji sorbiraju arsen i smanjuju njegovu koncentraciju u vodi. U jako reducirajućim uvjetima, gdje su prisutni vodikov i željezni sulfidi, arsenov sulfid se taloži zajedno sa željeznim sulfidom. Srednje redukcijski uvjeti u kojima nema vodikovog sulfida, predstavljaju uvjete u kojima je moguće očekivati najmobilniji arsen u arsenitnoj formi zajedno sa otopljenim željezom [5].

Slika 2 prikazuje dominantne vrste iona arsena u sustavu As – Fe –  $\text{H}_2\text{O}$  gdje je razmatrana sorpcija vrsta arsena na hidro ferri okside (Hfo). Dijagram ilustrira jak adsorpcijski kapacitet Hfo za arsen (posebno arsenat) pri skoro neutralnom pH i oksičnim do slabo

redukcijskim uvjetima. U oksidnim uvjetima obje vrste arsena i pri visokim i pri niskim pH vrijednostima prvi je povezan sa elektrostatičkim odbijanjem od negativno nabijene površine oksida, a potonji sa nestabilnošću i otapanjem Hfo. U izrazito redukcijskim uvjetima, otopljeni arsenit je predominantna vrsta u širokom rasponu pH i ponovo je vezan za nestabilnost Hfo. Sustav prikazan na slici 2 ne razmatra sulfidne vrste. Izrazita tendencija sorpcije željeznih oksida u skoro neutralnim pH uvjetima je značajan faktor u definiranju niske koncentracije arsena u većini podzemnih voda. Raspodjela dominantnih vrsta prikazan na slici 2 isto na neki način objašnjava visoke koncentracije arsena registrirane u nekim podzemnim vodama u izrazito redukcijskim uvjetima i ekstremnim pH vrijednostima.



Slika 2. Eh – pH dijagram sustava As – Fe u kojem se hidratizirani feri oksid (Hfo:  $(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a}))$ ) taloži i adsorbira vrste  $\text{As}^{+5}$  i  $\text{As}^{+3}$ . U jako reducirajućim uvjetima, Hfo se ne taloži i ne može adsorbirati As. [10].

## NEKI PRIMJERI ZAGAĐENJA ARSENUM U SVIJETU

Arsen se može očekivati u područjima gdje se intenzivno koristio ugljen i gdje su se talile rude. U prošlosti je služio kao insekticid i u balzamiranju trupala. Od građanskog rata u Sjedinjenim Američkim Državama (1860 – 1865), arsen je bio sastavni dio tekućine za

balzamiranje. Oko tri funte arsena je bilo upotrijebljeno za jedno tijelo. Upotreba arsena za balzamiranje je u SAD-u bila zabranjena od strane vlasti 1910 zbog sumnje u njegovu toksičnost. Ipak, groblja nastala od građanskog rata, pa do kraja 19. stoljeća, još uvijek mogu biti izvori zagađenja arsenom [5].

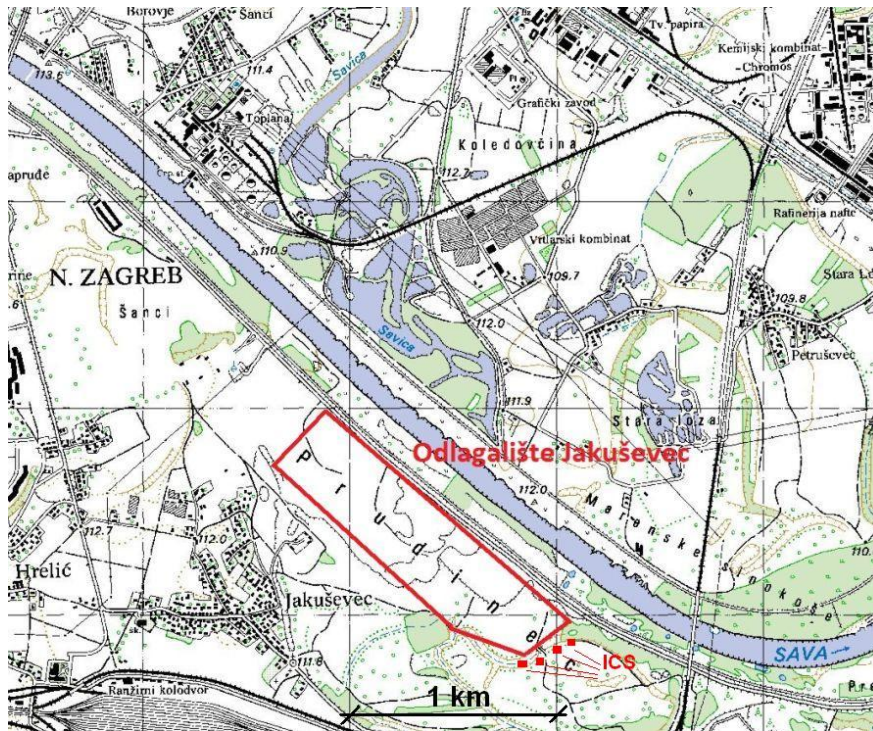
U sjeveroistočnom dijelu savezne Države Ohio, u podzemnoj vodi je utvrđena koncentracija do 96  $\mu\text{g/l}$  arsena iz prirodnih izvora. Povećane koncentracije arsena (do 5 mg/l) su bile izmjerene u podzemnoj vodi u pokrajini Nova Scotia u Kanadi, koje su bile posljedica trošenja hrpa jalovine od rudarenja koje sadrže arsenopirit. U zapadnom dijelu SAD-a su česte visoke koncentracije arsena ( $>50 \mu\text{g/l}$ ) u podzemnoj vodi. Izvor arsena u tom području su vulkanoklastične sedimentne stijene, geotermalni sustavi i rudna ležišta (uran i zlato). Navodnjavanje nekih područja oslobađa arsen u velikim količinama. Koncentracije do 1 mg/l su nađene u podzemnoj vodi plitkih vodonosnika ispod područja navodnjavanja [5]. 1930 ih godina, na srednjem zapadu Sjedinjenih Američkih Država, masovno su bili postavljeni otrovni mamci koji sadrže arsen kako bi se spriječile najezde skakavaca. Nakon što su najezde prošle, preostali otrovni mamci su bili zakopani. 1972 bili su iskopani vodoopskrbni zdenci manjeg kapaciteta. Nakon što se arsenom otrovalo 11 ljudi, utvrđeno je da podzemna voda sadrži 21 mg/l arsena, a tlo 3000 do 12000 mg/L [5].

Zadnjih godina je primijećeno da se problemi vezani za zagađenje arsenom javljaju ne samo u područjima sa metalnom mineralizacijom ili geotermalnom aktivnosti, nego i u naizgled običnim sedimentnim vodonosnicima, gdje se inače ne očekuju. To je jedan od glavnih razloga zašto problemi sa arsenom u bengalskom bazenu nisu bili registrirani ranije. Važno otkriće zadnjih godina je pokazalo da sedimenti od kojih je izgrađen vodonosnik ne sadrže u svom sastavu neuobičajeno visoke koncentracije arsena. Prosječna koncentracija arsena u tlu i stijenama iznosi između 5 i 10 mg/kg. U mnogim mladim vodonosnicima gdje su registrirane visoke koncentracije arsena, ne odstupaju značajno od prosječnih (1 – 15

mg/kg u Bengalskom bazenu, 3 – 29 mg/kg Huhhot bazen u Kini i 0,6 – 33 mg/kg u bazenu Red river u Vijetnamu). Sva navedena područja imaju visoke koncentracije arsena u podzemnoj vodi [3]. Povišena koncentracija arsena u podzemnoj vodi ovih područja je uglavnom bila uzrokovana njegovim oslobađanjem iz stijena zbog specifičnih geokemijskih i hidrogeoloških uvijeta, a tek u manjoj mjeri antropogenim izvorima arsena. Mnogi minerali mogu utjecati na oslobađanje arsena u podzemnu vodu i često puta je vrlo teško odrediti primarne izvore ispuštanja arsena u podzemnu vodu. Također postoji problem razdvajanja primarnih i sekundarnih izvora arsena. Ipak je utvrđeno da metalni oksidi, posebno oksidi željeza, igraju važnu ulogu u cirkulaciji arsena u vodonosnicima. Oslobađanje arsena iz željeznih oksida u redukcijskim uvjetima je bilo često puta dokumentirano. Također je utvrđeno da se mnogi problemi s arsenom u mladim vodonosnicima javljaju u izrazito redukcijskim uvjetima. Zadnja istraživanja su pokazala da se oslobađanje značajnih koncentracija arsena može pojaviti i u oksidacijskim uvjetima u vodonosnicima sa visokim pH vrijednostima koje omogućuju desorpciju  $As^{+5}$  sa površina metalnih oksida ili barem ubrzavaju sorpciju iz tih površina [3].

## **ODLAGALIŠTE OTPADA JAKUŠEVEC – PRUDINEC**

Odlagalište otpada Jakuševac-Prudinec služi kao odlagalište komunalnog, neopasnog i industrijskog otpada Grada Zagreba i njegove okolice. Udaljeno je 5 km zračne linije od središta Zagreba, a nalazi se na desnoj obali rijeke Save, na udaljenosti od 400 m od naselja Jakuševac (slika 3). Odlagalište se pruža u smjeru sjeverozapad-jugoistok, duž nasipa rijeke Save, od kojega je odvojeno lokalnom cestom.



Slika 3. Lokacija odlagališta otpada Jakuševac, (ICS – Interventni Crpni Sustav)

Odlagalište Prudinec (Jakuševac) počelo se formirati 1965. god., tako da je na nepripremljeno zemljište s plitkim šljunčarama i rukavcima neselektivno odlagan komunalan i industrijski otpad grada Zagreba. Tako je formirano na 80 ha neuređeno odlagalište, koje danas zaprema oko 8.0 milijuna m<sup>3</sup> otpada. Dovoz se nastavlja u količini od oko 1000 t/dan, time da se danas vrši selekcija po osnovnim vrstama otpada [12].

Odlagalište je zbog zanemarivanja problema postalo najveće neuređeno odlagalište otpada u jugoistočnom dijelu Europe. Sanacija neuređene deponije otpada u uređeno sanitarno odlagalište završena je krajem 2003. godine. Odlagalište Jakuševac-Prudinec je od 1960. godine do početka devedesetih godina prošlog stoljeća zauzelo i zagađilo gotovo milijun m<sup>2</sup> tla i ozbiljno ugrozilo kakvoću pitke podzemne vode [13].

Istraživanje utjecaja odlagališta Jakuševac na podzemne vode kontinuirano se provodi od 2001. godine do danas kojima su potvrđena prijašnja istraživanja. Dokazan je utjecaj odlagališta na podzemne vode te postupno širenje zagađenja prema istoku, što je potvrđeno pomicanjem granične linije zagađenja od Jakuševca prema Mičevcu [14].

## **Geološke i hidrogeološke značajke lokacije**

Područje istraživanja nalazi se u dolini rijeke Save, koja je izgrađena od kvartarnih sedimenata taloženih tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena te holocena [15]. Na osnovi istraživanja dubinsko - geoloških odnosa i litološkog sastava kvartarnih sedimenata na području odlagališta Jakuševac, utvrđeno je da su vodonosni slojevi do dubine od oko 100 m, holocenske i gornjo-pleistocenske starosti, sastavljeni od šljunkovito pjeskovitih i pjeskovito-šljunkovitih naslaga, s većim udjelom pijeska i gline u dubljim dijelovima kvartarnih naslaga [16, 17].

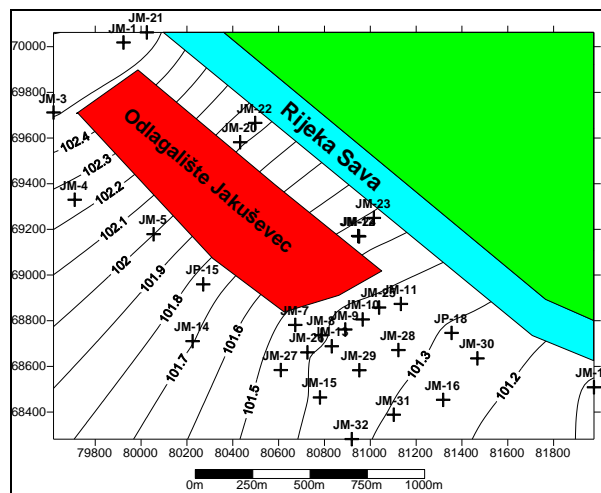
Debljina holocenskog vodonosnika na području odlagališta iznosi od 50 do 60 metara. Naslage su dominantno karbonatnog sastava, što taj vodonosni sloj razlikuje od gornjo-srednje-pleistocenskoga. Između holocenskih i pleistocenskih naslaga nalazi se glinoviti sloj relativno male debljine koji predstavlja vršni dio gornjopleistocenskih sedimenata.

Debljina gornjo-srednje pleistocenskog vodonosnog sloja kreće se između 40 i 50 metara, a sastoji se od vertikalne i lateralne izmjene šljunaka, pijesaka i gline, što je posljedica promjena uvjeta taloženja tijekom pleistocena.

Krovinu vodonosnika na površini kvartarnog kompleksa čine humusne naslage. Izgrađene su od gline, ilovine i pijesaka, a njihove debljine iznose od 1 do 3 m [13].

Na području odlagališta Jakuševac-Prudinec prosječna dubina do podzemne vode iznosi od 3 do 8 m. Odlagalište otpada Jakuševac-Prudinec nalazi se na području starih savskih rukavaca i meandara. Meandrirajuće rijeke imaju stalan tok kroz duže geološko vrijeme, a glavna su im značajka debele i propusne pješčano-šljunkovite ispune korita. Ovakav raspored propusnih sedimenata utječe na smjer toka podzemne vode, koji se mijenja lateralno i vertikalno. Smjer toka podzemne vode ujedno pokazuje i smjer kretanja onečišćenja. Zbog strukture podzemlja, podzemna voda teče kroz propusne slojeve različitim brzinama, što utječe i na kretanje onečišćenja [18].

Brzina i smjer podzemnih voda značajno se mijenja s vodostajem rijeke Save, a unutar vodonosnog sustava postoje slojevi u kojima se voda kreće većom brzinom. Ti slojevi predstavljaju kritične puteve zagađenja. Tijekom dugogodišnjeg mjerenja razne podzemne vode na piezometrima oko odlagališta otpada, utvrđen je generalni smjer toka podzemne vode prema jugoistoku (Slika 4.). Tijekom nižeg vodostaja, tok podzemne vode mijenja smjer prema jugu.



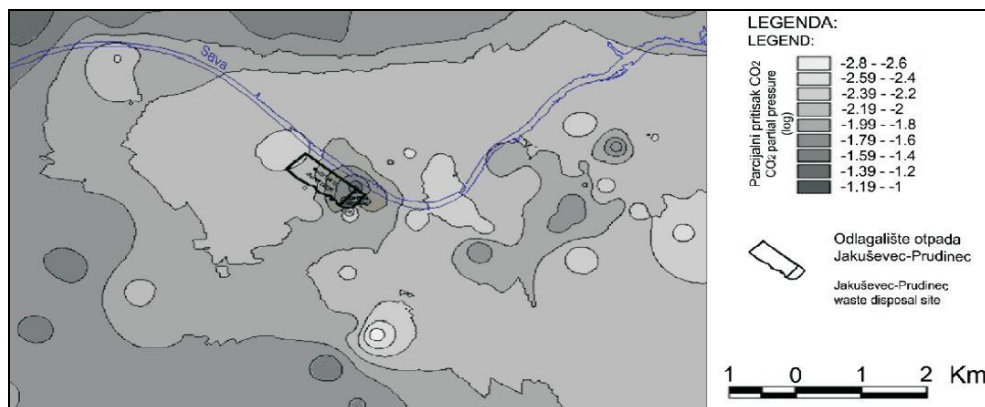
Slika 4. Karta ekvipotencijala (m.n.m.) na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac u rujnu 2002., za vrijeme niskih do srednjih voda

U vodonosnicima ispod tijela odlagališta i nizvodno od njega uobičajeno se stvaraju geokemijske zone, raspadanje organskog otpada i različite kemikalije u odlagalištu otpada stvaraju različite otopljene organske spojeve (kisele tvari), koji procjeđivanjem iz tijela odlagališta dopijevaju u oksidni vodonosnik. Utjecaj odlagališta otpada na podzemne vode izražen je kroz formiranje oksidacijsko-redukcijskih zona, s različitim kemijskim sastavom, zavisno od Eh-pH uvjeta u podzemnoj vodi [19]. Ispod tijela odlagališta nalazi se zona metana ( $\text{CH}_4$ ) i amonij iona ( $\text{NH}_4^+$ ), nakon koje slijedi sumporna redukcijska zona. Slijedi zona redukcije feri iona ( $\text{Fe}^{3+}$ ), nakon koje slijedi zona redukcije nitrata i ( $\text{Mn}^{4+}$ ) te na kraju oksidna zona.

Hidrodinamički i hidrogeokemijski uvjeti u utjecajnom području odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec potencirali su postupno formiranje obrnutih procesa, u kojima se događa oksidacija produkata razgradnje organskog otpada u podzemnoj vodi. Naime, u istraživanjima koja su provedena 2003. godine, utvrđen je pozitivan trend nitrata, kao i relativno visoki sadržaji kisika i sulfata u podzemnoj vodi, što je u suprotnosti s uobičajenim geokemijskim uvjetima u podzemnoj vodi nizvodno od odlagališta [13]. Rezultati ovih istraživanja su pokazali da je ovaj uski pojas utjecajnog područja odlagališta pod značajnim utjecajem rijeke Save, što dovodi do značajnog priliva vode bogate kisikom u zaobalje. Ovakvo stanje uvjetovat će postupnu oksidaciju reduciranih ionskih formi, što je dobro dokumentirano smanjenjem raspona koncentracija reduciranih formi dušikovih spojeva te povećanjem nitrata u podzemnoj vodi. Visoki sadržaji organske tvari, koja će još duže vremena ostati u podzemlju, omogućit će promjenu oksidacijsko-redukcijskih uvjeta u određenim ciklusima, što može samo djelomično smanjiti opterećenje teškim metalima u podzemnoj vodi, ali zbog utjecaja Save dolazi do porasta nitrata u podzemnoj vodi nizvodno od odlagališta Jakuševac-Prudinec [13].

Razgradnjom organske materije ispod i nizvodno od odlagališta otpada raste koncentracija  $\text{CO}_2$ , odnosno koncentracija karbonatne kiseline, koja otapajući pretežito karbonatne minerale povećava pH podzemne vode, dakle vode postaju alkalnije. Ove pojave se u literaturi [19] tumače stvaranjem zona nizvodno od odlagališta otpada, pod utjecajem visokih sadržaja raznovrsnih organskih komponenata u procjednim vodama iz tijela odlagališta. Organske tvari dovode do stvaranja visokih koncentracija masnih kiselina i otopljenog  $\text{CO}_2$  u podzemnoj vodi, što u značajnoj mjeri može utjecati na otapanje karbonata i obogaćenja sadržaja hidrogenkarbonata. Parcijalni pritisak  $\text{CO}_2$  jedan je od glavnih faktora u procesima otapanja ili taloženja karbonata.

Na slici 5. prikazana je raspodjela parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> na širem području oko odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec [13].

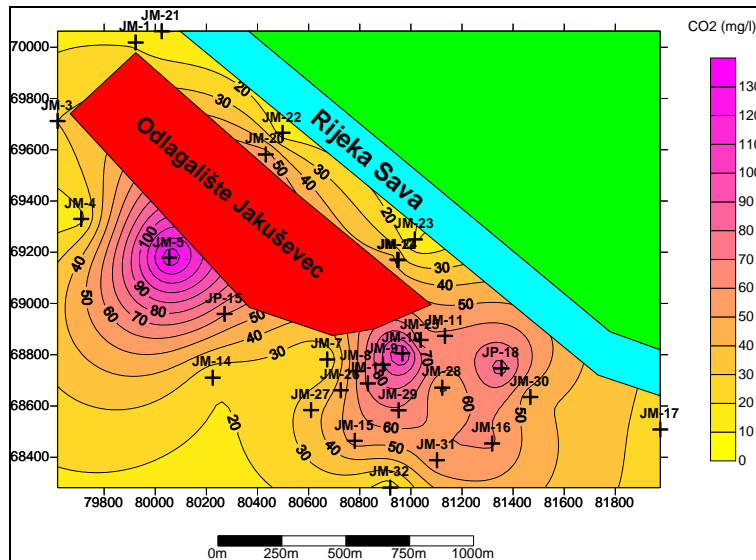


Slika 5. Raspodjela parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> na širem području oko odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec, prema istraživanjima provedenim 2003. [13, 14]

Na osnovi raspodjele parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> određene su zone koje ukazuju na povećanje ili smanjenje vrijednosti koncentracija otopljenih karbonatnih komponenata te su stoga važan pokazatelj mogućih reakcija u podzemnoj vodi.

Generalno gledajući, zapaža se trend smanjenja parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> od zapada prema istoku, izuzev lokalnih anomalija s povišenim vrijednostima, poglavito oko odlagališta Jakuševac-Prudinec ove lokalne anomalije poklapaju se sa zonama otapanja karbonata [13]. Na lokacijama oko vodocrpilišta Črnkovca i Kosnice primijećen je značajan pad parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> u podzemnoj vodi. Pad parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> je uzrokovan crpljenjem podzemne vode. Uslijed crpljenja, stvara se podtlak koji smanjuje topivost CO<sub>2</sub> u podzemnoj vodi.

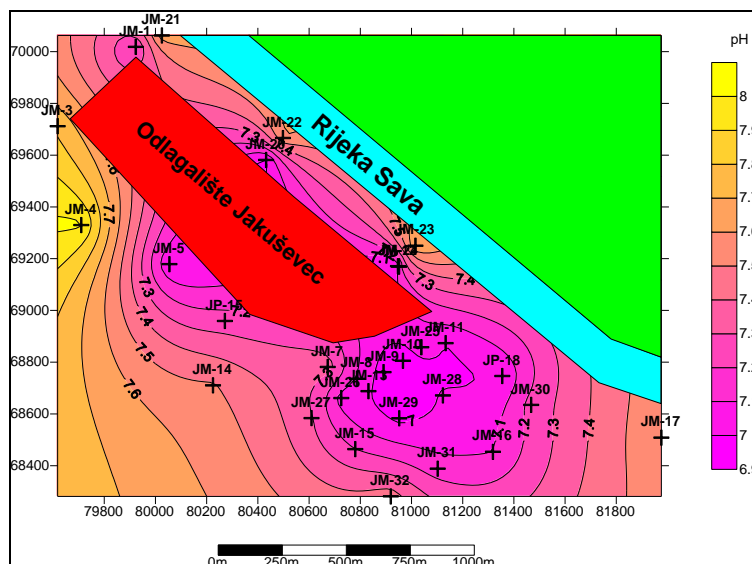
Na slici 6 je prikazan raspored koncentracija CO<sub>2</sub> u podzemnoj vodi na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec. Iako su podaci dani za uzorke uzete krajem 2002. godine, dobivene vrijednosti se uz manje razlike poklapaju sa vrijednostima parcijalnog pritiska CO<sub>2</sub> prikazana na prethodnoj slici. Maksimalne vrijednosti su na jugoistočnom dijelu odlagališta i uz njegov jugozapadni rub.



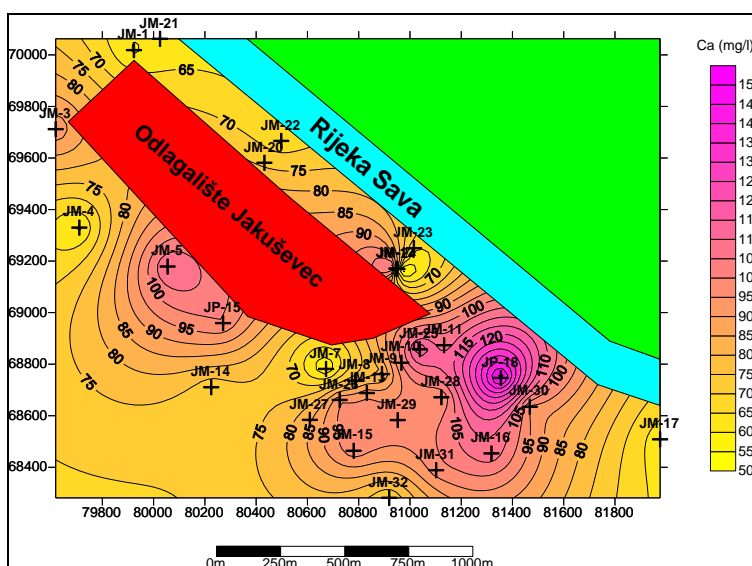
Slika 6. Karta koncentracija ugljičnog dioksida (mg/l) u podzemnoj vodi na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac

Otopljeni CO<sub>2</sub> u vodi snižava pH vrijednost vode, što je vidljivo na slici 7., gdje se zone sniženih pH vrijednosti poklapaju sa zonama visokih koncentracija otopljenog CO<sub>2</sub> u podzemnoj vodi. Uz jugozapadni rub odlagališta pH vrijednosti padaju ispod 7, a na jugoistočnoj strani pH vrijednosti prelaze u kiselo područje i padaju ispod 6,9.

Snižene pH vrijednosti pospješuju otapanje karbonata i povećanje njegove koncentracije u podzemnoj vodi (Slika 8.). Sa 60 mg/l u okolnom području, koncentracije rastu na 105 mg/l. Uz jugozapadni rub koncentracije kalcija u vodi padaju na ispod 70 mg/l, a nizvodno prelazi vrijednosti od 150 mg/l.



Slika 7. pH vrijednosti podzemne vode na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac

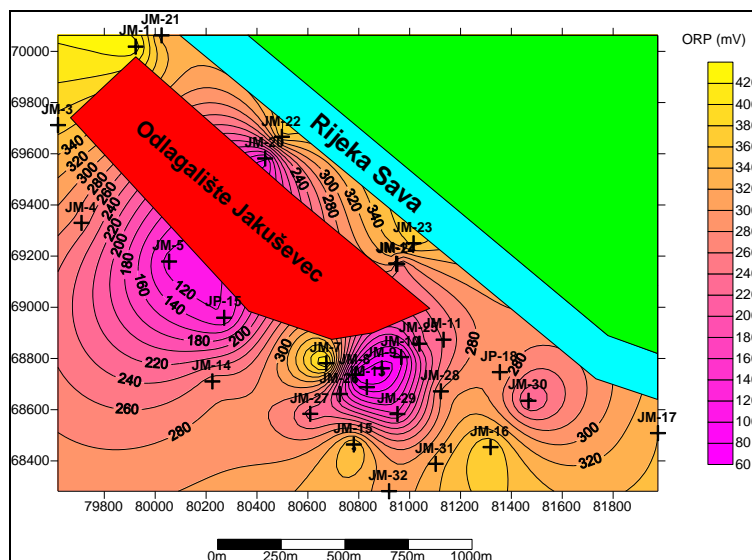


Slika 8. Karta koncentracija kalcija (mg/l) u podzemnoj vodi na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac

Usporedbom slika 7 i 8 može se vidjeti da je zona sa povećanom koncentracijom kalcija pomaknuta malo jugoistočno od zone smanjene pH vrijednosti. Uzrok tome je tok podzemne vode koji konstantno transportira otopljene ione kalcija nizvodno. Nagli pad koncentracije kalcija u podzemnoj vodi uz jugoistočni rub odlagališta se može interpretirati i radom interventnog crpnog sustava koji zbog crpljenja smanjuje tlak vode u podzemlju i smanjuje

koncentraciju otopljenog ugljičnog dioksida i otopljenog kalcija. Na slikama 6 i 8 je vidljivo kako je zbog rada interventnog crpnog sustava došlo do razdvajanja jedne jedinstvene zone povišenih koncentracija CO<sub>2</sub> i kalcija u dvije zone.

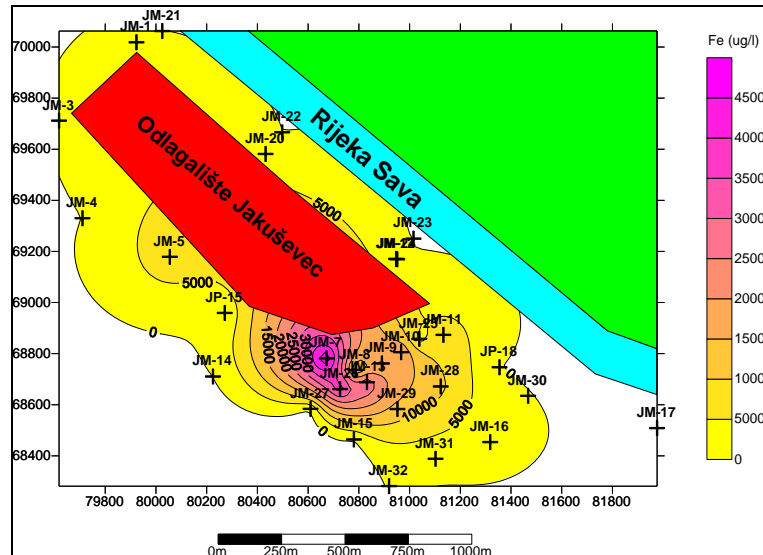
Tijekom istraživanja, na piezometrima blizu odlagališta nije registrirana reduktivna zona (Slika 9), vrijednosti oksidacijsko redukcijuskog potencijala su svugdje bile pozitivne. Iako nisu utvrđene zone gdje vladaju reducirajući uvjeti, ipak snižene vrijednosti oksidacijsko redukcijuskog potencijala upućuju na povećanu potrošnju kisika. Vrijednosti oksidacijsko redukcijuskog potencijala uzvodno od odlagališta i oko kilometar dalje nizvodno iznose oko 300 mV, dok uz jugozapadni rub odlagališta padaju na oko 100 mV (oko 3 puta). Nizvodno uz jugoistočni rub, ove vrijednosti padaju na oko 60 mV (oko 6 puta). Ove razlike upućuju na veliku potrošnju kisika, koju prate i snižene pH vrijednosti (Slika 9) koje uz jugoistočni rub odlagališta padaju ispod 7. Takvi uvjeti pospješuju pojavu različitih metalnih spojeva i organo-metalnih kompleksa.



Slika 9. Karta oksidacijsko redukcijuskog potencijala ispod odlagališta (mV)

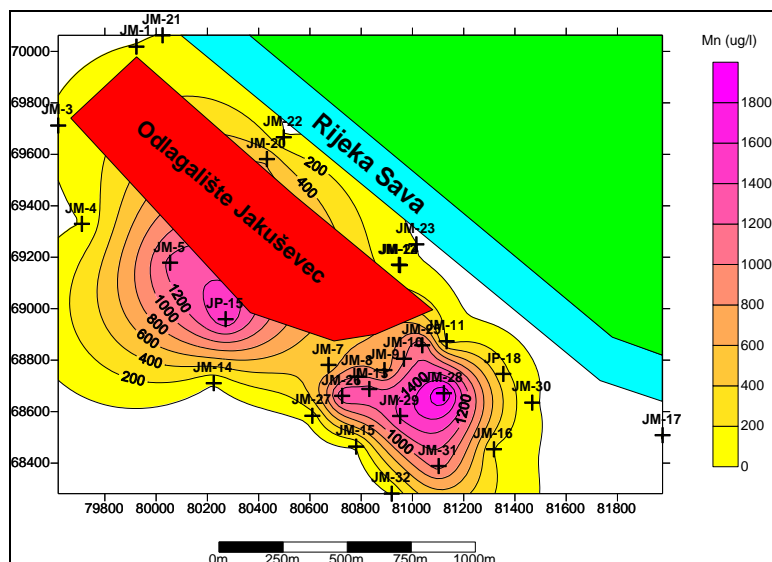
Smanjenjem oksidacijsko redukcijuskog potencijala, intenzivnije se otapaju feromanganski oksidi i hidroksidi iz sedimenata, što uzrokuje povećanje koncentracije željeza

i mangana. Na slici 10 je vidljiv porast koncentracije željeza uz jugozapadni rub, preko 5000  $\mu\text{g/l}$ , a nizvodno od jugoistočnog ruba koncentracije prelaze 45000  $\mu\text{g/l}$ .

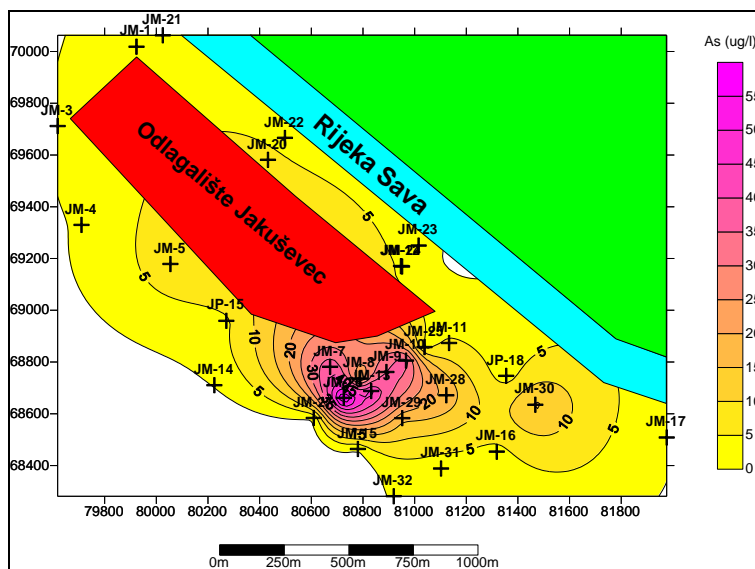


Slika 10. Karta koncentracija željeza ( $\mu\text{g/l}$ ) u podzemnoj vodi na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac

Koncentracije mangana prate koncentracije željeza, uz jugozapadni rub prelaze 1400  $\mu\text{g/l}$ , a uz jugoistočni rub prelaze 1800  $\mu\text{g/l}$  (Slika 11). Željezo i mangan prate i drugi adsorpcijski vezani metali u tragovima. Na slici 14 se vidi korelacija željeza i mangana sa arsenom koji u jugoistočnom dijelu prelazi 55  $\mu\text{g/l}$ . Uz jugozapadni dio odlagališta su nešto niže i iznose između 7 i 10  $\mu\text{g/l}$ .



Slika 11. Karta koncentracija mangana ( $\mu\text{g/l}$ ) u podzemnoj vodi na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac



Slika 12. Karta koncentracija arsena ( $\mu\text{g/l}$ ) u podzemnoj vodi na lokaciji odlagališta otpada Jakuševac

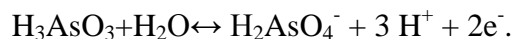
Prilikom analize, određivana je ukupna koncentracija arsena, bez određivanja njegove valencije.

Na području gdje su registrirane povećane koncentracije arsena, oksidacijsko redukcijski potencijal pada ispod 100 mV (Slika 9) a pH vrijednost ispod 6,9 (Slika 7).

Granica između polja stabilnosti  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , nacrtana je ondje gdje su njihovi aktiviteti jednaki, a to je u području  $\text{pH}=6,9$ . Pri nižem  $\text{pH}$  prevladava koncentracija  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , a u području višeg  $\text{pH}$  ima više  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . U Eh/ $\text{pH}$  dijagramu (Slika 1.), polje stabilnosti obiju vrsta odijeljeno je uspravnom crtom pri  $\text{pH}$  6,9, jer granica ne ovisi o oksidacijsko redukcijskom potencijalu. Važno je shvatiti da je i u polju stabilnosti  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  prisutan i  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , ali u manjoj koncentraciji, tj. omjer koncentracija  $[\text{HAsO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$  jednak je omjeru  $10^{-6,9}/[\text{H}^+]$  [1]. U centralnom dijelu zagađenog područja, uz jugoistočni rub odlagališta, izmjerene  $\text{pH}$  vrijednosti iznose oko 6,9, a oksidacijsko redukcijski potencijal između 160 i 60 mV (0,16 – 0,06 V). U ovakim geokemijskim uvjetima mogu se očekivati i trovalentni ( $\text{As}^{3+}$ ) i peterovalentni arsen ( $\text{As}^{5+}$ ). S obzirom na opisane uvjete, od iona peterovalentnog arsena moguće je očekivati približno jednak omjer  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  te ione trovalentnog arsena  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

Granica u sustavu između  $\text{As}^{+5}$  koji se nalazi u vrsti  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{As}^{+3}$  koji se nalazi u vrsti

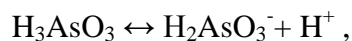
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ , opisan je jednadžbom reakcije:



Granica između  $\text{HAsO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  opisana je jednadžbom reakcije:



Na isti se način može napisati jednadžba prvog stupnja disocijacije  $\text{As}^{+3}$ :



Međutim prijelaz iz  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  u  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  se može očekivati tek u redukcijskim uvjetima (ORP  $<0$ ) i pH 9,2 ili većem, tako da u konkretnom slučaju nije realno očekivati  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ .

Prema [14], u 2004. Godini utvrđeni su visoki koeficijenti korelacije arsena sa željezom (0,80) i manganom (0,81). Ovdje nije rađena kvantitativna analiza, međutim, zone visokih koncentracija mangana i željeza se poklapaju sa zonama visokih koncentracija arsena (slike 12, 13 i 14). Rezultati mjerenja potvrđuju jaku vezu arsena sa željezom i manganom, odnosno ukazuje na vezanje arsena na manganske i željezne okside i hidrokside. Koncentracije arsena u podzemnoj vodi su uglavnom bile uspoređivane sa koncentracijama željeza i mangana u podzemnoj vodi. Međutim, ioni arsena se mogu vezati i za ione kalcija [2]. Usporedbom rasporeda koncentracije kalcija (Slika 8) i koncentracije arsena (Slika 12) vidljivo je da se zone visokih koncentracija ne podudaraju, odnosno u ovom konkretnom slučaju nisu u suglasnosti sa ovom tvrdnjom. Ako se karte indeksa zagađenja usporede s kartom ekvipotencijala podzemne vode (Slika 4), vidljivo je da je kretanje oblaka zagađenja identično smjeru tečenja podzemne vode u promatranom razdoblju. To ukazuje na mobilnost zagađenja iz odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec prema jugoistoku. U tom smjeru dolazi do povećanja pH vrijednosti (Slika 7) i oksidacijsko redukcijskog potencijala (Slika 9) odnosno uvjeti se mijenjaju u smjeru gdje je stabilna forma peterovalentnog arsena  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Na postojanost peterovalentnog arsena ukazuje i slika 12 gdje je vidljivo da ne migrira daleko, odnosno, njegova koncentracija opada jako brzo sa udaljavanjem od odlagališta.

## ZAKLJUČAK

Arsen spada među najopasnija zagađivala. U prirodi arsen u podzemnu vodu ulazi uglavnom otapanjem pirita ili arsenopirita, međutim njegova pojava također može biti

uzrokovana antropogenim utjecajem kao što su rudarske aktivnosti, korištenje arsenskih pesticida u poljoprivredi i šumarstvu i odlaganje otpada. Istraživanja pojave arsena u podzemnoj vodi i njegovog ponašanja u okolišu se značajno povećalo tijekom zadnjeg desetljeća, tako da su danas problemi s arsenom registrirani u mnogim zemljama svijeta u raznim geološkim uvjetima.

Voda za piće predstavlja glavni i dominantni put arsena za unos u ljudsko tijelo. Svjetska zdravstvena organizacija je propisala maksimalnu dozvoljenu koncentraciju za arsen u pitkoj vodi od 10 µg/L, koju je prihvatila većina razvijenih zemalja. Trenutno je prema važećem zakonu, u Hrvatskoj maksimalna dozvoljena koncentracija za arsen u pitkoj vodi 50 µg/l. Ova vrijednost će biti važeća do 2015. godine, od kada će se primjenjivati vrijednost od 10 µg/l.

Ovaj rad se bavio korelacijom pojave arsena na području odlagališta otpada Jakuševac – Prudinec tijekom jednog ciklusa uzorkovanja 2002. godine. Dana je korelacija koncentracija arsena sa pH vrijednosti, oksidacijsko redukcijskim potencijalom podzemne vode te koncentracijama kalcija, željeza i mangana. Na temelju prikazanih rezultata i usporedbe sa dostupnom literaturom, u zaključnom dijelu je dan pokušaj procjene vrste arsena u podzemnoj vodi na lokaciji.

Tijekom crtanja karata primjećeno je da na jednom dijelu Eh-pH uvijeti omogućuju koegzistenciju trovalentnog ( $\text{As}^{3+}$ ) i peterovalentnog arsena ( $\text{As}^{5+}$ ). Od peterovalentnog arsena, mogu se očekivati obje vrste i  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a od trovalentnog  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

Iako nije bila napravljena kvantitativna usporedba koncentracije arsena, sa koncentracijama željeza i mangana ipak je bilo vidljivo da se zone visokih koncentracija mangana i željeza poklapaju sa zonama visokih koncentracija arsena. Usporedba koncentracija arsena i kalcija u podzemnoj vodi nije pokazala takvu podudarnost. Usporedbom karata zagađenja s kartom ekvipotencijala, vidljivo je da je kretanje oblaka

zagađenja podudarno sa smjerom toka podzemne vode. U tom smjeru dolazi do povećanja pH vrijednosti i oksidacijsko redukcijskog potencijala odnosno uvijeti se mijenjaju u smjeru gdje je stabilna forma petrovalentnog arsena  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Ovo predstavlja jedan od atenuacijskih procesa koji omogućuju promjenu toksičnije i migrabilnije trovalentne forme arsena u manje toksičnu i manje migrabilnu peterovalentnu formu.

### **Literatura:**

1. Halle Radovan (2004.): Kemizam i obradba vode, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko – geološko – naftni fakultet, Zagreb 2004. Pp. 136, 137, 138, 160.
2. Krešić, N., Vujasinović, S., Matic, I. (2006.): Remedijacija podzemnih voda i geosredine – Remediation of groundwater and geologic media. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko geološki fakultet, Smer za hidrogeologiju, Beograd, pp. 41.
3. Smedley L. Pauline (2006.): Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers. Arsenic in Groundwater – A World Problem, Proceedings Rad Utrecht, 29 November 2006. 4-32.
4. Narodne Novine 47/2008. Pravilnik o Zdravstvenoj ispravnosti vode za piće
5. Fetter Charles Willard (1999.): Contaminant Hydrogeology, Second Edition, Prentice Hall of USA, NJ 07458, pp. 33, 293, 294.
6. Eary, L.E., Schramke, J.A. (1990): Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen. 379-396 in Chemical Modeling of Aqueous Systems II. ACS Symposium Series. Melchior, DC, and Bassett, RL (editors). 416. (Washington, DC: American Chemical Society.)
7. Hering J., Kneebone, P.E. (2002.): Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies. 155-181 in Environmental Chemistry of Arsenic. Frankenberger, W (Editor): Chapter 7. (New York: Marcel Dekker.).

8. Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., Jekel, M. (2004.): Kinetics of bacterial As(III) oxidation and subsequent As(V) removal by sorption onto biogenic manganese oxides during groundwater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, 486-493.
9. Oremland, R.S., Stolz, J.F. (2003.): The ecology of arsenic. *Science*, Vol. 300, 93-94.
10. Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999.): User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resources Investigations Report 99-4259*. USGS.
11. Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. (1990): *Surface Complexation Modelling – Hydrous Ferric Oxide*. (New York: John Wiley & Sons.)
12. Šikić Sandra, Vasiljević Ratko, Andreis Svjetlana, Bradić Dubravka, (2005): Utjecaj odlagališta otpada Prudinec (Jakuševac) na kakvoću podzemne vode u njegovoj neposrednoj blizini. *Stručno savjetovanje Zdravstvena ekologija EMAT, Zagreb, Gospodarstvo i Okoliš ISSN 1330-1152.*, rujna, 2005.
13. Nakić, Z. (2003.): Utjecaj odlagališta otpada Jakuševac-Prudinec na kakvoću podzemne vode. *Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko- naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu*. 165 pp.
14. Nakić, Z., Prcić, M., Posavec, K. (2007.): Uzroci i posljedice promjene kakvoće podzemne vode na zagrebačkom području. *Rudarsko-geološko- naftni zbornik*. Vol. 19, pp. 35 – 45. *Rudarsko-geološko- naftni fakultet, Zagreb*.
15. Velić, J. & Durn, G. (1993.): Alternating lacustrine-marsh sedimentation and subaerial exposure phases during quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. *Geol. Croatica*, 46/1, 71-90, Zagreb.

16. Velić, J. & Saftić, B. (1996.): Dubinskogeološki odnosi područja smetlišta "Jakuševac"- čimbenik sanacije. Zbornik radova IV. Međunarodnog simpozija Gospodarenje otpadom, 197-205, Zagreb.
17. Velić, J., Saftić, B. & Malvić, T. (1999.): Lithologic composition and stratigraphy of quaternary sediments in the area of the "Jakuševac" waste depository (Zagreb, northern Croatia). *Geol. Croatica*, 52/2, 119-130, Zagreb.
18. Fraser, G. S. & Davis, J. M. (1998.): *Hydrogeologic Models of Sedimentary Aquifers*. Society for Sedimentary Geology, Tulsa, Oklahoma, USA, 188 pp.
19. Appelo, C.A.J. & Postma, D. (1994.): *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, 536 pp, Rotterdam.