

Kisele kiše i kisele drenažne vode

Što je pH?

- pH - negativni logaritam (baza 10) koncentracije vodikovih iona u otopini

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

- Zagrada označava koncentraciju u mol/l (množinska koncentracija)
- H^+ se zapravo izražava kao aktivitet vodikovog iona, ali za potrebe izražavanja kiselosti (lužnatosti) aktivitet se može shvatiti da odgovara koncentraciji izraženoj u jedinici mol/l

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Odnos pH i pOH određen je kroz ravnotežu koja prikazuje disocijaciju vode:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]$$

K_w – predstavlja ionski produkt vode i ima vrijednost 1×10^{-14} pri 25°C .

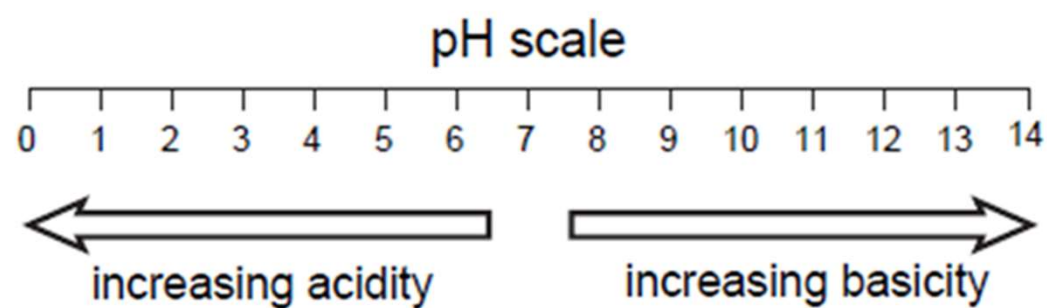
Važno je uočiti da je skala pH (pOH) logaritamska, pa nije moguće predstavljati niz vrijednosti s aritmetičkom sredinom (iako se može promatrati aritmetička sredina koncentracije H^+)

Na sličan način možemo prikazati i odnos koji određuje pOH

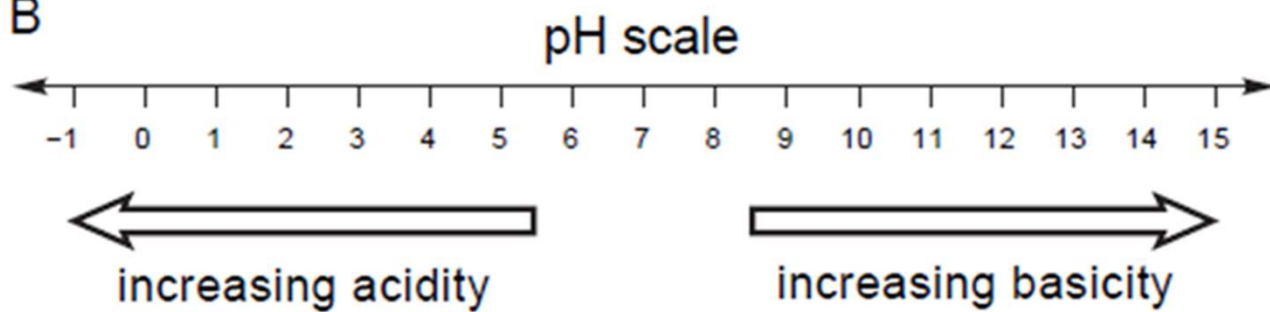
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

Conc [H_3O^+]	Exp	pH	pOH
1 M	$1 \cdot 10^0$	0	14
0.1 M	$1 \cdot 10^{-1}$	1	13
0.01 M	$1 \cdot 10^{-2}$	2	12
0.001 M	$1 \cdot 10^{-3}$	3	11
0.0001 M	$1 \cdot 10^{-4}$	4	10
0.00001 M	$1 \cdot 10^{-5}$	5	9
0.000001 M	$1 \cdot 10^{-6}$	6	8
0.0000001 M	$1 \cdot 10^{-7}$	7	7
0.00000001 M	$1 \cdot 10^{-8}$	8	6
0.000000001 M	$1 \cdot 10^{-9}$	9	5
0.0000000001 M	$1 \cdot 10^{-10}$	10	4
0.00000000001 M	$1 \cdot 10^{-11}$	11	3
0.000000000001 M	$1 \cdot 10^{-12}$	12	2
0.0000000000001 M	$1 \cdot 10^{-13}$	13	1
0.00000000000001 M	$1 \cdot 10^{-14}$	14	0

A



B



Iron Mountain, California

Rudarenje zbog zlata, srebra, cinka, bakra i pirita
Oksidacija pirita



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/91/Iron_Mountain_Mine_red.jpg

TABLE 2. Acidic Mine Waters

sample code	pH
90WA101	1.51
90WA102	0.52
90WA103	0.48
90WA104	0.42
90WA105	0.42
90WA106	0.52
90WA107	0.46
90WA108	-0.35
90WA109	-0.7
90WA110A	-2.5
90WA110B	-2.4
90WA110C	-3.6

Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 254-258

Poas krater, Costa Rica
pH ~0



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/3f/Poas_crater.jpg/330px-Poas_crater.jpg

Kawah Ijen, Java, Indonezija



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Ornament_of_sulfur.jpg



<https://cdn.mos.cms.futurecdn.net/v2/t:0,l:0,cw:2309,ch:1298,q:80,w:2309/PAqFuajf7rmSACeFB2tedV.jpg>

Kisele kiše

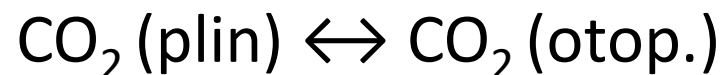
Kisele kiše

- Pojam pokriva niz fenomena, koji uključuju i kiseli smog i kiseli snijeg
→ sve što se odnosi na atmosfersko taloženje značajnih količina
kiselina s pH nižim od pH kišnice

pH kišnice

- Čista voda koja ne sadrži otopljene tvari morala bi imati pH 7 → neutralna otopina
- Prirodna kišnica nije čista voda
 - prije svega kao rezultat otapanja atmosferskog CO_2 do ravnoteže → kišnica je u ravnoteži s parcijalnim tlakom CO_2 u atmosferi
- Kišnica je umjereno kisela, s pH oko 5,6

Taj je pH rezultat reakcije CO_2 s H_2O , nastanka H_2CO_3 , koja djelomice disocira dajući vodik i bikarbonatni ion $\rightarrow$ daljnja disocijacija bikarbonatnog iona u CO_3^{2-} i H^+ zanemariva je u odnosu na promjenu pH kišnice

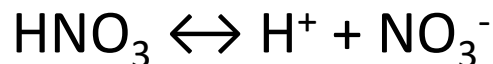
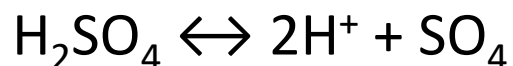


Kisele kiše

- Kiše koje imaju pH niži od pH kišnice ($\sim 5,7$) nazivaju se **kisele kiše**.
- Pojam nije vezan isključivo za kišu, nego za bilo koju vrstu precipitata.
- U mnogim slučajevima pH prirodne (nezagađene) kišnice je viši ili niži od 5,7 $\rightarrow$ češće niži kao posljedica prisutnosti drugih antropogenih plinova u atmosferi.
- Nastaju uglavnom kao posljedica reakcije SO_2 , NO_2 , NO i rjeđe HCl s vodom iz atmosfere.

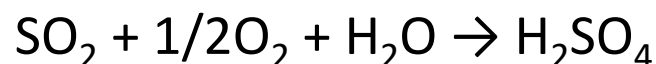
Nastanak kiselih kiša

- Dvije predominantne kiseline u kiselim kišama su sumporna kiselina, H_2SO_4 , i dušična kiselina, HNO_3 , obje jake kiseline. Povezane su s izgaranjem fosilnih goriva (NO_x i SO_2)
- Disocijacijom nastaje vodikov ion i ioni SO_4^{2-} , NO_3^- i Cl^-



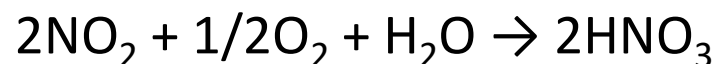
Nastanak kiselih kiša

- Sumporov dioksid (SO_2) → najviše doprinosi kiselim kišama, sagorijevanje fosilnih goriva.

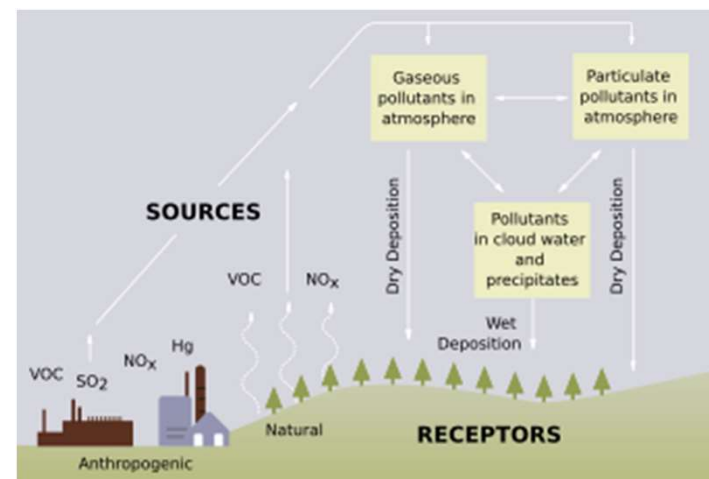


- Sagorijevanjem iz fosilnih goriva nastaju dušik-oksidi (NO_x) → dušikov monoksid (NO) i dušikov dioksid (NO_2)

- Sagorijevanjem nastaje više NO → oksidira u NO_2

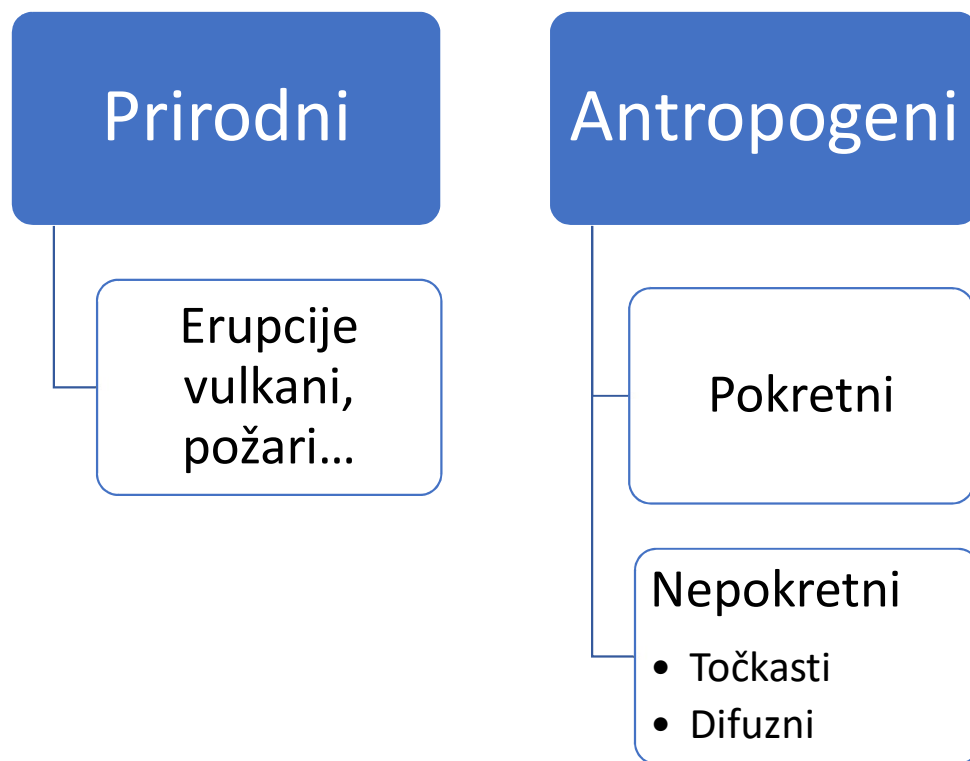


- Dušična kiselina → 1/3 ukupnih kiselih kiša.



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b1/Origins_of_acid_rain.svg/340px-Origins_of_acid_rain.svg.png

Izvori zagađenja



Negativan utjecaj

- Vodeni okoliši (zakiseljevanje, potreban je pH viši od ~4,8)
- Šume
- Tla
- Arhitektura
- Javno zdravstvo



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0c/Acid_rain_woods1.JPG



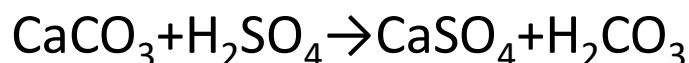
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5b/Pollution_-_Damaged_by_acid_rain.jpg/1920px-Pollution_-_Damaged_by_acid_rain.jpg

pH Tolerance Chart on Aquatic Life

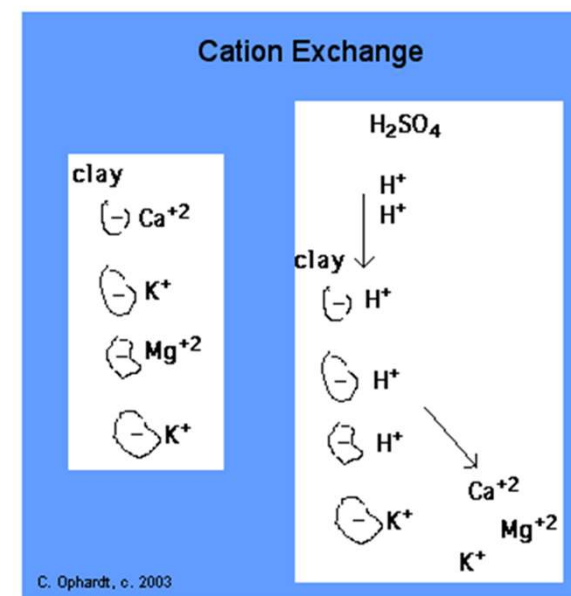
	pH 6.5	pH 6.0	pH 5.5	pH 5.0	pH 4.5	pH 4.0
Trout 						
Bass 						
Perch 						
Frogs 						
Salamanders 						
Clams 						
Crayfish 						
Snails 						
Mayfly 						

Utjecaj na tlo

- Utječe na fragmentaciju CaCO_3 – kisela kiša se neutralizira i kao takva dalje ulazi u hidrogeološki ciklus.



- CEC- organska tvar i gline – vežu + ione – zamjenjuju ih H^+ ioni, a metali se ispiru (nutrijenti Ca, Mg, K)
- Mobilizacija aluminija – pH manji od 5 – toksično za biljke, utječe na sorpciju Ca, utječe na brojnost mikroorganizama
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$





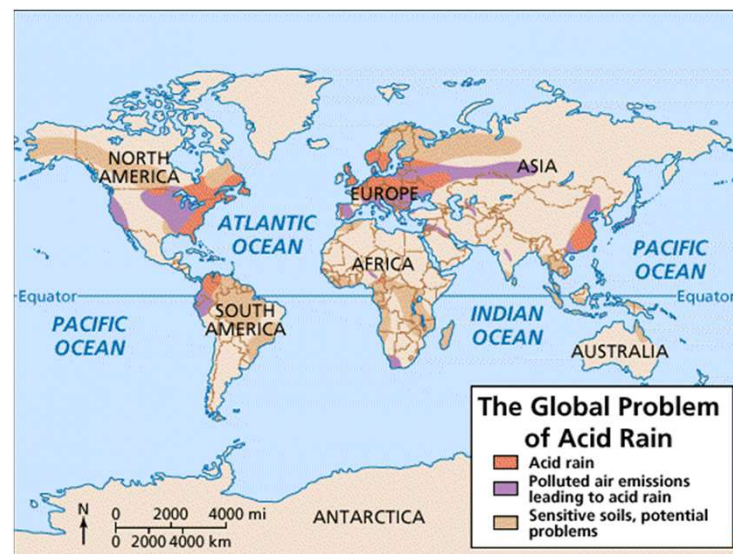
<http://marinaxu2.blog.com/files/2012/11/c4kbeforeafter1.jpeg>

Indeks zakiseljavanja – AEQ

- Parametar kojim se procjenjuje ukupna količina tvari koje doprinose zakiseljavanju zraka, tla i voda.
- Indeks je baziran na mogućnosti vezanja vodikovih iona (H^+) .
- Njegovo određivanje uključuje emisije SO_2 , NO_x i NH_3 jer ostale tvari koje doprinose zakiseljavanju, kao što je primjerice HCl , imaju zanemarivi utjecaj obzirom na njihovu nisku razinu emisije.

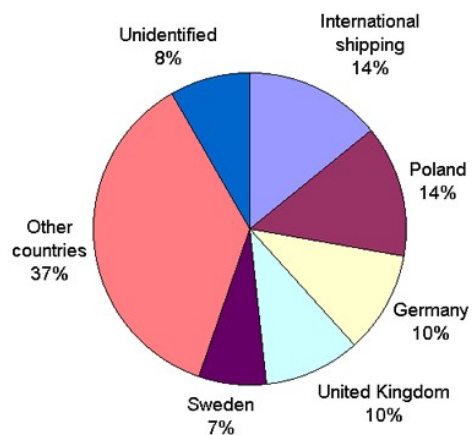
Kisele kiše – regionalni problem

- Kisele kiše zabilježene u područjima udaljenim od izvora zagađenja
 - oksidacija plinova do kiselina traje danima pa se zračne mase mogu preseliti za nekoliko tisuća kilometara.
- Općenito, kisele kiše se mogu prostirati od nekoliko stotina do nekoliko tisuća kilometara.
- Mogu se klasificirati kao **regionalno onečišćenje zraka**, poput lebdećih čestica.
 - Globalno onečišćenje zraka – kloroflorouglijici koji uništavaju ozonski sloj ili emisija stakleničkih plinova
 - Lokalno onečišćenje zraka – smog.

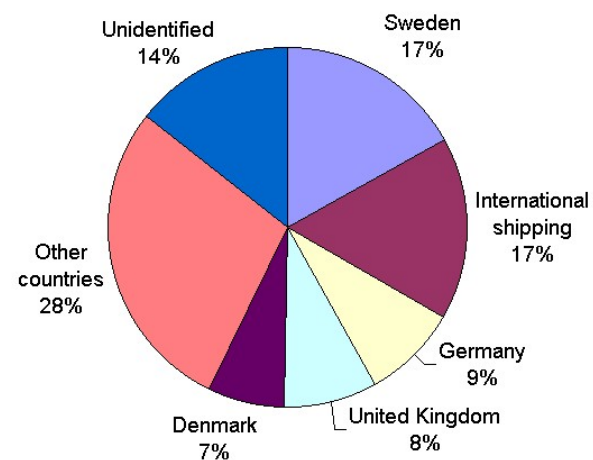


<http://s3-eu-west-1.amazonaws.com/infogram-particles-700/MarsInfographics1353092135.gif>

Podrijetlo (izvori) kiselih kiša u Švedskoj



Ukupno taloženje SO₂ iznad Švedske i podrijetla emisija



Ukupno taloženje dušikovih oksida NO_x iznad Švedske i podrijetla emisija

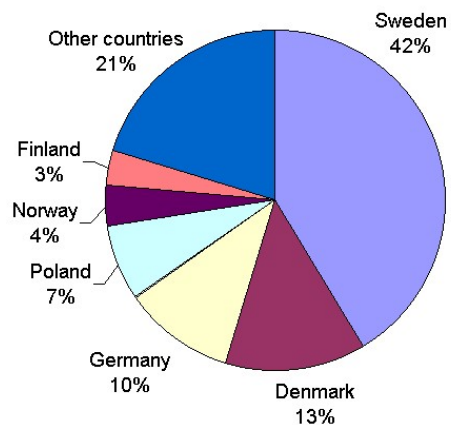


Table - 1: Rainwater pH values in different regions of the world (modified from Khemani *et al.*, 1994)

Countries	Range of pH
Japan	4.7
Europe	4.1 - 5.4
China acid rain area	4.1 - 4.9
China non - acid rain affected area	6.3 - 6.7
US north west	5.1 - 5.2
US west- middlewest	5.0 - 5.5
US north west	4.1 - 4.2

Table - 2: Range of rainwater pH in different parts of India (modified from Khemani, 1993)

Regions	Cities	pH
Coastal area	Trivendrum	5.3
Industrial area	Chembur	4.8
Power plant	Inderprasth	5.0
	Koradi	5.7
	Singrauli*	5.8*
Urban area	Pune	6.3
	Delhi	6.1
Non urban area	Sirur	6.7
	Muktsar	7.3
	Goraur	5.3

Table - 3: Range of rainwater pH in different parts of India measured at Bapmon station (modified from Datar *et al.*, 1996)

Stations	pH
Allahabad	6.93
Jodhpur	7.42
Kodaikanal	6.28
Mohanbari	5.98
Visakhapatnam	6.01
Nagpur	5.97
Port Blair	6.15
Pune	6.43
Srinagar	7.22
Minicoy	6.58

Table - 4: Chemical characteristics of three studies stream in the western Adirondack region of New York (1991- 2001) (modified from Lawrence *et al.*, 2001)

Parameters	Mean of six monthly samples January - June 2001		
	Buck creek	Bald mountain brook	Pond outlet
pH	5.55	6.22	7.11
SO ₄ ⁻ (μmol ⁻¹)	60	54	52
NO ₃ ⁻ (μmol ⁻¹)	35	32	25
K ⁺ (μmol ⁻¹)	7.1	7.5	15
Mg ²⁺ (μmol ⁻¹)	18	22	43

Međunarodni ugovori

- Konvencija o prekograničnom zagađenju zraka na velike udaljenosti (The Convention on Long-range Transboundary of Air Pollution (LRTAP) potpisana 1979. pod pokroviteljstvom United Nations Economic Commission for Europe (UN-ECE).
- Prvi međunarodni ugovor koji je prepoznao problem kiša povezan s prekograničnim kretanjem zagađenja zraka, i potrebu za regionalnim rješenjima.
- Geografski raspon od SSSR-a na istoku, do Kanade i SAD-a, na zapadu.

Dva su protokola ciljana na emisiju sumpora trenutno u domeni Konvencije:

- 1) Helsinški Protokol o redukciji emisije sumpora ili njihovih prekograničnih flukseva za najmanje 30%
- Dvadeset i dvije evropske (ECE) zemlje, uključujući Kanadu, članice su tog Protokola.
 - U cijelosti su članice reducirale nivo SO₂ emisija 1980-tih za više od 50% do 1993. - ciljne godine

2) Oslo Protokol (1994.) o daljnjoj redukciji emisija sumpora.

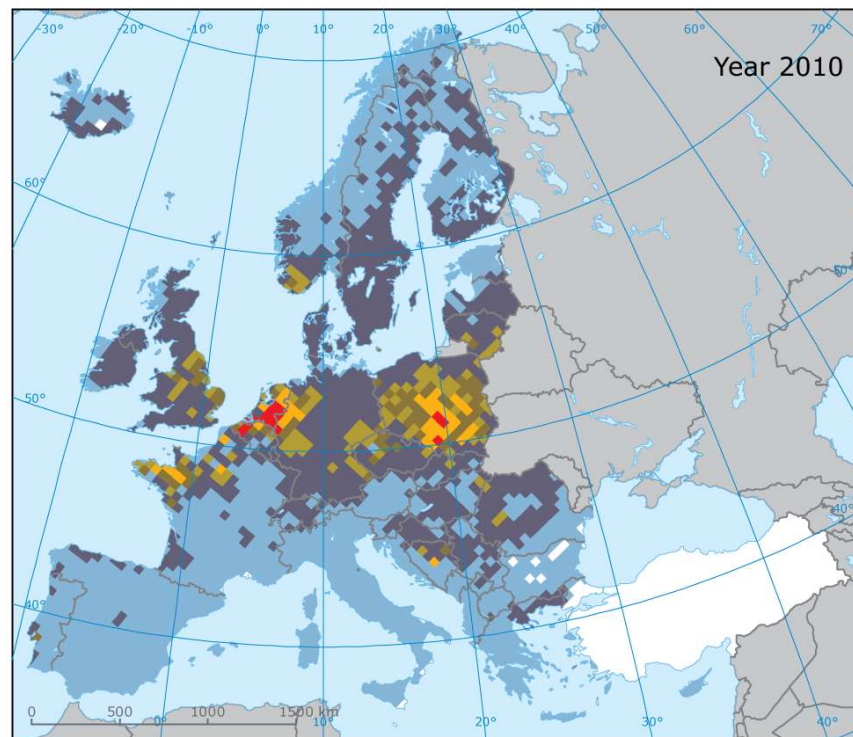
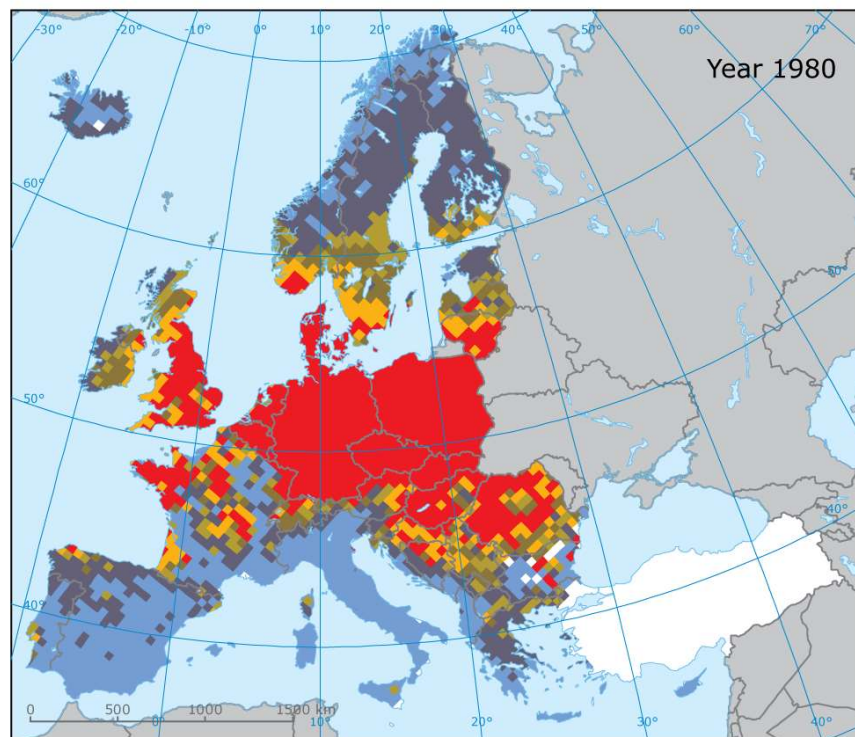
- Do danas, 23 zemlje, uključujući Kanadu ratificirale su Protokol.
- Cilj tog protokola je smanjiti područje gdje kisele kiše prelaze kritičnu količinu. Kao rezultat neke zemlje nisu uopće dodatno trebale smanjivati SO₂ emisije, dok su druge te emisije trebale smanjiti do 80% (od razine 1980.).
- Prva ciljna godina Protokola bila je 2000.

Međunarodni ugovori

- Protokol o smanjenju acidifikacije, eutrofikacije i pripovršinskog ozona (Goethenburški protokol, 1999.)
- Do danas je 31 zemlja, uključujući Kanadu, potpisala Protokol, a prema odredbama istog potrebno je da ga ratificira 16 zemalja da bi stupio na snagu.
- Postavlja emisijske reduksijske ciljeve za SO_2 , NO_x , i druge zagađivače izvan zahtjeva ranijih protokola, a koji će dalje naznačiti problem kiselih kiša.

Revidirani Protokol 2012.

- Obveza smanjivanja emisija u odnosu na 2005. godinu kao baznu godinu za EU 27 države.
- EU države (kao cjelina) smanjiti će emisije sumporovog dioksida za 59%, dušikovog dioksida za 42%, amonijaka za 6%, hlapivih organskih spojeva za 28% i PM_{2,5} za 22%.
- Republika Hrvatska je u obvezi smanjiti emisije u 2020. godini u odnosu na 2005. godinu kako slijedi: SO₂ – 55%, NO_x – 31%, HOS – 34%, NH₃ – 1% i PM_{2,5} – 18%.



Exceedance of critical loads of acidity

eq ha⁻¹a⁻¹



No
exceedance



0-200



200-400



400-700



700-1 200



>1 200

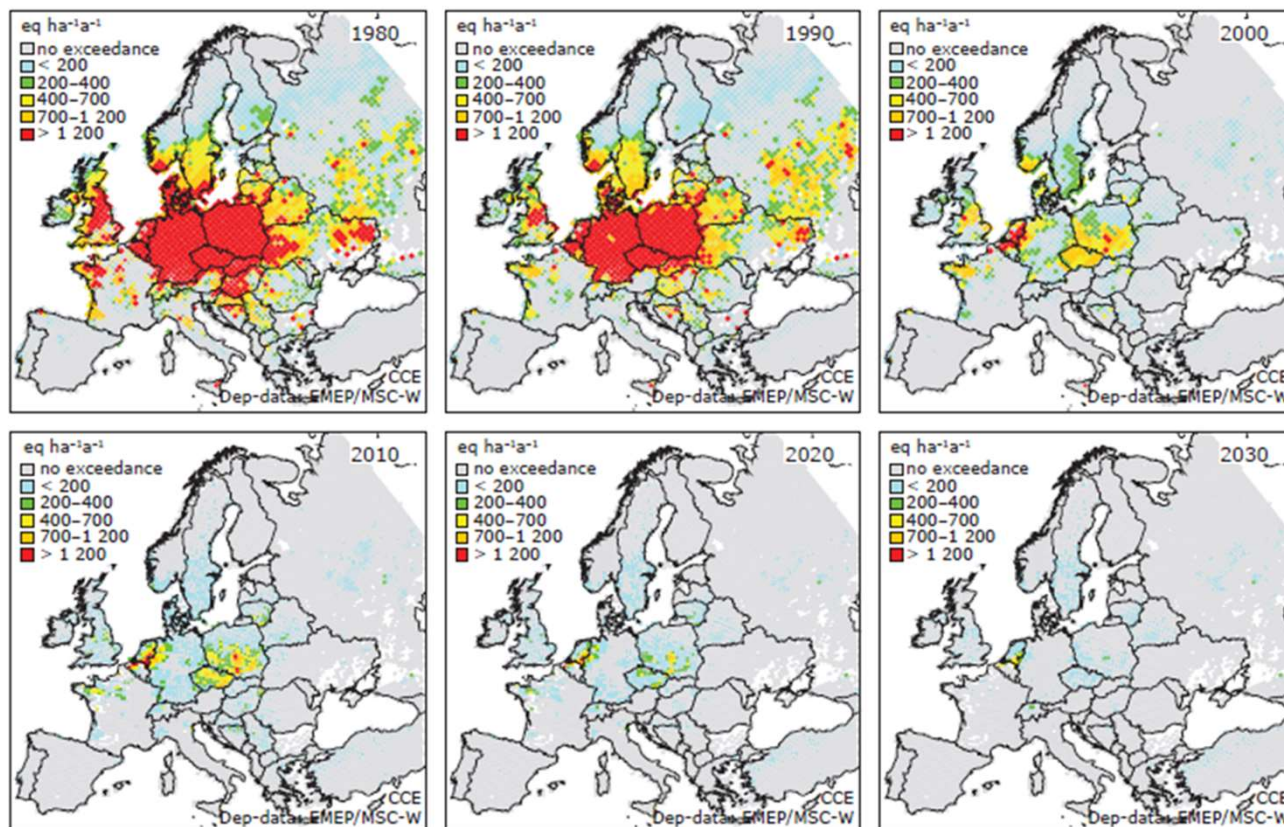


No data



Outside coverage

Map 3.1 Areas where critical loads for acidification are exceeded (CSI 005) by depositions of acidifying compounds caused by emissions between 1980 (top left) and 2030 (bottom right)

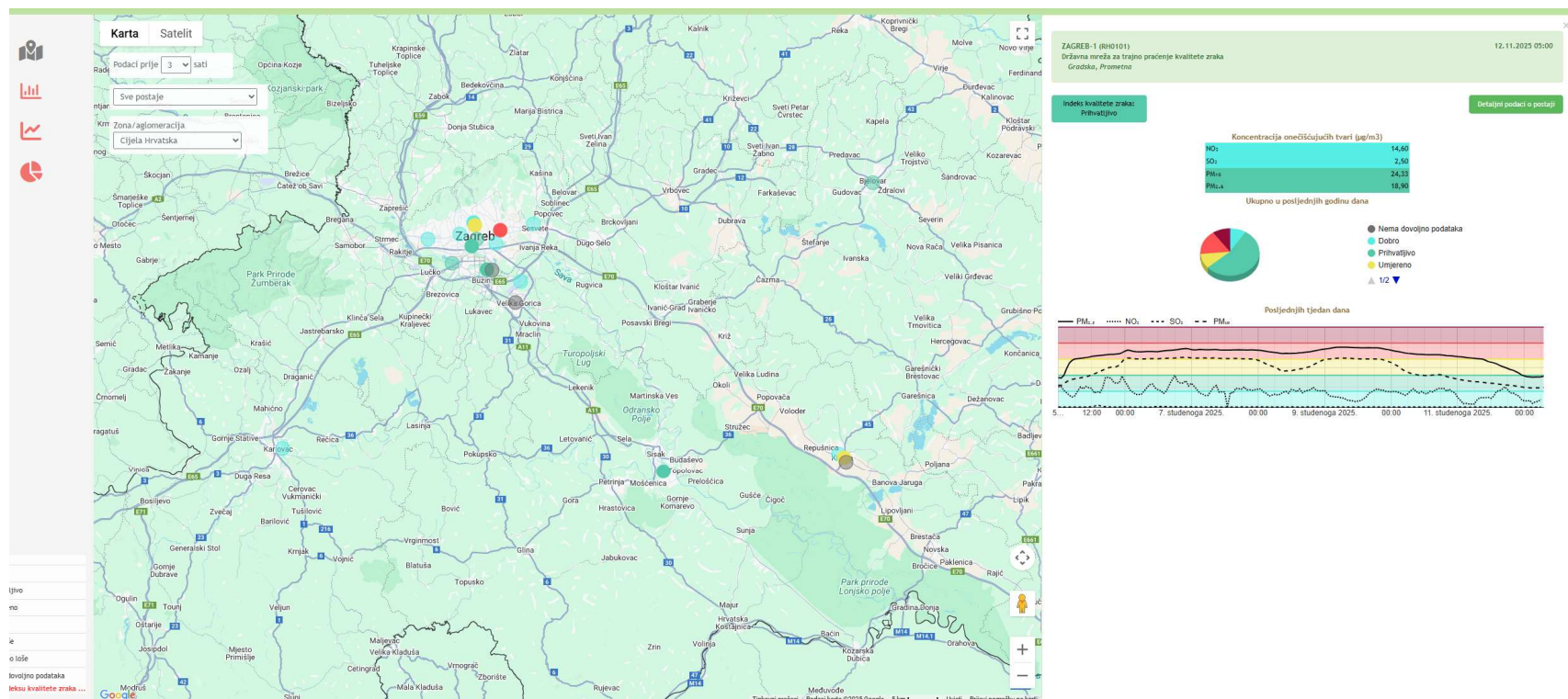


Note: The maps show the average accumulated exceedance (AAE) of critical loads for acidification in 1980 (top left), 1990 (top centre), 2000 (top right), 2010 (bottom left), 2020 under the revised Gothenburg Protocol (GP-CLE scenario) emission reduction agreements (bottom centre), and in 2030 assuming maximum technically feasible reduction (MTFR scenario) (bottom right).

Republika Hrvatska – dio LRTAP

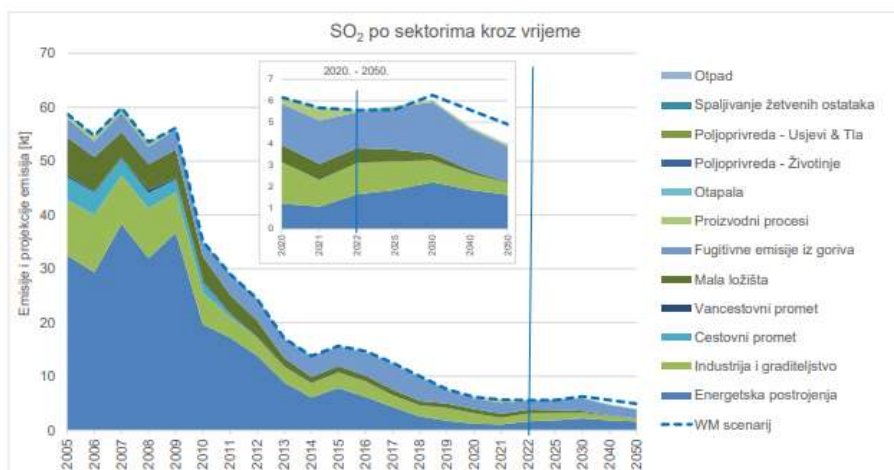
Zakon o zaštiti zraka (NN 127/19 i 57/22)

Uredba o nacionalnim obvezama smanjenja emisija određenih onečišćujućih tvari u zraku u Republici Hrvatskoj (NN 76/18)



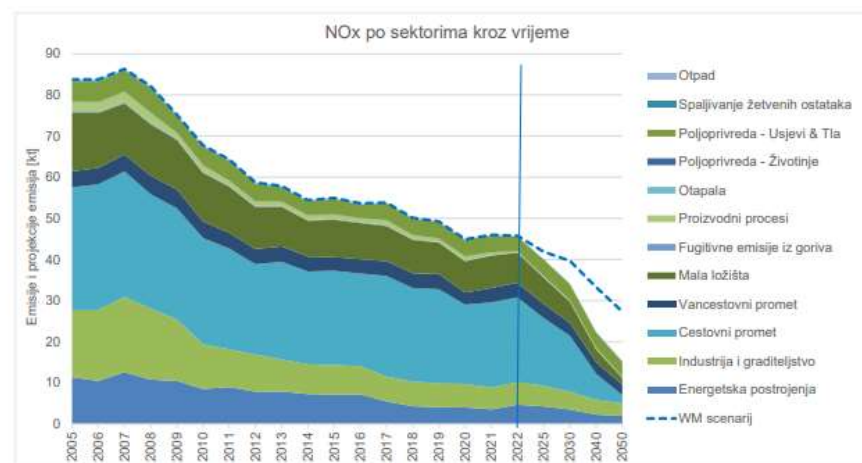
<https://iszz.azo.hr/iskzl/index.html>

Izvješće o projekcijama emisija onečišćujućih tvari u zrak 2025. Ministarstvo zaštite okoliša i zelene tranzicije



Slika 2. Trend emisije i projekcija emisije SO₂ za WM i WAM scenarij

Izvor: EKONERG d.o.o.

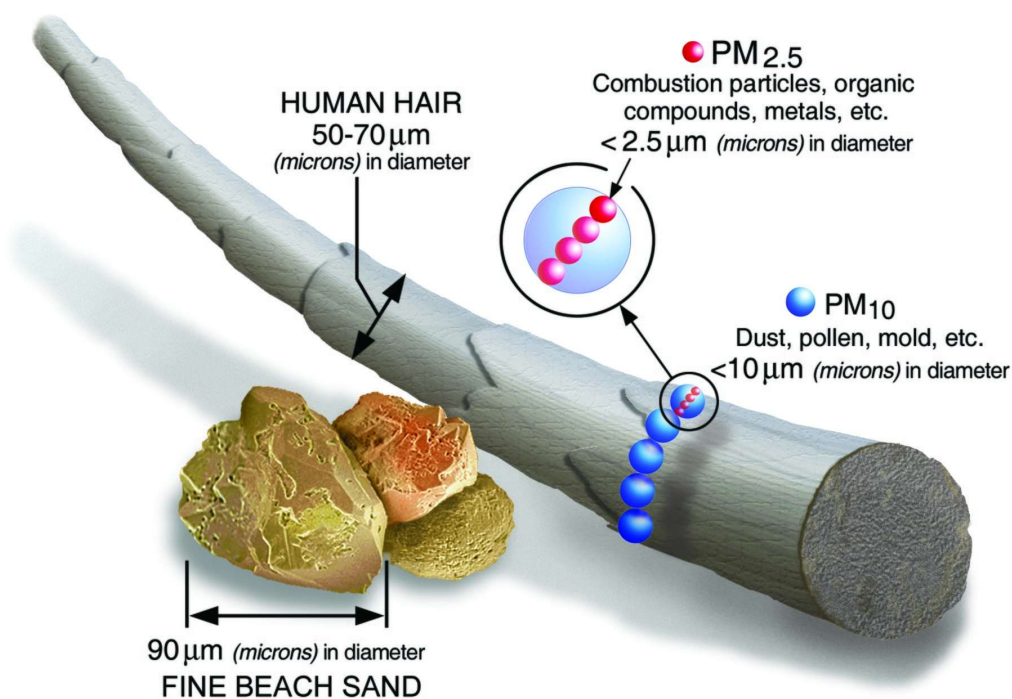


Slika 1. NO_x povijesna emisija 2005.-2022. i projekcija emisija za WM i WAM scenarij po sektorima ispuštanja

Izvor: EKONERG d.o.o.

<https://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/inline-files/Izvj%C5%A1%C4%87e%20o%20projekcijama%20emisija%20one%C4%8Di%C5%A1%C4%87uju%C4%87ih%20tvari%20u%20zrak%202025..pdf>

Lebdeće čestice



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/63/PM_and_a_human_hair.jpg/1920px-PM_and_a_human_hair.jpg

- eng. *particulate matter* (PM) – kruta tvar raspršena u zraku
- Kancerogene
- Uglavnom antropogenog porijekla
 - Mogu biti i prirodnog (vulkani, oluje, požari, morska pjena)

Kisele drenažne vode

Kisele drenažne vode

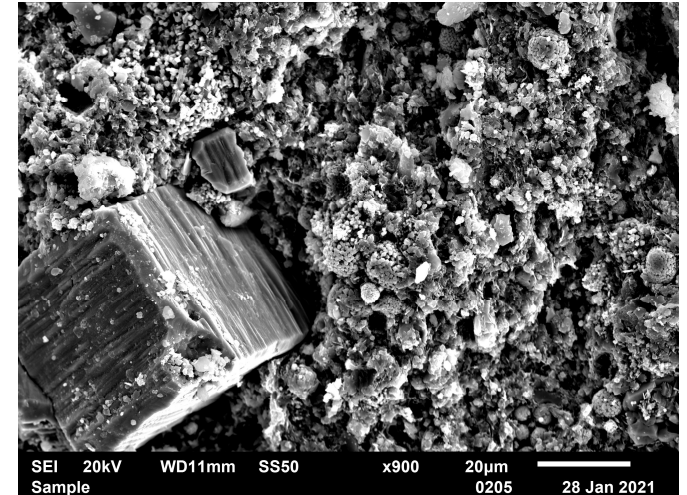
- eng. *Acid mine drainage* (AMD) drenaža kiselih rudnika ili *acid rock drainage* (ARD) drenaža kiselih voda
- Tokovi kiselih voda iz rudnika metala ili ugljenokopa
- Mogu nastati prirodno, ali češće zbog rudarenja stijena koje sadrže velike količine sulfida



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b0/Rio_tinto_river_CarolStoker_NASA_Ames_Research_Center.jpg

Nastanak sulfida

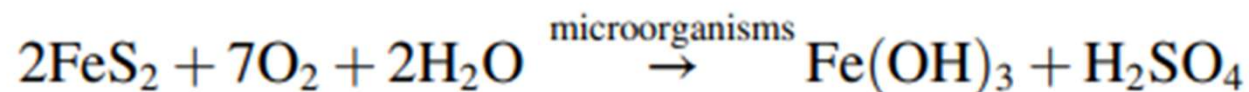
- Sedimenti bogati organskom tvari (reduktivni uvjeti, npr. naslage ugljena).
- Hidrotermalne otopine bogate sumporom (vulkanogene sulfidne rude koje daju bakar, zlato, cink, itd.).



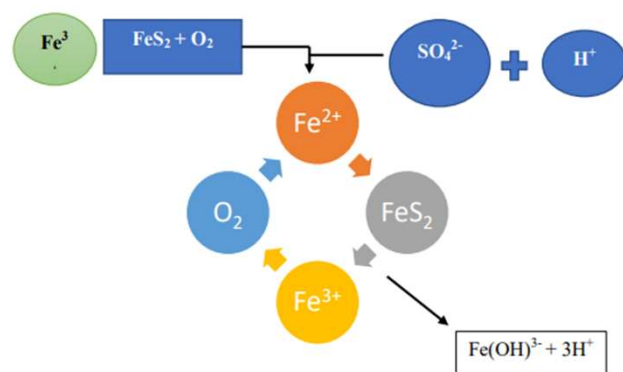
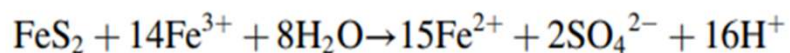
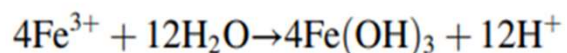
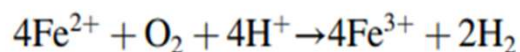
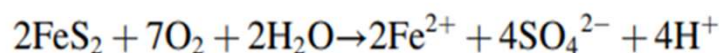
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5c/Pyrite_elbe.jpg/1920px-Pyrite_elbe.jpg

Nastanak AMD-a

- Minerali koji najviše doprinose:
pirit (FeS_2) i arsenopirit (FeAsS)
- U manjoj mjeri minerali bogati sulfidima:
željezni sulfidi (Fe_xS_x), halkopirit (CuFeS_2), molibdenit (MoS_2), sfalerit ($(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$), kovelit (CuS), galenit (PbS).
- Kada minerali (ruda / sulfidi) dođu u kontakt s atmosferom (oksični okoliš), dolazi do oksidacije i formiranja AMD-a.
- Za proces je, uz prisustvo sulfida, bitno prisustvo kisika, vode i mikroorganizama koji su katalizator



Kemijske reakcije kojima dolazi do AMD-a



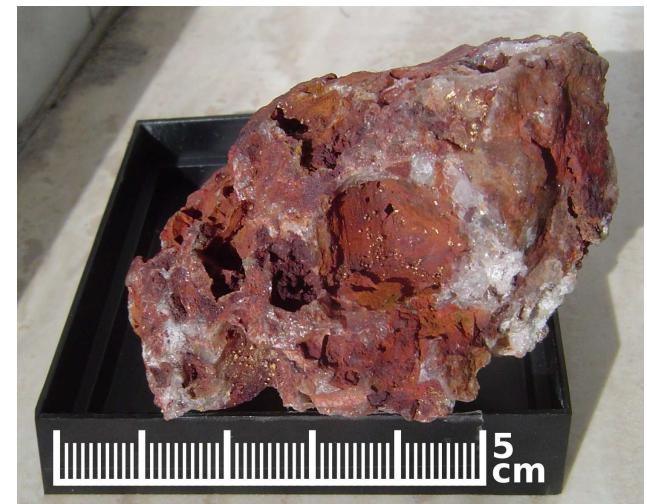
1. Oksidacija sulfida (S^{2-}) u sulfat (SO_4^{2-} ; S^{4+}) - bitno prisustvo kisika i vode
2. Oksidacija feri iona (Fe^{2+}) u fero ion (Fe^{3+}), uz nastanak vodika
3. Hidroliza Fe^{3+} iona i nastanak željeznog hidroksida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (kolokvijalno *yellow-boy*) i H^+ iona
4. Nastali Fe^{3+} dodatno oksidira FeS_2 , često uz posredstvo mikroorganizama i pri tome nastaju dodatni H^+ ioni koji zakiseljavaju okoliš

Faktori koji utječu na AMD

- pH
- Temperatura
- Sadržaj kisika u zraku I void
- Zasićenost vode
- Kemijski aktivitet Fe^{3+}
- Površina izloženog sulfida
- Bakterijska aktivnost



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/73/Rocks_on_Shamokin_Creek.JPG/1920px-Rocks_on_Shamokin_Creek.JPG



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9a/GoldipPyriteDrainage_acide.JPG

Tretiranje

- Nadzor
- Neutralizacija:
 - Kalcijev karbonat
 - Vapno
 - Calcijev silikat
 - Kationska zamjena



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b8/Iron_hydroxide_precipitate_in_stream.jpg/250px-Iron_hydroxide_precipitate_in_stream.jpg

Geokemijski koncept onečišćenja karbonatnih terena

Što čini određenu tvar zagađivalom?

- Velika (industrijska) proizvodnja
- Upotreba koja omogućuje otpuštanje u okoliš
- Velika tendencija raspršenja u okolišu
- Otpornost u okolišu
- Tendencija bioakumuliranja
- Velika toksičnost

Što čini određenu tvar zagađivalom?

Prethodno navedeni kriteriji su usko povezani i ovise o tri kinetička faktora ponašanja u okolišu:

- Brzini (stupnju) oslobađanja u okoliš,
- Brzini (stupnju) nestajanja iz okoliša, i
- Brzini (stupnju) kojom kemijski spoj ili degradacijski produkt postaje dostupan prehrambenom lancu.

7 glavnih grupa zagađivala

- Organska tvar
- Nutrijenti (hranjive soli)
- Toksične tvari (uključujući radioaktivne tvari i elemente u tragovima)
- Suspendirana tvar
- Energija (uključujući termalne ispušte)
- Patogeni mikroorganizmi
- Slane intruzije

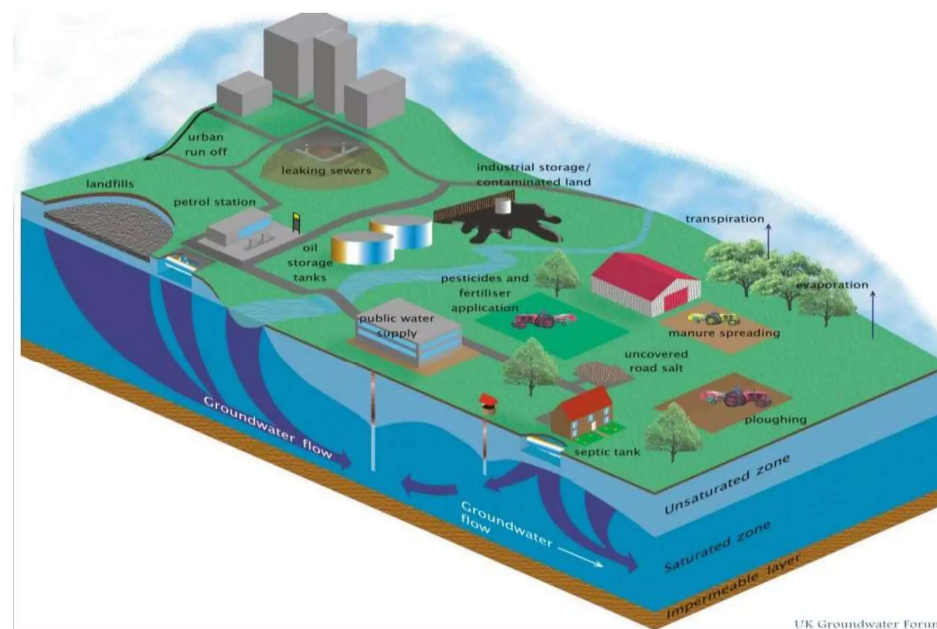


https://www.filterwater.com/images/gallery/guide/water-contamination-sources_lg.jpg

Izvori onečišćenja

- Difuzni – regionalna područja
- Točkasti – strogo lokalizirani

Many Sources and Types of Contaminants



<https://image.slidesharecdn.com/ch5basicscontaminanttransport-200710165124/75/Basics-of-Contaminant-Transport-in-Aquifers-Lecture-3-2048.jpg>

Točkasti izvori

1) Kućni i domaći otpad

2) Industrijski otpad

Organski

Anorganski

Toplinska energija

Radiokativnost

3) Otpad od specifičnih točkastih izvora

Suspendirane čestice iz kamenoloma, rudnika, građevinskih objekata, i sl.

Vode izlužene iz područja odlagališta otpada

Rudničke otpadne vode

4. Sediment od proširenja luka i vodenih tokova (“dredged sediments”)

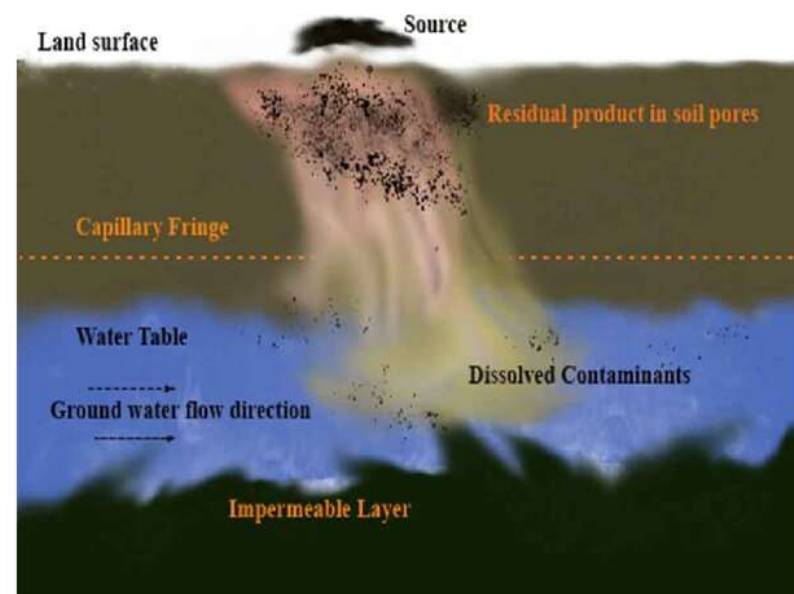
5. Ilegalni izvori

Difuzni izvori

- Kontaminirane podzemne vode i prirodni površinski tokovi
- Resuspendirani sedimenti
- Kontaminirane padaline i atmosferski *fallout*
- Akcidentna ispuštanja, nepredvidiva u prostoru i vremenu

Promjene u okolišu

- U prirodnim sustavima oslobađanje ili (re)mobilizacija nedetritične frakcije ukupnog sadržaja metala, prisutne u suspendiranoj tvari, sedimentu ili tlu, mogu izazvati **promjene kemijskog sastava vode** s kojom je istraživana čvrsta tvar u kontaktu.



https://www.researchgate.net/profile/Merfat-Basha/publication/365334953/figure/fig1/AS:11431281097637428@1668652514810/Contaminant-transport-in-the-groundwater_W640.jpg

Promjene u okolišu

- Pet glavnih tipova procesa koji izazivaju promjenu kemijskog sastava vode:
 1. Promjene kiselosti (pH) sustava
 2. Promjene (opadanje) redukcijskog potencijala sustava (Eh)
 3. Stvaranje kompleksa
 4. Biokemijske transformacije
 5. Efekt intruzija zaslanjenih voda

Promjene pH sustava

Sniženje pH sustava do područja kiselih voda:

- $H^+(aq)$ ion se snažno natječe s ionima metala za izmjenjive i sorpcijske pozicije – ioni metala oslobađaju se u vodu.
- Također potiče daljnje otapanje karbonata.

Promjene (opadanje) redukcijskog potencijala sustava (Eh)

- Promjene sadržaja kisika u kontaktnoj akvatičnoj fazi:
 - primjerice zbog eutrofikacije ili aktivnosti bakterija
- Smanjenje redoks potencijala do vrijednosti dovoljno niskih da dovedu do redukcije Fe(III) i Mn(IV)
- Rezultat: proces otapanja (potpunog ili parcijalnog) Fe i Mn oksida i hidroksida
- Oslobađanje iona metala asociranih s Fe ili Mn oksidima/hidroksidima

Stvaranje kompleksa

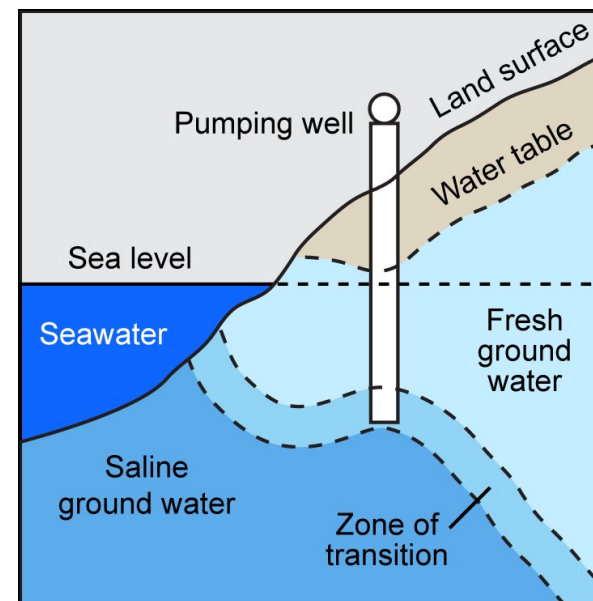
- Ulaz prirodnih i kompleksnih agensa mogu dovesti do konverzije sorpcijski vezanih iona metala u topljive stabilne komplekse.

Biokemijske transformacije

- Postoji čitav niz biokemijskih procesa koji potiču prevođenje iona metala iz čvrste faze u sustav korijena biljaka i asistiraju u transferu kroz prehrambeni lanac.

Efekt intruzija zaslanjenih voda

- Ioni metala slabo vezanih na površinu krutih čestica (primjerice elektrostatskom privlačnošću) mogu se mobilizirati uvođenjem u sustav voda s povišenim sadržajem soli alkalija i zemnoalkalija.



Specifičnosti onečišćenja karbonatnih terena

- Karbonatni tereni posebno su osjetljivi na onečišćenja
- Geokemijski pristup tome problemu definiran je u odnosu na tri osnovne specifičnosti karbonatnih terena:

1. Geokemijska specifičnost sustava



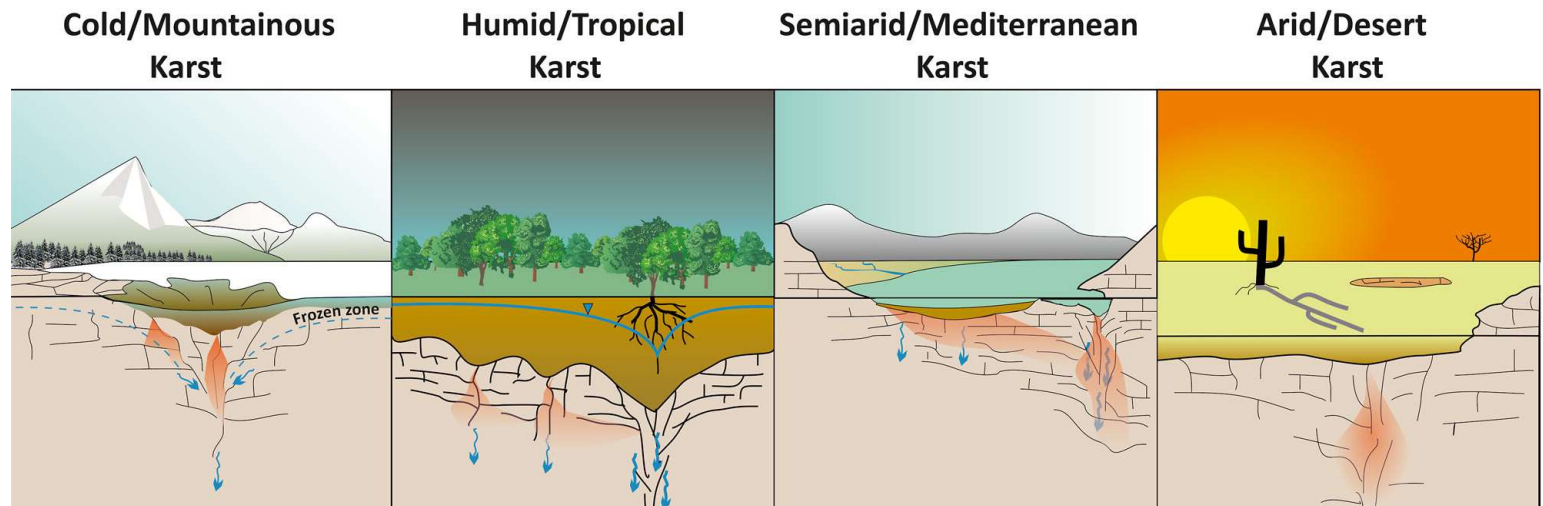
2. Specifičnosti ponašanja i kretanja zagađivala
3. Specifičnosti izvora zagađenja

Krš

- Krš – vrsta reljefa koja se razvija na terenima izgrađenim od karbonatnih stijena – vapnenaca i dolomita, karbonatnih breča i konglomerata, mramora i evaporita
- Osnovna obilježja krša – dominantan podzemni hidrografski sustav i razvijenost podzemnih reljefnih oblika – speleoloških objekata

Temeljni uvjeti za razvoj krša

- Topljive stijene
- Pukotinska poroznost
- Djelovanje vode

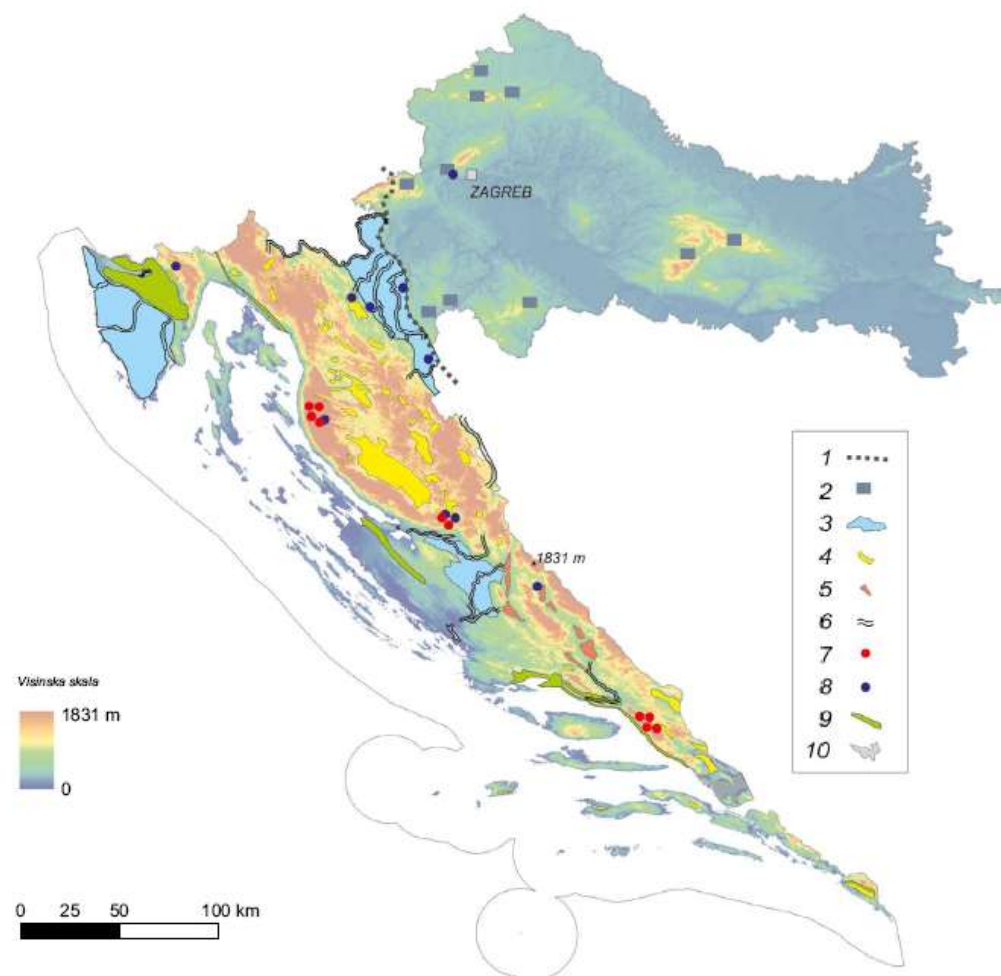


Faktori koji utječu na topljivost kalcita

- Porast temperature smanjuje topljivost kalcita
- Povećanje parcijalnog pritiska CO_2 povećava topljivost kalcita
- Porast ukupnog pritiska povećava topljivost kalcita
- Porast koncentracije H^+ -iona (porast kiselosti tj. smanjenje pH) povećava topljivost kalcita
- Porast koncentracije kisika i organske tvari povećava topljivost kalcita
- Povišenje ukupne koncentracije soli u vodi povećava topljivost kalcita
- Miješanje voda različitih koncentracija soli povećava topljivost kalcita

Krš

- Krški tereni zauzimaju ~20% površine Zemlje i ~50 % kopnene površine Hrvatske
- Krški vodonosnici pružaju pitku vodu za ~10% svjetske populacije



Slika 36.12 | Pregledna karta krša Hrvatske: 1 – sjeveroistočna granica Dinarskog krša u Hrvatskoj, 2 – speleološki značajne zone izdvojenog krša (nije u mjerilu), 3 – najveće zaravni, 4 – polja u kršu Hrvatske (prava ili zatvorena), 5 – otvorena polja u kršu Hrvatske, 6 – značajniji kanjoni i duboke doline u kršu, 7 – položaj 10 najdubljih jama u Hrvatskoj, 8 – položaj 10 najduljih špilja u Hrvatskoj, 9 – najznačajnije zone fliša, 10 – delta Neretve; (Neven Bočić)

<https://www.speleo.hr/iyck-2021/>

Tablica 2. 5. Obnovljive zalihe podzemne vode

Područje		Aluvijalni vodonosnik	Karbonatni vodonosnik	Ukupno
		10 ⁶ m ³ /god.		
crnomorski sliv	sliv Save	1.198,3	653,8	1.852,1
	slivovi Drave i Dunava	802,6	7,8	810,4
jadranski sliv	primorsko-istarski slivovi	-	2.639,5	2.639,5
	dalmatinski slivovi	-	3.831,3	3.831,3
Hrvatska		2.006,9	7.132,4	9.133,3

https://sabor.hr/sites/default/files/uploads/sabor/2019-01-18/075802/6_STANJE%20VODA_poglavlje_2.pdf

78% vodonosnika u Hrvatskoj nalazi se u kršu!

Obilježja krša

- Slabo razvijena stalna površinska drenažna mreža
- Prisutnost ponora u koje površinski tokovi poniru
- Prisutnost podzemnih kanala u kojem se odvija brzi protok vode
- Pojave izvora visokog kapaciteta

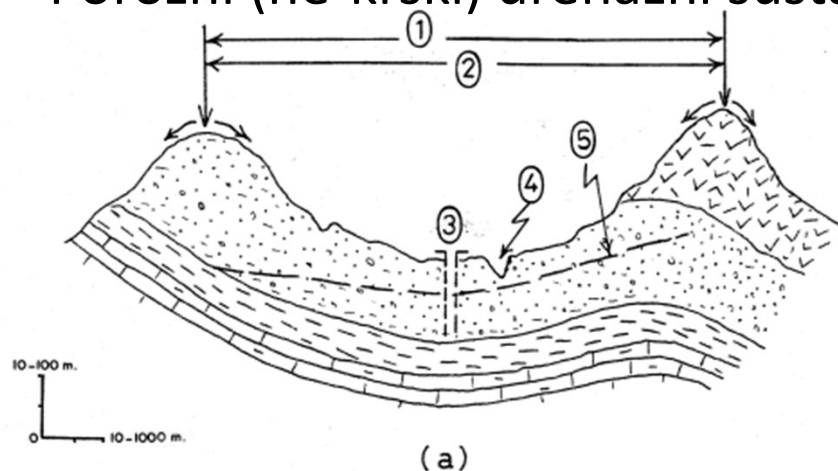


<https://iugs-geoheritage.org/wp-content/uploads/2024/07/187-2-Vrelo-Bune-Spring.jpg>

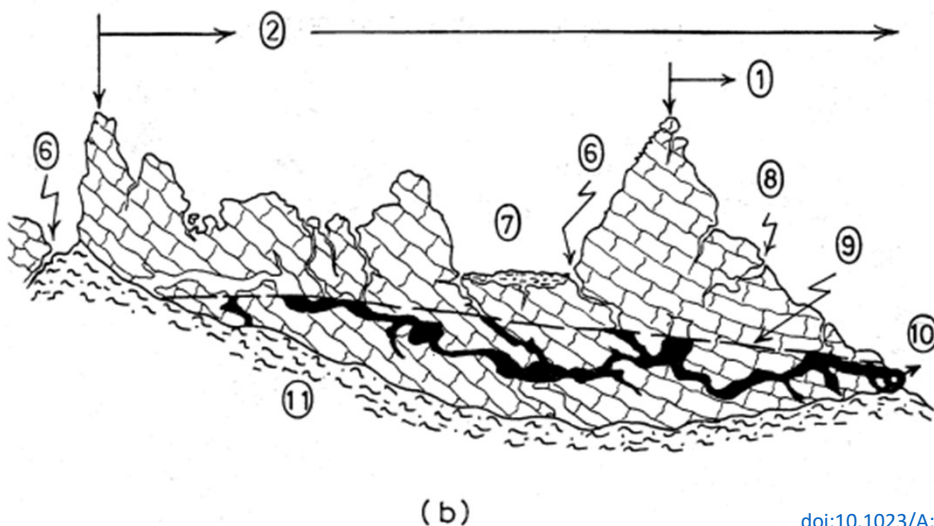


https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/44/%C4%90ulin_ponor_po_zimi.jpg/960px-%C4%90ulin_ponor_po_zimi.jpg

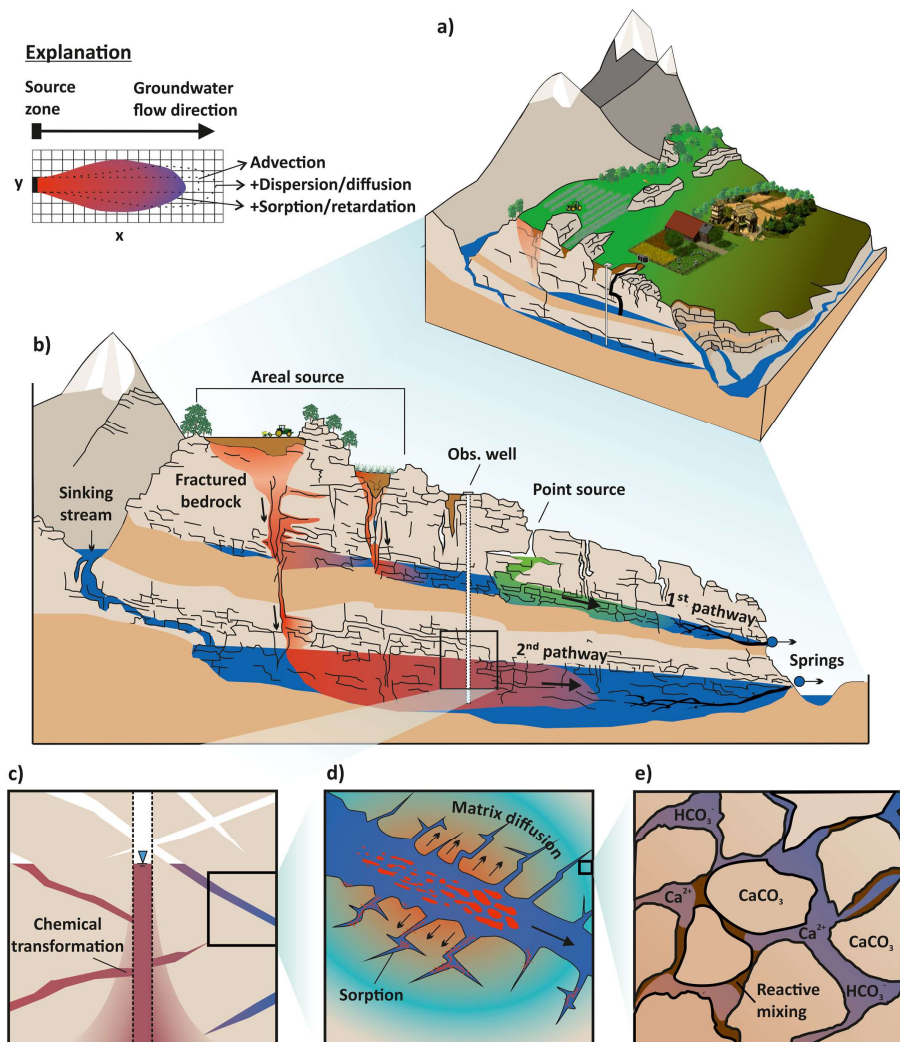
Porozni (ne-krški) drenažni sistem



Krški drenažni sistem



- 1 – področje površinske drenaže
- 2 – podzemno rasprostiranje vode
- 3 – bušotina
- 4 – tok
- 5 – vodno lice
- 6 – ponor
- 7 – polje
- 8 – špilja
- 9 – krško vodno lice
- 10 – krški izvor
- 11 – baza okršavanja (nepropusna podloga)



<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2023RG000811>

Krški vodonosnici

- Podzemni rezervoari vode nastali u karbonatnim terenima
- Karakterizirani kompleksnom mrežom kanala, špiljskih i jamskih sustava i pukotina
- Ponori, izvori, estavele, vrulje
- Definiranje podzemnog rasprostiranja vode provodi se trasiranjem (pomoću obojenih trasera) – informacije o brzini kretanja oodzemne vode i putevima migracije

Krški vodonosnici

Hidrogeološke karakteristike:

- Infiltracija – direktna putem ponora, estavela i difuzijom s površine
- Izrazita heterogenost koja se manifestira preferiranim putovima tečenja – pukotine, kanali, špiljski vodeni tokovi
- Veliki kanali – slab kapacitet zadržavanja vode; s porastom pukotinske poroznosti raste i kapacitet zadržavanja vode
- Tlo male debljine ili u potpunosti nedostaje – slaba filtracija i brzi prodor površinskih voda u podzemlje – stotine puta brže kretanje vode nego u aluvijalnim vodonosnicima

Osjetljivost krških vodonosnika na onečišćenje

Prirodno prigušenje onečišćivala ograničeno je u krškim vodonosnicima zbog:

- a. Nedostatka dostupnih površina za adsorpciju, ionsku izmjenu ili kolonizaciju mikroorganizmima
- b. Brze infiltracija vode i onečišćivala ograničava mogućnost evaporacije kemikalijama visoke volatilnosti
- c. Uglavnom tankog pokrova tla i relativno velikih sekundarnih šupljina koje dozvoljavaju brz transport onečišćivala
- d. Režima turbulentnog toka povezanog s visokom brzinom toka, što pospješuje transport onečišćivala
- e. Nedostatka dovoljno vremena za mehanizme eliminacije koji ovise o vremenu, poput bioremedijacije

Izvori onečišćenja

- Naselja, urbanizacija, turizam, komercijalna djelatnost
- Čvrsti otpad ilegalno odložen u vrtače, jame i bilo koje druge krške depresije:
 - Sadrži visoke koncentracije organske tvari, fosfor, dušik, teške metale, patogene bakterije i viruse
 - Podložan je izluživanju perkolirajućim vodama
 - Takve vode sadrže velike količine anorganskih (Ca, Cl, Na) i organskih spojeva, teških metala (Fe, Mn, Cd), otopljenih krutih tvari i mikrobioloških onečišćivala

<https://cistopodzemlje.info/hr/>



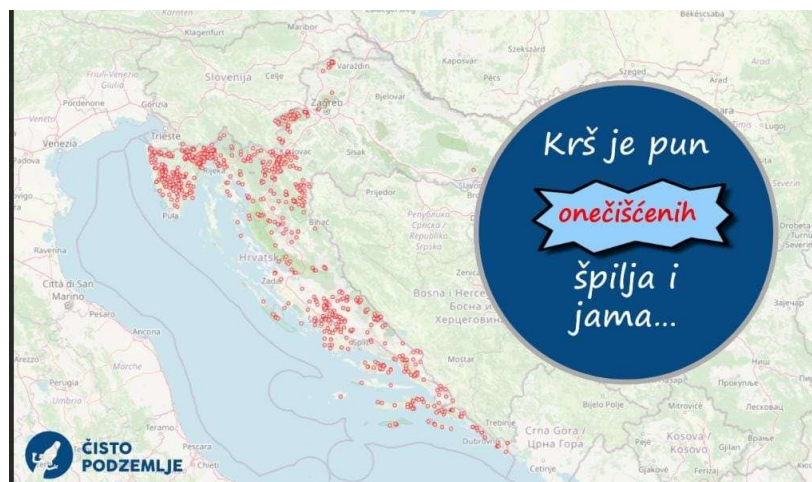
Foto: T. Rožman

<https://cistopodzemlje.info/hr/gallery/onecisceno-podzemlje/>



Foto: V. Božić

<https://cistopodzemlje.info/hr/gallery/onecisceno-podzemlje/>



Izvori onečišćenja

- Građevinski radovi – uništavaju površinske slojeve
- Opasni otpad
- Poljoprivredna aktivnost
- Deforestacija i šumski požari – gubitak tla i organskog pokrova
- Prometnice – curenje naftnih derivata u podzemlje

Pristup onečišćenju karbonatnih terena

- Tolerirati onečišćenje i pročišćavati vodu kod svakog pridobivanja i upotrebe
- Tolerirati onečišćenje i poboljšavati kvalitetu vode i tla na samom izvoru raznim mjerama razrjeđenja i pročišćavanja
- Sakupljati i tretirati onečišćenu vodu i tlo prije ulaza u recipijent
- Kontrolirati izvore onečišćenja

Zaštita krških vodonosnika



https://img1.wsimg.com/isteam/ip/298e147c-5ba7-48c7-9cc9-0d2fc5ce3c2d/IMG_4975.JPG

- Utvrđivanje slivnog područja i određivanje brzine protoka vode
- U RH po Pravilniku o utvrđivanju zona sanitarne zaštite – četiri zone zaštite izvorišta:
 - zona ograničene zaštite – IV. zona
 - zona ograničenja i kontrole – III. zona
 - zona strogog ograničenja – II. zona
 - zona strogog režima zaštite – I. zona

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2002_05_55_1031.html

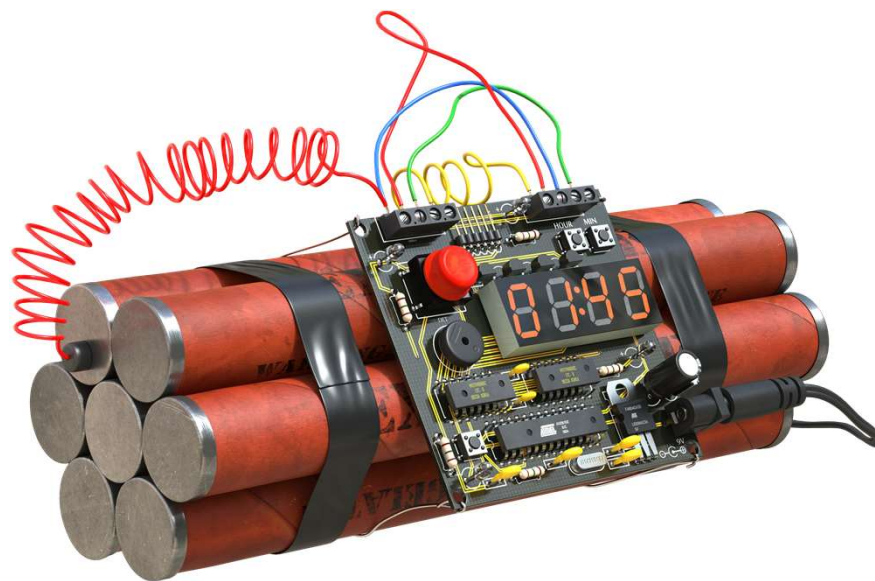
Kemijska tempirana bomba



<https://spoilericity.com/wp-content/uploads/2015/08/chemical-time-bomb-trailer-for-t-196x126.jpg>

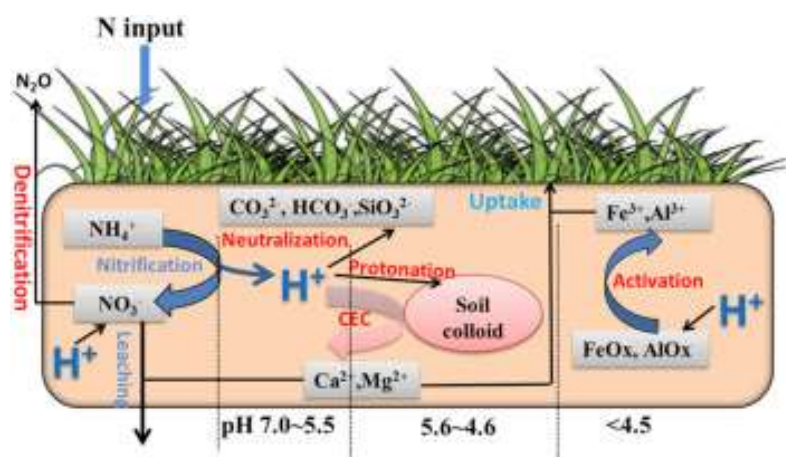
Kemijska tempirana bomba

- eng. *chemical time bomb CTB*
- koncept koji se odnosi na lanac događaja koji rezultiraju **zakašnjelom** i **iznenadnom** pojavom neželjenih efekata prouzrokovanih oslobađanjem kemijskih tvari pohranjenih u tlima i sedimentima kao odgovor na polagane promjene okoliša odnosno uvjeta u okolišu



https://pngimg.com/d/time_bomb_PNG2.png

Kemijska tempirana bomba



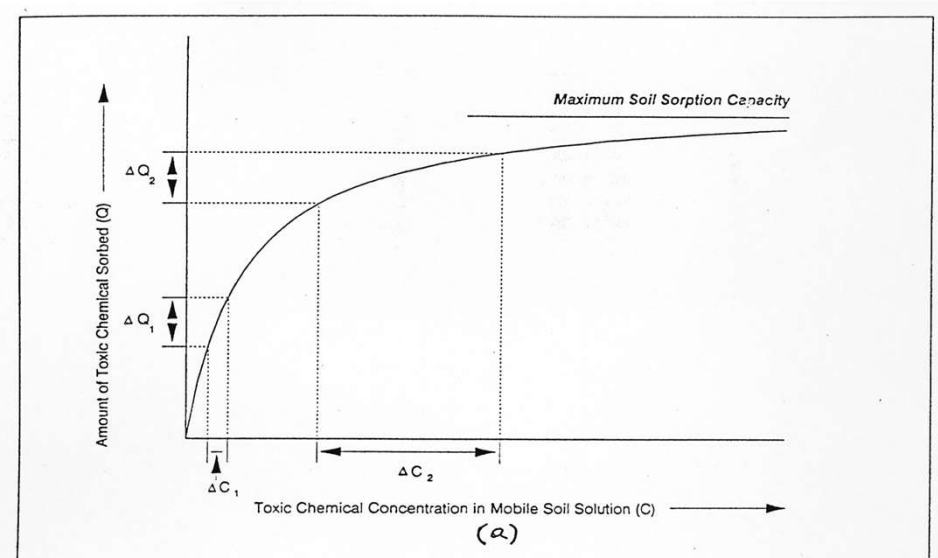
- Uobičajeno, ekosustav ima izražen puferski kapacitet zatamljenja efekta, time i zaštite biološkog života od neželjenih efekata pertubacije sustava kao što je to zagađivanje.
- Takav puferski mehanizam može biti imobilizacija ili retencija zagađivača ili ograničenje dostupnosti zagađivača biološkom životu.

Kemijska tempirana bomba

- Kada je puferski kapacitet nekog ekosustava premali da zadrži ili spriječi kemijsko zagađenje, štetni efekti će postati očiti, a ekosustav ranjiv na neželjene efekte zagađenja.
- CTB se odnosi na one probleme u okolišu za koje oslobađanje ili aktiviranje kemijskih tvari dovodi do efekta koji se smatraju **štetnim**.

Kemijska tempirana bomba

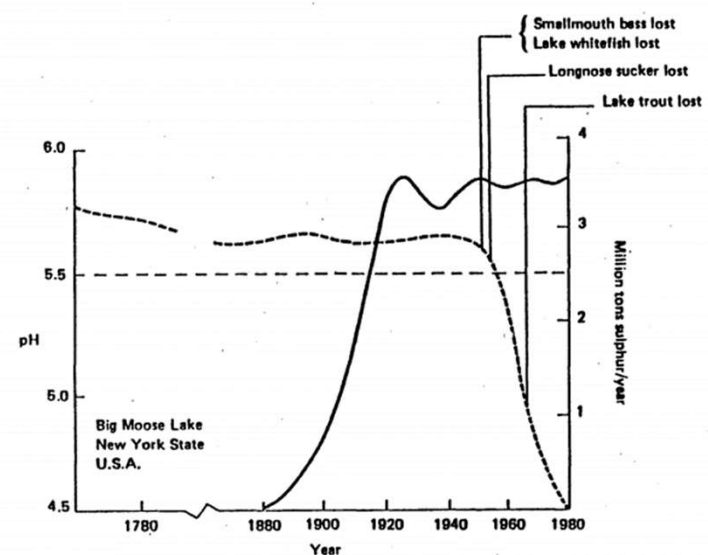
- Za razliku od konvencionalnih oblika zagađivanja, CTB uključuje **vremenski raspon**, odnosno zakašnjenje, između akumulacije kemijske tvari i neželjenih efekata prouzrokovanih tom akumulacijom
- Štetni efekti od zagađivača ne moraju biti odmah vidljivi i njihovo pojavljivanje može biti potpuno neočekivano



Kemijska tempirana bomba

Takvo ponašanje se može opisati kao mehanizam koji se pojavljuje u dvije vremenske skale:

- polagane promjene postepeno predisponiraju sustav za neželjene efekte (“nabijanje tempirane bombe”)
- kratka vremenska skala u kojoj se neželjeni efekti manifestiraju

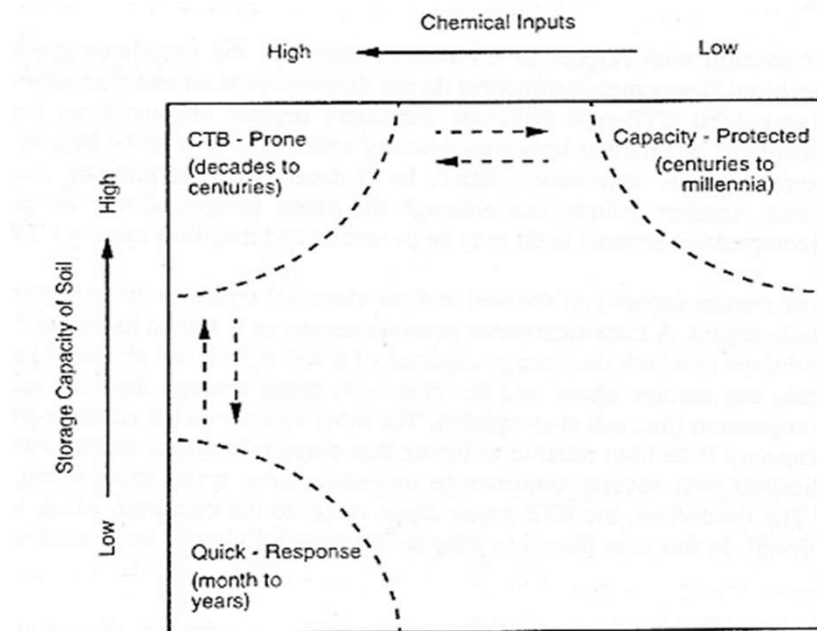


Trends in pH (dashed curve), emissions of SO₂ upwind from the lake (solid curve), and fish extinctions for the period from 1760 to 1980 (after Stigliani, 1988)

Mapping of Soil and Terrain Vulnerability to Specified Chemical Compounds in Europe (1991)

Kemijska tempirana bomba

- Efekti diskontinuirani i nelinearni
- Zbog niza događaja čija povezanost ne mora biti očita, osjetljivost sustava postepeno raste
- Kada pređe određeni prag sustav se počinje drugačije ponašati
- Ono što je prije bilo odlagalište za kemijske tvari sada mobilizira i reaktivira kemijske tvari dovodeći do opasne i štetne situacije po okoliš



Kemijska tempirana bomba

- Ponekad ti događaji mogu uzrokovati, sa neočekivanom podudarnošću, događaje koji u normalnim okolnostima ne interferiraju.
- Bitne za takva diskontinuirana i iznenadna ponašanja su promjene određenih uvjeta u okolišu o kojima ovise pokretljivost (mobilnost) i biološka aktivnost kemijskih tvari.
- “Iznenadađenja” u okolišu uzrokovana fenomenom CTB nastaju kada se ne uoče promjene kritičnih uvjeta ili kada odnosi nelinearnih interakcija između kemijske aktivnosti i promjena uvjeta nisu znanstveno ustanovljeni.