

Brankica Majkić-Dursun*, Anđelka Petković,
Đulija Boreli-Zdravković

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:628.112.036(497.11)

doi: 10.5937/ZasMat1603404M



Zastita Materijala 57 (3)

404 - 411 (2016)

Potencijal korozivnosti aluvijalnih podzemnih voda u slivu Velike Morave

IZVOD

U prikazanom radu data je analiza agresivnosti podzemnih voda dva izvorišta (Ključ i Trnovče) u aluvijonu Velike Morave. Sračunate su vrednosti najčešće korišćenih pokazatelja korozivnog potencijala i stabilnosti vode: Langelierov-og indeksa zasićenja (LSI), Ryznarov-og indeksa stabilnosti (RSI), Larson-Skold-ov indeksa (LSkl) i Indeksa Agresivnosti (AI). U radu su dodatno analizirani parametri hemijskog sastava podzemnih voda koji imaju ulogu u procesima korozije. Na osnovu dobijenih vrednosti indeksa korozivnosti izvorište Trnovče karakterišu agresivnije podzemne vode u odnosu na podzemne vode Ključa. Prema vrednostima RSI 92,8% analiziranih uzoraka sa Trnovča i 84,2% sa Ključa pokazuje korozivna svojstva. LSI u 82% uzoraka podzemnih voda Trnovča i 36,8% uzoraka vode sa Ključa pokazuje negativnu vrednost, odnosno ne mogućnost taloženja CaCO_3 i korozivna svojstva. Vrednosti AI ukazuju da je 67,8 % uzoraka u klasi umereno agresivnih voda, za razliku od Ključa gde ova svojstva pokazuje 26,3 % uzoraka. LSkI indeks pokazuje da se ne može očekivati formiranje zaštitnog filma, odnosno vrednosti LSkI su značajno ispod granične vrednosti od 0.8. Velika tvrdoća vode karakteristična je za oba izvorišta, kao i povremeno povišene vrednosti kiseonika, mogu doprineti razvoju korozionih procesa.

Ključne reči: indksi korozivnosti vode, aluvijalne podzemne vode, korozija, sliv Velike Morave.

1. UVOD

Geološka građa teritorije Republike Srbije uslova je formiranje i egzistenciju značajnih rezervi podzemnih voda, s tim da kvalitet i kvantitet podzemnih voda varira u izuzetno širokim granicama. Na osnovu podatka Vodoprivredne osnove Republike Srbije [1] ukupno zahvatanje podzemnih voda na teritoriji države iznosi oko $23 \text{ m}^3/\text{s}$, a deo ovog vodnog resursa formiran je u plitkim aluvijalnim sedimentima. Procenat zahvaćenih voda iz aluviona je nekoliko puta veći od zahvatanja iz ostalih vodonosnih sredina [1]. Eksploataciju podzemnih voda iz aluvijalnih sedimenata prate problemi vezani za starenje vodozahvatnih objekata. Starenje bunara podrazumeva se skup procesa koji dovode do opadanja kapaciteta bunara, a koji za posledicu imaju smanjenje njihove izdašnosti, povećavanje parazit-skih gubitaka i u krajnjem prestanak rada [2].

Autor za korespondenciju: Brankica Majkić-Dursun

E-mail: brankica.majkic@jcerni.co.rs

Rad primljen: 22. 02. 2016.

Rad korigovan: 17. 04. 2016.

Rad prihvaćen: 11. 05. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Procese starenja bunara mogu izazvati korozija i kolmiranje. Korozija podrazumeva skup hemijskih, elektrohemijskih i biohemijskih procesa, čijim delovanjem dolazi do oštećenja i razaranja filterske i/ili bunarske konstrukcije, dok kolmiranje obuhvata procese istaložavanja i začepjavanja bunarskih filtera, potisnih cevovoda i prifilterske zone [2, 3].

Korozioni procesi i njihova kinetika zavise kako od hemijskog [4,5] i mikrobiološkog sastava podzemnih voda [6], tako i od materijala od kojih je izgrađena bunarska konstrukcija [7,8]. Razaranje bunarskog filtera, kao posledica korozionog procesa, može se javiti kao: hemijska korozija, pri kojoj dolazi do ravnomernih razaranja po čitavoj površini filterske konstrukcije, selektivna korozija, koja se javlja na bunarskoj i filterskoj konstrukciji kada se sastoji od legura nekoliko materijala i elektrohemijska korozija, koja predstavlja rezultat rada mikro-galvanskih parova [9].

U uslovima temperatura i pritisaka koji vladaju u podzemnim vodama aluvijalnih izdani, brzina korozivnih procesa nije velika ali se efekti ipak mogu očekivati posle dugotrajnog korišćenja bunara. Procesi korozije mogu dovesti do povećanja koncentracije metala u zahvaćenoj podzemnoj vodi [10].

Usled korozije vodovodnih cevi i/ili bunarski konstrukcija može doći do promene organoleptičkih osobina zahvaćenih voda. Procesi korozije i taloženja imaju uticaja na povećanje troškova otvaranja izvorišta a pre svega troškova održavanja istog.

Dosadašnja ispitivanja agresivnih svojstava pijaće vode uglavnom su usmerena na utvrđivanje agresivnosti prema kalcijum karbonatu. Za ispitivanje potencijala korozivnosti podzemnih voda najčešće se koriste Langelier-ov indeks zasićenja i Ryzner-ov indeks stabilnosti [3,7,11,12] s tim da se u inostranoj literaturi veoma često koriste Larson-Skold-ov indeks i Indeks Agresivnosti [12,13,14], kao drugi indeksi za specifične uslove.

U radu su analizirani hidrohemijski parametri bitni za tumačenje korozivnih svojstava (temperatura, sadržaj rastvorenog kiseonika, sadržaj sulfata i hlorida, alkalitet, ukupna tvrdoća, pH vrednost) kao i sadržaji dvovalentnog gvožđa i cinka. Temperatura podzemne vode utiče na brzinu reakcija [8, 15], rastvorljivost gasova u vodi i intenzitet elektrohemijske korozije [8], i na brzinu taloženja oksihidroksida gvožđa [2,15]. Poznata je činjenica da afinitet metala prema koroziji u vodenim rastvorima zavisi od pH vrednosti vode. Povećavanje kiselosti vode, $pH < 7$, pospešuje procese korozije [16]. Male promene pH vrednosti značajno menjaju korozivni potencijal čelika u vodi [8]. Prisustvo rastvorenog kiseonika ubrzava elektrohemijsku koroziju te se smatra da je brzina korozije proporcionalna sadržaju kiseonika u podzemnoj vodi plitkih izdani [4, 9, 16]. Sadržaj rastvorenog kiseonika u vodi veći od 2 mg/l (kod plitkih aluvijalnih voda) smatra se koncentracijom koja pogoduje pojavi korozionih procesa [3,4,16]. Kiseonična korozija nastaje dejstvom kiseonika na gvožđe iz čelika. Kao produkti korozije čeličnih cevi ili bunarskih konstrukcija mogu se javiti $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FeO . Osim u bunarima, procesi korozije mogu se razviti u distributivnom sistemu. U čeličnim cevovodima koji nisu zaštićeni cementnim malterom, korozija troši $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ kiseonika na čas [8].

Alkalitet vode utiče na stvaranje korozionih naslaga i kaustičnu koroziju [8]. Prema podeli koju daju Džonson [4] i Gavrilko [16] jedan od faktora koji pospešuju koroziju mogu biti povećane vrednosti ugljendioksida (ugljene kiseline) u podzemnim vodama, odnosno sadržaj preko 50 mg/L. Sadržaj hlorida u podzemnim vodama značajan je za analizu korozionih svojstava. Prema literaturnim izvorima [8,17] hloridi utiču na pojavu naponske, piting i vodonične korozije (smanjuju *pH*). Tvrdoća vode je glavni uzročnik pojave kalcijum karbonata i korozije pod naslagama [7,8]. U podzemnim vodama gvožđe se načešće nalazi u obliku dvovalentnog jona, koji u kontaktu sa kiseonikom gradi nerastvorne gvožđevite taloge. Sadržaj sulfata bitan je kod određivanja mogućnosti formiranja zaštitnog filma na zidovima cevi.

2. GEOLOŠKE I HIDROGEOLOŠKE KARAKTERISTIKE ISPITIVANIH IZVORIŠTA

2.1. Izvorište Ključ

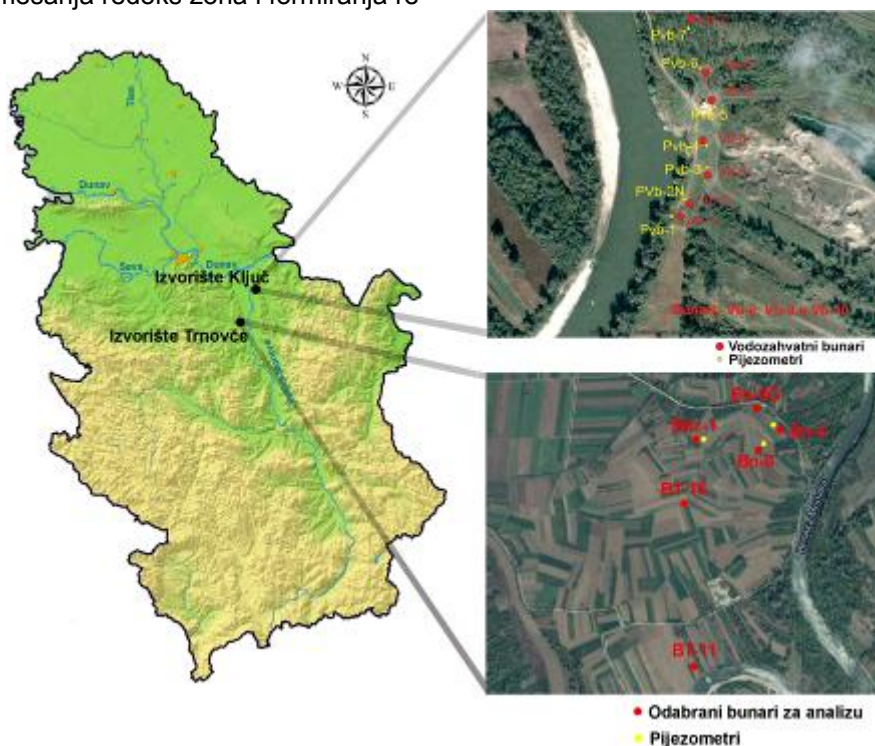
Izvorište Ključ locirano je na desnoj obali Velike Morave kao izvorište za vodosnabdevanje Požarevca. Prostor na kome je formirano izvorište Ključ predstavlja aluvijalnu ravan Velike Morave, izgrađenu od sedimenata facije korita, sprudova i plaža, kvartarne starosti. Debljina kvartarnih naslaga iznosi 15 do 20 m. Najpovoljnije filtracione karakteristike imaju peskoviti šljunkovi, koji čine najstarije sedimente kvartara [18]. Oni predstavljaju osnovnu vodonosnu sredinu iz koje se zahvata podzemna voda. Debljina šljunkovitih naslaga u zoni izvorišta varira od 6-11 m a u zoni vodozahvata uz Veliku Moravu od 8 do 12 m. Preko šljunkovite serije lokalno su istaloženi peskovi debljine 2 do 6 m [2,18,19]. Povlatu čine polupropusni, mahom lesni i glinoviti sedimenti debljine 3 do 5 m. Izdan je danas sa slobodnim nivoom. U zoni vodozahvata izdan je u hidrauličkom kontaktu sa Velikom Moravom. Hidrološki režim Velike Morave u značajnoj meri diktira režim izdani, kako sa aspekta hidrodinamičkih uslova tako i sa aspekta kvaliteta voda. Za nalivanje infiltracionih bazena na izvorištu Ključ, izbušeno je deset bunara uz Veliku Moravu. Bunarske konstrukcije su čelične, prečnika $\phi 500 \text{ mm}$. Vodoprijemni deo konstrukcije bunara čini filter sličan tipu „Gavrilko“, rešetkaste konstrukcije obavijen bunarskim sitom. Ukupna dužina konstrukcije filtera je 4,1 m. Čelična rešetkasta konstrukcija filtera je zaštićena dvokomponentnim premazom. Oko skeleta filtera obmotanog pocinkovanom žicom namotano je bunarsko sito sa otvorima $0,8 \times 0,8 \text{ mm}$, i debljinom niti $0,8 \text{ mm}$ [18]. Položaj vodozahvatnih bunara na izvorištu Ključ prikazan je na slici 1.

2.2. Izvorište Trnovče

Locirano je na levoj obali Velike Morave u ataru istoimenog sela. Izvorište Trnovče deo je regionalnog vodovoda Smederevske Palanke i Velike Plance. Aluvijalna ravan Velike Morave, u zoni izvorišta, prostire se na relativno velikoj širini od 3 - 7 km, dok je debljina aluvijalnih sedimenata 12.5 - 14.5m. U litološkom pogledu to je pretežno dvoslojevita sredina. Gornji povlatni sloj prostire se do dubine od 5 - 6 m. Ovaj povlatni sloj se sastoji pretežno od sitnih frakcija peskovitih i prašinstih glina i glinovitih i prašinstih peskova. Gornji sloj predstavlja relativno slabo vodopropusnu sredinu. U pojedinim delovima (veoma često u blizini bunara) izostaje kao posledica nekontrolisanog bagerovanja na samom izvorištu. Ispod slabo vodopropusnih sedimenata nalazi se vodonosni sloj koji je pretežno formiran od šljunkovito-peskovitih sedimenata prosečne debljine do 10 m, ali je najčešće debljina (aktivne) zasićene zone manja [2, 20]. Podinski sloj čine laporovite gline neogene starosti. Gornji deo

vodonosnog sloja, koji je danas vodonezasićen (vadozna zona), bogat je kiseonikom. U zavisnosti od režima rada bunara odnosno formiranog depresionog levka, dolazi do vertikalnog mešanja voda iz različitih hidrohemijskih zona. Nedostatak kiseonika u dubljem, vodozasićenom delu izdani, dovodi do pojave redukcionih uslova sa povišenim sadržajem rastvorenog gvožđa u vodi. U neadekvatnim eksploatacionim uslovima rada bunara, spuštanjem depresionog levka u zonu bunarskog filtra, dolazi do vertikalnog mešanja redoks zona i formiranja re-

doks fronta [15]. Kao posledica javlja se brzo opadanje kapaciteta bunara i procesi starenja [2, 20, 21]. Na izvorištu je u funkciji 20 bunara različitog prečnika, konstrukcije i kapaciteta. U radu su analizirani: bunar prečnika $\phi 800$ mm, čelične konstrukcije sa mostičavim čeličnim filtrom, bušeni bunari prečnika $\phi 280/250$ mm sa ugrađenim PVC filterima i bunari prečnika $\phi 315/280$ mm sa filterima obmotanim sitima. Odabrani bunari iz kojih je analizirana podzemna voda prikazani su na slici 1.



Slika 1 - Položaj izvorišta Ključ i Trnovče sa prikazom lokacija bunara i piježometara

3. MATERIJAL I METODE

Ispitivanja hemijskog sastava podzemnih voda na odabranim izvorištima vršeno je u periodu od tri godine, u različitim sezonama. *In situ* merenja obuhvatala su analize: pH vrednosti podzemne vode, temperature T ($^{\circ}\text{C}$), i koncentracije rastvorenog kiseonika O_2 (mg/L) korišćenjem SEBA multiparametarske sonde [22]. Laboratorijske analize hemijskog sastava podzemnih voda izvršene su u laboratoriji instituta Jaroslav Černi. Analizirane su koncentracije anjona (bikarbonati (HCO_3^-), sulfati (SO_4^{2-}), hloridi (Cl^-)) i katjona (natrijum (Na^+), kalijum (K^+), kalcijum (Ca^{2+}), magnezijum (Mg^{2+})), alkalitet (mg CaCO_3/L) i ukupna tvrdoća podzemnih voda, kao i sadržaj dvovalentnog gvožđa Fe^{2+} i sadržaj cinka u vodi, Tabela 1 [22].

Četiri indeksa korozivnosti podzemnih voda analizirana su u radu: Langelierov indeks zasićenja (LSI), Ryznar-ov indeks stabilnosti (RSI), Larson-Skold-ov indeks (LSkl) i Indeks Agresivnosti (AI).

Tabela 1 - Analizirani parametri kvaliteta podzemnih voda i metode analize

Parametar	Metoda
Natrijum (Na^+)	SMEWW 21 st , metod 3120 B
Kalijum (K^+)	SMEWW 21 st , metod 3120 B
Kalcijum (Ca^{2+})	SMEWW 21 st , metod 3120 B
Magnezijum (Mg^{2+})	SMEWW 21 st , metod 3120 B
Hloridi (Cl^-)	SMEWW 21 st , metod 4500- Cl^- C
Bikarbonati (HCO_3^-)	SMEWW 21 st , metod 2320 B
Sulfati (SO_4^{2-})	SMEWW 21 st , metod 4500- SO_4^{2-} E
Alkalitet (mg CaCO_3/L)	SMEWW 21 st , metod 2320 B
Ukupna tvrdoća	SMEWW 21 st , metod 2320 B
Dvovalentno gvožđe (Fe^{2+})	SMEWW 21 st , metod 3500-Fe B
Cink ($\mu\text{g}/\text{L}$)	SMEWW 21 st , metod 3120 B

Četiri indeksa korozivnosti podzemnih voda analizirana su u radu: Langelierov indeks zasićenja (LSI), Ryznar-ov indeks stabilnosti (RSI), Larson-Skold-ov indeks (LSkl) i Indeks Agresivnosti (AI).

Langelier-ov i Ryznar-ov index razmatraju podzemne vode sa aspekta ravnoteže kalcijum karbonata, uzimajući u obzir karbonate i bikarbonate sa jedne odnosno ugljenu kiselinu sa druge strane [3, 11,23]. Langelier-ov indeks zasićenja, LSI (1), opisuje isključivo sposobnost vode da taloži rastvoreni kalcijum-karbonat, i ne može koristiti za predviđanja taloženja kalcijum-sulfata ili kalcijum-fosfata [23].

$$LSI = pH - pHs \quad (1)$$

gde su : $pH - pH$ vrednost podzemne vode,

pHs – vrednost indeksa vodonikovih jona

Vrednost indeksa vodonikovih jona računa se po jednačini 2 [3]

$$pHs = 9.92 - \frac{t}{40} - \log[Ca^{2+}] - \log[HCO_3^-] + 0.2 \log[S.O.] \quad (2)$$

U jednačini 2 figurišu sledeće vrednosti:

t – temperatura podzemne vode ($^{\circ}C$),

Ca^{2+} – koncentracija kalcijuma (mg/L),

HCO_3^- – koncentracija bikarbonata (mg/ekv/L),

S.O. – suvi ostatak (mg/L).

Indeks vodonikovih jona (pH_s) odgovara ravnotežnom stanju vode jedinjenjima ugljene kiseline. Vrednost pH predstavlja stvarnu koncentraciju vodonikovih jona u podzemnoj vodi izmerenoj in-situ.

Ryznar-ov indeks stabilnosti RSI (3), pogodan je za umereno tvrde do tvrde vode, ali nije primenljiv za meke ili zaslanjene vode [24]. Iako je upotreba ova dva indeksa široko rasprostranjena, smatra se da se oni mogu koristiti samo za približno određivanje korozivnosti i stabilnosti podzemne vode. Klasifikacija voda prema ovom indeksu data je u Tabeli 2.

Tabela 2 - Klasifikacije podzemnih voda prema vrednostima indeksa korozivnosti

Indeks	Vrednosti indeksa	Klasifikacija voda	Referenca
Langelier-ov indeks zasićenja (LSI)	LSI < 0	Voda je agresivna prema $CaCO_3$	[3,7,11,12,14]
	LSI = 0.0	Neutralne	
	LSI > 0.0	Voda ima tendenciju taloženja $CaCO_3$	
Ryznar-ov indeks stabilnost (RSI)	RSI > 8.5	Vrlo korozivne vode	[13,14]
	RSI = 6.8 – 8.5	Korozivne vode	
	RSI = 6.2 – 6.8	Neutralne vode	
	RSI = 5.5 – 6.2	Taloženje	
	RSI < 5.5	Izraženo taloženje	
Larson-Skolt-ov Indeks (LSkl)	LSkl > 1.2	Korozivne vode	[12,14, 24]
	LSkl = 0.8-1.2	Može doći do taloženja hlorida i sulfata; moguća korozija	
	LSkl < 0.8	Nema taloženja hlorida i sulfata	
Indeks agresivnost (AI)	AI < 10.0	Voda je vrlo agresivna	[14,25,26]
	AI = 10.0-11.9	Voda je umereno agresivna	
	AI > 12.0	Voda nije agresivna	

$$RSI = 2pHs - pH \quad (3)$$

Larson-Skold-ov (LSkl) indeks [14] baziran je na empirijskim podacima *in situ* osmatranja korozije transportnih cevi od mekog čelika, koje se koriste za transport voda iz Velikih jezera (Great Lakes). Izračunava se kao odnos sulfata SO_4^{2-} i hlorida (Cl^-) u odnosu na alkalitet koji obuhvata bikarbonate i karbonate (4). Ovaj indeks nije predviđen da se koristi za meke vode niti za vode sa malim koncentracijama rastvorne materije (uobičajeno se koristi za vode kod kojih je sadržaj rastvorene materije od 250-1000 mg/L). Klasifikacija podzemnih voda prema ovom indeksu data je u Tabeli 2.

$$LSkl = \frac{Cl^- + SO_4^{2-}}{HCO_3^- + CO_3^{2-}} \quad (4)$$

Indeks agresivnosti (AI), razvijen je za potrebe praćenja korozivnih svojstava vode u azbestnim cevima. Ovaj parametar povremeno se koristi kao zamena Langelierovom indeksu kao indikator korozivnosti voda (Tabela 2). Indeks agresivnosti računa se na osnovu podataka o pH vrednosti, tvrdoći vode (mg $CaCO_3$) i ukupnog alkaliteta (mg/L $CaCO_3$) (jed. 5) [14].

$$AI = pH + C + D \quad (5)$$

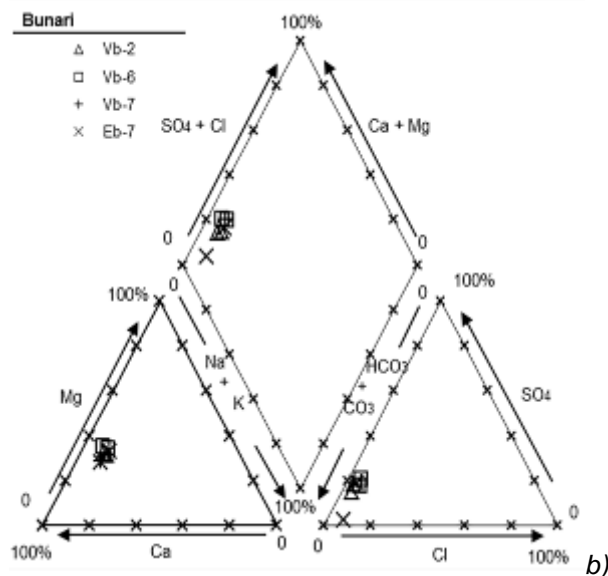
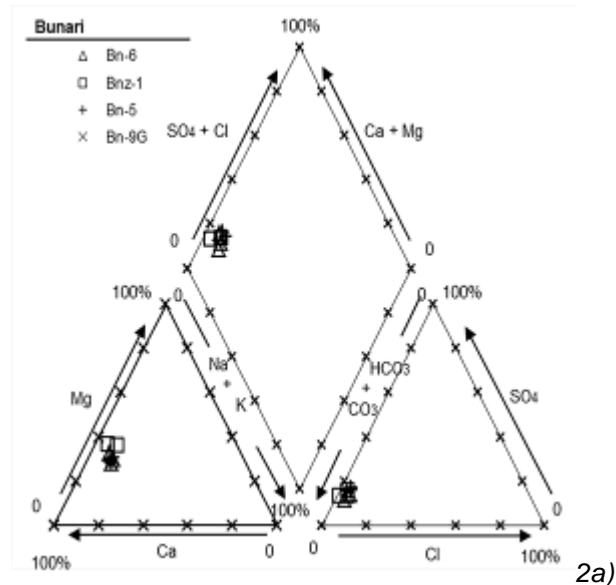
Pri čemu su: C-Ukupni alkalitet (mg/L $CaCO_3$), D-ukupna tvrdoća (mg/L $CaCO_3$)

Proračun indeksa agresivnosti vode izvršen je korišćenjem excel spreadsheet u okviru softverskog paketa *Water Chemistry Analysis for Water Conveyance, Storage and Desalination Projects* [14]. Proračun AI izvršen je u skladu sa KRWA nomogramom [25].

Klasifikacija podzemnih voda prema dobijenim vrednostima indeksa prikazane su u Tabeli 2. Za Langelier-ov indeks osim osnovne podele date u Tabeli 2, korišćena je i detaljnija podela [14].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Trilinearni, Pajperovi dijagrami hemijskog sastava podzemnih voda izvorišta Trnovče i Ključ, prikazani su na slikama 2a i 2b. Na osnovu hemijskih analiza podzemnih voda, vode oba izvorišta su svrstana u grupu neutralnih sa prosečnom vrednosti $pH=7.1$ odnosno 7.3 . Sa aspekta tvrdoće podzemne vode oba izvorišta spadaju u grupu veoma tvrdih voda ($> 300 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$), te je korišćenje Ryznarov-og indeksa opravdano u oba slučaja. Prosečna temperatura podzemnih voda oba izvorišta kretala se oko 13°C . Minimalna zabeležena temperatura iznosila je 8.1°C (Trnovče) odnosno 11°C (Ključ), dok je maksimalna merena temperatura iznosila 15.5°C na Trnovču odnosno 17.9°C na Ključu. Sadržaj rastvorenog kiseonika na izvorištu Trnovče kreću od $0.1 - 7.1 \text{ mg/l}$, a prosečna vrednost iznosi 1.7 mg/l . Pojave povećane koncentracije rastvorenog kiseonika vezane su za opšte smanjenje rezervi podzemnih voda i ovazdušenje gornjeg dela vodonosnog sloja na izvorištu Trnovče. U 12 % analiziranih uzoraka vrednosti O_2 merenog *in-situ*, na izvorištu Trnovče bile su iznad 2 mg/L , što pogoduje razvoju korozivnih procesa.



Slika 2 - Trilinearni dijagrami hemijskog sastava podzemnih voda izvorišta Trnovče i Ključ na osnovu odabranih uzoraka bunarske vode

Na Ključu, prosečne vrednosti rastvorenog kiseonika kreću se oko 4.8 mg/l , što je značajno iznad granične vrednosti od 2 mg/L (75% analiziranih uzoraka). Sadržaj sulfata i hlorida u podzemnim vodama izvorišta Trnovče (Tabela 3a), odnosno za Ključ (Tabela 3b), ne pokazuje povećane vrednosti ovih parametara u vodi. Maksimalni sadržaj sulfata ne prelazi 150 mg/L ni u jednom ispitivanom uzorku, što je znatno ispod vrednosti od 250 mg/L koja se smatra za graničnu vrednost preko koje su vode sulfatno agresivne [27].

Sadržaj dvovalentnog gvožđa u podzemnoj vodi izvorišta Trnovče (tabela 3a) pokazuje značajno variranje tokom godine i vezuje se za način prihranjivanja izdani. Vrednosti gvožđa u uzorcima podzemne vode značajno su povećane. U periodima malih voda bunari crpe vodu iz zaleđa sa povišenim sadržajima gvožđa, koja u kontaktu sa kiseonikom brzo kolmira bunarske konstrukcije (Slika 3).

Tabela 3a - Vrednosti fizičko-hemijskih parametara podzemnih voda izvorišta Trnovče

	pH	O_2	Cl^-	Ca^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Alkalitet	Tvrdoća	Fe^{2+}	Zn
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	*	*	(mg/L)	($\mu\text{g/L}$)
Aver.	7.1	1.7	11.0	91.6	423.1	74.5	346.8	365.6	1.2	16.5
stdev	0.1	1.9	2.8	27.6	99.7	24.7	81.7	103.4	1.6	14.0
median	7.1	0.8	10.9	84.9	454.1	80.0	372.3	339.9	0.6	10.8
max	7.7	7.1	19.0	137.7	568.5	122.8	466.0	564.5	6.5	62.5
min	6.9	0.1	3.2	40.7	230.6	23.0	189.0	207.4	0.1	3.7

*Alkalitet i tvrdoća izraženi su u ($\text{mgCaCO}_3 / \text{L}$)



Slika 3 - Bunar Bnz-1 Trnovče izvlačenje potisnog cevovoda iz bunara

U periodima hidrološkog maksimuma deo izdani se prihranjuje rečnom vodom a zona redoks fronta pomera se na više. Način prihranjivanja izdani zavisi umnogome i od režima rada bunara. Vrednosti dvovalentnog gvožđa u vodi vodozahvatnih bunara na Ključu nalaze se ispod granica detekcije i na ovom delu izvorišta formiranje taloga gvožđa

ne treba očekivati (Slika 4). Koncentracije cinka u podzemnim vodama pokazuju dvostruko veće vrednosti na Trnovču u odnosu na vode sa Ključa (Tabele 3a i 3b). Ovaj metal najčešće ukazuje na koroziju pocinkovanih cevi, potencijalno i žice kojim je obmotano bunarsko sito a čije propadanje uslovljava povećanu osetljivost bunarske konstrukcije za primene mera regeneracije ili može doživeti do potpunog kolapsa bunara.



Slika 4 - Korpa pumpe izvađena iz bunara na izvorištu Ključ

Tabela 3b - Vrednosti fizičko-hemijskih parametara podzemnih voda izvorišta Ključ

	pH	O ₂ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Alkalitet *	Tvrdoća *	Fe ²⁺ (mg/L)	Zn (µg/L)
<i>Aver.</i>	7.3	4.2	13.9	104.7	369.0	90.2	302.5	389.5	<LOD	8.1
<i>stdev</i>	0.4	2.4	5.7	29.7	86.8	35.6	71.2	125.3	-	10.2
<i>median</i>	7.1	4.8	13.2	109.0	364.5	96.4	298.8	385.6	<LOD	4.5
<i>max</i>	8.2	7.8	24.6	152.1	508.1	148.1	416.5	633.5	<LOD	48.7
<i>min</i>	6.8	0.1	5.7	57.4	219.0	27.3	179.5	191.0	<LOD	0.9

*Alkalitet i tvrdoća izraženi su u ($mgCaCO_3 / L$), <LOD – ispod granice detekcije metode

Analize vrednosti dobijenih indeksa agresivnosti podzemnih voda date su u tabeli 4.

Tabela 4 - Rezultati proračuna različitih indeksa korozivnosti za podzemne vode izvorišta Trnovče i Ključ

Indeks	Vrednosti indeksa	Broj uzorka	Procentualni udeo %	Broj uzorka	Procent. udeo %
Izvorište		Trnovče		Ključ	
Langelier-ov indeks zasićenja (LSI)	LSI < 0.0	23	82.0	7	36.8
	LSI = 0.0	3	10.7	5	26.3
	LSI > 0.0	2	7.3	7	36.8
Ryznar-ov indeks stabilnosti (RSI)	RSI > 8.5	0	0	0	0
	RSI = 6.8 – 8.5	26	92.8	16	84.2
	RSI = 6.2 – 6.8	2	7.2	3	15.8
	RSI = 5.5 – 6.2	0	0	0	0
Larson-Skold – ov Indeks (LSkl)	RSI < 5.5	0	0	0	0
	LSkl > 1.2	0	0	0	0
	LSkl = 0.8-1.2	0	0	0	0
	LSkl < 0.8	28	100	19	100
Indeks agresivnost (AI)	AI < 10.0	0	0	0	0
	AI = 10.0-11.9	19	67.8	5	26.3
	AI > 12.0	9	32.2	14	73.7

Sračunate vrednosti Ryznarov-og indeksa stabilnosti vode pokazuju da čak 92,8% podzemnih voda sa izvorišta Trnovče ima potencijal da razlaže CaCO₃, odnosno korozivna svojstva. Pozitivne vrednosti Langelier-ovog indeksa (LSI ≥ 0) pokazuje voda iz bunara BT-16 sa izvorišta Trnovče, od-

nosno iz bunara Bnz-1 (polovina uzetih uzorka iz ovog bunara). Bunar Bnz-1 ima oštećenja na čeličnoj bunarskoj konstrukciji ali je u eksploataciji duže od 30 godina. Za ostale bunare sračunate su negativne vrednosti LSI što ukazuje na agresivnost voda ka CaCO₃. Treba imati u vidu da ređe koriš-

čena podela vrednosti Langelierovog indeksa zasićenja [14] bolje opisuje podzemne vode ovih izvorišta. Prema ovoj podeli 14,3 % uzoraka podzemnih voda sa Trnovča spadaju u grupu izrazito agresivnih voda koja mogu dovesti do ozbiljne korozije (LSI $-2,0 < -0,5$), umereno korozivne potencijale ali bez afiniteta ka taloženju CaCO_3 pokazuje 67,8% uzoraka podzemnih voda izvorišta Trnovče (LSI $-0,5 < 0$), dok neutralne vode sa mogućnošću pojave pitting korozije (LSI = 0.0) pokazuje 11% analiziranih uzoraka. Samo 3,6% uzoraka pokazuje slabu sposobnost taloženja kalcijum-karbonata. Potvrdu da sredina nije pogodna za kolmiranje karbonatima osim sračunatog Langelierovog indeksa, pokazuju i rezultati hemijsko-mineraloškog sastava taloga sa ovog izvorišta. Težinski udeo CaO u uzorcima bunarskih taloga iznosi samo 4,3-7,2%, dok je udeo gvožđa kao Fe_2O_3 62,6-72,8% [21].

Pozitivne vrednosti LSI na izvorištu Ključ utvrđene su u uzorcima iz prolećne i jesenje kampanje uzorkovanja 2013 godine. Ako se primeni detaljnija podela LSI indeksa, podzemne vode na Ključu pokazuju umereno korozivni potencijal bez afiniteta ka taloženju CaCO_3 u 36,8% (LSI $-0,5 < 0$). Ni jedan uzorak ne pokazuje izrazito agresivne vode. 21 % analiziranih uzoraka spada u grupu neutralnih voda u kojima je moguća pojava pitting korozije, a 26,2% uzoraka ukazuje na slabu sposobnost taloženja CaCO_3 . Za razliku od voda Trnovča, 10,5% uzoraka ima LSI $> 0,5$, te su vode klasifikovane sa potencijalom za taloženje kalcijum-karbonata bez korozivnog dejstva. Vrednosti LSI se kreću od 0,19 do 0,35 (Trnovče) odnosno 0,24 do 0,53 (Ključ) što su izuzetno niske vrednosti, te se ne može očekivati formiranje kalcijum hlorida niti sulfata. Indeks agresivnosti AI je u 67,8% slučajeva ukazao na umereno agresivne vode na Trnovču, što je značajno veći procenat u odnosu na podzemne vode sa Ključa (26,3%).

5. ZAKLJUČAK

U radu su analizirani široko korišćeni indeksi koji su pre svega usmereni na agresivnost voda prema kalcijum-karbonatu i pojavu korozije. Plitke aluvijalne podzemne vode izvorišta Trnovče i Ključ mogu se smatrati umereno korozivnim do korozivnim vodama. Vode izvorišta Trnovče, upoređujući dobijene vrednosti LSI, RSI i AI su agresivnije u odnosu na podzemne vode Ključa, s tim da je na području Ključa nešto izraženiji potencijal taloženja kalcijum-karbonata (dobijene pozitivne vrednosti LSI).

Očigledno je da postavljene klasifikacije kao ni dati indeksi, koji su postavljeni pre svega kao parametri za definisanje korozivnih procesa i kolmiranja kalcijum karbonatom, ne ukazuju dovoljno na procese kolmiranja gvožđem koje je najčešći oblik kolmiranja u našim aluvijalnim sredinama. Analizirani indeksi bez obzira na široku upotrebu ne mogu se smatrati dovoljno efikasnim u proceni korozivnosti voda. Osim toga, klasifikacije ne uzimaju u obzir vrednosti rastvorenog kiseonika koji može biti

od presudnog značaja za pojavu korozije i kolmiranja. Visoke vrednosti rastvorenog kiseonika (iznad 2 mg/L) u vodama oba izvorišta, ukazuju na mogućnost pojave kiseonične korozije. Pitting korozija ne mora biti samo posledica hemijskog sastava podzemnih voda, već je isto tako mogu izazivati bakterije u podzemnim vodama. Indekse korozivnosti je neophodno posmatrati u širem kontekstu uz ostale parametre hemijskog sastava. Značajne vrednosti sulfata pružaju mogućnost za pojavu sulfato-redukujućih bakterija, koje se mogu očekivati ispod nasaga sluzi u bunarima ili formiranih mladih taloga gvožđe(oksi)hidroksida. Mikrobiološka korozija, koja nije analizirana u radu, svakako predstavlja dodatni stepen pouzdanosti prilikom ocene agresivnosti voda.

S obzirom da su podzemne vode izvorišta Trnovče sa povišenim sadržajem gvožđa, umereno agresivne prema indeksima korozije i sa povišenim sadržajem kiseonika, i velikom tvrdoćom vode, bunarske konstrukcije treba praviti od PVC ili PE materijala, uz izbegavanje slepih sita koja mogu doprineti bržem kolmiranju. Neophodna su česta mehanička čišćenja potisnih cevovoda i filterske zone. Izvorište Ključ odlikuju niske vrednosti divalentnog gvožđa u podzemnoj vodi (ispod granica detekcije) pa se ne očekuje kolmiranje gvožđe(oksi)hidroksidima. S druge strane, visoke vrednosti kiseonika i velika tvrdoća vode, ukazuju na moguću pitting koroziju. Bunarske konstrukcije je potrebno praviti od PVC, PE ili INOX cevi, a izbegavati primenu čeličnih konstrukcija.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansiranje projekta TR37014.

6. LITERATURA

- [1] Vodoprivredna osnova Republike Srbije (2001), Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede – Republička direkcija za vode, Beograd
- [2] B.Majkić (2013) Starenje bunara u aluvijalnim sredinama različitog stepena oksidnosti, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu 301 str.
- [3] M.Dimkić, M.Pušić (2008) Preporuke za projektovanje bunara uzevši u obzir kolmiranje gvožđem na osnovu iskustva beogradskog izvorišta, Građevinski kalendar, vol.40, str.430-496
- [4] E.E.Johnson (1972) Groundwater and wells, 2nd Ed., Universal Oil Products Co., Saint Paul, Minnesota
- [5] R.Loewenthal, I.Morrison, M.Wentzel (2004) Control of corrosion and aggression in drinking water systems, Water Science and Technology, 49 (2) 9-18;
- [6] B.Beech, C.C.Gaylarde (1999) Recent advances in the study of biocorrosion - an overview, Rev. Microbiol 30(3) São Paulo July/Sept. 1999
- [7] R.Grujić, V.Novaković, M.Gligorić (2008) Izbor vrsta materijala za izradu bunara u zavisnosti od hidrohemijskih karakteristika podzemne vode i namjene bunara, Zaštita materijala, 49(4), 60-64

- [8] V.Rajaković-Ognjanović (2011) Uticaj kvaliteta vode na koroziju čelika, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
- [9] D. Babac Ed. (2004) Vodospobde vaje Bačke Palanke, juče–danas–sutra, Javno komunalno preduzeće „Komunalprojekt“, Bačka Palanka, str. 212
- [10] H.Taghipour, M.Shakerkhatibi, M.Pourakbar, M. Belvasi (2012) Corrosion and Scaling Potential in Drinking Water Distribution System of Tabriz, Northwestern Iran, Health Promot Perspect., 2(1), 103–111.
- [11] D.Ljubisavljević, B.Babić, I.Šušić (2006) Proračun doza hemikalija za stabilizaciju vode, Vodoprivreda, 38 , 77-83
- [12] P.R.Roberge (2007) Corrosion Inspection and Monitoring, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA
- [13] Ala'a H.E. Al-Husseini (2012) Study of potential Corrosion and Scaling for Treated Water of Two Water Treatment plants in Al-Hilla City, Journal of Babylon University/Engineering Science, 4(20), 234-241.
- [14] F.Leitz, K.Guerra (2013) Water Chemistry Analysis for Water Conveyance, Storage and Desalination Projects Manuals and Standards Program, Technical Service Center, Water Treatment Group, Colorado USA;
- [15] B. Majkić-Dursun, A. Petković, M. Dimkić (2015a) The effect of iron oxidation in the groundwater of the alluvial aquifer of the Velika Morava River, Serbia, on the clogging of water supply wells, Journal of Serbian Chemical Society, 80(7), 947-957
- [16] V.M.Gavrilko, V.S.S.Alekseev (1985) Water wells screen, Publishing House Nedra, Moscow, p. 300-304.
- [17] B.Stojanović, B.Đukić, N.Stojanović, S.Smiljanić (2012) Korozija i zaštita rashladnog sistema, Zaštita materijala, 53 (1), 51-56
- [18] Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi" (2007) Generalni razvojni plan vodospobde vavanja opštine Požarevac - generalni projekat, Beograd
- [19] S.Vujasinović, J.Zarić, D.Kaluđerović, I.Matić (2014) Mogućnosti anaerobne biodegradacije nitrata u podzemnim vodama požarevačkog izvorišta "Ključ" - primenom emulzifikovanog biljnog ulja, Zaštita materijala, 55 (1), 69-75
- [20] B.Majkić-Dursun, Lj.Popović, D.Miolski, O. Anđelković (2012) Uticaj opadanja nivoa podzemnih voda na procese starenja vodozahvatnih objekata na primeru izvorišta „Trnovče“, Vodoprivreda, 44 (4-6), 256-272
- [21] B.Majkić-Dursun, P.Vulić, M.Dimkić (2015 b) Clogging of water supply wells in alluvial aquifers by mineral incrustations, central Serbia, Annales Geologiques De Da Peninsule balkanique, 76, 73-83
- [22] Standard Methods for the Examination Water and Wastewaters, SMEWW (2005) 21st Edition, American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA) and the Water Environment Federation (WEF).
- [23] R.Cavano (2005) Saturation, Stability and Scaling Indices (2005), CORROSION 2005, proceedings, paper No. 05063, www.nace.org (10.02.2016.)
- [24] EPA (1982) Corrosion in Potable Water Systems, Final Report, Austin, Texas, USA
- [25] Kentucky Rural Water Association, KRWA, Aggressive Index Formula, <http://www.krwa.org/docs/Aggressive%20Index%20Formula.pdf> (18.02.2016.)
- [26] M.Shams, A.Mohamadi, S Ali Sajadi (2012) Evaluation of Corrosion and Scaling Potential of Water in Rural Water Supply Distribution Networks of Tabas, Iran World Applied Sciences Journal, 17 (11), 1484-1489
- [27] N.Dimitrijević (1988) Hidrohemija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd

ABSTRACT

CORROSION POTENTIAL OF ALLUVIAL GROUNDWATERS IN VELIKA MORAVA RIVER BASIN

This paper discusses the corrosion and scaling potential of shallow groundwater from two aquifers (Ključ and Trnovče) in the Velika Morava River alluvium. Values of the most commonly used indicators, such as Langelier Saturation Index (LSI), Ryznar Stability Index, Larson-Skold Index and Aggressive Index were calculated to determine corrosion potential and stability. Additionally, the paper analyzes the physico-chemical parameters that impact corrosion processes. The calculated results show that Trnovče water source has more aggressive groundwater than the Ključ water source. Based on the calculated RSI values, 92.8% of the samples from Trnovče and 84.2% of the samples from Ključ groundwater sources show corrosive potential. Calculated LSI shows that 82% of the groundwater samples from Trnovče and 36.8% of the samples from Ključ have negative values, which implies corrosive properties and inability to retain existing CaCO₃. The Aggressive Index indicates that 67.8% of the samples from Trnovče belong to moderately corrosive waters, unlike groundwaters from Ključ water source, where only 26.3% of the samples show these properties. The small calculated values of LSI Index, which are significantly below the limit of 0.8, imply that protective layer (film) cannot be formed. High water hardness is characteristic for both water sources, also as periodically elevated concentrations of dissolved oxygen, could contribute to the development of corrosion processes.

Keywords: corrosion indices, scaling potential, alluvial groundwater, corrosion, Velika Morava river basin

Scientific paper

Paper received: 22. 02. 2016.

Paper corrected: 17. 04. 2016.

Paper accepted: 11. 05. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal