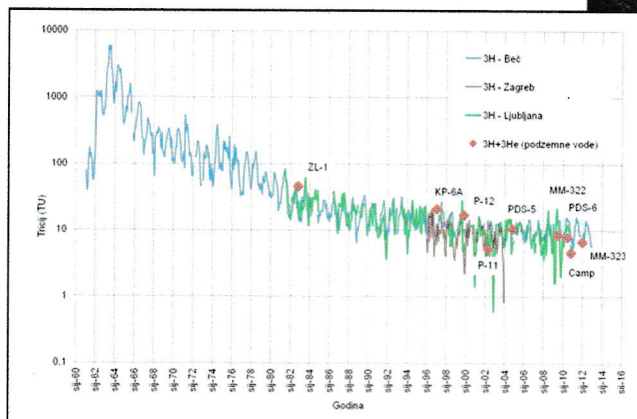
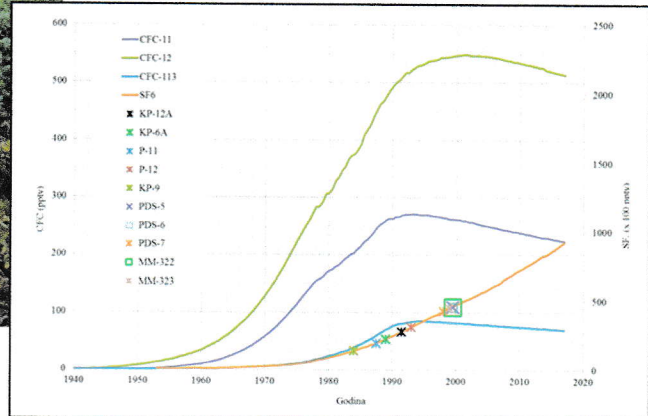


# DEFINIRANJE KRITERIJA ZA OCJENU UČINKOVITOSTI MJERA ZAŠTITE PODZEMNIH VODA I EKOSUSTAVA OVISNIH O PODZEMNIM VODAMA



Broj: 13 /18

Predstojnik Zavoda:

*uz Kijanić*

Dr.sc. Josip Terzić, dipl.inž.geol.

Ravnatelj:

*uz Kijanić*

HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT  
ZAGREB - Sečesova ul.

Dr.sc. Slobodan Miko, dipl.inž.geol.

Zagreb, 2018

**NARUČITELJ:** HRVATSKE VODE  
Ulica grada Vukovara 220, Zagreb

**BROJ UGOVORA:** Klasa: 325-01/17-10/61,  
Urbroj: 374-1-6-17-8 (Hrvatske vode)  
  
br. 3514/17 (Hrvatski geološki institut)

**IZVRŠITELJ:** HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT  
Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju  
Sashsova 2, Zagreb

**VODITELJ PROJEKTA:** Dr.sc. Željka Brkić, dipl.inž.geol.

**AUTORI IZVJEŠĆA:** Dr.sc. Željka Brkić, dipl.inž.geol.  
Mladen Kuhta, dipl.inž.geol.  
Dr.sc. Ozren Larva, dipl.inž.geol.  
Dr.sc. Tamara Marković, dipl.inž.geol.

**Analize vode - hidrogeokemija:** Dr.sc. Tamara Marković, dipl.inž.geol.  
Ana Maria Đumbir, dipl.inž.kem.

**Analize – CFC-a i SF<sub>6</sub>:** Dr.sc. Harald Oster  
SPURENSTOFFLABOR  
Wachenheim, Njemačka

**Analize – tricij i plemeniti plinovi:** Dr.sc. László Palcsu  
Voditelj HEKAL laboratorija  
ISOTOPTECH ZRT  
Debrecen, Mađarska

**Terenski radovi:** Mladen Kuhta, dipl.inž.geol.  
Dr.sc. Željka Brkić, dipl.inž.geol.

## SADRŽAJ

1.	Uvod	.....	1
2.	Pregled metoda definiranja kriterija za ocjenu učinaka mjera zaštite podzemnih voda	.....	3
3.	Kakvoća podzemnih voda u Hrvatskoj i izbor pilot područja za testiranje kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite	.....	6
4.	Karakterizacija podzemnih voda na temelju mjerenja okolišnih izotopa	.....	11
5.	Opterećenje podzemnih voda dušikom iz gnojiva	.....	19
6.	Procjena starosti podzemne vode kao kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite podzemnih voda	.....	23
7.	Testiranje predložene metodologije na pilot područjima	.....	29
	7.1. Hidrogeološke značajke pilot područja	.....	32
	7.2. Uzorkovanje podzemnih voda	.....	34
	7.3. Fizikalne i fizikalno-kemijske značajke podzemnih voda	.....	38
	7.4. Okolišni obilježivači (CFC-i, SF <sub>6</sub> , <sup>3</sup> H i plemeniti plinovi) u podzemnim vodama	.....	53
	7.5. Interpretacija prosječne starosti podzemne vode pomoću okolišnih obilježivača	.....	53
	7.6. Usporedba prosječne starosti podzemne vode procijenjene pomoću okolišnih obilježivača i pomoću numeričkog modela vodonosnika	.....	59
	7.7. Usporedba koncentracija nitrata u vodi i opterećenja iz poljoprivrede	.....	65
8.	Zaključak i prijedlog daljnjih istraživanja	.....	75
	Literatura	.....	78

## 1. Uvod

Cilj direktiva zaštite okoliša je zaštita okoliša i javnog zdravlja (Beijen et al., 2014). Europske direktive o okolišu sadrže različite instrumente, kao što su norme i standardi zaštite okoliša. Ispunjavanje tih standarda trebalo bi rezultirati zdravom okolinom. Mnoge direktive sadrže dodatne instrumente, kao što su obveza za postavljanje akcijskih programa, sustav licenciranja, obvezne ili dobrovoljne najbolje prakse ili obveza praćenja i izvještavanja rezultata Europskoj komisiji.

Učinkovitosti poduzetih radnji, odnosno mjera zaštite prema pojedinim direktivama utvrđuje se praćenjem kakvoće okoliša. Podaci o praćenju mogu pružiti potrebne informacije kako bi se utvrdilo ispunjava li država članica standarde kakvoće okoliša propisane direktivom. Podaci motrenja čuvaju se u bazama podataka čijom se analizom mogu otkriti trendovi kakvoće okoliša (npr. vode ili zraka) na određenom području, te utvrditi je li kakvoća okoliša poboljšana ili pogoršana. Informacije o trendovima pojedinih pokazatelja kakvoće okoliša, povezane s mjerama poduzetim u nekom programu djelovanja, vrlo su vrijedne za procjenu učinkovitosti tih mjera.

Kada je riječ o vodama, glavna direktiva koja je usmjerena na zaštitu voda je Okvirna direktiva o vodama EU (ODV) (2000/60/EC). Jedan od ciljeva ODV-a je utvrditi njihovo stanje s obzirom na količine i kakvoću. Dobro stanje podzemnih voda sa stanovišta količine je takvo stanje voda pri kojemu razina podzemne vode omogućava dostupnost količinama koje ne prelaze višegodišnju prosječnu količinu crpljenja podzemne vode. Prema tome, dobro stanje podzemnih voda je ono gdje razina podzemne vode nije podložna antropogenim promjenama koje bi za posljedicu imale: (a) neuspjeh u postizanju okolišnih ciljeva iz članka 4. ODV-a za pridružene površinske vode, (b) značajno ugrožavanje stanja takvih voda, te (c) značajnu štetu za kopnene ekosustave koji izravno ovise o podzemnim vodama.

ODV zahtijeva da se za sve cjeline podzemnih voda (CPV) odredi njihovo stanje s obzirom na količine podzemnih voda i s obzirom na kakvoću podzemnih voda. To stanje može biti procijenjeno dobrim ili lošim, a pouzdanost procjene obično je niska ili visoka i ovisi o raspoloživosti podataka na temelju kojih se procjena stanja temelji.

Da bi se kakvoća voda sačuvala u dobrom stanju ili čak poboljšala potrebno je poduzeti određene mjere zaštite i njihovu učinkovitost utvrditi na temelju uspostave i provedbe motrenja podzemnih voda. Podaci motrenja se analiziraju i određuju trendovi koji mogu upućivati na poboljšanje ili na pogoršanje kakvoće podzemne vode. Ukoliko je kakvoća podzemne vode bila loša, nakon uspostavljenih mjera usmjerenih na poboljšanje kakvoće vode, najvažnije pitanje koje se nameće je kada se može očekivati poboljšanje kakvoće podzemne vode. Nakon koliko vremena se ono može očekivati, odnosno kada možemo očekivati preokret trenda kakvoće podzemne vode u trend poboljšanje kakvoće? Smanjenje unosa npr. nitrata ne mora nužno rezultirati mjerljivim poboljšanjima kakvoće podzemne vode u kratkom roku.

Za održivo upravljanje podzemnim vodama i njihovu i zaštitu potrebno je bolje razumjeti složene i raznolike procese obnavljanja podzemnih voda, njihovog miješanja i procesa koji se događaju tijekom toka podzemne vode. Starost podzemne vode mjera je godine napajanja i vremena boravka vode u podzemlju. Podaci o starosti podzemne vode mogu pomoći u procjeni ne samo područja punjenja, putova toka i količine vode koja se može održivo koristiti, već i u procjeni zaostajanja podzemne vode u odnosu na neki događaj onečišćenja, te očekivanih budućih opterećenja onečišćenja koja se ispuštaju u cjeline podzemnih voda [npr. Visser, 2009]. Kakvoća vode se u pravilu poboljšava s prilično dugim vremenskim odmakom. Naravno da to ovisi o vrsti onečišćenja, no ako se radi npr. o nitratima koji su u oksidnim sredinama razmjerno stabilni, a takve u Hrvatskoj nalazimo na području sjeverozapadne Hrvatske (zapadni dio dravskog i savskog vodonosnika, pulsko područje), tada vremensko trajanje loše kakvoće podzemne vode ovisi prvenstveno o prosječnoj starosti podzemne vode i prestanku ili smanjenju njegovog unosa u podzemlje. U tom smislu starost podzemne vode postaje važan podatak za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite.

Prema Ugovoru o uslugama, Kl. 325-01/17-10/61, Urbroj 374-1-6-17-8 (Hrvatske vode) i br. 3514/17 (HGI) od 17.10.2017. godine Hrvatski geološki institut, Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju preuzeo je obvezu izrade projekta "Definiranje kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite podzemnih voda i ekosustava ovisnih o podzemnim vodama " u okviru kojega je načinjeno sljedeće:

- Prikupljanje i pregled metoda definiranja kriterija za ocjenu učinaka mjera zaštite podzemnih voda i analiza kako mjere utječu na poboljšanje stanja kakvoće podzemnih voda
- Izrada karte područja u kojima vladaju oksidni uvjeti u vodonosnicima i onih u kojima su u vodonosnicima anoksidni uvjeti
- Prikupljanje dostupnih podataka o rezultatima mjerenja izotopa u podzemnim vodama i načiniti analizu s obzirom na raznolika hidrogeološka obilježja vodonosnih sustava
- Prikupljanje podataka o procjeni opterećenja dušika iz gnojiva i načiniti analizu povezanosti s nitratima u podzemnim vodama
- Prijedlog definiranja kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite podzemnih voda
- Testiranje predložene metodologije unutar pilot-područja
- Prijedlog daljnjih istraživanja na prostoru cijele Hrvatske vodeći brigu o hidrogeološkim specifičnostima pojedinih područja

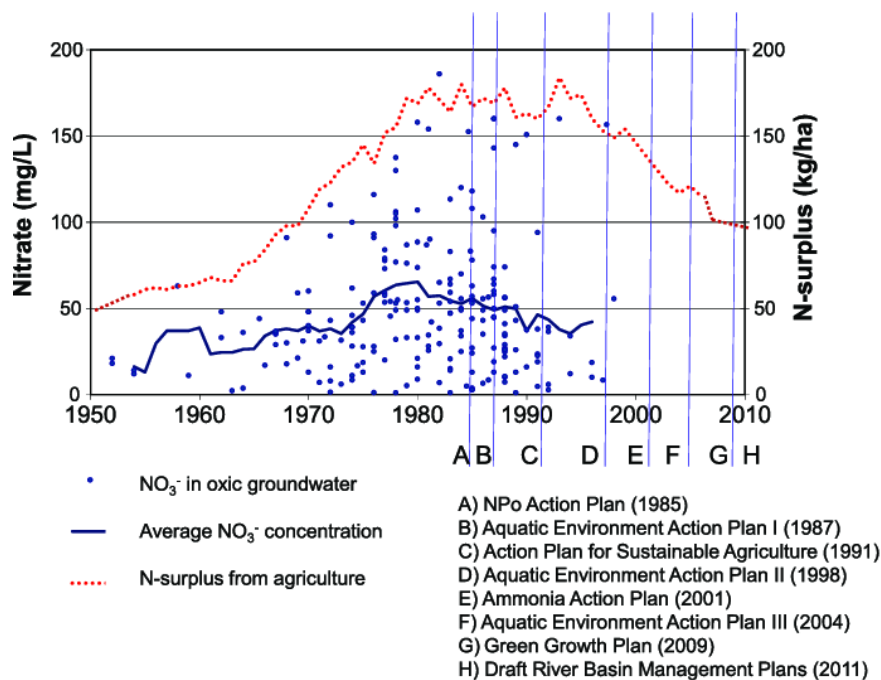
## 2. Pregled metoda definiranja kriterija za ocjenu učinaka mjera zaštite podzemnih voda

Nadgledanje i verifikacija poduzetih mjera zaštite voda od ključne je važnosti kako bi se utvrdila njihova učinkovitost (Schmoll et al., 2006). Uključuje planiranje, izgradnju fizičkih zapreka kako bi se spriječilo procjeđivanje onečišćenja, te operativne kontrole kako bi se utvrdila provedba planova upravljanja. Za mjere nadzora u kontekstu planiranja, nadzire se u kojoj je mjeri u obzir uzeta ranjivost vodonosnika. Za kontrolne mjere koje se bave projektiranjem i izgradnjom, praćenje je uglavnom kroz inspekciju na mjestu kako bi se utvrdilo je li izgradnja i održavanje objekata (npr. spremnici za stajski gnoj, kanalizacijski sustav, ...) adekvatno. Za kontrolne mjere koje se bave svakodnevnim rutinskim operacijama, praćenje se usredotočuje na procjenu da li se poštuju specifična ograničenja ili planovi upravljanja kojima se štiti vodonosnik iz kojega se podzemna voda koristi za piće, npr. pregledavanjem podataka o poljoprivrednim gospodarstvima o upotrebi agrokemijskih sredstava, uzorkovanjem tla i mjerenjem sadržaja hranjivih tvari i sl. Osim nadzora nad funkcioniranjem mjera zaštite, motrenje voda je važno kako bi se cjelovito provjerilo je li npr. agrokemikalije i gnojivo onečišćuju vodonosnike, tj. je li koncept upravljanja vodnim područjem adekvatan i siguran. Analiza odabranih pokazatelja u podzemnim vodama koji npr. upućuju na propuštanje spremnika za agrokemikalije ili gnoj je najučinkovitija operativna kontrola. Sveobuhvatni programi nadzora kakvoće podzemnih voda su dopunski aspekt praćenja s ciljem pružanja potvrde učinkovitosti cjelokupnog upravljanja vodnim područjem.

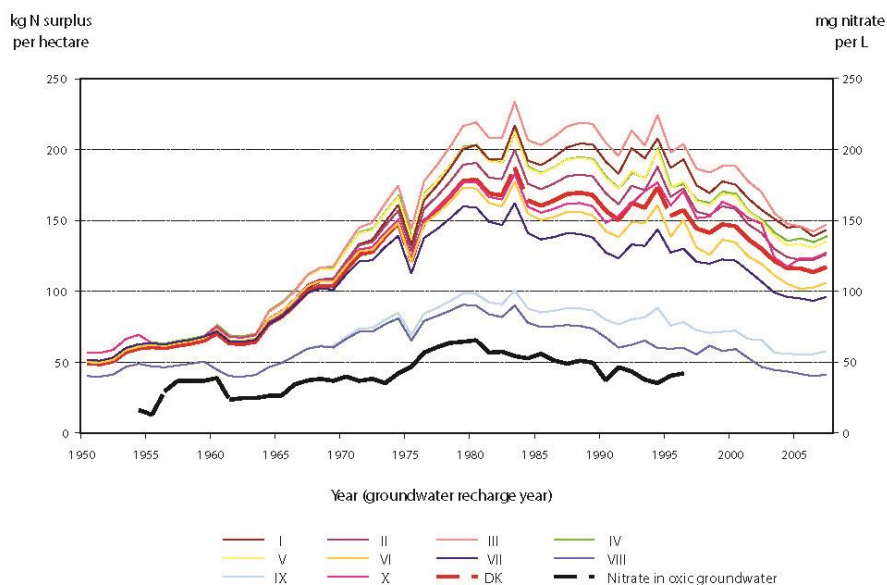
Istraživanja provedena u Danskoj pokazala su da su na nacionalnoj razini, izmjerene koncentracije nitrata i trendova u oksičnim podzemnim vodama u posljednjih 70 godina dobro povezane s godišnjim poljoprivrednim viškom dušika (N), te da se učinkovitost provedenih mjera zaštite u okviru poljoprivredne proizvodnje povezana s koncentracijama nitrata u podzemnim vodama (Hansen et al., 2012, 2017). Taj je trend uglavnom bio dirigiran potrebama za pitkom podzemnom vodom, ali i potrebama zaštite površinskih voda (slika 2.1). Tijekom vremena sve veći broj točaka praćenja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi pokazala su preokret trenda koncentracija nitrata prema dolje (smanjenje nitrata), što upućuje da je regulacija danske poljoprivrede imala jasan učinak na smanjenje koncentracije nitrata u oksičnoj podzemnoj vodi. Istraživanja su pokazala da je, kao komponentu ispitivanja trendova podzemnih voda, potrebno uključiti prosječnu starost podzemnih voda (vrijeme zadržavanja vode u podzemlju, odnosno vrijeme od napajanja). Uključivanje starosti vode može pomoći u povezivanju promjena u korištenju zemljišta i praćenju opterećenja dušikom na promjene koncentracija nitrata u podzemnim vodama (slika 2.2). Određivanje prosječne starosti podzemnih voda omogućuje da se koncentracije nitrata dovedu u odnos s vremenom napajanja umjesto vremenom uzorkovanja, što zauzvrat omogućuje usporedbu nitrata u podzemnim vodama i gubitak N iz poljoprivrede. Prosječna starost napajanja podzemne vode određena je najmanje jednom u svakoj točki monitoringa. Godina uzorkovanja je prevedena u godinu napajanja pretpostavljajući stalnu prosječnu starost podzemne vode u svakoj točki uzorkovanja. Godina napajanja izračunata je za svaku prosječnu godišnju koncentraciju nitrata kao:

Godina napajanja = Godina uzorkovanja – Prosječna starost podzemnih voda

Istraživanja su provedena na nacionalnoj razini na 194 lokacije na kojima se i inače provodi monitoring podzemnih voda (oksični uvjeti) na kojima je određena i prosječna starost napajanja korištenjem okolišnih obilježivača CFC-a (klorofluorokarboni), obično jednom tijekom razdoblja 1997- 2006. Tijekom istraživanja je zaključeno da je CFC metodu moguće koristiti za prosječne godine napajanja podzemne vode prije 2000., zbog čega je 2013. godine uvedena metoda datiranja podzemnih voda pomoću metode tricij-helij ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ).



Slika 2.1. Odnos između suviška dušika (N) iz poljoprivrede u Danskoj i koncentracija nitrata u oksičnim podzemnim vodama (Dalgaard et al, 2014). Vertikalne linije A-H indiciraju vrijeme glavnih danskih planova smanjenja onečišćenja dušikom voda i atmosfere.



Slika 2.2. Vremenski niz suficita N iz poljoprivrede (kg N/ha) u 10 geografskih regija Danske (I-X) i prosječna godišnja koncentracija nitrata u oksičnoj podzemnoj vodi prevedena u godinu napajanja prema starosti određenoj pomoću CFC-a (Hansen et al., 2012)

Usporedba raspodjele opterećenja dušika putem primjene gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji i koncentracija nitrata u podzemnim vodama analizirana je i u drugim zemljama (Lindsey et al., 2003; Cambray et al., 2005; Stockmarr et al., 2005; van Grinsven et al., 2016).

Općenito se može zaključiti da se analiza učinkovitosti mjera i analiza trendova prvenstveno razmatra s obzirom na utjecaj poljoprivredne proizvodnje na povećane koncentracije nitrata u podzemnim vodama. To nije neočekivano jer je povećan sadržaj nitrata u podzemnim vodama najveći problem u mnogim zemljama. Pregledom stanja okoliša i posljedica vremenskog zaostajanja nitrata u podzemnim vodama u odnosu na vrijeme primjene i opterećenje iz poljoprivredne proizvodnje u Europi i sjevernoj Americi, Vero et al. (2018) zaključili su sljedeće: „Politika zaštite voda koja ima za cilj smanjiti ili spriječiti onečišćenje nitrata u vodi mora uzeti u obzir vremensko zaostajanje vode i pronos otopljenih tvari kroz nezasićenu i zasićenu zonu. Ovo zaostajanje mora se kvantificirati kako bi se ustanovili realni rokovi, pragovi i očekivanja, te isplanirala djelotvorna praksa upravljanja vodama.“

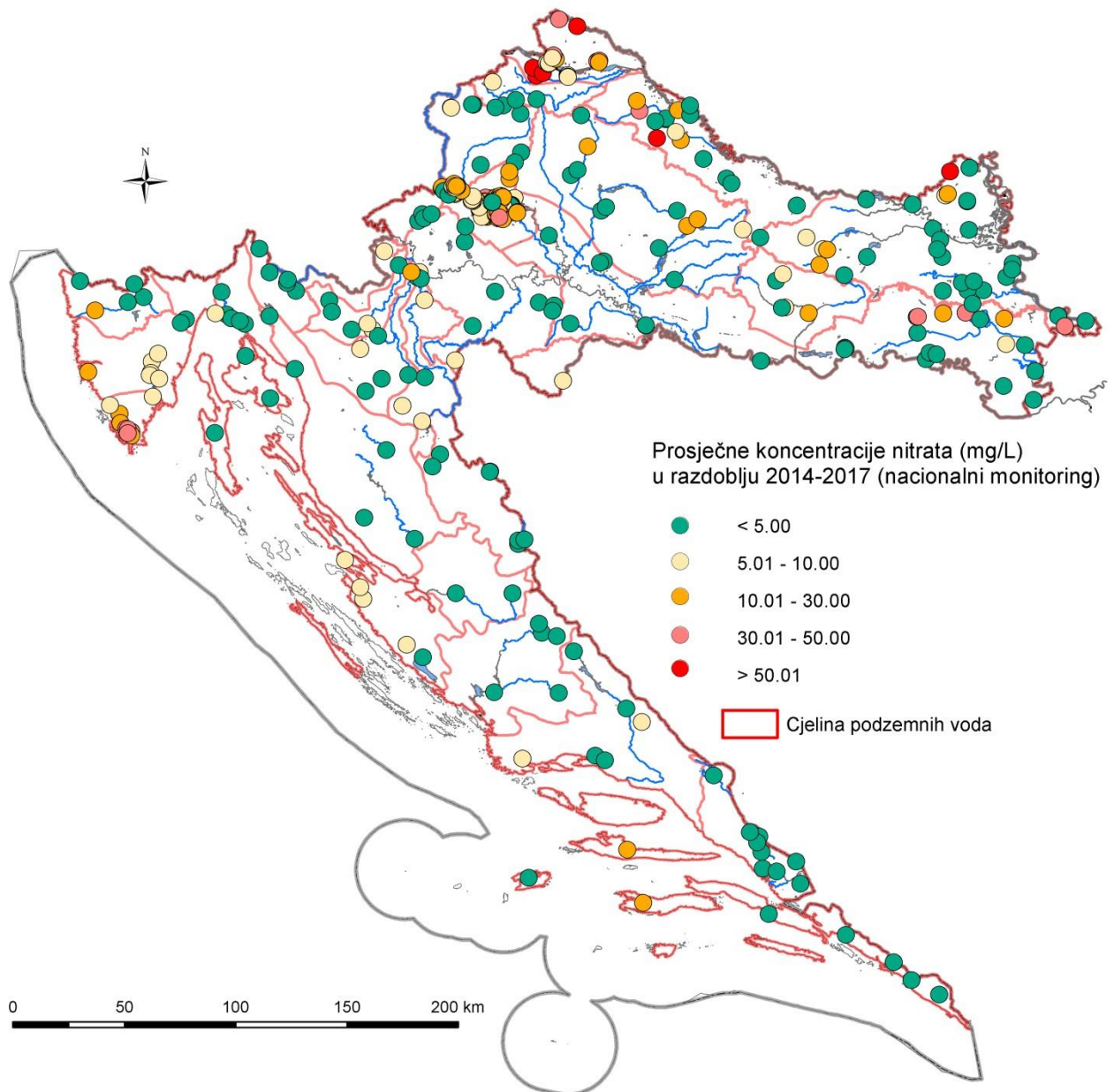


### 3. Kakvoća podzemnih voda u Hrvatskoj i izbor pilot područja za testiranje kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite

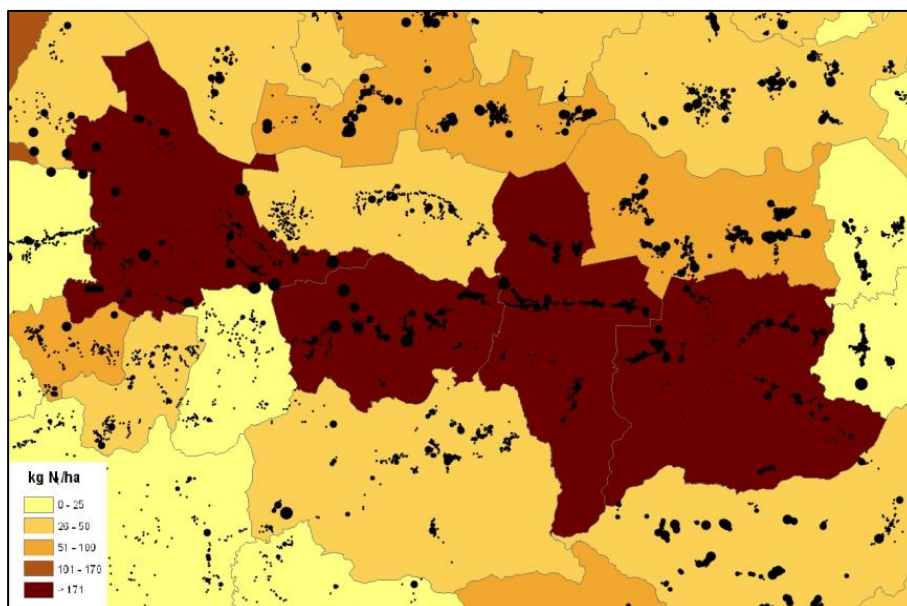
Kakvoća podzemnih voda na području Hrvatske razmjerno je dobra. Prema podacima nacionalnog monitoringa podzemnih voda odstupanje od toga je utvrđeno u tri cjeline podzemnih voda (CPV) koje su u Planu upravljanja vodnim područjima 2016.-2021. svrstane u kategoriju lošeg stanja voda. Razlog tome je prekomjerna koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u CPV Varaždinsko područje i CPV južna Istra koja prelazi granične vrijednosti za ocjenu kemijskog stanja, odnosno veća je od 37.5 mg/L, te CPV Bokanjac-Poličnik (područje Ravnih kotara) gdje je utvrđena intruzija slane vode.

Razmjerno visoke koncentracije nitrata lokalno se bilježe i u CPV Legrad-Slatina na priljevnim područjima koprivničkih crpilišta, no kako zauzimaju razmjerno malu površinu unutar ove CPV, CPV nije ocijenjena u lošem stanju. Isto se odnosi i na CPV Zagreb unutar koje je na 2,6% površine utvrđen prekomjerni sadržaj trikloretena i tetrakloretena.

S obzirom na navedeno može se zaključiti da nitrati predstavljaju najveći problem za kakvoću podzemnih voda (slika 3.1). Antropogenog su podrijetla, a najčešći izvor onečišćenja podzemnih voda nitratima su poljoprivredna djelatnosti ili komunalne otpadne vode. Na sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, kojemu pripadaju CPV Varaždinsko područje i Legrad-Slatina, poljoprivredna djelatnost je dobro razvijena. Dijelovi Varaždinske županije spadaju u stočarski najrazvijenije dijelove RH u kojima se nalazi velik broj farmi peradi i svinja koje djeluju u sklopu velikih proizvodnih sustava kao i velik broj srednje velikih farmi (20-100 UG) (Agronomski fakultet et al., 2015). Osim toga, analizirajući rezultate na razini općina i gradova unutar pojedinih županija, vrijednosti veće od onih propisanih *Pravilnikom o korištenju gnojiva u dobroj poljoprivrednoj praksi* (NN 56/08) na području Varaždinske županije utvrđene su za općine Jalžabet i Donji Martijanec te gradove Ludbreg (>210 kg N/ha) i Varaždin (>170 kg N/ha) koji se dijelom ili u potpunosti nalaze unutar CPV Varaždinsko područje (slika 3.2).



Slika 3.1. Prosječne koncentracije nitrata u podzemnim vodama (prema podacima nacionalnog monitoringa podzemnih voda 2014-2017, izvor: Hrvatske vode)



Slika 3.2. Raspored farmi u nizinskom dijelu Varaždinske županije i prosječno opterećenje N/ha korištenog poljoprivrednog zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015)

Na području CPV južna Istra poljoprivredna djelatnost je također dobro razvijena, no mogući utjecaj komunalnih otpadnih voda na povećan sadržaj nitrata ne može se zanemariti.

Nitrati kao najznačajniji onečišćivač podzemnih voda u Hrvatskoj prvenstveno su vezani za sredine s visokim sadržajem otopljenog kisika u kojima su manje ili više stabilni u podzemnoj vodi. Sadržaj otopljenog kisika proporcionalan je aeriranosti vode i utječe na oksidacijska stanja u vodama. Redukcijsko/oksidacijska stanja podzemne vode (tablica 3.1) utječu na mobilnost, degradaciju i topljivost brojnih iona u vodonosniku, kao što su amonijak, nitrati, željezo, mangan, aluminij, silicij, ali ukazuju i na genezu voda zbog čega je u okviru istraživanja podzemnih voda važno odrediti redoks uvjete u vodi.

Oksični uvjeti vladaju kad u podzemnoj vodi ima otopljenog kisika. Miješanim uvjetima naziva se stanje kad ponestane otopljenog kisika iz zraka, što omogućava nastanak reduktivnih uvjeta. Međutim, ako u vodi ima dovoljno  $\text{NO}_3^-$ , Fe oksihidroksida i  $\text{SO}_4^{2-}$  kisik će se nadomjestiti iz tih spojeva i stvorit će se oksični uvjeti. Općenito je poznato da je, osim samog kisika, sljedeći energetski najpovoljniji davalac kisika  $\text{NO}_3^-$ , zatim Mn(IV), pa Fe(III), te  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nedostatak kisika u vodi može se nadomjestiti iz izluženih  $\text{Fe}^{2+}$  oksihidroksida te manjim dijelom iz  $\text{SO}_4^{2-}$ . Nadomještanje kisika iz izluženih Fe oksihidroksida utječe na koncentraciju otopljenog željeza u vodi.

Općenito je poznato da su oksidacijsko-redukcijski (Eh) uvjeti koji vladaju u vodonosniku vrlo značajni za kontrolu kakvoće podzemne vode. Na ponašanje teških metala u okolišu značajnu ulogu ima promjena Eh jer pojedine specije teških metala pri stabilnom Eh (nepromijenjenom), bez obzira na variranje pH-vrijednosti mogu ostati u otopljenom/ili istaloženom obliku (Stumm & Morgan, 1996). Visoki Eh predstavlja oksidacijski (aerobni, oksični), a niski reduktivni (anaerobni, anoksični) okoliš. Odnosno oksični uvjeti naznačuju

da u vodonosniku postoji dovoljno "slobodne energije" tj. slobodnih elektrona koji će omogućiti odvijanje daljnjih geokemijskih procesa u vodonosniku. Najznačajniji elektro donor (spoj koji ima "višak" elektrona) u podzemnoj vodi je otopljeni kisik iz atmosfere. Općenito je poznato da kada u vodonosniku nedostaje otopljenog  $O_2$  iz atmosfere sljedeći energetski najpovoljniji davalac elektrona je  $NO_3^-$ , zatim Mn(IV), pa Fe(III), te  $SO_4^{2-}$  i na kraju  $CO_2$ . Prilikom "darivanja" elektrona navedeni donori mijenjaju svoj oblik odnosno dolazi do otapanja Mn i Fe u vodi te se povećavaju njihove koncentracije, zatim  $SO_4^{2-}$  prelazi u otopljeni  $H_2S$ , a metanogenetski procesi se odvijaju prilikom oslobađanja  $CO_2$ , što dovodi do narušavanja kakvoće podzemne vode. Jedino redukcija nitrata može dovesti do poboljšanja kakvoće vode. Katalizatori svih ovih navedenih procesa su mikroorganizmi (bakterije) koji žive u podzemnoj vodi (McMahon & Chapelle, 2008).

Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u podzemnim vodama analizirani su na dunavskom vodnom području (Marković et al., 2015). Za to je korišten MS Excel predložak, RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls (Jurgens et al., 2009). Utvrđeno je da u sjeverozapadnom dijelu panonskog dijela Hrvatske prevladavaju oksidni uvjeti, u središnjem miješani (oksidno-anoksidni), a na istoku reduktivni (anoksidni) uvjeti (tablica 3.1, slika 3.3).

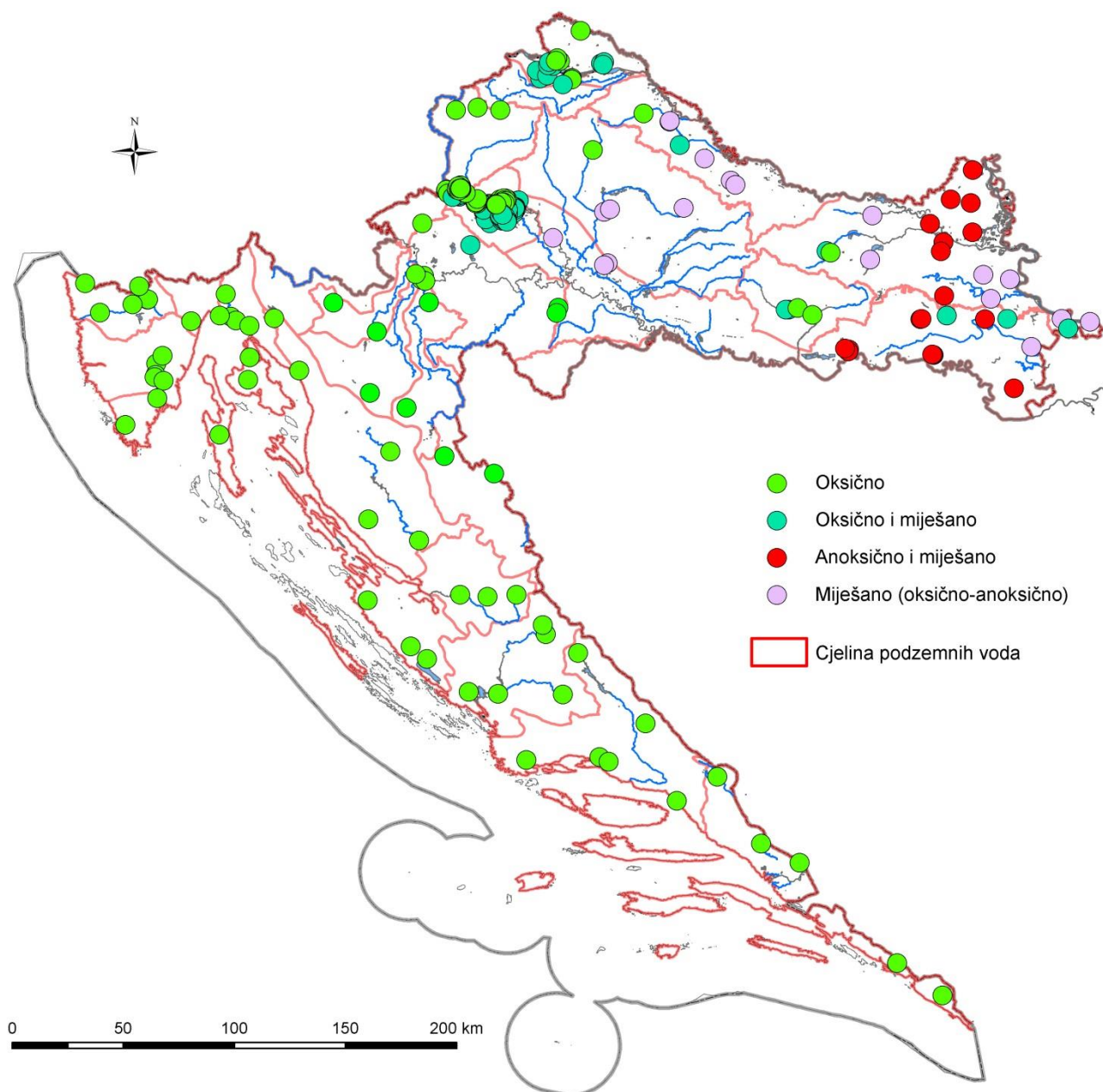
Tablica 3.1. Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u podzemnim vodama u Hrvatskoj

REDOKS KATEGORIJA	REDOKS PROCES
Oksidno	$O_2$
Miješano (oksidno-anoksidno)	$O_2$ -Fe(III)/ $SO_4$ $O_2$ -Mn(IV) $O_2$ -Fe(III) $O_2$ - $CH_4$ gen
Anoksidno	Fe(III) $Fe(III)/SO_4$ $CH_4$ gen

U zapadnim dijelovima dravskog i savskog aluvijalnog vodonosnika u čijem sastavu dominiraju šljunci i pijesci te ima vrlo malo prahovito/glinovite komponente, a krovinske slabopropusne naslage su vrlo tanke ili čak nedostaju, ima dovoljno otopljenog kisika iz atmosfere te prevladavaju oksidni uvjeti. Takvi uvjeti su i u karbonatnim vodonosnicima Zagorskih planina (Ivanščica, Strahinjščica). U središnjem dijelu sjeverne Hrvatske prevladavaju tzv. miješani oksidno-anoksidni uvjeti što ukazuje na manjak otopljenog kisika u podzemnoj vodi, te nadomještanje kisika, odnosno elektrona potrebitih za odvijanje geokemijskih procesa u vodonosniku, iz drugih spojeva kojih prirodno ima u vodonosniku, a to su: Mn(IV), Fe(III),  $SO_4^{2-}$ , te elektroni koji se oslobađaju prilikom same oksidacije organske tvari  $CO_2$  (slika 3.3).

U istočnom dijelu Hrvatske u aluvijalnim vodonosnicima prevladavaju sitnije zrnati pijesci s dosta prahovitih i glinovitih komponenti, te organske materije. Slabo propusne prahovito-glinovite naslage iznad vodonosnika su znatno deblje, a dubine zalijeganja vodonosnika veće,

pa u vodonosnicima prevladavaju anoksični i miješani uvjeti (slika 3.3). U svega nekoliko slučajeva su utvrđeni oksidacijski uvjeti (dostatan otopljen kisik iz atmosfere). Miješani do anoksični uvjeti upućuju na vrlo intenzivne geokemijske procese tj. interakcijske reakcije između vode i matriksa vodonosnika. Ovdje su smanjenje koncentracija nitrata i sulfata tako da su te koncentracije čak ponekad ispod granice detekcije instrumenta, a povećane su koncentracije amonija i sumporovodika, te željeza i mangana, ponegdje i arsena.



Slika 3.3. Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u podzemnim vodama Hrvatske (modificirano prema Marković et al., 2015)

Južni dio Hrvatske, koji pretežito izgrađuju krški vodonosnici, s obzirom na relativno brzo tečenje kroz pukotine i kaverne te doticaj vode sa zrakom koji sadržava otopljeni kisik, prevladavaju uvijek oksidacijski uvjeti (slika 3.2).

Ova studija je bazirana na nitratima u podzemnim vodama i na pretpostavci da je njihovo podrijetlo vezano za intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju unazad više 10-aka godina. Korišteni su samo podaci monitoringa podzemnih voda iz oksične sredine.

Za potrebe ove studije izdvojeno je nekoliko lokacija za detaljna istraživanja: (1) varaždinsko područje (piezometri PDS-5, PDS-6 i PDS-7 na priljevnom području crpilišta Varaždin), kopriivničko područje (piezometri P-11 i P-12 na crpilištu Ivanščak, te KP-12A, KP-6A i zdenac ZL-1 na crpilištu Lipovec), zagrebačko područje (piezometri MM-322 i MM-323 na priljevnom području crpilišta mala Mlaka), te pulsko područje (zdenci Jadreški, Campanož i Valdragon 5). Na svim navedenim lokacijama već duži niz godina se prate razmjerno visoke koncentracije nitrata.

#### **4. Karakterizacija podzemnih voda u Hrvatskoj na temelju mjerenja okolišnih izotopa**

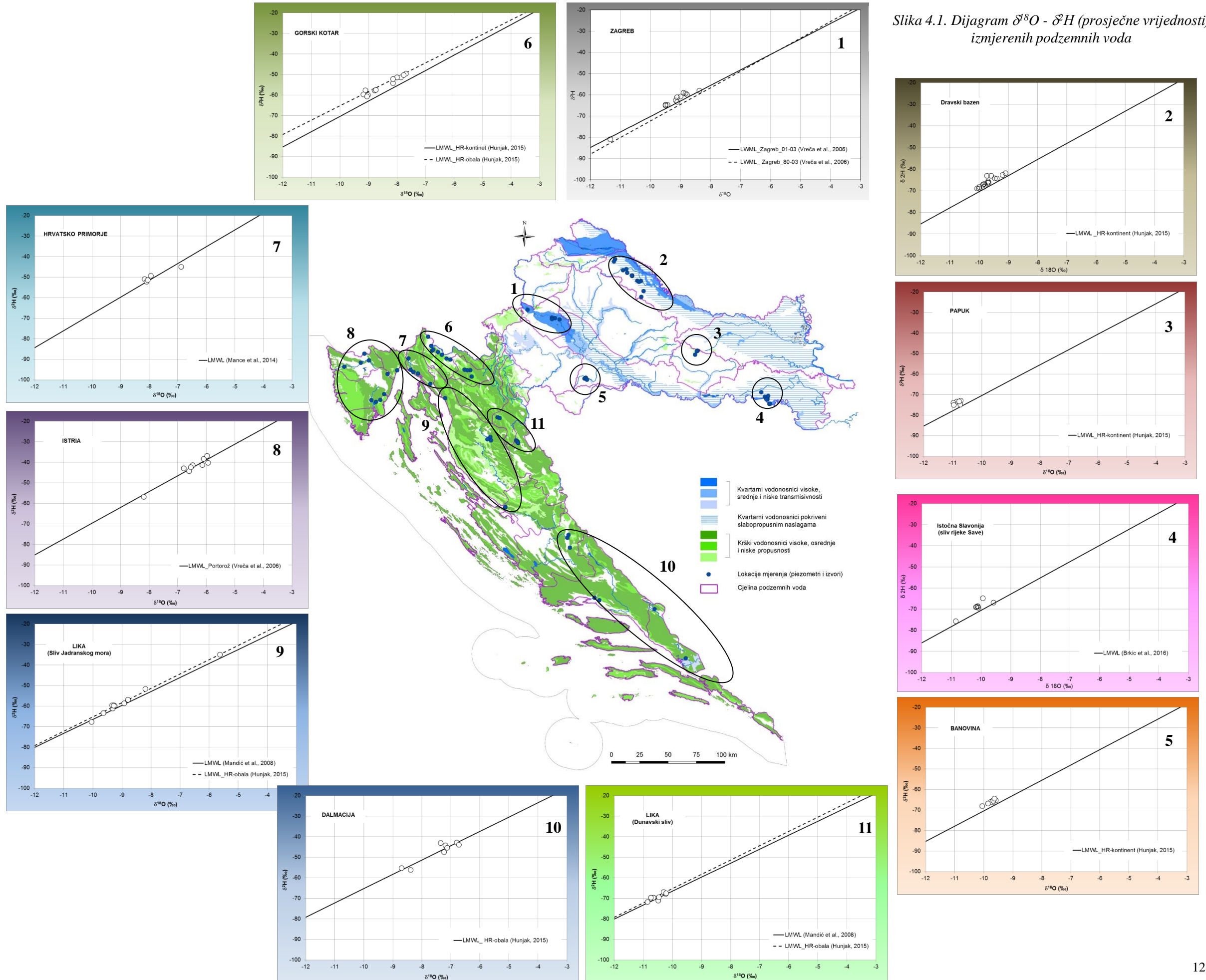
Okolišni obilježivači u podzemnim vodama korisni su za ispitivanje vremena zadržavanja i vremena obnavljanja, kao i analize utjecaja na kakvoću podzemnih voda. Najčešće korišteni markeri podzemnih voda u Hrvatskoj do sada su bili stabilni izotopi i tricij. Stabilni izotopi kisika ( $\delta^{18}\text{O}$ ) i vodika ( $\delta^2\text{H}$ ) uglavnom su korišteni kao pokazatelji obnavljanja podzemnih voda. Za utvrđivanje relativne starosti podzemnih voda koristio se tricij ( $^3\text{H}$ ).

##### *Prethodna istraživanja stabilnih izotopa u podzemnim vodama i padalinama*

Na slikama 4.1. i 4.2. prikazani su podatci o sadržaju stabilnih izotopa i koncentracijama tricija u podzemnim vodama na oko 100-tinjak mjesta prikupljenih dugogodišnjim istraživanjima u HGI-u i pohranjenih u bazi podataka HGI-a (Biondić et al., 1999; Biondić et al., 2002; Biondić et al., 2004; Brkić et al., 2003; Brkić et al., 2013; Brkić et al., 2014; Brkić et al., 2016; IGH-IGI, 2003; Kapelj, S. et al., 2002; Kuhta, 2014; Kuhta et al., 2013; Larva et al., 2014; Mraz et al., 2006; Pavičić et al., 2006; Pavičić et al., 2008; ). Dio podataka je preuzet i iz objavljenih radova (Mandić et al., 2008; Ozyurt et al., 2014). Sadržaj izotopa  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  u istraživanim podzemnim vodama u Hrvatskoj pokazuje da su one uglavnom mlade i potječu iz recentnih padalina.

Odnos  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  uspoređivan je u odnosu na globalnu meteorološku liniju - GMWL (Craig, 1961), u odnosu na meteorološku liniju za kontinentalni i obalni dio Hrvatske (Hunjak, 2015), te u odnosu na lokalne meteorološke linije za ona područja za koje ih je bilo moguće napraviti jer postoje podatci o sadržaju izotopa  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  u padalinama tog područja (Mandić et al., 2008; Mance et al., 2014; Brkić et al., 2016).

Slika 4.1. Dijagram  $\delta^{18}O$  -  $\delta^2H$  (prosječne vrijednosti) izmjerenih podzemnih voda



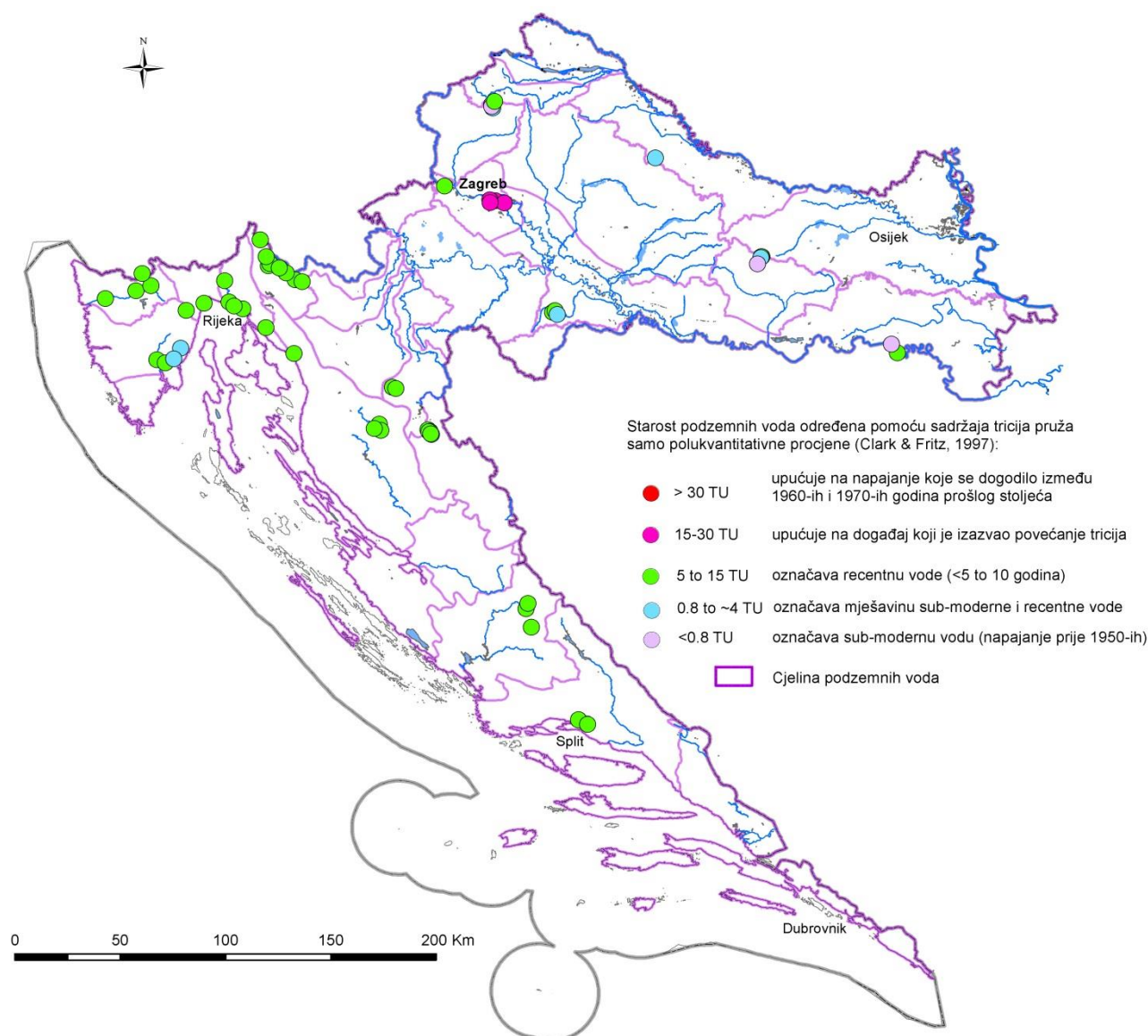
Stabilni izotopi vodika i kisika ( $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ ), koji su dio molekule vode, mogu poslužiti za procjenu vremena zadržavanja vode (Maloszewski et al., 1983, 1992, 2002). U Hrvatskoj je pomoću „lumped“ parametarskog pristupa i primjenom eksponencijalnog modela, kombiniranog eksponencijalnog-piston modela i disperzijskih modela na izotopne ulazne (kiše) i izlazne (izvorske) skupove podataka tijekom 2011.-2013 izračunato srednje vrijeme zadržavanja (MRT) podzemnih voda u priljevnom području izvora Rječine i Zvira (Brkić et al., 2018). Prosječno vrijeme zadržavanja od 3.24 i 3.6 mjeseca za izvor Rječina i 7.2 mjeseca za izvori Zvir sugeriraju recentno obnavljanje podzemne vode iz padalina.

Starost podzemnih voda određena pomoću sadržaja tricija pruža samo polukvantitativne procjene (Clark & Fritz, 1997):  $<0.8$  TU označava sub-modernu vodu (napajanje prije 1950-ih), 0.8 do  $\sim 4$  TU označava mješavinu sub-moderne i recentne vode, 5 do 15 TU upućuje na recentnu vodu ( $< 5$  do 10 godina), 15-30 TU upućuje na neki događaj koji je izazvao povećanje tricija i  $> 30$  TU na napajanje vodonosnog sustava koje se dogodilo između 1960-ih i 1970-ih godina prošlog stoljeća.

Izmjerene aktivnosti  $^3\text{H}$  u podzemnim vodama uglavnom su varirale između 4 TU i 10 TU (slika 4.2). Vrijednosti između 0.8 i 4 TU izmjerene su u dubokom dijelu krškog vodonosnika (rudnik ugljena Labin i Bubić jama u istočnom dijelu Istre), u karbonatnom vodonosniku na Papuku i Banovini, te u dubokom vodonosniku međuzrnske poroznosti na Bilogori.  $^3\text{H}$  aktivnost manja od 0.5 TU izmjerena je i u dubokom aluvijalnom vodonosniku u istočnoj Slavoniji (Sikirevci), u dubokom karbonatnom vodonosniku na Ivanščici, te u termalnoj podzemnoj vodi na Papuku. Najveća aktivnost  $^3\text{H}$  izmjerena je u podzemnim vodama u istočnom dijelu Zagreba, kao i u rijeci Savi. Visoka aktivnost  $^3\text{H}$  u promatranim uzorcima objašnjena je oslobađanjem tricirane vode iz Nuklearne elektrane Krško, 30 km uzvodno od Zagreba (Horvatinčić et al., 2011). Lokacije uzorkovanih piezometara su smještene vrlo blizu rijeci Savi što upućuje na infiltraciju površinske vode rijeke Save u kvartarni aluvijalni vodonosnik.

Srednje vrijeme zadržavanja (MRT) podzemne vode u izvorima Pećina, Majerovo i Tonkovića vrelo (Lika) izračunato je na temelju izmjerenih aktivnosti tricija korištenjem „lumped“ parametarskog modela (Ozyurt et al., 2014). Izračunate su gotovo identična MRT za sva tri izvora: Pećina (12 godina), Tonkovića vrelo (12 godina) i Majerovo vrelo (12.2 godina).





Slika 4.2. Relativna starost podzemnih voda na temelju koncentracijama  $^3\text{H}$  u podzemnim vodama

Mjerenje stabilnih izotopa u podzemnim vodama i padalinama provedeno u okviru ove studije

Za analizu sadržaja stabilnih izotopa u podzemnim vodama i padalinama, uzorci voda su prikupljeni u razdoblju od listopada 2017. do listopada 2018. (tablice 4.1. i 4.2).

Omjeri kisika-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) i deuterija ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta\text{D}$ ) u uzorcima podzemnih voda i padalina izmjereni su u Hidrokemijskom laboratoriju Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju u Hrvatskom geološkom institutu pomoću laserskog spektrometra L-2130i tvrtke Picarro. Spektrometar L-2130i omogućava simultano mjerenje omjera stabilnih izotopa kisika-18 i deuterija u vodenim uzorcima te koristi CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) tehniku mjerenja. Mjerenja se provode sljedećim sigurnostima: (i)  $\delta^{18}\text{O} \pm 0.5$  o/oo; (ii)  $\delta\text{D} \pm 2$  o/oo. Pribor korišten za pripremu uzoraka proizvodi tvrtka Millipore, a standardne otopine

proizvodi su tvrtke Picarro i IAEA. Vrijednosti izmjerenih stabilnih izotopa prikazane su u tablicama 4.1. i 4.2.

Tablica 4.1. Rezultati mjerenja stabilnih izotopa u padalinama

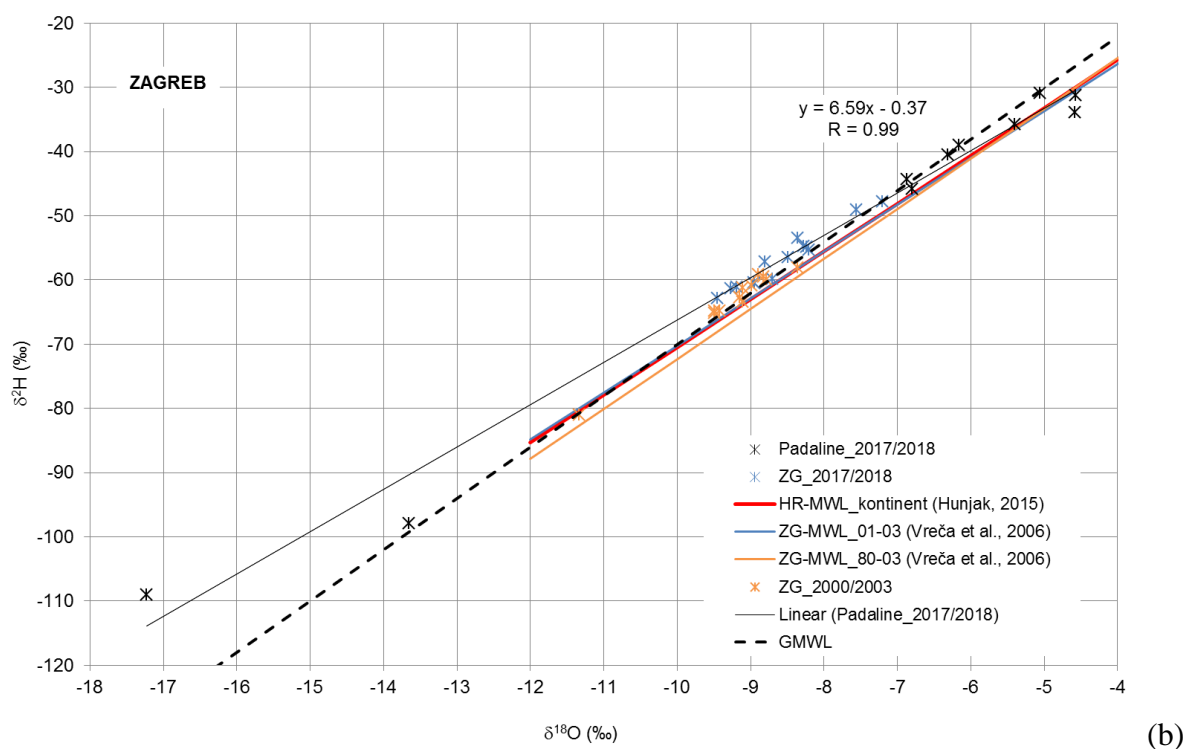
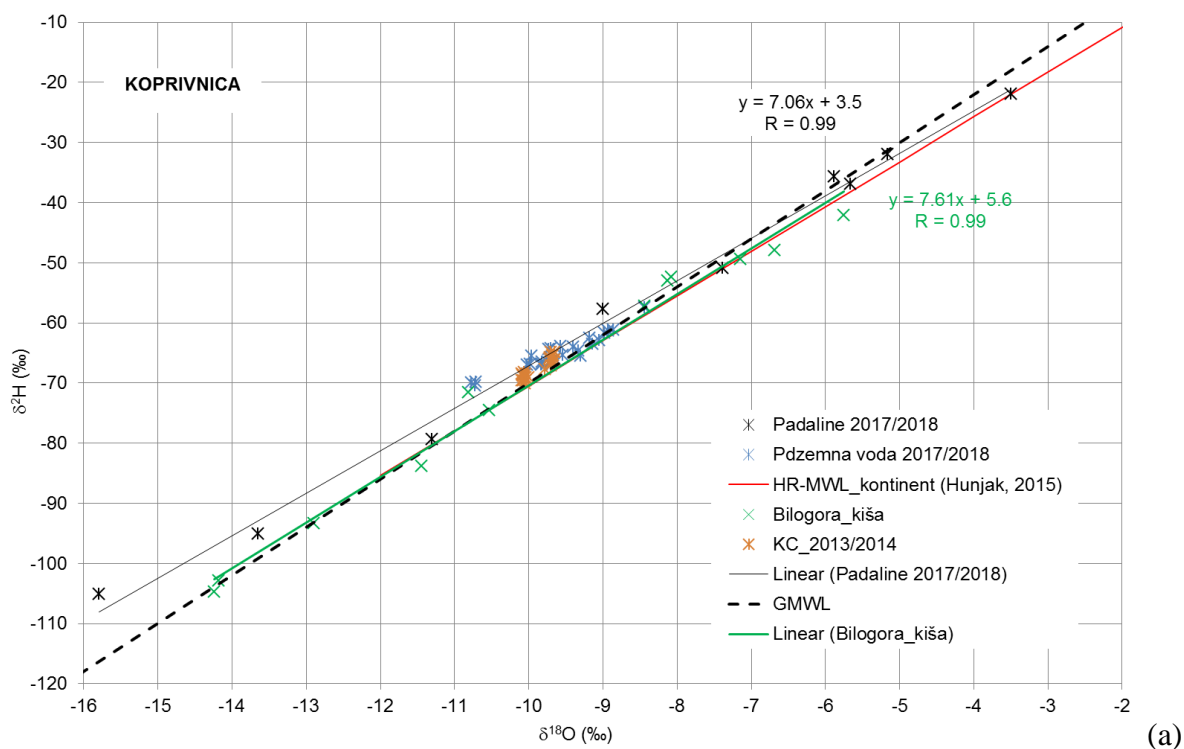
	Koprivnica		Zagreb		Pula	
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)
lis-17					-5.7	-36.9
stu-17	-9.0	-57.7			-8.4	-54.5
pro-17	-11.3	-79.4			-5.1	-35.4
sij-18	-7.4	-50.9	-6.8	-45.9		
vlj-18	-15.8	-105.1	-17.2	-109.0	-13.7	-78.4
ožu-18	-13.6	-95.1	-14.2	-97.0	-10.4	-61.6
tra-18	-3.5	-22.0	-4.6	-33.9	-4.9	-29.1
svi-18			-5.4	-35.8	-3.7	-18.1
lip-18			-6.3	-40.5	-5.5	-31.3
srp-18	-5.7	-36.9	-5.1	-30.9	-2.4	-11.9
kol-18			-4.6	-31.3	-2.4	-12.0
ruj-18	-5.9	-35.7	-6.9	-44.3	-5.0	-29.7
lis-18	-5.2	-31.9	-6.2	-39.0	-5.1	-35.1

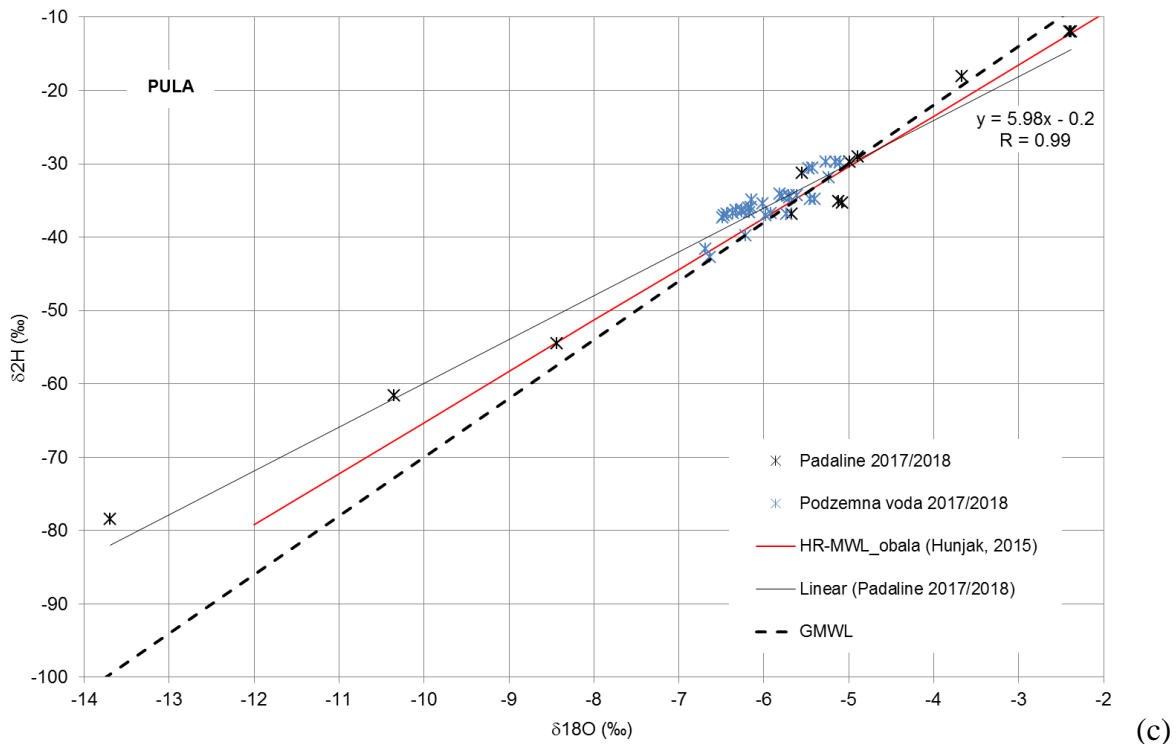
Na slikama 4.3a, 4.3b i 4.3c prikazani su dijagrami  $\delta^{18}\text{O}$  -  $\delta^2\text{H}$  izmjerenih podzemnih voda na području Koprivnice, Zagreba i Pule. Prikazane su i lokalne meteorološke linije (LMWL) načinjene na temelju izmjerenih sadržaja izotopa kisika-18 i deuterija u padalinama na područjima Koprivnice, Zagreba i Pule. Za sva tri područja jasno se uočava da se izmjerene stabilni izotopi u podzemnim vodama nalaze u okolici LMWL i GMWL. Usporedbom GMWL s LMWL 2017/2018 zapaža se da između njih postoje odstupanja. Primjerice, LMWL 2017/2018 ne podudara se ni sa zagrebačkom LMWL od koje je jedna načinjena na temelju mjerenja u razdoblju 1980-2003 a druga u razdoblju 2002-2003 (Vreča et al., 2006), niti s HR-MWL za kontinentalni dio Hrvatske prema Hunjak (2015). Razlog tome vjerojatno su klimatske prilike tijekom 2017/2018 godine koje su vjerojatno odudarale od onih u razdobljima 1980-2003 i 2002-2003 što se odrazilo i na sadržaj stabilnih izotopa u padalinama. Međutim, u dijelu u kojemu se nalaze izmjerene vrijednosti stabilnih izotopa u podzemnim vodama, LMWL i GMWL su bliske.

Na području crpilišta Lipovec kod Koprivnice i crpilišta Petruševac i Mičevac kod Zagreba stabilni izotopi u podzemnim vodama već su mjereni (Brkić et al., 2003; Brkić et al., 2014) pa su vrijednosti stabilnih izotopa izmjerene tijekom hidrološke godine 2017/2018 uspoređeni s prethodnim mjerenjima. Odstupanja jednih od drugih mjerenja nisu velika, na temelju čega se može zaključiti da zbog razmjerno dugog prosječnog vremena zadržavanja vode u podzemlju, klimatske prilike kakve su bile u razdoblju 2017/2018 nisu mogle utjecati na sadržaj stabilnih izotopa u podzemnoj vodi.

Tablica 4.2. Rezultati mjerenja stabilnih izotopa u podzemnim vodama

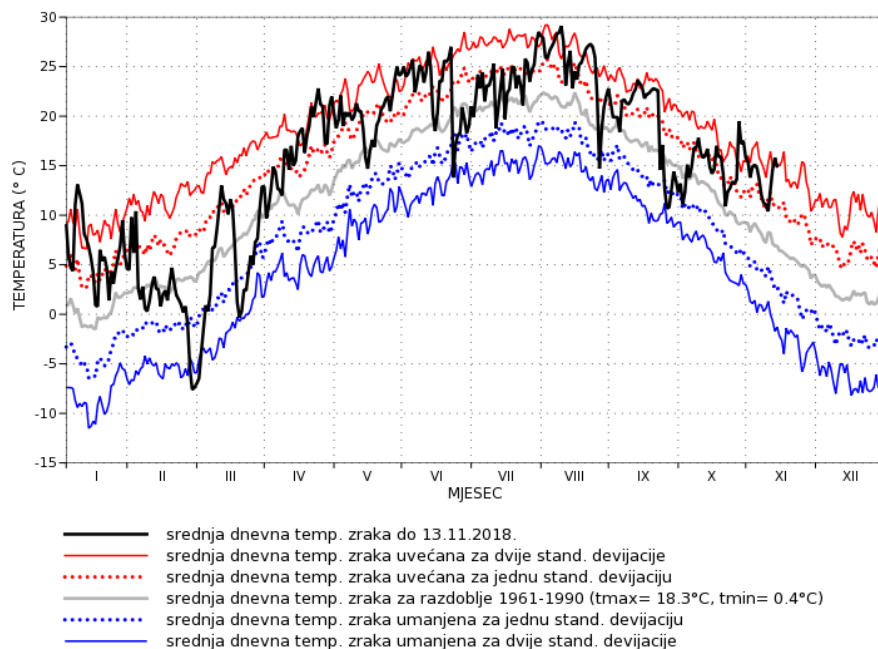
Piezometar/ Zdenac	Datum	d <sup>18</sup> O (‰)	dD (‰)	Piezometar/ Zdenac	Datum	d <sup>18</sup> O (‰)	dD (‰)
VARAŽDIN				ZAGREB			
PDS-5	stu-17	-9.59	-68.62	MM-322	pro-17	-8.95	-60.55
PDS-6	stu-17	-9.48	-67.21	MM-322	sij-18	-8.71	-59.79
PDS-7	stu-17	-9.41	-67.54	MM-322	ožu-18	-8.80	-57.18
PDS-5	svi-18	-9.21	-63.04	MM-322	tra-18	-7.56	-49.06
PDS-6	svi-18	-9.25	-62.79	MM-322	svi-18	-7.20	-47.84
PULA				MM-322	srp-18	-8.27	-54.76
Campanaž	stu-17	-5.98	-37.07	MM-322	kol-18	-8.36	-53.51
Campanaž	pro-17	-5.70	-34.62	MM-322	ruj-18	-7.99	-50.81
Campanaž	sij-18	-5.70	-34.30	MM-322	lis-18	-7.78	-49.90
Campanaž	vlj-18	-5.79	-34.37	MM-323	pro-17	-8.49	-56.50
Campanaž	ožu-18	-6.49	-37.39	MM-323	sij-18	-9.27	-61.39
Campanaž	tra-18	-5.47	-30.69	MM-323	ožu-18	-9.46	-62.89
Campanaž	svi-18	-5.23	-31.83	MM-323	tra-18	-8.24	-54.85
Campanaž	lip-18	-5.91	-36.75	MM-323	svi-18	-8.21	-55.36
Campanaž	srp-18	-6.17	-36.61	MM-323	srp-18	-8.95	-60.36
Campanaž	kol-18	-6.25	-36.52	MM-323	kol-18	-9.19	-61.07
Campanaž	ruj-18	-6.32	-38.14	MM-323	ruj-18	-8.65	-57.51
Campanaž	lis-18	-6.57	-40.56	MM-323	lis-18	-7.40	-47.14
Campanaž	stu-18	-6.72	-40.53	KOPRIVNICA			
Jadreški	stu-17	-6.63	-42.76	KP-12A	pro-17	-9.40	-63.99
Jadreški	pro-17	-6.01	-35.43	KP-12A	sij-18	-9.73	-64.43
Jadreški	sij-18	-6.15	-34.88	KP-12A	vlj-18	-9.05	-62.92
Jadreški	vlj-18	-6.69	-41.63	KP-6A	pro-17		
Jadreški	ožu-18	-6.36	-36.78	KP-6A	sij-18	-9.70	-64.31
Jadreški	tra-18	-5.43	-30.56	KP-6A	vlj-18	-9.57	-63.85
Jadreški	svi-18	-5.10	-29.86	KP-6A	svi-18	-8.43	-57.45
Jadreški	lip-18	-5.45	-34.85	KP-6A	srp-18	-9.18	-62.53
Jadreški	srp-18	-6.15	-35.90	KP-6A	kol-18	-9.96	-65.54
Jadreški	kol-18	-6.26	-36.21	KP-9	pro-17	-9.14	-63.45
Jadreški	ruj-18	-6.08	-37.31	P-11	pro-17	-9.73	-66.65
Jadreški	lis-18	-6.79	-39.17	P-11	sij-18	-9.98	-66.90
Jadreški	stu-18	-6.86	-41.6	P-11	vlj-18	-9.30	-65.55
Vakdragon 5	stu-17	-5.73	-36.80	P-11	svi-18	-8.93	-61.26
Vakdragon 5	pro-17	-5.61	-34.32	P-11	srp-18	-9.84	-67.03
Vakdragon 5	sij-18	-6.21	-39.74	P-11	kol-18	-10.73	-70.39
Vakdragon 5	vlj-18	-5.82	-34.08	P-12	pro-17	-9.54	-65.33
Vakdragon 5	ožu-18	-6.47	-37.02	P-12	sij-18	-10.02	-66.96
Vakdragon 5	tra-18	-5.27	-29.77	P-12	vlj-18	-9.82	-66.45
Vakdragon 5	svi-18	-5.15	-29.76	P-12	svi-18	-8.98	-61.59
Vakdragon 5	lip-18	-5.40	-34.80	P-12	srp-18	-9.82	-66.91
Vakdragon 5	srp-18	-6.18	-36.05	P-12	kol-18	-10.71	-69.77
Vakdragon 5	kol-18	-6.32	-36.32	ZL-1	sij-18	-9.65	-65.97
Vakdragon 5	ruj-18	-5.98	-36.25	ZL-1	vlj-18	-9.33	-64.58
Vakdragon 5	lis-18	-6.48	-38.25	ZL-1	svi-18	-8.86	-61.17
Vakdragon 5	stu-18	-6.83	-41.66	ZL-1	srp-18	-9.70	-66.52
				ZL-1	kol-18	-10.78	-69.95





Slika 4.3. Dijagram  $\delta^{18}O$  -  $\delta^2H$  izmjerenih podzemnih voda na području (a) Koprivnice, (b) Zagreba i (c) Pule s lokalnim meteorološkim linijama (LMWL) načinjenim na temelju izmjerenih sadržaja izotopa kisika-18 i deuterija u padalinama na istražnim područjima

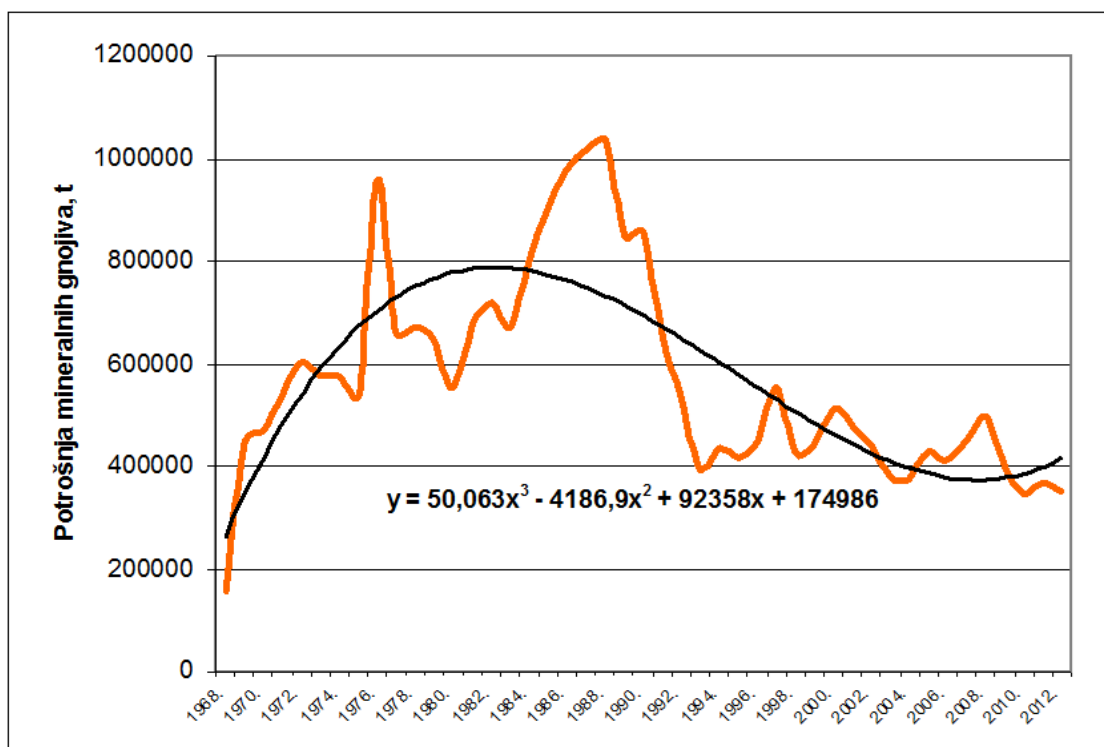
Usporedba sa srednjakom za razdoblje 1961-1990  
Zagreb-Grič



Slika 4.4. Usporedba srednje dnevne  $T$  zraka u Zagrebu (Grič) tijekom 2018. i srednjaka za razdoblje 1961-1990 (web stranica DHMZ-a)

## 5. Opterećenje podzemnih voda dušikom iz gnojiva

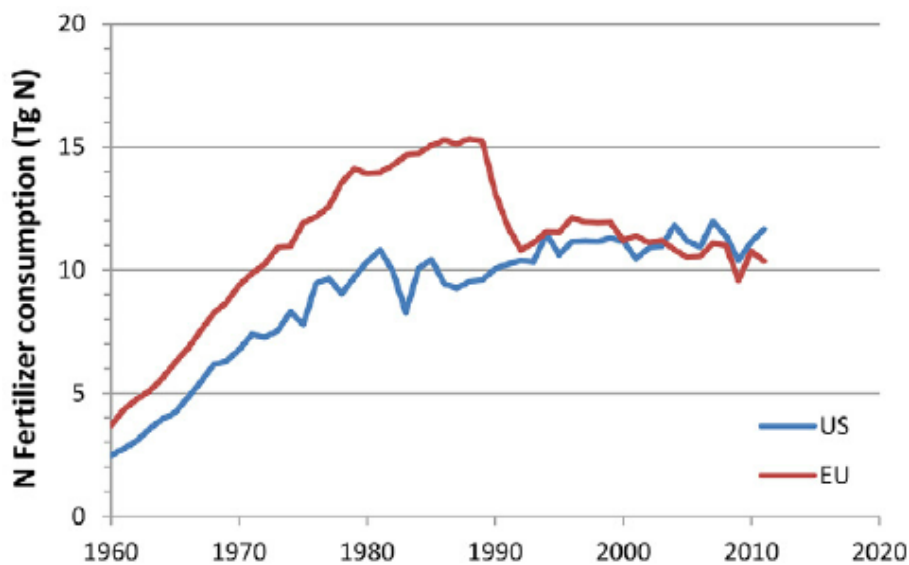
Jedan od osnovnih pokazatelja intenzivnosti poljoprivrede u nekom području je potrošnja mineralnih gnojiva po jedinici površine (Agronomski fakultet et al., 2015). Proizvodnja mineralnih gnojiva, potražnja i cijene poljoprivrednih proizvoda te druge specifične okolnosti u svijetu utjecale su na povećanje primjene biljnih hranjiva putem gnojidbe, posebice poslije Drugog svjetskog rata. U Hrvatskoj je značajnija primjena mineralnih gnojiva započela 60-tih godina prošlog stoljeća (Agronomski fakultet et al., 2015). Prema podacima Petrokemija d.d. iz Kutine prodaja mineralnih gnojiva u širem prosjeku varira od 400 do 450 tisuća t mineralnih gnojiva godišnje, a ta je količina znatno manja od prodaje prije 1990. godine (slika 5.1).



Slika 5.1. Potrošnja mineralnih gnojiva u Hrvatskoj (Mesić et al., 2011. i Agronomski fakultet et al., 2015. prema Petrokemija d.d. Kutina)

Na slici 5.2. prikazana je potrošnja dušičnih gnojiva u Europi i SAD (van Grinsven et al., 2015). Jasno se zapaža sličnost krivulje na slici 5.1. s onom europskom na slici 5.2. jer prodaja uvijek prati potražnju (koja se očituje u potrošnji). U Europi je prodaja gnojiva rasla do konca 80-ih godina prošlog stoljeća nakon čega je strmoglavo pala. Vrlo slična situacija je zabilježena i na slici 5.1. Za razliku od potrošnje gnojiva u Europi, ona je u SAD-a stalno rasla i tek u zadnjim prikazanim godinama nema izraženi trend ni porasta ni smanjenja potrošnje. Postoji nekoliko razloga zašto je potrošnja različita između Sjedinjenih Država i Europske unije (van Grinsven et al., 2015). Prema ovim autorima, prvo, nakon raspada Sovjetskog Saveza 1991. godine, prelazak sustava velikih kolektivnih državnih poljoprivrednih gospodarstava na tržišno utemeljeni sustav u zemljama istočne Europe, okončao je subvencije za kupnju gnojiva. Drugo, za zapadne zemlje, reforma MacSharrya iz

1992. godine smanjila je potražnju za gnojivom. Treće, regulatorni pristup rješavanju onečišćenja nitratima iz poljoprivrede 1970-ih značajno se razlikovao između Sjedinjenih Država i Europe. Dok je Europska unija nametnula stroge propise o korištenju u poljoprivredi, Sjedinjene Države su se uglavnom oslanjale na dobrovoljne ili poticajne sheme. Autori na koncu zaključuju da je pitanje jesu li razlike u potrošnji dušičnih gnojiva između Sjedinjenih Država i Europske unije rezultat različitih poljoprivrednih politika ili drugih čimbenika jednakog ili većeg značaja.



Slika 5.2. Potrošnja dušičnih gnojiva u zemljama Europske Unije i SAD (van Grinsven et al., 2015)

Prema podacima FAO potrošnja dušika iz mineralnih gnojiva u Hrvatskoj u razdoblju od 1992.-2001. godine iznosila je od 30 do 56 kg N ha<sup>-1</sup> poljoprivredne površine, ili od 60 do 105 kg N ha<sup>-1</sup> obradive površine (tablica 5.1) (Agronomski fakultet et al., 2015).

Tablica 5.1. Potrošnja mineralnog dušika u Hrvatskoj prema FAO za razdoblje 1992.-2001. (Agronomski fakultet et al., 2015)

	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Potrošnja mineralnih dušičnih gnojiva 1000 t	134	91	95	93	102	152	95	99	116	120
Poljoprivredna površina (1000 ha)	2404	2272	2312	2332	2980	2992	3151	3151	3156	3149
Obradiva površina i trajni nasadi (1000 ha)	1325	1179	1221	1233	1430	1442	1587	1590	1586	1586
kg N/ha poljoprivredne površine	56	40	41	40	34	51	30	32	37	38
kg N/ha obradive površine i trajnih nasada	101	77	78	75	71	105	60	63	73	76

Nakon uvođenja novog sustava praćenja podataka i izmjene uobičajene metodologije prikaza, podaci prikazani u statističkom godišnjaku bitno se razlikuju (Agronomski fakultet et al., 2015). Prema statističkim podacima koje objavljuje FAO potrošnja dušika iz mineralnih gnojiva u Hrvatskoj u razdoblju od 1996.-2008. godine bila je od 46 do 133 kg N ha<sup>-1</sup> poljoprivredne površine, ili od 71 do 181 kg N ha<sup>-1</sup> obradive površine (tablica 5.2).

Tablica 5.2. Potrošnja mineralnog dušika u Hrvatskoj prema FAO, 1996.-2008. (Agronomski fakultet et al., 2015)

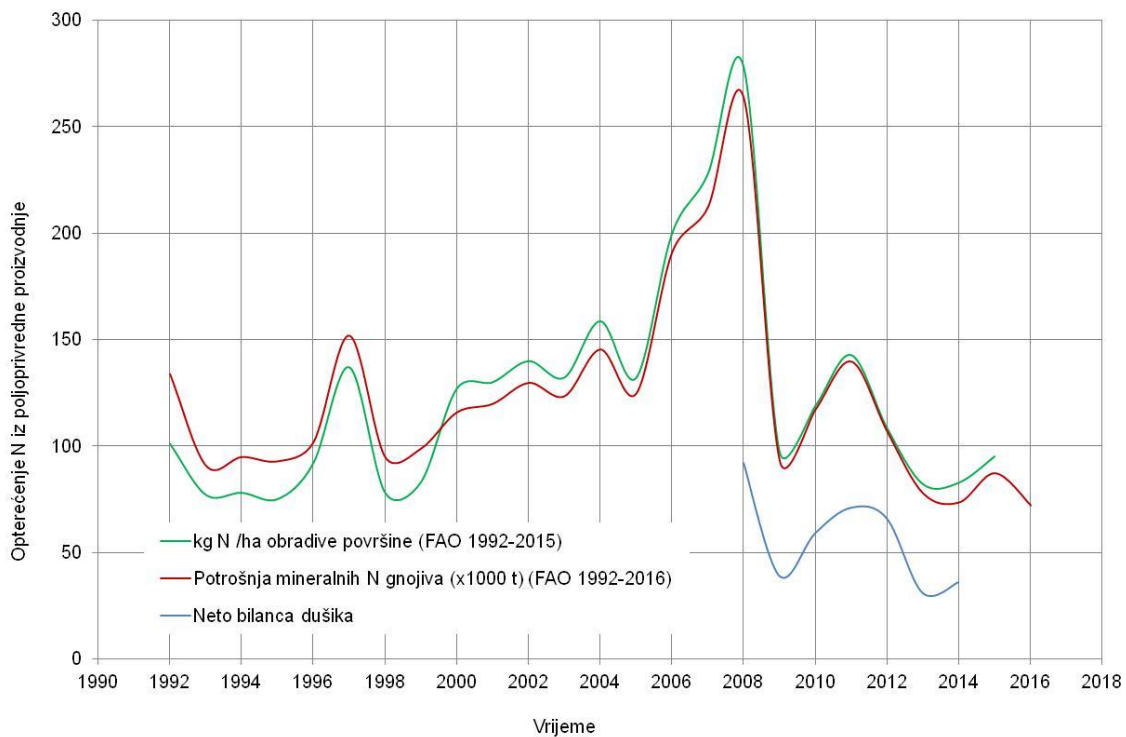
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Potrošnja mineralnih dušičnih gnojiva 1000 t	102	152	95	99	116	120	130	124	145	125	114	131	171
Poljoprivredna površina (1000 ha)	1935	1941	2048	2032	1169	1178	1181	1196	1176	1211	1230	1202	1288
Obradiva površina i trajni nasadi (1000 ha)	1111	1108	1218	1197	911	923	928	935	917	946	957	932	946
kg N/ha poljoprivredne površine	53	78	46	49	99	102	110	104	123	103	93	109	133
kg N/ha obradive površine i trajnih nasada	92	137	78	83	127	130	140	133	158	132	119	141	181

U Hrvatskoj je u 2012. godini utrošeno 132.132 t N iz mineralnih gnojiva te 46.845 t N iz organskih gnojiva (Agronomski fakultet et al., 2015). Usporedbom s podacima iz 2000. (Mesić et al., 2002) može se zaključiti da se u vremenu od 2000. do 2012. godine povećala potrošnja mineralnih gnojiva, a smanjila se primjena organskih gnojiva.

Prema zadnjim podacima FAO (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/EF>, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN>), u razdoblju od 1992. do 2008. godine potrošnja mineralnih godina u Hrvatskoj je rasla, a od tada se bilježi znatan pad potrošnje (slika 5.2). Prema Izvješću komisije o provedbi Direktive Vijeća 91/676/EEZ o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovanih nitratima iz poljoprivrednih izvora, na razini svih članica EU (EU-28) ukupna upotreba mineralnih dušičnih gnojiva povećala se s 10.5 na 11 kt N (+ 4%) između izvještajnih razdoblja 2008-2011 i 2012-2015. Promjene su varirale od -30% (Hrvatska) do + 56% (Bugarska). Relativno velike (> 15%) povećanja zabilježene su u Bugarskoj, Češkoj, Španjolskoj, Mađarskoj, Litvi, Latviji, Portugalu i Slovačkoj.

Usporedbom slika 5.1. i 5.2. u razdoblju 1992.-2016. možemo zapaziti da se na obje slike zapažaju „pikovi“ u 1997. i 2008. godini međutim „pik“ u 2008. je na slici 5.2. puno izraženiji s izraženim trendom povećanja potrošnje mineralnih gnojiva od 1992. do 2008. nakon čega se potrošnja smanjuje. Na slici 5.1. od 1992. do 2015. prodaja mineralnih gnojiva se smanjuje. S obzirom da je slika 5.2. načinjena prema podacima Petrokemije d.o.o. koja prodaje gnojivo vjerojatnije je da se ti podatci odnose na povijesne podatke prodaje gnojiva, a ne na potrošnju gnojiva u Hrvatskoj.





Slika 5.2. Potrošnja mineralnih gnojiva u Hrvatskoj (Izvor: FAO (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/EF>, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN>) i neto bilanca dušika (Izvjешće o provedbi Direktive Vijeća 91/676/EEZ)

Višak hranjivih tvari, a naročito N, smatra se najboljim pokazateljem promjene utjecaja poljoprivrede na okoliš u određenom vremenskom razdoblju (European Environmental Agency, 2005). Višak predstavlja količinu N istaloženog u tlu koji se u proizvodnom sustavu ne iskoristi (biljke ne apsorbiraju sva gnojiva) zbog čega je okoliš ugrožen (Dalgaard et al., 2011, Hansen et al., 2012).

Prethodno navedeno izvješće pokazuje da je u razdoblju 2008-2015 neto bilanca dušika u EU-28 varirala od nula do 147 kg N/ha. Zemlje članice s relativno visokim viškovima (> 50 kg N/ha) su Belgija, Cipar, Češka, Danska, Luksemburg, Nizozemska i Ujedinjeno Kraljevstvo. Između izvještajnih razdoblja 2008-2011 i 2012-2015 neto bilanca dušika u EU-28 porasla je od 31.8 do 32.5 kg N/ha (+ 2,4%). Promjene su varirale od -28 kg N/ha (Malta) do + 10 kg N/ha (Irska). Porast od >5 kg N/ha zabilježen je u Austriji, Bugarskoj, Češkoj, Mađarskoj, Irskoj, Sloveniji i Slovačkoj. Smanjenja > 5 kg N/ha zabilježeni su u Danskoj, Estoniji, Grčkoj, Hrvatskoj, Litvi, Malti, Nizozemskoj i Švedskoj. Na slici 5.2. neto bilanca dušika prikazana je za godine iskazane u navedenom izvješću.

Godišnji suficit N u poljoprivrednoj djelatnosti Danske izračunat je kao prosjek za cijelu Dansku (slika 2.1) i za 10 zemljopisnih cjelina u Danskoj (slika 2.2) (Hansen et al., 2012), a koncentracije nitrata u podzemnim vodama su, u skladu s izračunatom prosječnom starosti podzemnih voda, uspoređivane sa suviškom N tijekom vremena.

Nacionalni izračun opterećenja dušikom provodi se i u Švedskoj na temelju kojega se mogu pokazati promjene u opterećenju dušikom na nacionalnoj i regionalnoj razini, ali i na razini priljevnog područja (Bang, 2005).

## 6. Procjena starosti podzemne vode kao kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite podzemnih voda

Određivanje starosti podzemne vode, odnosno vremena zadržavanja vode u podzemlju, može biti neophodno u istraživanju onečišćenja podzemnih voda nitratima u okviru kojih se mjerene koncentracije nitrata trebaju povezati s povijesnim unosom dušika u podzemnu vodu. Na taj se način može pokazati trend preokreta u poljoprivrednom onečišćenju kako to zahtijeva ODV, ili se učinci provedenih mjera zaštite na smanjenju količine nitrata u podzemnim vodama mogu procijeniti (Visser et al., 2007).

Pojam "starost podzemne vode" koristi se za vrijeme proteklo od napajanja. Iako se često govori o datiranju podzemne vode (drugim riječima, procjenjivanju starosti podzemne vode), starost se zapravo odnosi na datum uvođenja kemijske tvari koji ima atmosfersko podrijetlo, te je transportiran kroz nezasićenu zonu, kroz vodonosnik i do točke uzorkovanja, a ne na starost vode. Idealizirana starost podzemne vode je vremenska razlika potrebna za put od razine podzemne vode do mjesta uzorkovanja" (Torgersen et al., 2013). Ova definicija je prikladna za metode datiranja podzemnih voda koje se temelje na otopljenim plinovima (npr.,  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , CFC-i i  $\text{SF}_6$ ) jer je to mjera vremena od posljednjeg „dodira“ vode s atmosferom. Starost (vrijeme boravka) podzemne vode pri tome određuje se jednostavno podudaranjem izmjerene koncentracije u uzorku s pripadajućom ulaznom koncentracijom u određenoj godine napajanja. Međutim, u prirodi se odvijaju različiti fizikalni i kemijski procese koji utječu na koncentraciju takvih tvari u vodonosniku, pa starost vode temeljena na njima nije nužno jednaka vremenu prolaza vode. Točnost određene starosti podzemne vode u načelu ovisi o tome kako se te tvari pronose vodom. Koncentracije svih otopljenih tvari u određenoj su mjeri pod utjecajem procesa pronosa. Na njihove koncentracije mogu utjecati kemijski procesi, kao što su degradacija i sorpcija tijekom transporta, te difuzija i disperzija. Zbog toga je važno navesti da starost podzemne vode određena iz koncentracija ovih obilježivača zapravo predstavlja starost obilježivača.

Ovisno o starosti podzemne vode, koriste se različiti obilježivači koji su utvrđeni u okolišu: tricij/helij 3 ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ), klorofluorokarboni (CFC-ovi), sumporheksafluorid ( $\text{SF}_6$ ), krom ( $^{85}\text{Kr}$ ), argon ( $^{39}\text{Ar}$ ), ugljik ( $^{14}\text{C}$ ) ili helij 4 ( $^4\text{He}$ ). Za razmjerno mlade podzemne vode, najčešće su se koristili tricij/helij 3 ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ), klorofluorokarboni (CFC-ovi) i sumporheksafluorid ( $\text{SF}_6$ ). Za one najmlađe vode mogu se koristiti i podaci o izmjerenim stabilnim izotopima kisika i vodika u padalinama i ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ). Argon ( $^{39}\text{Ar}$ ), ugljik ( $^{14}\text{C}$ ) ili helij 4 ( $^4\text{He}$ ) u pravilu se koriste za datiranje podzemnih voda starijih od 100 godina.

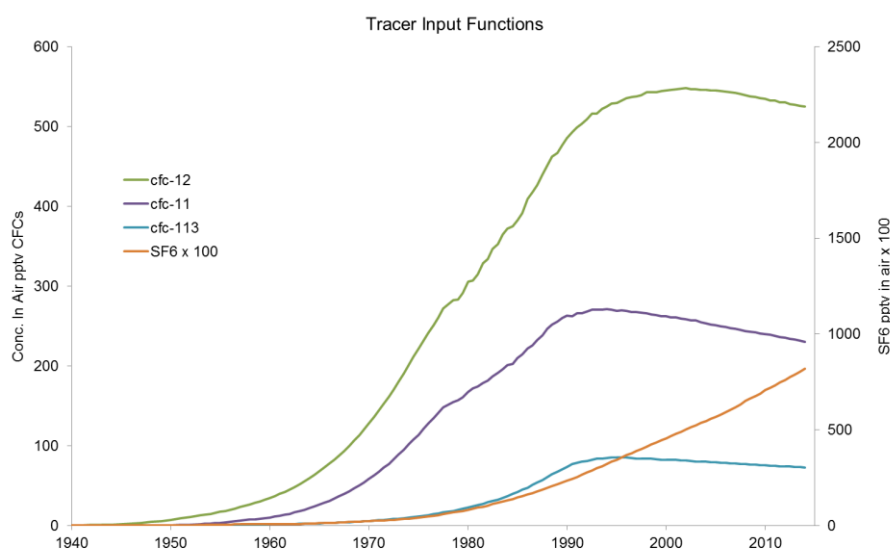
U Hrvatskoj su okolišni obilježivači (tricij –  $^3\text{H}$ , klorofluorouglijci - CFC-i i plemeniti plinovi -  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ , Ne, Ar, Kr, Xe analizirani u podzemnim vodama izvorišta Gacke (Han et al., 2017). Utvrđene su značajne razlike između vrijednosti CFC-a u kišnom i sušnom dijelu godine, te da korištenje samo  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metode ne dopušta dovoljno točno određivanje starosti podzemnih voda. Zaključeno je da je razlog tome razmjena mase između tekućih i plinovitih faza u krškim vodonosnim sustavima, osobito u suhim vremenskim razdobljima jer tijekom sušnog dijela godine veći dio pukotina i kaverni nije ispunjen vodom u usporedbi s kišnim dijelovima godine.

### Klorofluorokarboni (Chlorofluorocarbons) - CFC-i

Klorofluorokarboni (CFC-i) su sintetički kemijski spojevi čija se proizvodnja brzo povećavala tijekom 1970-ih i 1980-ih (AFEAS, 1997). Godišnja proizvodnja CFC-11 i CFC-12 dosegla je

vrhunac 1987. godine (7,0 i 9,4 milijuna tona), a CFC-113 1989. godine (1,7 milijuna tona). Koristilo ih se u proizvodnji hladnjaka, aerosolnih sprejeva, rashladnih uređaja, sredstava za čišćenje i u proizvodnji ambalaže za „fast-food“. Dvojica znanstvenika, Sherwood Rowland i Mario Molina, 1974. utvrdili su da se CFC-i postepeno dižu u stratosferu gdje na kraju otpuštaju svoje atome klora. Svaki atom klora, računali su znanstvenici, mogao bi uništiti na tisuće molekula ozona.

Potpisivanjem Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, 1987. godine 37 zemalja su se dogovorile obustaviti emisije CFC-a do 2000. godine. Protokol je ojačan 1990. godine zahtjevom prema industrijskim zemljama da potpuno uklone CFC iz upotrebe do 2000. godine, a zemljama u razvoju da to učine do 2010. godine. Daljnje jačanje protokola dogodilo se 1992. godine kada se 90 zemalja dogovorilo o prestanku proizvodnje CFC-a do 1996. 1995. godine ukupna proizvodnja CFC-11 u svijetu premašila je 8,6 milijuna tona, CFC-12 bila je gotovo 11,3 milijuna tona, a CFC-113 gotovo 2,7 milijuna tona. Koncentracije CFC-a u zraku na području sjeverne hemisfere prikazane su na slici 6.1.



Slika 6.1. Koncentracije CFC-11, CFC-12, CFC-113 i  $SF_6 \times 100$  u zraku na području sjeverne hemisfere za temperaturu zraka tijekom napajanja od  $10\text{ }^\circ\text{C}$  ([https://water.usgs.gov/lab/software/air\\_curve/index.html](https://water.usgs.gov/lab/software/air_curve/index.html))

Datiranje podzemne vode iz CFC-a temelji se na Henry-evom zakonu topljivosti. Starost podzemne vode odnosi se na vrijeme proteklo od posljednjeg kontakta s atmosferom ili od padalina. Izračunava se pretvorbom koncentracije CFC-a u uzorku podzemne vode u ekvivalentne koncentracije u zraku pomoću poznatih odnosa topljivosti (Warner & Weiss (1985) za CFC-11 i CFC-12 i Bu & Warner (1995) za CFC-113) i temperature u vrijeme napajanja (Cook & Herzeg, 1998). Postupak se sastoji od nekoliko koraka: (1) mjerenja koncentracija CFC-a u podzemnoj vodi, (2) određivanja prosječne temperature zraka u vrijeme napajanja, (3) izračuna topljivosti CFC-a za prethodno određenu temperaturu zraka, i na koncu, izračuna ekvivalentne atmosferske koncentracije CFC-a prema formuli:

$$EAC = \frac{CFC_{gw}}{S * MW} \quad (\text{prilagođeno prema Cook \& Herczeg, 1998})$$

gdje je:

- EAC - ekvivalentna atmosferska koncentracija (pptv)  
CFC<sub>pv</sub> - koncentracija CFC-a (CFC-11, CFC-12 ili CFC-113) u podzemnoj vodi (npr. pg/kg),  
S - topivost CFC-a (mol/kg/) (1013.25 hPa)<sup>-1</sup>),  
MW - molekularna težina (masa) CFC-a (g/mol)

Za dobivenu vrijednost EAC na grafu o raspodjeli CFC-a u zraku na sjevernoj hemisferi (slika 6.1) očita se godina kada se analizirani CFC putem padalina (obnavljanje podzemne vode) infiltrirao u podzemlje (Cook & Herczeg, 1998).

Ograničenja i mogući izvori grešaka u datiranju vode pomoću CFC-a :

1. Greška u procjeni temperature zraka u vremenu napajanja - Ako je previsoko ocjenjena, topivost će biti veća od stvarnih vrijednosti a sve to rezultira previsokom vrijednosti starosti podzemne vode.
2. Mjehurići zraka zarobljeni tijekom procesa punjenja, višak zraka („excess air“) – Koncentracije CFC-a u ovim mjehurićima polako se otapaju u podzemnoj vodi i na taj način raste koncentracija CFC-a u podzemnoj vodi što dovodi do podcjenjenosti starosti podzemne vode. Za napajanje prije 1990. to nije problem ali za napajanje nakon 1990. može biti izvor greške jer se koncentracija CFC-a nakon te godine smanjuje (Plummer & Busengbeg, 1999).
3. Debljina nezasićene zone – U primjeni CFC-a za datiranje podzemne vode pretpostavlja se da je koncentracija CFC-a u podzemnoj vodi ista kao i neposredno iznad razine podzemne vode. Ako je nezasićena zona debela i sadržaj vlage u njoj visok, CFC se može otopiti u toj zoni pa je koncentracija CFC-a iznad razine podzemne vode različita od one u zraku. U takvim uvjetima može doći do zaostajanja između vremena kada se kiša, koja sadrži CFC, počne infiltrirati u podzemlje i vremena kada se infiltrira u podzemnu vodu. Ovo "vremensko kašnjenje" bit će funkcija pojedinačnog koeficijenta difuzije i topljivosti obilježivača u vodi. Taj fenomen dovodi do precijenjenosti starosti podzemnih voda (prevelika starost podzemne vode). Međutim, koeficijenti difuzije u plinovitoj fazi obično su nekoliko redova veličine veći od onih u vodenoj fazi (Cook i Solomon, 1995) pa je u većini praktičnih situacija učinak nezasićene zone na ravnotežne koncentracije zanemariv (Plummer et al., 2006). Prema Cook i Solomon (1995) za debljinu nezasićene zone do 10 m ta greška može iznositi oko 2 godine.
4. Kontaminacija – CFC-ovi su osjetljivi na onečišćenje u urbanim sredinama, gdje mogu dosegnuti koncentracije iznad koncentracije atmosferske ravnoteže.
5. Mikrobiološka degradacija CFC-a u vodonosniku – Vjerojatno najčešći problem jer mikroorganizmi utječu na degradaciju CFC-a, posebice u zoni tla s visokim sadržajem organske materije. U anaerobnim (anoksičnim) sredinama degradacija CFC-a je posebno

izražena. CFC-11 je najviše podložan degradaciji. Degradacija dovodi do pogrešnih zaključaka o starosti, mjerena starost je starija od stvarne starosti.

6. Sorpcija i desorpcija CFC-a iz matriksa, difuzija i disperzija – Prema nekim autorima CFC-ovi se adsorbiraju i otpuštaju iz suhih čestica tla što može utjecati na ocjenu starosti podzemne vode.

7. Miješanje vode različite starosti – Podzemna voda u vodonosnicima pukotinsko-kavernozne poroznosti je najproblematičnija zbog velike razlike između starosti vode u pukotinama i starosti vode u matrixu.

8. Nesigurnosti u ocjeni atmosferske ulazne funkcije – Uvijek postoji nesigurnost u ocjeni povjesnih koncentracija CFC-a u atmosferi na istraživanom području. Međutim, blisko homogene koncentracije CFC-a u atmosferi na velikim udaljenostima smanjuju nesigurnost.

Prednosti i nedostaci datiranja podzemne vode pomoću CFC-a

Prednosti:

1. CFC-i su dobar indikator za obnavljanje voda nakon 1945. CFC-113 indicira obnavljanje voda nakon 1963. godine.
2. Ulazna funkcija je dobro poznata jer su prostorne varijacije koncentracija atmosferskih CFC-a razmjerno umjerene.
3. Moguće je datirati uzorak pomoću EAC jedne vrste CFC-a, kao i omjer različitih vrsta CFC-a.

Nedostaci:

1. Metoda gubi primjenljivost za obnavljanje voda nakon 1990-tih godina.
2. Uzorkovanje traži veliku pažnju jer ako se ne slijede upute za uzorkovanje mogu se dogoditi velike greške u ocjeni starosti podzemne vode.

#### Sumporheksafluorid (Sulphur (sulfur) hexafluoride) – SF<sub>6</sub>

SF<sub>6</sub> je plin bez boje i mirisa koji se koristi u elektroenergetskoj industriji (za izolaciju visokonaponskih vodova, za prekidače struje i druge uređaje koji se koriste u prijenosu električne energije), u industriji poluvodiča, te u mnogim drugim primjenama. To je najveći potencijalni staklenički plin od svih definiranih Kyoto protokolom. Industrijska proizvodnja SF<sub>6</sub> počela je početkom 1950.

Atmosferski SF<sub>6</sub> otopljen je u kiši i snijegu i kao takav se infiltrira u podzemlje i obogaćuje podzemnu vodu. Koristi se za datiranje „mladih“ podzemnih voda, odnosno za obnavljanje podzemne vode poslije 1970. Postupak se sastoji od nekoliko koraka: (1) mjerenja koncentracije SF<sub>6</sub> u podzemnoj vodi, (2) određivanje prosječne temperature zraka u vrijeme napajanja, (3) proračuna komponente suviška u zraku pomoću prethodno određene temperature, (4) korekcije mjerene koncentracije SF<sub>6</sub> za komponentu suviška u zraku (korigirana vrijednost je uvijek manja od mjerene osim ako nema suviška u zraku), (5) pretvaranja korigirane koncentracije SF<sub>6</sub> u ekvivalentnu koncentraciju u zraku korištenjem

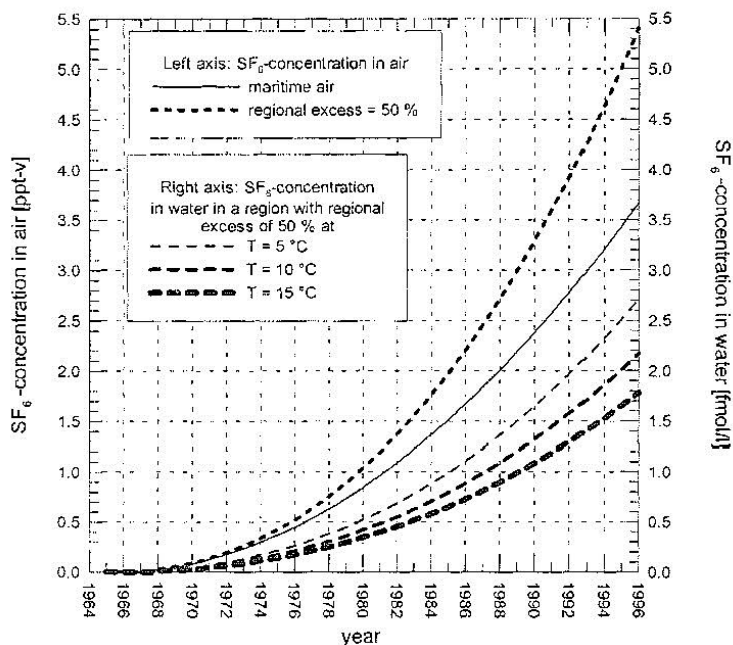
prethodno određene temperature i izračunate topivosti  $SF_6$  za prethodno određenu temperaturu zraka (kao i u slučaju CFC-a).

Za dobivenu ekvivalentnu koncentraciju u zraku na grafu o raspodjeli  $SF_6$  u zraku na sjevernoj hemisferi očita se godina kada se  $SF_6$  putem padalina (obnavljanje podzemne vode) infiltrirao u podzemlje.

Polinom drugog reda za mjerenja koncentracije  $SF_6$  na sjevernoj hemisferi postavili su Maiss et al. (1996) (slika 6.2). Fulda & Kinzelbach (2000) su razmatrali regionalni višak, pa su pretpostavili da je regionalni višak proporcionalan globalnoj razini emisije  $SF_6$  (Oster, 1994). Pretpostavljajući regionalni višak od 50% 1995. godine dovodi do funkcije koja je također prikazana na slici 6.2.

Ograničenja i mogući izvori grešaka u datiranju vode pomoću  $SF_6$

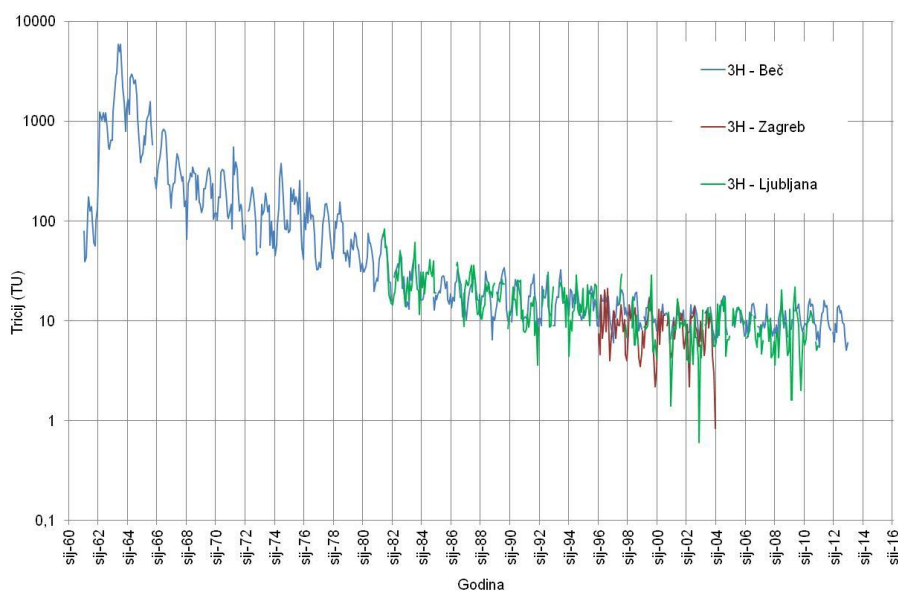
1. Debljina nezasićene zone ima utjecaj na datiranje podzemnih voda kao i u slučaju CFC-a
2. U krškim vodonosnicima može biti i značajna prirodna pozadinska koncentracija  $SF_6$  što stvara nesigurnost u datiranju podzemne vode
3. Glavni antropogeni izvor  $SF_6$  nalazi se na srednjoj širini sjeverne hemisfere, što bi moglo predstavljati sumnju u primjenjivost metoda u drugim dijelovima svijeta gdje mjerenja atmosferske koncentracije  $SF_6$  možda neće biti dovoljna.
4. Zbog niskih koncentracija  $SF_6$  uzorkovanje i analiza su vrlo delikatan postupak. Zbog toga je metoda vrlo osjetljiva i na problem viška zraka jer se topivost  $SF_6$  značajno mijenja s temperaturom.
5. Kao i u slučaju CFC-a, moguća je kontaminacija u urbanim i industrijskim područjima.



Slika 6.2. Koncentracija  $SF_6$  u zraku (lijeva os) i u vodi (desna os) (Fulda & Kinzelbach, 2000).

### Tricij/Helij ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ )

Tricij ( $^3\text{H}$ , poluvrijeme života 12,43 godina (Unterweger et al., 1980) je izvrstan obilježivač mladih voda. Unos tricija u podzemne vode dogodio se brojnim nuklearnim eksperimentima koji su započeli 1952. godine i dostigli maksimum 1963.-1964. Koncentracije  $^3\text{H}$  u padalinama smanjile su se od sredine 1960-ih, osim nekih malih povećanja francuskih i kineskih testova kasnih 1970-ih (slika 6.3). U Hrvatskoj i bliskim područjima, sadržaj tricija u padalinama se mjerio na nekoliko lokacija: u Zagrebu, Ljubljani, Beču. Mjerenja su naduže trajala u Beču. Koncentracije tricija na sve tri lokacije su vrlo slične (slika 6.3).



Slika 6.3. Povijesne koncentracije tricija u padalinama (IAEA/WMO)

Radioaktivno raspadanje  $^3\text{H}$  proizvodi plemeniti plin helij-3 ( $^3\text{He}$ ). U podzemnim vodama mlađim od sredine 1960-ih, najviše koncentracije tricija više se ne mogu registrirati zbog radioaktivnog raspadanja. Međutim, prividna starost podzemne vode može se izračunati iz odnosa  $^3\text{H}/^3\text{He}$  u uzorku podzemne vode (Schlosser i drugi, 1988, 1989, Solomon i drugi, 1992, 1993) i  $^3\text{H}/^3\text{He}$  starost  $\tau$  definira se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln \left( 1 + \frac{^3\text{He}_{\text{trit}}}{^3\text{H}} \right)$$

gdje  $\lambda = 0,0556$  (godina<sup>-1</sup>) predstavlja konstantu raspadanja  $^3\text{H}$ , a  $[^3\text{H}]$  izmjerenu  $^3\text{H}$  koncentraciju. Obično se izražava u jedinicama tricija (TU).  $[^3\text{He}_{\text{trit}}]$  je definiran kao frakcija ukupnog  $^3\text{He}$  dobivenog raspadanjem  $^3\text{H}$ .

Budući da su te tvari praktički inertne u podzemnoj vodi jer na njih ne utječe kemizam podzemnih voda i onečišćenje iz većine antropogenih izvora, datiranje podzemnih voda pomoću  $^3\text{H}/^3\text{He}$  može se primijeniti na širok spektar hidrogeoloških istraživanja.

Nesigurnost ocjene starosti podzemne vode pomoću  $^3\text{H}/^3\text{He}$  (Visser et al., 2007):

1. Analitička greška u koncentracijama plemenitih plinova i tricija,
2. Nesigurnost u dubini otplinjavanja uzrokovana promjenama razine podzemne vode,
3. Nesigurnost u prisutnosti „suviška zraka“ prije otplinjavanja,
4. Nesigurnost oko učinka kapilarnog tlaka na procjenu dubine otplinjavanja pomoću ukupnog tlaka otopljenog plina.

Za utvrđivanje nesigurnosti nužno je prikupiti veći broj mjerenja  $^3\text{H}/^3\text{He}$  koji se analiziraju statističkim metodama. Također je važno koristiti više različitih obilježivača. Npr. koncentracije CFC-a su manje osjetljive na efekte otplinjavanja od  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , međutim i CFC-i imaju svojih nedostataka.

Ova studija je bazirana na pretpostavci da je podrijetlo nitrata u podzemnim vodama vezano za intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju unazad više desetaka godina. Pri tome starost podzemne vode ima vrlo važnu ulogu. S obzirom da se onečišćenje podzemne vode uzrokovano poljoprivrednom djelatnosti mora spriječiti poduzimanjem odgovarajućih mjera zaštite podzemne vode, starost podzemne vode je u ovoj studiji razmatrana kao jedan od kriterija ocjene učinkovitosti tih mjera.

U analizi su u obzir uzeti povijesni podatci monitoringa kakvoće podzemne vode, povijesni podatci o opterećenju podzemnih voda dušikom iz gnojiva i prosječna starost podzemnih voda. Podatci monitoringa kakvoće podzemnih voda dostupni su kroz nacionalni monitoring za koji su odgovorne Hrvatske vode, te kroz motrenja kakvoće podzemnih voda na priljevnim područjima crpilišta javne vodoopskrbe. Izvori podataka o opterećenju dušikom iz gnojiva već su prikazani u Poglavlju 5. ove studije. Prosječna starost podzemne vode na izabranim pilot područjima određena je pomoću okolišnih obilježivača podzemnih voda tijekom realizacije ove studije.

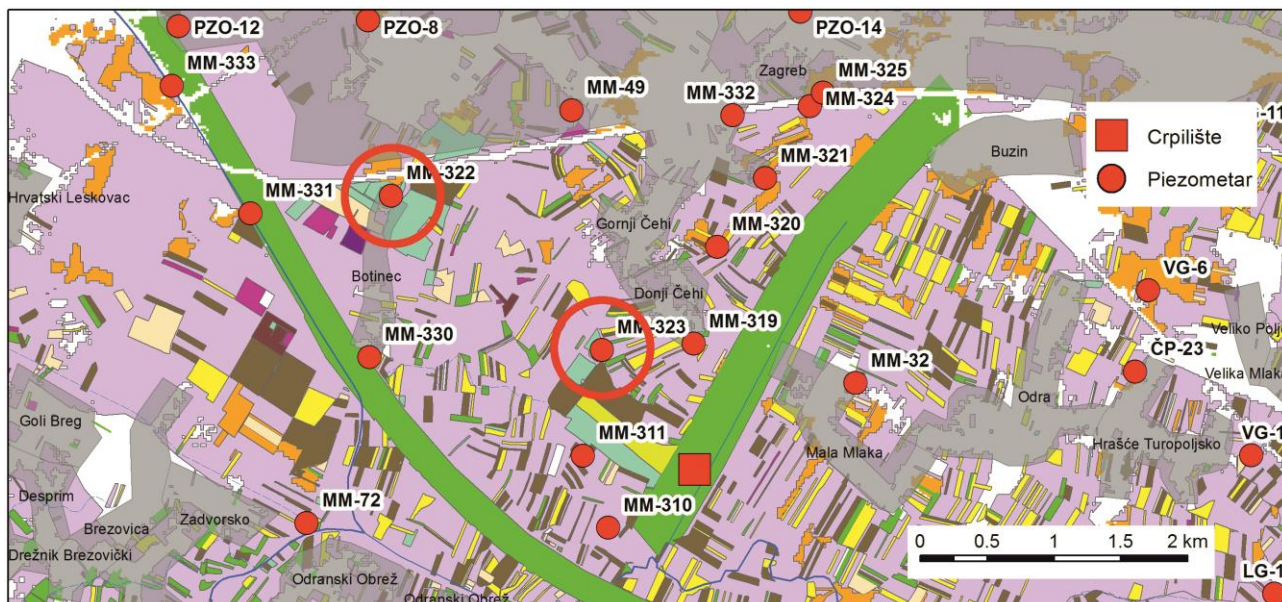
Godina uzorkovanja prevedena je u godinu napajanja pretpostavljajući stalnu prosječnu starost podzemne vode u svakoj točki uzorkovanja. Godina napajanja izračunata je za svaku prosječnu godišnju koncentraciju nitrata kao razlika godine uzorkovanja i prosječne starosti podzemnih voda. Tako dobivene godine napajanja s pripadajućim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi uspoređivane su s vremenskim nizom primjene mineralnih gnojiva. Testiranje metodologije koja se zasniva na analizama ovih podataka opisana je u sljedećem poglavlju.

## 7. Testiranje predložene metodologije na pilot područjima

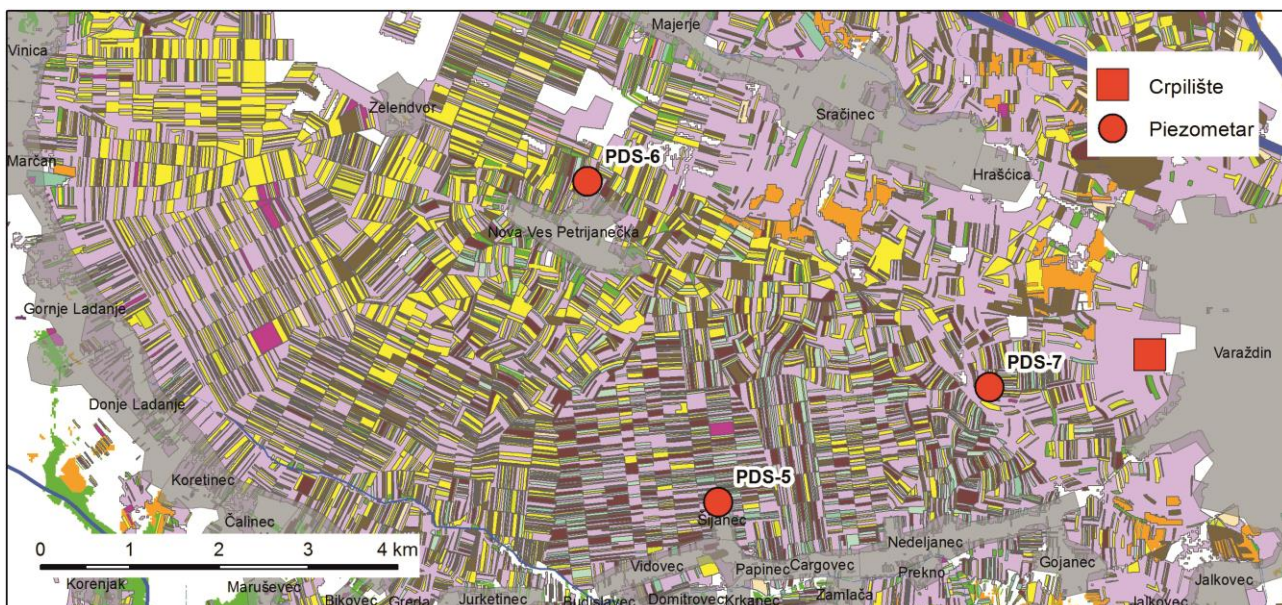
Testiranje gore navedene metodologije za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite provedeno je na nekoliko lokacija: (1) zagrebačko područje (piezometri MM-322 i MM-323) (slika 7.1), (2) varaždinsko područje (piezometri PDS-5, PDS-6 i PDS-7) (slika 7.2), (3) koprivničko područje (piezometri P-11, P-12, KP-12A, KP-6A i zdenac ZL-1) (slika 7.3), te pulsko područje (zdenac Campanož) (slika 7.4). Izabrane su lokacije na kojima se već duži niz godina bilježe razmjerno visoke koncentracije nitrata i niske koncentracije željeza. Sredina je oksična s visokim sadržajem otopljenog kisika. S obzirom da je jedna od hipoteza ovih istraživanja bila da je podrijetlo nitrata iz poljoprivredne djelatnosti, lokacije su izabrane tako da se, što je više moguće, eliminira utjecaj komunalnih otpadnih voda, što znači da su



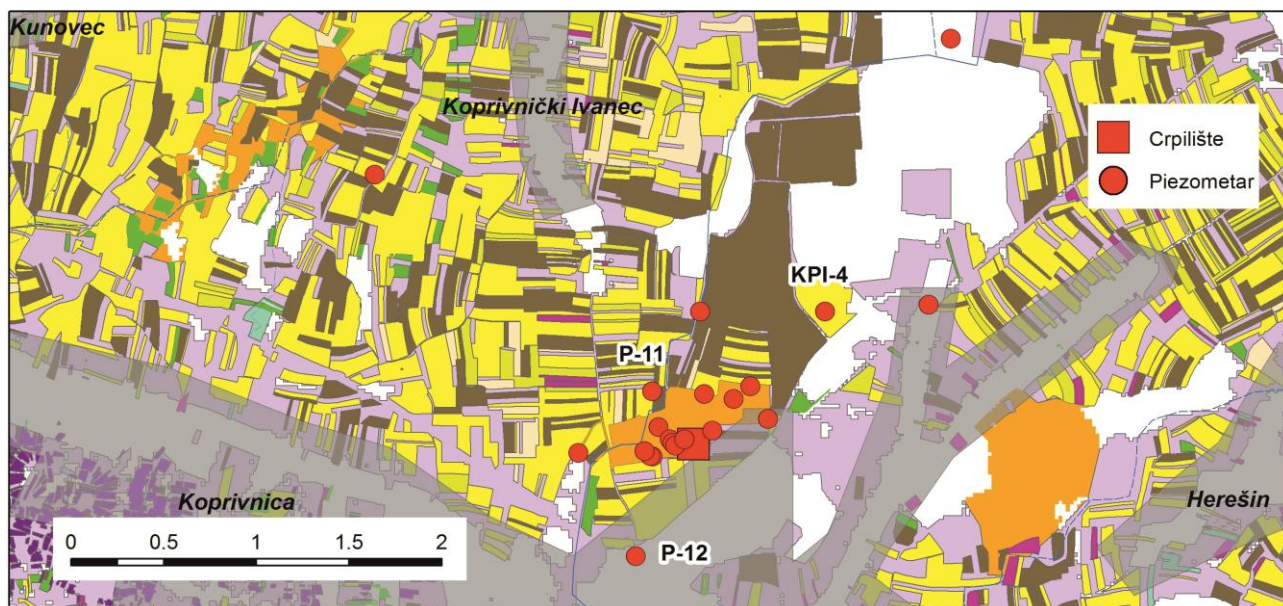
izabrane lokacije dominantno pod utjecajem poljoprivredne djelatnosti. Podloga na slikama 7.1. – 7.4. je karta korištenja poljoprivrednog zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015). Izuzetak je piezometar P-12 u Koprivnici koji je prvenstveno izložen utjecaju urbanizacije.



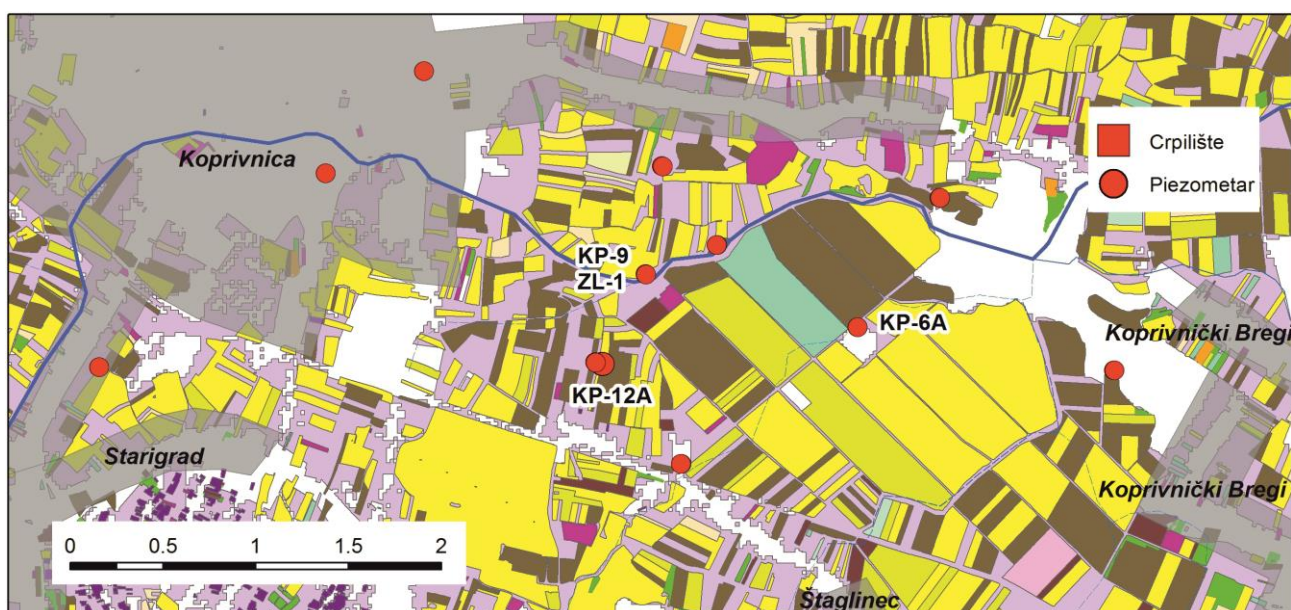
Slika 7.1. Položajna karta – zagrebačko područje. Podloga: karta korištenja zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015)



Slika 7.2. Položajna karta – varaždinsko područje. Podloga: karta korištenja zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015)

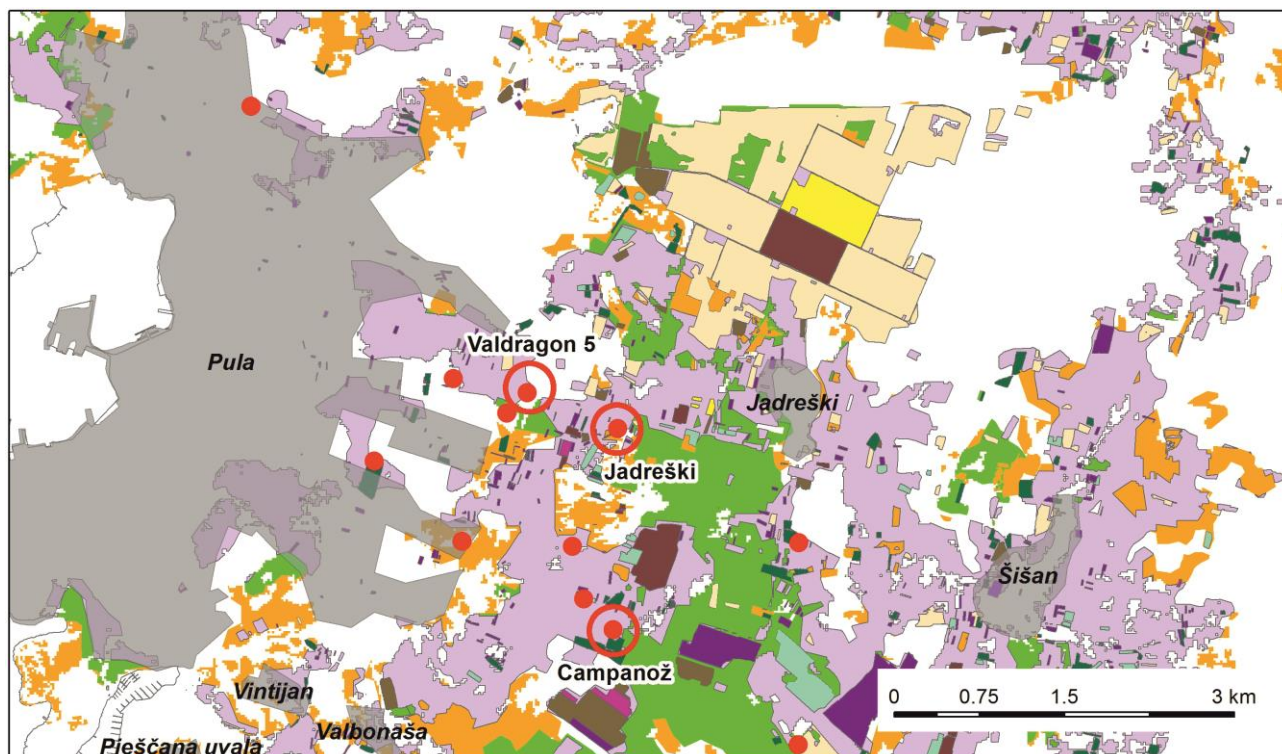


(a)



(b)

Slika 7.3. Položajna karta – koprivničko područje: (a) Ivanščak i (b) Lipovec. Podloga: karta korištenja zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015)



Slika 7.4. Položajna karta – južna Istra. Podloga: karta korištenja zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015)

### 7.1. Hidrogeološke značajke pilot područja

Varaždinsko područje – Izgrađeno je od kvartarnih sedimenata unutar kojih je formiran aluvijalni vodonosnik međuzrnske poroznosti. U litološkom sastavu vodonosnika dominiraju čestice šljunka i pijeska s podređenim sadržajem praha i gline. U krajnjem zapadnom dijelu vrijednosti hidrauličke vodljivosti dosežu 300 m/dan. Nizvodno se postupno smanjuju, pa istočno od Bartolovca ne prelaze 170 m/dan. Debljina vodonosnika se povećava od zapada prema istoku – od oko 5 m na krajnjem zapadu do približno 150 m južno od Preloga. U krovini vodonosnika nalazi se slabopropusni sloj čija debljina varira lateralno a mjestimice on u potpunosti izostaje omogućavajući visoke iznose infiltracije padalina ali i visok stupanj ranjivosti podzemne vode od onečišćenja. U hidrogeološkom smislu važnu ulogu ima slabo propusni međusloj koji dijeli vodonosnik na gornji i donji vodonosni sloj. Pojavljuje se u okolici Varaždina i prostire se nizvodno te ima regionalni karakter. Debljina mu varira i u prosjeku iznosi nekoliko metara, ali mjestimično izostaje. U litološkom sastavu prevladavaju čestice praha i gline s mjestimično većim sadržajem pješčane komponente.

Obnavljanje podzemne vode ostvaruje se infiltracijom padalinama. Drava je u direktnom kontaktu s vodonosnikom i u prirodnim uvjetima predstavlja dren podzemnih voda. Izgradnjom hidroeletrana na Dravi izmijenjeni su prirodni uvjeti pa se u okolici akumulacijskih jezera vodonosnik napaja, a drenažni kanali intenzivno dreniraju podzemne vode.

Šire područje Koprivnice – Na ovom istražnom području gornji dio debelog kompleksa sedimenata Dravskog bazena čini otvoreni aluvijalni vodonosnik kvartarne starosti.

Vodonosnik je izdužen duž rijeke Drave, a debljina mu se postepeno povećava u smjeru istok-jugoistoka. Na debljinu vodonosnika utječu lokalni tektonski uvjeti, što je slučaj i na području istraživanja gdje se povećava od 30 m zapadno od grada Koprivnice do oko 140 m istočno od Koprivnice. Pored povećane debljine vodonosnika, istočno od Koprivnice javlja se i promjena litološkog sustava vodonosnika u smislu da su po vertikali razvijena dva vodonosna sloja odvojena polupropusnim slojem, koji se uglavnom sastoji od pjeskovitog praha i glina. Zapadno od Koprivnice nalazi se samo jedan vodonosni sloj. Vodonosnik se sastoji od šljunka i pijeska s različitim udjelima praha i gline. Hidraulička vodljivost je između 50 i 100 m/dan. U krovini vodonosnika nalazi se pokrovni polupropusni sloj koji se sastoji od praha, gline i pijeska. Debljina mu varira od 5 do 20 m. Vodonosnik se puni infiltracijom oborina koja iznosi do 25% ukupne godišnje količine padalina. Kroz najveći dio godine rijeka Drava drenira vodonosnik, osim u razdobljima izrazito visokim voda rijeke, koja se mogu pojaviti nekoliko puta godišnje i traju samo nekoliko dana.

Zagrebačko područje - Izgrađeno je od kvartarnih sedimenata unutar kojih je formiran aluvijalni vodonosnik međuzrnske poroznosti. Debljina vodonosnika na krajnjem zapadu uglavnom iznosi oko 10-15 m, osim u lokalnoj uleknini kod Strmca gdje doseže oko 50 m. Istočno od podsusedskog praga aluvijalni vodonosnik se produbljava, pa kod Male Mlake doseže dubinu od oko 40 m, a najveću debljinu kod Petruševca i Črnkovca koja iznosi oko 100 m. Vodonosnik je otvorenog tipa. Prosječna hidraulička vodljivost vodonosnika je vrlo visoka i iznosi preko  $0.01 \times 10^{-2}$  m/s.

U krovini vodonosnika nalazi se glinovito-prašinski sloj promjenljive debljine. Uz rubove aluviona debljina pokrovnih naslaga je 4-6 m, a prema rijeci Savi se smanjuje, pa na pojedinim mjestima pokrivač potpuno izostaje, što povećava ranjivost vodonosnika od onečišćenja s površine terena.

Vodonosnik je na zagrebačkom području otvorenog tipa. Za hidrauličke uvjete karakteristično je da je korito Save usječeno u vodonosnik. Podzemna voda se dijelom drenira u rijeku Savu osim na utjecajnom području crpilišta Mala Mlaka, Zapruđe i Petruševac gdje se ostvaruje dotok iz Save.

Posljednjih 30-ak godina zapažena je tendencija sniženja savskih vodostaja na zagrebačkom području, koja je uzrokovala i sniženje razina podzemne vode u zaobalju za oko 2 m. Posljedica je to antropoloških čimbenika (izgradnja hidroelektrana u Sloveniji, uređenje pritoka Save i bujičnih tokova, te regulacija korita Save i eksploatacija šljunka).

Južna Istra (šire područje Pule) – Istražno područje je smješteno na krajnjem južnom dijelu Istarskog poluotoka izgrađenom od 3.000 m debela serija krednih karbonatnih stijena, taloženih na području prostrane jadranske karbonatne platforme. U njihovom litološkom sastavu prevladavaju vapnenci uz koje se javljaju proslojci i leće dolomita, dolomitne breče, rožnjaci i lapori, što zajedno s tektonskim elementima određuje stupanj propusnosti stijena. Strukturna građa terena relativno je jednostavna, a područje je smješteno na jugoistočnom krilu Istarske antiklinale, nagnutom prema jugoistoku pod kutom od 5 do 20°. Geomorfološki područje karakterizira slaba razvedenost reljefa uz blagi nagib od središnjih dijelova prema obali, te značajna pokrivenost terra rossom, odnosno crvenim glinovito-prašinskim tлом koje prekriva karbonatne stijene podloge, a formirano je u razdoblju od neogena do kraja pleistocena.

Južni dio Istre nalazi se pod utjecajem sub-mediteranske klime s prosječnom godišnjom temperaturom zraka od 14.1 °C i srednjim godišnjim oborinama u rasponu od 700 do 900 mm. U hidrogeološkom smislu to je krško područje bez stalnih površinskih tokova, ali s dobro

razvijenom podzemnom hidrografskom mrežom. Istražno područje je s tri strane okruženo morem što značajno utječe na dinamiku i smjerove tečenja podzemnih voda. Najproduktivniji dio krškog vodonosnika razvijen je u dobro okršanim rudistnim vapnencima gornje krede smještenim u središnjem dijelu istražnog područja. Bočno u smjeru zapad i istoka, vodonosnik zahvaća srednje do slabo propusne karbonatne stijene nešto slabije izdašnosti i manjih brzina tečenja podzemnih voda.

Sve do nedavno grad Pula velikim se dijelom opskrbljivao vodom iz vlastitih zdenaca ukupne izdašnosti oko 200 L/s. Dosadašnja hidrogeološka istraživanja upućuju na značajan antropogeni utjecaj. Posebno je značajan razmjerno visok sadržaj nitrata, što je ujedno i glavni razlog isključenja glavnine postojećih vodoopskrbnih kapaciteta na razmatranom području.

## 7.2. Uzorkovanje podzemnih voda

Većina uzoraka podzemnih voda za potrebe ovih istraživanja prikupljeni su iz piezometara koji zahvaćaju dravski i savski kvartarni vodonosnik, iz jednog zdenca u Koprivnici i tri zdenca u Puli (tablica 7.1). Uzorci podzemnih voda su tijekom razdoblja od listopada 2017. do listopada 2018. nekoliko puta prikupljeni za analizu sadržaja stabilnih izotopa (tablica 4.1) i analizu fizikalno-kemijskih značajki (tablice 7.2, 7.3, 7.4. i 7.5). Uzorkovanje podzemnih voda za mjerenje CFC-a i SF<sub>6</sub> su prikupljeni u studenom 2017. godine, a za mjerenje tricija i plemenitih plinova u svibnju 2018. godine. Za analizu CFC-a, SF<sub>6</sub> i plinovitih obilježivača uzorkovanje podzemne vode načinjeno je vrlo pažljivo, u strogim uvjetima bez dodira sa zrakom kako bi se izbjegla kontaminacija uzoraka s modernim zrakom (Oster et al., 1996).

Tablica 7.1. Tehničke karakteristike mjesta uzorkovanja podzemnih voda

Opazачki objekt	Vrsta objekta	Lokacija	Dubina (m)	Interval filtra
PDS-5	piezometar	Varaždin	26.0	13.7-19.7
PDS-6	piezometar	Varaždin	24.0	11.7-17.7
PDS-7	piezometar	Varaždin	34.0	29.3-32.3
KP-12A	piezometar	Koprivnica	26.0	17-23
ZL-1	zdenac	Koprivnica	116.5	63.5-113.5
KP-9	piezometar	Koprivnica	71.0	53-59, 62-68
KP-6A	piezometar	Koprivnica	26.0	17-23
P-11	piezometar	Koprivnica	35.0	? - 33.6
P-12	piezometar	Koprivnica	26.0	13 -24.0
MM-322	piezometar	Mala Mlaka	17.0	3-15
MM-323	piezometar	Mala Mlaka	26.0	5-16.5, 17.5-18.5, 23-24.5
Jadreški	zdenac	Pula	50.8	
Valdragon 5	zdenac	Pula	29.0	
Campanož	zdenac	Pula	36.0	

Uzorci podzemne vode iz piezometara skupljeni su crpljenjem podzemne vode koje je provedeno „low-flow“ potopnom crpkom Grunffoss MP1. Prije uzimanja uzoraka iz piezometara je iscrpljeno najmanje tri volumena vode. Temperatura podzemne vode, pH vrijednost, elektrolitička vodljivost i otopljeni kisik su izmjereni na terenu.

Prikupljanje uzoraka i mjerenje CFC-11, CFC-12, CFC-113 i SF<sub>6</sub> provedeno je metodama opisanim u Oster et al. (1996). Analize su načinjene u Spurenstofflaboru, Wachenheim, Njemačka, na plinskom kromatografu. Ambalaža za uzorke je dostavljena iz laboratorija. Uzorci su sakupljeni u staklene boce od 500 ml koje su pohranjene u spremnicima ispunjenim istom, uzorkovanom vodom kako bi se spriječila kontaminacija (slika 7.5). Uzorci podzemne vode iz dubljeg vodonosnika u Koprivnici uzeti su iz piezometra KP-9 kako bi se eliminirala mogućnost stvaranja mjehurića u uzorku vode.



(a)



(b)



(c)

Slika 7.5. Uzorkovanje podzemnih voda za mjerenje CFC-a i SF<sub>6</sub> provedeno u studenom 2017. godine

Tricij, kao i koncentracije plemenitih plinova (helij-He, neon-Ne, argon-Ar, kripton-Kr, ksenon-Xe) određene su u ISOTOPTECH ZRT, Debrecen, Mađarska. Koncentracije tricija u uzorcima podzemnih voda određene su metodom opisanom u Palcsu et al. (2010). Uzorkovanje podzemnih voda obavljeno je s kolegama iz mađarskog laboratorija. Uzorci vode za analizu tricija i plemenitih plinova su sakupljeni u bakrene cijevi volumena oko 40 ml kako je opisao Weiss (1968). Nakon pročišćavanja bakrenih cijevi s količinom od najmanje 10 volumena cijevi, bakrene cijevi su na oba kraja zapečaćene sa stezaljkama (slika 7.6a,b,c). Ovaj put je uzorak iz dubljeg vodonosnika u Koprivnicije uzet iz zdenca ZL-1 (slika 7.6d,e).



(a)



(b)



(c)





(d)



(e)

*Slika 7.6. Uzorkovanje podzemnih voda za mjerenje tricija i plemenitih plinova provedeno u svibnju 2018. Godine*

### **7.3. Fizikalne i fizikalno-kemijske značajke podzemnih voda**

U Hidrokemijskom laboratoriju Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju u Hrvatskom geološkom institutu, na svim uzorcima izmjereni su osnovni anioni i kationi pomoću ionskih kromatografa tvrtki LabAlliance i Dionex ICS 600, te kontrolna mjerenja osnovnih kationa pomoću atomskog apsorbera tvrtke Perkin Elmer. Sadržaj hidrogenkarbonatnih iona izmjeren je titrimetrijskom metodom. Korišteni postupci pripreme i mjerenja uzoraka uobičajeni su u hidrokemiji, a kemikalije korištene za pripremu uzoraka i standardne otopine proizvodi su tvrtke HACH, MERCK, Dionex i FULCA.

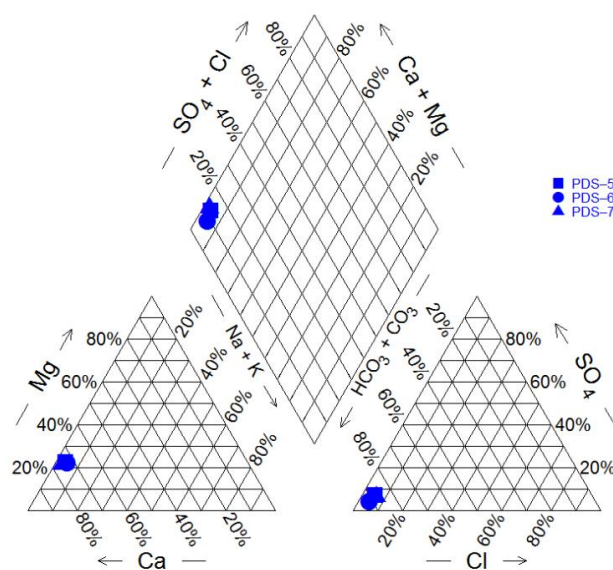
### Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na priljevnom području crpilišta Varaždin

Vrijednosti elektrolitičke vodljivosti (EC) nalaze se u intervalu od 672 do 740  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a temperature od 11,9 do 13 $^{\circ}\text{C}$  (tablica 7.2). pH-vrijednosti nalaze se u intervalu od 7,07 do 7,38 te su podzemne vode neutralne do blago alkalne. Koncentracije otopljenog kisika u vodi su veće od 8 mg/L (tablica 7.2).

Tablica 7.2. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji

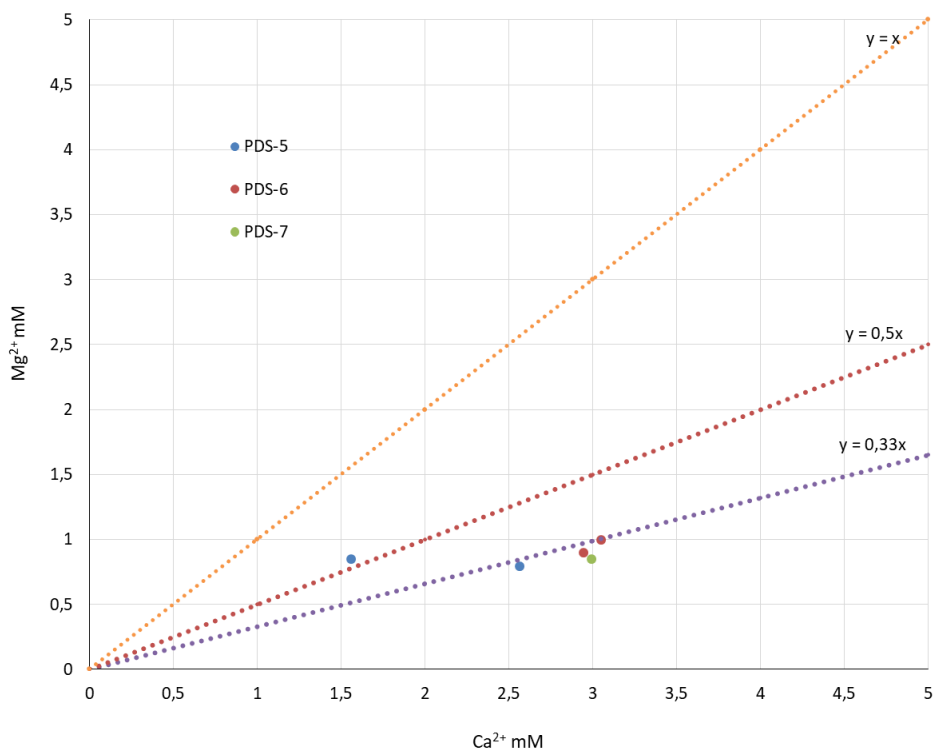
Mjesto uzorkovanja	Datum	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	O <sub>2</sub> mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	mg/L				
									Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
PDS-5	28.11.2017.	672	12,5	7,08	8,60	350	102,8	19,2	5,7	0,6	12,6	22,8	97,8
PDS-6	28.11.2017.	716	12,2	7,10	8,80	410	118,1	21,7	7,7	2,2	11,4	14,7	60,9
PDS-7	28.11.2017.	740	11,9	7,07	9,10	420	120,0	20,5	4,8	1,0	17,4	24,3	133,8
PDS-5	18.05.2018.	677	13,0	7,38		250	62,5	20,6	7,8	2,3	17,3	21	52
PDS-6	18.05.2018.	720	12,9	7,30		388	122,4	24,1	4,8	1,1	19,7	28	52,5

Prema svom osnovnom ionskom sastavu podzemne voda priljevnog područja crpilišta Varaždin pripada od Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda (slika 7.7).



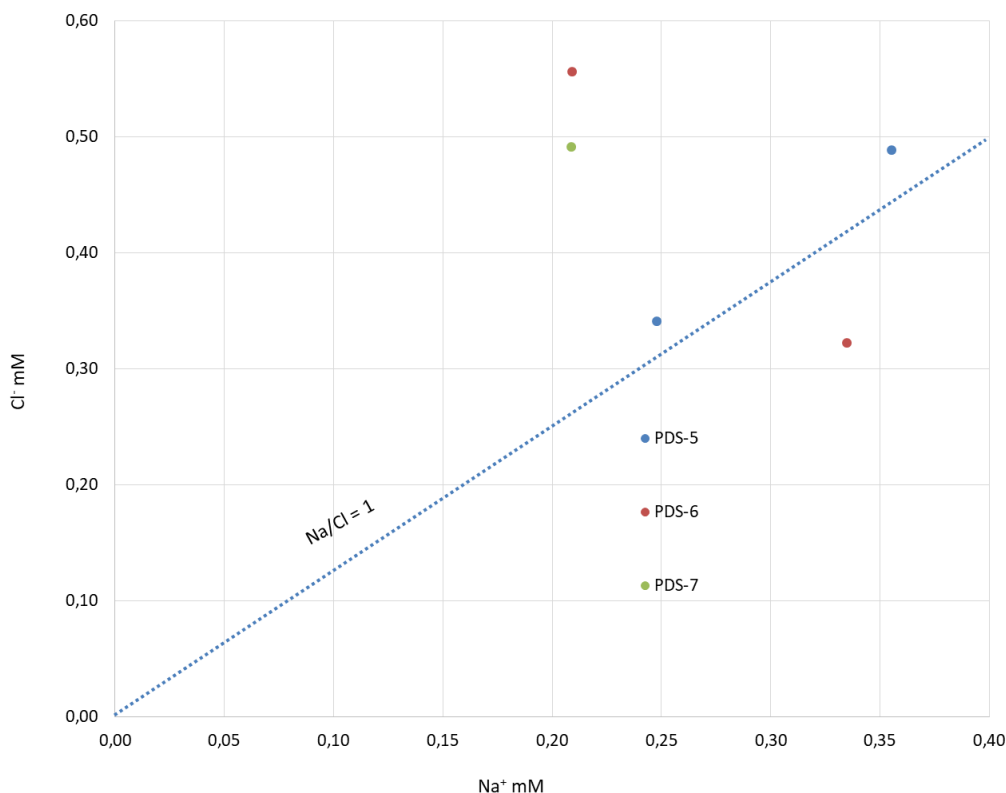
Slika 7.7. Piperov dijagram motrenih podzemnih voda

Ovakav tip voda (kalcijsko-magnezijski-hidrogenkarbonatni) je posljedica otapanja karbonatnih stijena – vapnenca i dolomita na što ukazuje i molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  slika 12. Vrijednosti molalnog odnosa  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  su na liniji  $y=0,33x$  koja označava utjecaj otapanja dolomita te malo ispod nje što ukazuje na dominantno otapanje vapnenaca (slika 7.8.).



Slika 7.8. Molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  u motrenim podzemnim vodama

Kada se uzme u obzir molalni odnos  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  (slika 7.9) vidljivo je da u uzorcima uzetim iz piezometra PDS-5 vidljiv utjecaj otapanja halita no uzorci PDS-7 i PDS-6 se izdvajaju s obzirom na izvor klorida.



Slika 7.9. Molani odnos  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  u motrenim podzemnim vodama

Općenito se može reći da na hidrokemijske značajke podzemnih voda motrenih voda priljevnog područja crpilišta Varaždin najveći utjecaj ima otapanja karbonatnih minerala, trošenje silikatnih minerala te se zamjećuje antropogeni utjecaj.

#### Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na priljevnom području koprivničkih crpilišta

Vrijednosti elektrolitičke vodljivosti (EC) nalaze se u intervalu od 485 do 653  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a temperature od 11,7 do 14,1°C (tablica 7.3). pH-vrijednosti su u intervalu od 6,40 do 7,27 te su podzemne vode blago kisele, neutralne do blago alkalne. Koncentracije otopljenog kisika u pravilu su veće od 5 mg/L (tablica 7.3).

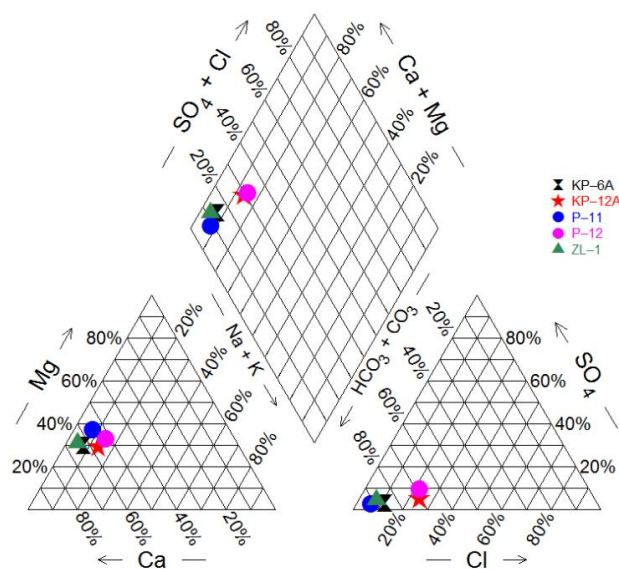
Prema svom osnovnom ionskom sastavu podzemne vode priljevnog područja crpilišta Ivanščak i Lipovec pripadaju  $\text{CaMg-HCO}_3$  a u vodama piezometara KP-12A i P-12 su zapažene više koncentracije klorida (slika 7.10).

Ovakav tip voda (kalcijsko-magnezijski-hidrogenkarbonatni) je posljedica otapanja karbonatnih stijena – vapnenca i dolomita na što ukazuje i molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  (slika 7.11). Vrijednosti molalnog odnosa  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  su iznad linije  $y=0,33x$  koja označava utjecaj otapanja dolomita. Iz molalnog odnosa  $n(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  vs  $n(\text{HCO}_3^-)$  u motrenim vodama vidljiv je i utjecaj otapanja karbonatnih minerala (kalcita i dolomita), te se

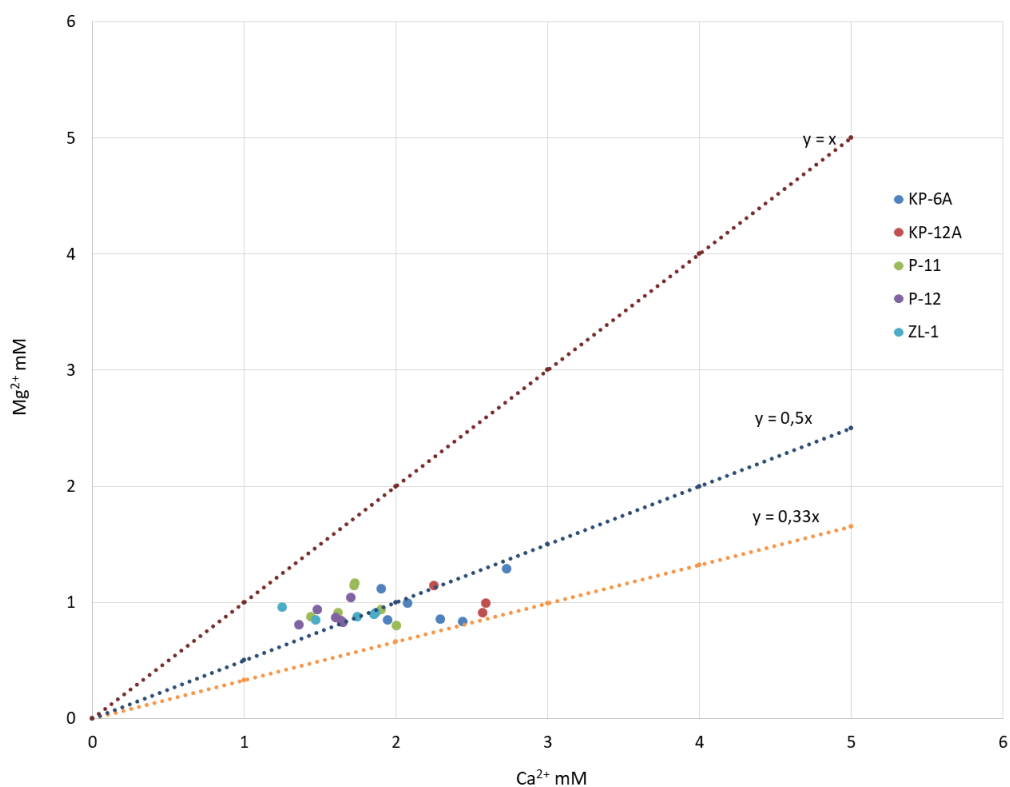
zapaža i utjecaj trošenja silikatnih minerala koji su dodatno potvrđeni dijagramima na slikama 7.12. i 7.13.

Tablica 7.3. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji

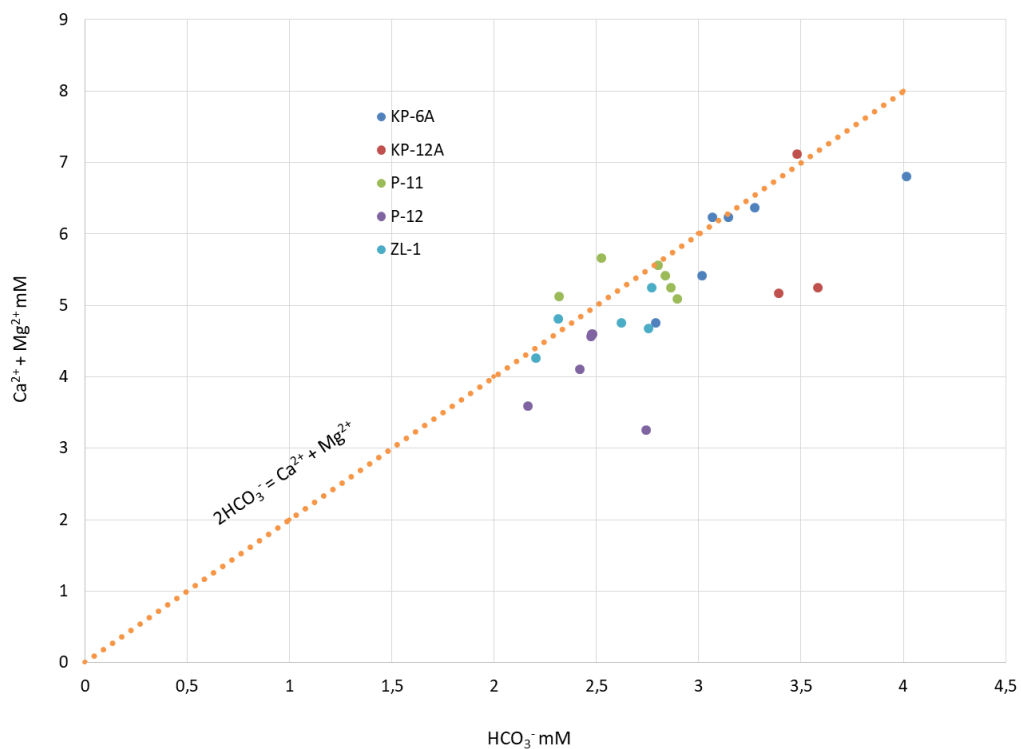
Mjesto uzorkovanja	Datum	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	O <sub>2</sub> mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
											mg/L		
KP-12A	01.12.2017.	651	12,2	6,97	5,64	315	90,3	27,7	25,1	0,5	63,4	16,1	69,4
KP-12A	04.01.2018.	653	11,9	6,69	5,45	434	103,1	22,1	37,8	0,4	54,3	4	49
KP-12A	30.01.2018.	653	12,3	6,96	5,49	320	103,9	24,1	7,6	0,4	54,3	4	29
KP-6A	01.12.2017.	590	12,0	7,01	6,05	415	109,4	31,3	14,6	0,6	32,9	10,7	67,1
KP-6A	04.01.2018.	592	11,7	6,91	6,02	388	97,8	20,3	6,3	0,5	24,6	5,1	58,4
KP-6A	30.01.2018.	591	12,2	6,94	5,97	380	92,0	20,7	16,3	0,5	24,6	1	38,4
KP-6A	19.05.2018.					330	76,3	27,1	8,1	1,2	31,8	10	51,4
KP-6A	13.07.2018.	620	12,6	7,27	6,02	380	83,4	24,0	6,8	0,6	17,4	9	58,2
KP-6A	07.08.2018.	614	12,6	7,18	6,10	290	78	20,5	6,2	0,9	30,9	10	52,3
KP-9	01.12.2017.	667	11,8	7,10	6,47	410	101,0	30,3	17,6	0,4	22,8	15,5	46,5
P-11	01.12.2017.	543	13,4	7,12	4,93	310	69,4	28,3	10,4	0,9	11,7	6,6	41,9
P-11	04.01.2018.	545	12,9	6,67	4,54	339	80,4	19,4	12,6	0,9	15,4	4,8	29,3
P-11	30.01.2018.	543	13,3	6,85	4,61	330	76,3	22,7	12,2	0,9	15,4	0	19,3
P-11	19.05.2018.					320	69,2	27,7	12,1	1,4	16,8	5	31
P-11	13.07.2018.	561	13,7	7,19	4,48	345	65,0	22,0	13,6	1,0	9,4	4	32,3
P-11	07.08.2018.	560	13,8	7,11	5,67	312	57,8	21,3	11,7	1,3	18	4	30,9
P-12	01.12.2017.	503	13,5	6,78	6,90	250	59,4	22,8	19,5	0,5	47,1	26,8	53,9
P-12	04.01.2018.	510	13,2	6,43	6,94	280	65,9	20,4	31,5	0,5	53,7	25	43,8
P-12	30.01.2018.	510	13,5	6,40	6,94	278	64,4	21,1	31,6	0,5	53,7	25	43,8
P-12	19.05.2018.					198	68,3	25,3	12,6	1,2	76,4	30	37
P-12	13.07.2018.	547	14,0	6,58	7,10	280	66,3	20,0	14,2	0,6	26	28	37,1
P-12	07.08.2018.	545	14,1	6,48	7,09	219	54,7	19,5	31,8	1	57,8	30	48,5
ZL-1	04.01.2018.	485	12,4	6,61	5,23	285	74,5	21,8	5,7	0,8	13,8	11,3	26
ZL-1	30.01.2018.	485	12,4	6,75	5,33	290	70,0	21,3	5,7	0,8	13,8	3	36,8
ZL-1	19.05.2018.					260	50,2	23,2	6,2	1,4	10,3	10	25,2
ZL-1	13.07.2018.	508	12,7	6,98	5,47	320	74,8	22,0	6,4	0,8	9,5	9	31,3
ZL-1	07.08.2018.	521	13,0	6,90	5,48	293	59	20,5	15,8	1,2	25,8	9	24,1



Slika 7.10. Piperov dijagram motrenih podzemnih voda

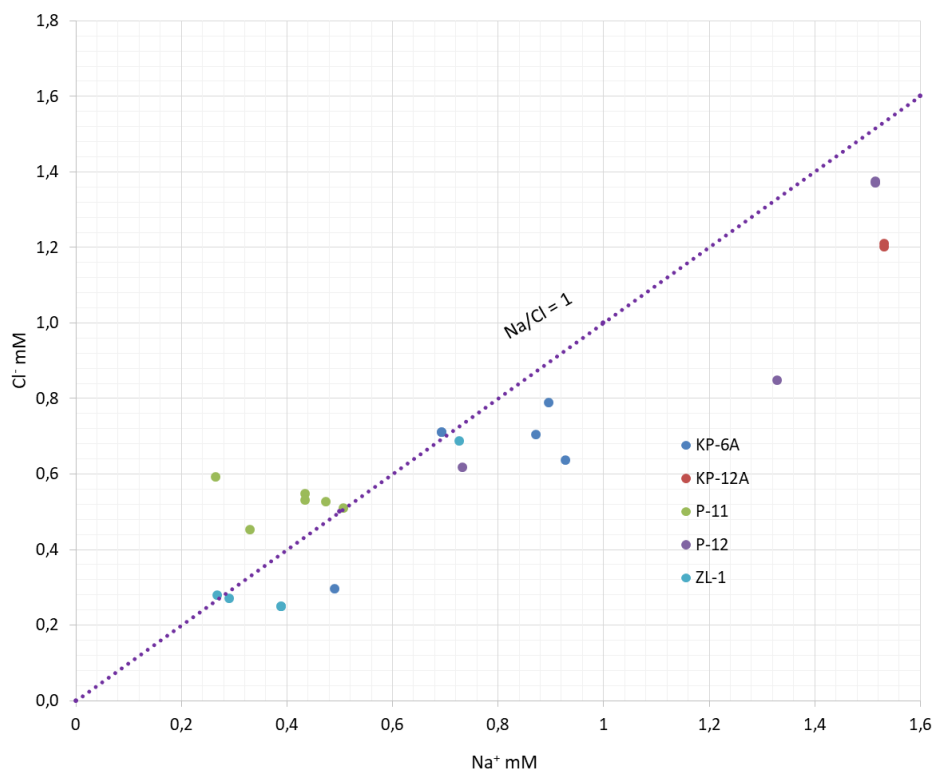


Slika 7.11. Molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  u motrenim podzemnim vodama



Slika 7.12. Molalni odnos  $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs  $n\text{HCO}_3^-$  u motrenim podzemnim vodama

Kada se uzme u obzir molalni odnos  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  (slika 7.13) vidljivo je da je u većini uzoraka dominantan izvor klorida otapanje halita, međutim zapaža se utjecaj trošenja silikatnih minerala u vodama KP-12A i KP-6A. U uzorcima podzemne vode na lokaciji piezometra P-11 vrijednosti ovo molalnog odnosa su veće od 1 što upućuje na utjecaj otpadnih voda.



Slika 7.13. Molalni odnos  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  u motrenim podzemnim vodama

Općenito se može reći da na hidrokemijske značajke podzemnih voda motrenih voda priljevnog područja crpilišta Lipovec i Ivanščak najveći utjecaj ima otapanja karbonatnih minerala te trošenje silikatnih minerala te se zamjećuje antropogeni utjecaj.

#### Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka

Vrijednosti elektrolitičke vodljivosti (EC) nalaze se u intervalu od 755 do 813  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a temperature od 13 do 13,7°C (slika 7.14). EC vrijednosni su nešto malo povišenije u podzemnoj vodi piezometra MM-323 nego u vodi MM-322. pH-vrijednosti nalaze se u intervalu od 6,83 do 7,27 te su podzemne vode blago kisele, neutralne do blago alkalne (tablica 7.4). Podzemna voda sadrži više od 7 mg/L otopljenog kisika.

Tablica 7.4. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji

Mjesto uzorkovanja	Datum	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	O <sub>2</sub> mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
											mg/L		
MM-322	07.12.2017.	797	13,3	7,04	7,74	512	158,7	29,3	34,2	1,8	74,1	16,8	35,3
MM-322	29.01.2018.	772	13,3	6,90	8,24	480	132,1	23,2	30,6	2,4	42,9	18	24,5
MM-322	08.03.2018.	761	13,3	6,83	7,74	420	114,1	26,2	28,4	2,2	39,9	46	32,7
MM-322	12.04.2018.	755	13,1	6,91	8,19	402	114,4	25,5	45,8	2,2	79,2	11	35,8
MM-322	17.05.2018.	794	13,1			280	68,3	28,1	26,2	2,3	65	16	34,9
MM-322	12.07.2018.	783	13,2	7,26	7,95	420	108,4	26,0	26,7	2,0	26,5	16	39,2
MM-322	06.08.2018.	791	13,3	7,14	7,72	432	107,5	23,5	27,5	2,3	35,4	16	19,8
MM-322	03.09.2018.	788	13,5	7,03	7,70	420	106,2	24,5	25,5	2,0	43,2	20,2	21,2
MM-322	01.10.2018.	796	13,4	7,13	7,82	422	106	25,1	24,5	1,4	39,4	19,6	20,1
MM-323	07.12.2017.	803	13,6	7,06	7,14	525	167,4	30,3	29,5	1,7	68,7	21,3	34,2
MM-323	29.01.2018.	808	13,7	6,90	7,87	475	135,0	19,9	14,2	1,4	19,6	23	28,5
MM-323	08.03.2018.	792	13,3	6,88	7,89	422	117,5	26,3	18,8	1,6	37,2	23	30,8
MM-323	12.04.2018.	778	13,0	6,94	8,55	405	115,6	25,4	26,7	1,6	55,2	21	35,5
MM-323	17.05.2018.	764	13,2	7,13		290	76,3	32,4	18,9	1,9	68,4	26	34,4
MM-323	12.07.2018.	813	13,3	7,27	8,02	428	112,0	22,0	17,5	1,6	30,8	20	38,9
MM-323	06.08.2018.	800	13,7	7,15	7,95	439	113	23,5	18,2	1,8	26,1	21	22,7
MM-323	03.09.2018.	807	13,6	7,14	7,90	432	110,6	24,3	18,1	1,5	32,5	25,6	21,5
MM-323	01.10.2018.	806	13,3	7,12	7,68	435	111,5	25,9	18,3	1,1	32,8	24,5	20,4

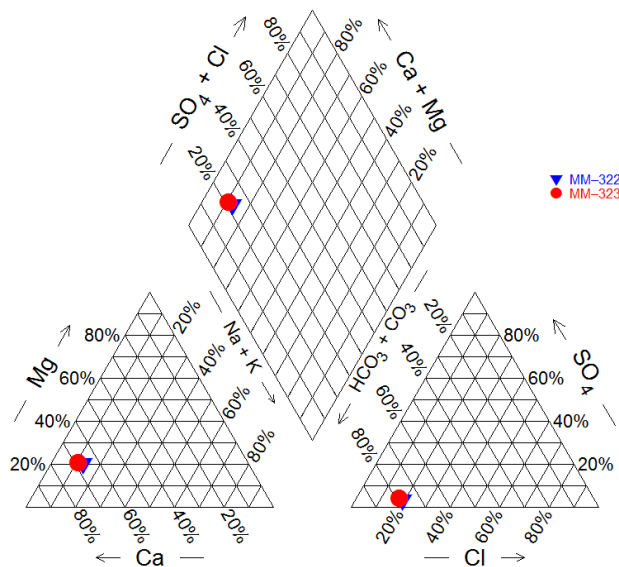


Slika 7.14. Raspodjela EC u motrenim i temperature u motrenim podzemnim vodama

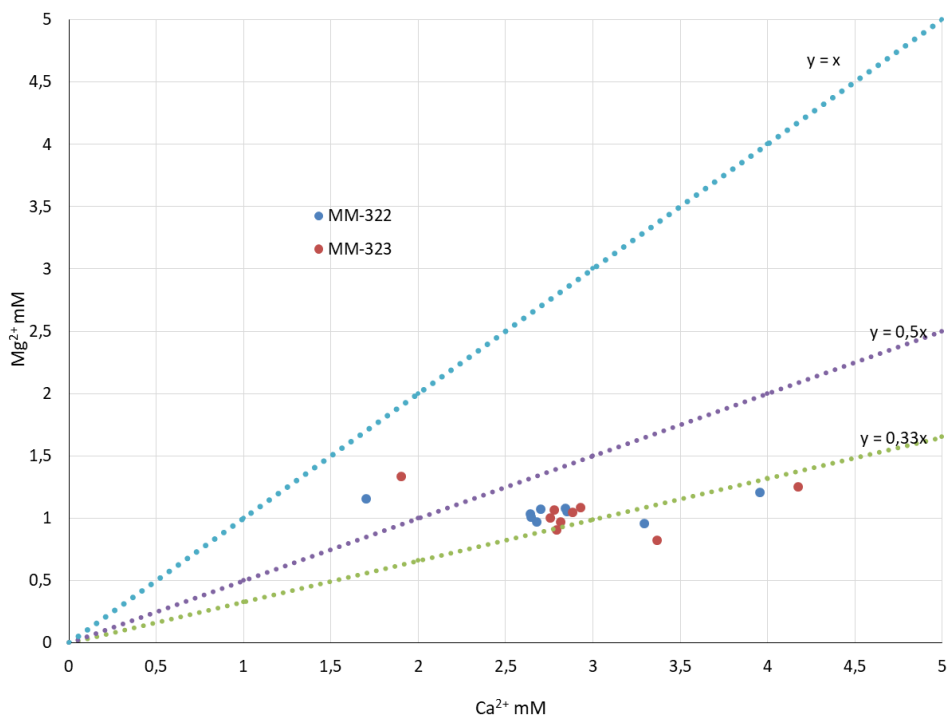
Prema svom osnovnom ionskom sastavu podzemne voda crpilišta Mala Mlaka pripada CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda no povremeno i Ca - HCO<sub>3</sub> tipu voda (slike 7.15 i 7.16). Ovakav tip voda (od kalcijskomagnezijski-hidrogenkarbonatni do kalcijsko-hidrogenkarbonatni) je posljedica otapanja karbonatnih stijena – vapnenca i dolomita na što ukazuje i molalni odnos



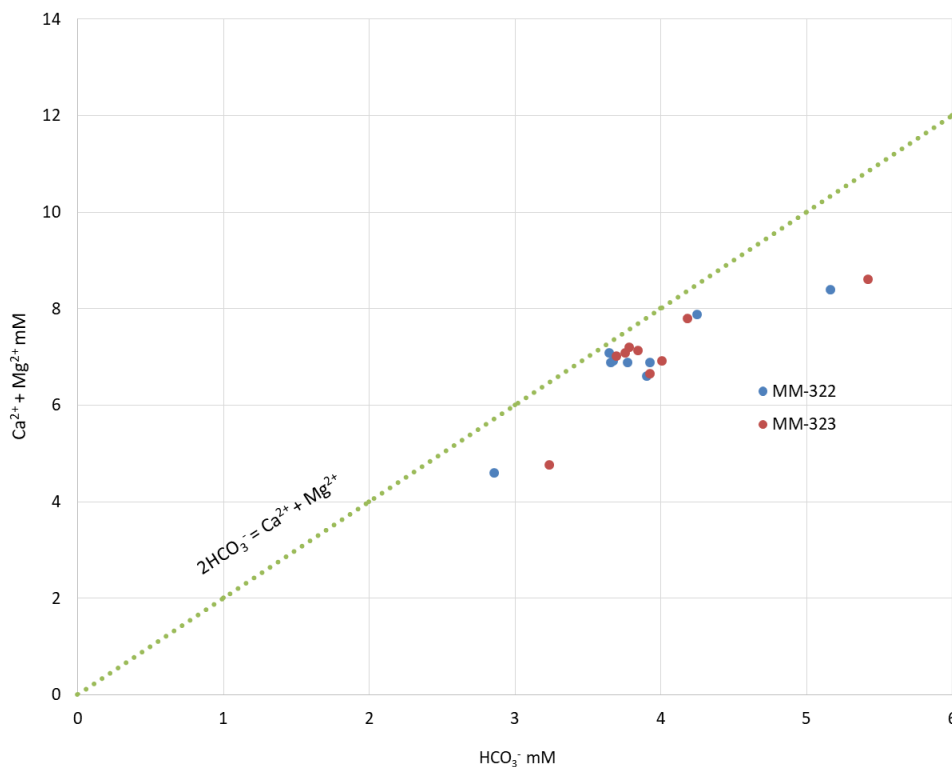
$n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  (slika 7.16). Vrijednosti molalnog odnosa  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  su u većini slučajeva iznad linije  $y=0,33x$  koja predstavlja utjecaj otapanja dolomita. Međutim, u nekoliko uzoraka na oba piezometra je vrijednost ispod linije  $y=0,33x$  te ukazuje na dominantno otapanje vapnenaca (slika 7.16). Također iz molalnog odnosa  $n(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$  vs  $n(\text{HCO}_3^-)$  u motrenim vodama vidljiv je utjecaj otapanja karbonatnih minerala (kalcita i dolomita) te se ponovo izdvaja nekolicina uzoraka u kojima je veći sadržaj hidrogenkarbonata (slika 7.17). Ovakav omjer je karakterističan za sredine u kojima nije samo prisutno otapanje/trošenje karbonatnih minerala već i drugih minerala kao što su silikatni.



Slika 7.15. Piperov dijagram motrenih podzemnih voda

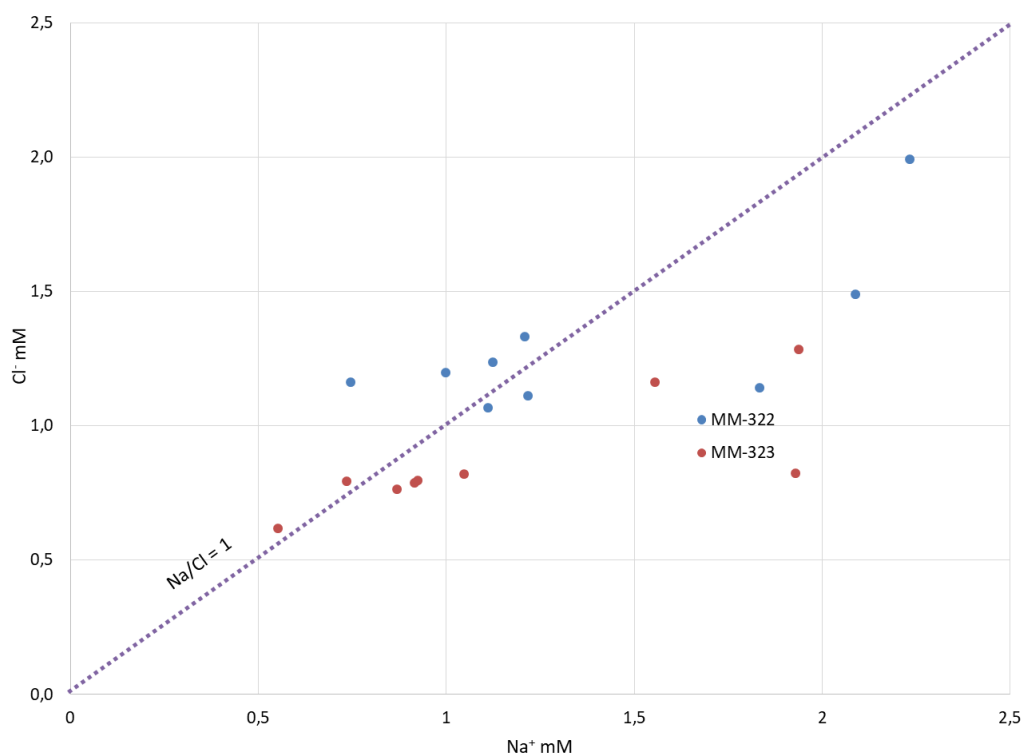


Slika 7.16. Molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  u motrenim podzemnim vodama



Slika 7.17. Molalni odnos  $n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs  $n\text{HCO}_3^-$  u motrenim podzemnim vodama

Kada se uzme u obzir i molani odnosa  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  (slika 7.18) vidljivo je da već prije izdvojeni uzorci se izdvajaju i na ovom dijagramu. U izdvojenim uzorcima je povećani sadržaj natrija koji iz navedenog dijagrama ukazuje na trošenje nekarbonatnih minerala, silikatnih. Kada se uzmu u obzir prethodna tri dijagrama sa sigurnošću se može reći da na kemijski sastav podzemnih voda priljevnog područja Mala Mlaka utječe otapanje karbonatnih i trošenje silikatnih minerala. U većini uzetih uzoraka podzemne vode dominantni izvor natrijevih i kloridovih iona je otapanje halita  $\text{Na}/\text{Cl}=1$  (većina vrijednosti su  $\leq 1$ ). Glavni izvor je sol koja se baca na ceste tijekom zimskih mjeseci. No, u nekim uzorcima su vrijednosti veće od 1 što ukazuje na utjecaj otpadnih voda.



Slika 7.18. Molani odnos  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  u motrenim podzemnim vodama

Općenito se može reći da na hidrokemijske značajke podzemnih voda motrenih voda priljevnog područja crpilišta Mala Mlaka najveći utjecaj ima otapanja karbonatnih minerala te trošenje silikatnih minerala, a zamjećuje se i antropogeni utjecaj.

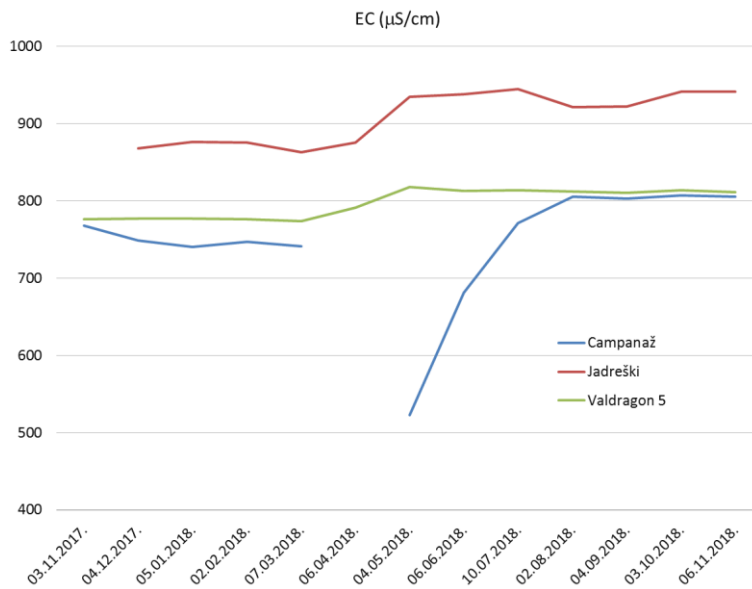
#### Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na području pulskih crpilišta

Vrijednosti elektrolitičke vodljivosti (EC) nalaze se u intervalu od 523 do 945  $\mu\text{S}/\text{cm}$  te su najviše vrijednosti zabilježene u podzemnoj vodi crpilišta Jadreški, a najniže u podzemnoj

vodi crpilišta Campanaž (tablica 7.5., slika 7.19). Više vrijednosti EC posljedica su veće količine otopljenih tvari. Podzemna voda sadrži više od 6 mg/L otopljenog kisika.

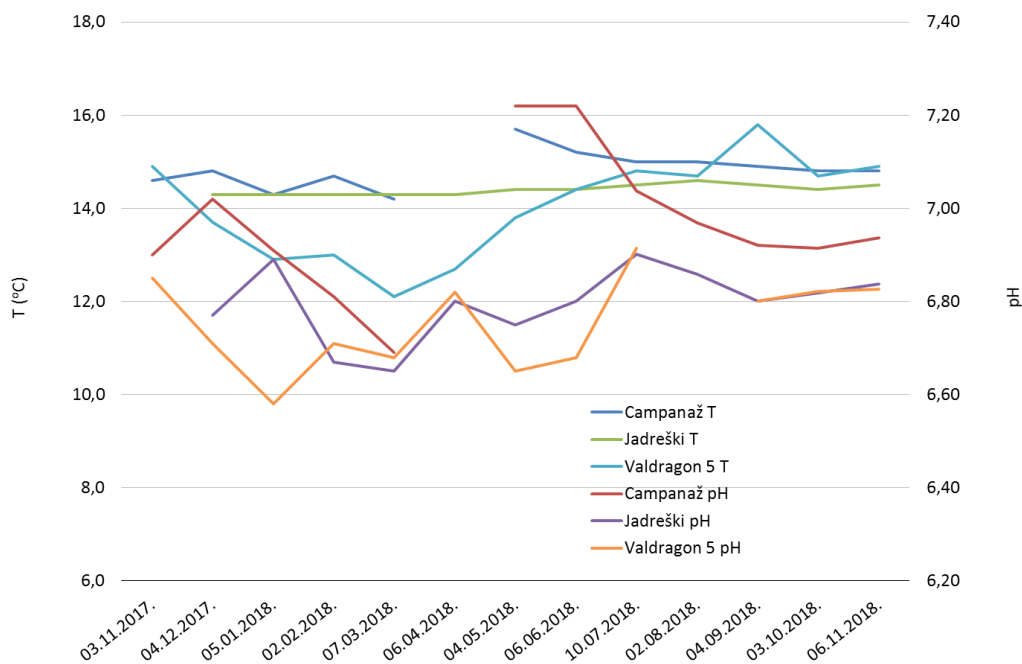
Tablica 7.5. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji

Mjesto uzorkovanja	Datum	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	O <sub>2</sub> mg/L	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	mg/L				
									Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Campanaž	03.11.2017.	768	14,6	6,90	6,04	425	143,2	4,6	21,3	0,4	38,3	16,4	54,6
Campanaž	04.12.2017.	749	14,8	7,02	7,06	520	195,4	4,4	23,2	0,4	53,6	22,8	60
Campanaž	05.01.2018.	740	14,3	6,91	6,84	378	143,5	4,6	19,7	0,3	42,6	27	38,7
Campanaž	02.02.2018.	747	14,7	6,81	6,61	380	147,1	4,1	16,2	0,4	42,6	17	48,7
Campanaž	07.03.2018.	741	14,2	6,69	6,95	330	131,1	4,6	20,0	0,3	61,6	28	49,3
Campanaž	06.04.2018.					380	128,2	3,5	7,8	0,5	13,7	25	43,9
Campanaž	04.05.2018.	523	15,7	7,22	8,35	273	93,8	4,4	14,4	0,7	21,9	16	41,2
Campanaž	06.06.2018.	681	15,2	7,22	7,78	273	94,7	4,5	14,6	0,8	26,5	22	45,2
Campanaž	10.07.2018.	771	15,0	7,04	6,49	325	111,8	4,5	14,6	0,6	27,1	20	49,5
Campanaž	02.08.2018.	805	15,0	6,97	6,11	420	138,4	4,7	18,5	0,6	29,5	23	40,6
Campanaž	04.09.2018.	803	14,9	6,92	6,07	438	137,7	4,9	15,2	1,2	30,1	22,3	41,2
Campanaž	03.10.2018.	807	14,8	6,92	6,42	437	138,6	4,9	14,3	1,1	32,2	24,1	39,9
Campanaž	06.11.2018.	805	14,8	6,94	5,93	438	139,4	5	18,2	1,3	34,4	24,3	44,5
Jadreški	02.11.2017.					401	131,1	4,9	25,2	0,3	48	26,1	82
Jadreški	04.12.2017.	868	14,3	6,77	6,95	516	180,8	4,9	35,5	0,6	71,6	21,5	59
Jadreški	05.01.2018.	876	14,3	6,89	7,85	439	173,9	5,5	26,4	0,9	70,8	28	49
Jadreški	02.02.2018.	875	14,3	6,67	6,25	440	178,4	3,9	18,3	0,9	70,8	28	49
Jadreški	07.03.2018.	863	14,3	6,65	6,79	432	155,4	4,9	26,7	1,1	50,4	23	46,8
Jadreški	06.04.2018.	875	14,3	6,80	7,20	405	135,2	4,2	41,2	0,6	71,6	21	46,8
Jadreški	04.05.2018.	935	14,4	6,75	7,33	262	99,8	4,0	36,2	0,7	61,2	30	43,4
Jadreški	06.06.2018.	938	14,4	6,80	7,41	262	100,0	4,1	25,7	0,9	44,2	21	48,7
Jadreški	10.07.2018.	945	14,5	6,90	6,55	320	116,9	4,2	22,5	1,2	45,2	22	55,2
Jadreški	02.08.2018.	921	14,6	6,86	6,05	466	150,2	4,7	30,5	1,2	44,1	31	48,5
Jadreški	04.09.2018.	922	14,5	6,80	6,13	465	160,2	5	22,3	0,3	44,2	31,5	39,2
Jadreški	03.10.2018.	941	14,4	6,82	6,43	460	159,9	5,1	23,6	0,3	46,8	30	34,5
Jadreški	06.11.2018.	941	14,5	6,84	6,23	466	165,1	5,1	24,1	0,3	45,8	28,1	35,5
Valdragon 5	02.11.2017.	776	14,9	6,85	2,41	442	159,2	5,5	42,9	1,0	80,7	34,4	52,2
Valdragon 5	04.12.2017.	777	13,7	6,71	6,33	518	194,0	4,7	17,4	0,9	43,8	14,5	54
Valdragon 5	05.01.2018.	777	12,9	6,58	6,44	490	168,5	4,5	16,8	0,3	22,6	13	39
Valdragon 5	02.02.2018.	776	13,0	6,71	6,91	520	166,1	5,3	20,6	0,3	22,6	13	39
Valdragon 5	07.03.2018.	774	12,1	6,68	6,45	427	147,4	3,9	17,3	0,4	35,2	15	43,6
Valdragon 5	06.04.2018.	791	12,7	6,82	7,02	410	145,4	4,5	28,7	1,1	44	12	47,7
Valdragon 5	04.05.2018.	818	13,8	6,65	7,14	340	100,5	4,5	45,4	1,1	74,6	14	41,5
Valdragon 5	06.06.2018.	813	14,4	6,68	6,58	350	101,2	4,6	22,8	1,2	23,2	18	44,3
Valdragon 5	10.07.2018.	814	14,8	6,91	6,68	310	105,4	3,6	14,2	0,7	24,8	16	46,2
Valdragon 5	02.08.2018.	812	14,7		6,10	479	159,1	3,4	17	0,7	21,9	13	44,4
Valdragon 5	04.09.2018.	810	15,8	6,80	5,94	440	140,5	3,9	14,5	1	30,4	16,7	40,1
Valdragon 5	03.10.2018.	814	14,7	6,82	6,39	450	145,5	3,8	14,9	0,9	31,2	15,8	33,2
Valdragon 5	06.11.2018.	811	14,9	6,83	6,53	455	148,5	4,3	15,9	1,3	27,3	18,4	28,1



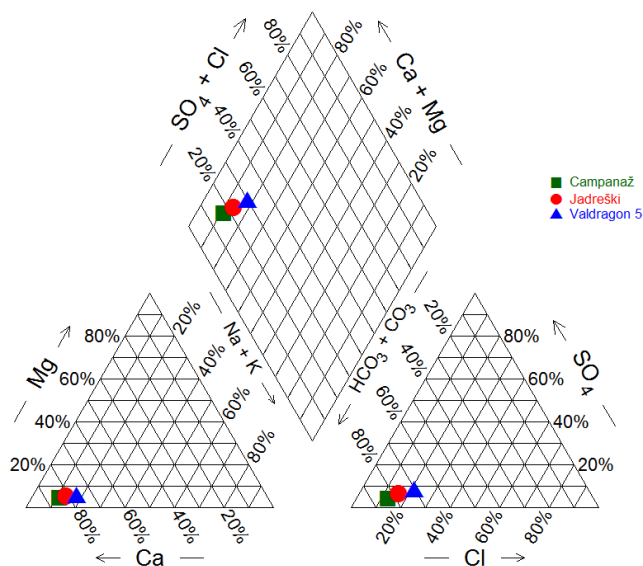
Slika 7.19. Raspodjela EC u motrenim podzemnim vodama

Temperature podzemnih voda nalaze se u intervalu od 15,8 do 12°C, a pH-vrijednosti od 6,58 do 7,22 (slika 7.20). Više vrijednosti temperature podzemne vode zamjećuju se na crpilištu Campanož. pH-vrijednosti ukazuju da su vode blago kisele do alkalne. Osobito niska pH-vrijednost zapaža se u podzemnoj vodi crpilišta Valdragon 5 i to cijelo vrijeme motrenja.



Slika 7.20. Raspodjela temperature i pH-vrijednosti u motrenim podzemnim vodama

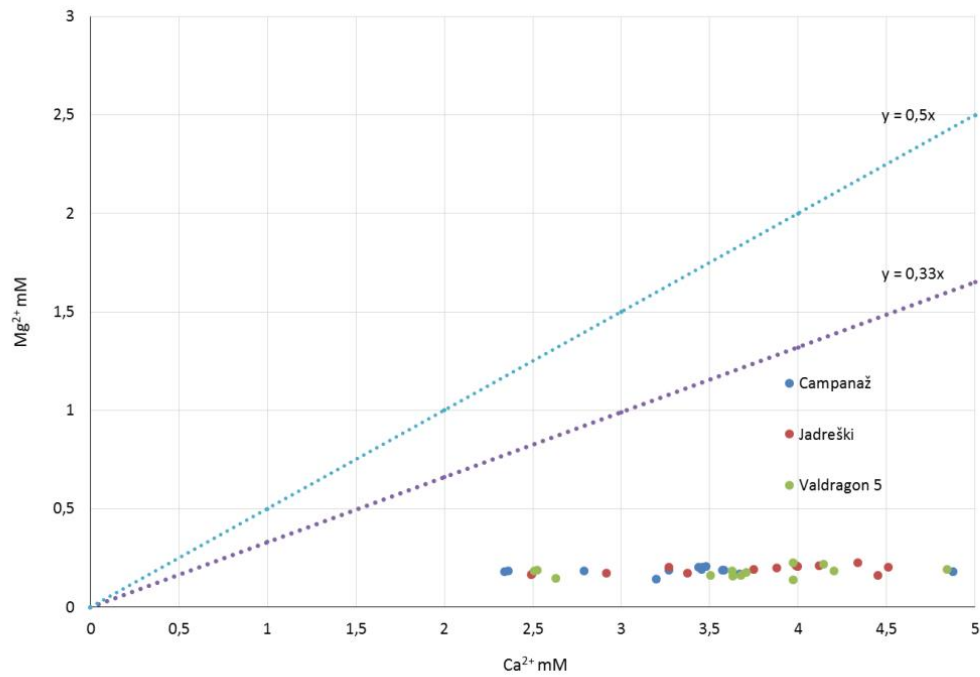
Prema svom osnovnom ionskom sastavu podzemne vode pulskih crpilišta pripadaju Ca-HCO<sub>3</sub> tipu voda s time da je podzemnim vodama crpilišta nešto povećani udio klorida (slika 7.21).



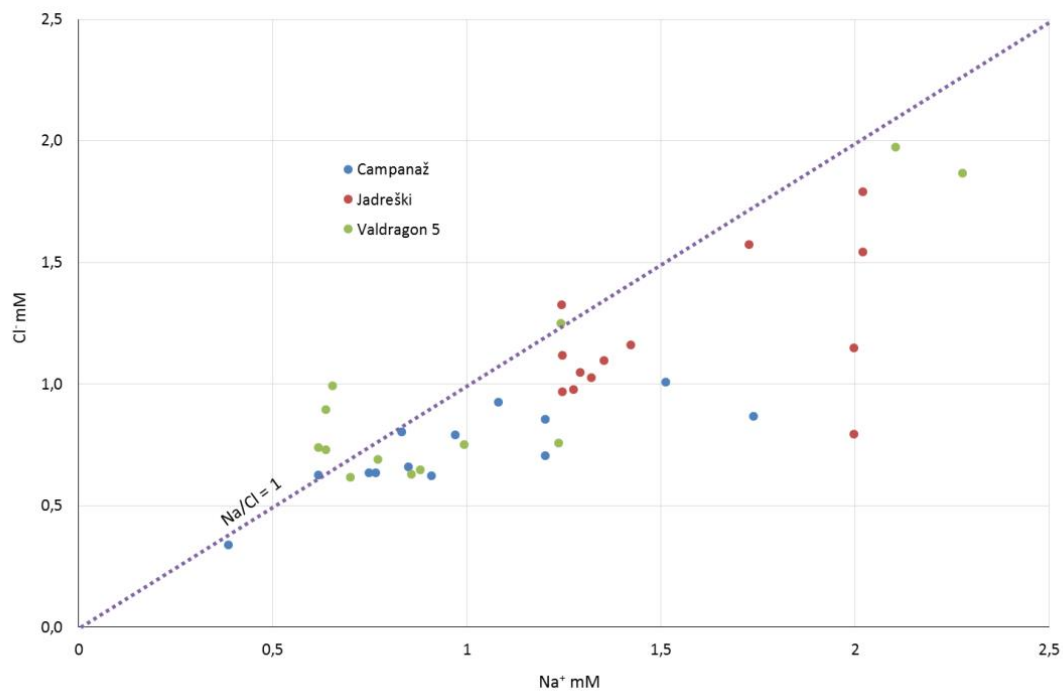
Slika 7.21. Piperov dijagram motrenih podzemnih voda

Ovakav tip voda (kalcijsko-hidrogenkarbonatni) je posljedica otapanja karbonatnih stijena – vapnenca na što ukazuje i molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  (slika 7.22). Vrijednosti molalnog odnosa  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  su ispod linije  $y=0,33x$  koja predstavlja utjecaj otapanja i dolomita. Također iz molanog odnosa  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  u motrenim podzemnim vodama vidljivo je da je dominantni izvor kloridovih iona otapanje halita kojem je u ovom slučaju najveći izvor more. Većina modeliranih vrijednosti su  $\leq 1$ , a to je karakteristična vrijednost za otapanja halita  $\text{Na}/\text{Cl}=1$  (Kumar et al., 2009). No, povremeno na crpilištima Valdragon 5 i Jadreški te vrijednosti prelaze vrijednost jedan, što najvjerojatnije upućuje na utjecaj otpadnih kanalizacijskih voda koje u sebi sadržavaju kloride.

Općenito se može reći da na hidrokemijske značajke podzemnih voda motrenih voda područja pulskih crpilišta najveći utjecaj ima otapanja vapnenaca te utjecaj mora i antropogeni utjecaj.



Slika 7.22. Molalni odnos  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  u motrenim podzemnim vodama



Slika 7.23. Molalni odnos  $n(\text{Na}^+)/n(\text{Cl}^-)$  u motrenim podzemnim vodama

#### 7.4. Okolišni obilježivači (CFC-i, SF<sub>6</sub>, <sup>3</sup>H i plemeniti plinovi) u podzemnim vodama

Rezultati izmjerenih koncentracija CFC-a i SF<sub>6</sub> prikazane su u tablici 7.6., a tricija i plemenitih plinova u tablici 7.7.

Tablica 7.6. Izmjerene koncentracije CFC-a i SF<sub>6</sub>

sample	CFC conc. [pmol/l]			SF <sub>6</sub> conc. [fmol/l]
	CFC-12	CFC-11	CFC-113	
KP-12A	2,1 ±0,2	4,0 ±0,5	0,27 ±0,05	2,0 ±0,2
KP-6A	<b>6,5 ±0,4</b>	6,4 ±0,7	0,30 ±0,05	1,6 ±0,2
P11	1,5 ±0,1	2,1 ±0,3	0,24 ±0,05	1,4 ±0,2
P12	<b>15 ±3</b>	<b>23 ±5</b>	<b>4,7 ±0,5</b>	2,2 ±0,3
KP-9	<b>40 ±8</b>	<b>34 ±7</b>	0,26 ±0,05	1,0 ±0,1
PDS-5	<b>3,3 ±0,2</b>	<b>10 ±2</b>	0,42 ±0,05	3,3 ±0,4
PDS-6	<b>4,1 ±0,3</b>	<b>19 ±4</b>	0,43 ±0,05	3,3 ±0,4
PDS-7	<b>3,2 ±0,2</b>	<b>10 ±2</b>	0,43 ±0,05	3,0 ±0,3
MM 322	<b>20 ±4</b>	<b>47 ±15</b>	<b>0,8 ±0,1</b>	3,3 ±0,4
MM 323	<b>65 ±13</b>	<b>about 200</b>	0,40 ±0,05	3,2 ±0,4

Tablica 7.7. Izmjerene koncentracije tricija i plemenitih plinova s izračunom prividne starosti vode

Sample name	He (ccSTP/g)	Ne (ccSTP/g)	Ar (ccSTP/g)	Kr (ccSTP/g)	Xe (ccSTP/g)	Tritium (TU)	error (TU)	3He(trit) TU	error	3H/3He age (year)	error (year)	3H+3He (TU)	error (TU)
MM-322	5.80E-08	2.20E-07	3.96E-04	8.69E-08	1.22E-08	<b>5.16</b>	0.10	3.38	0.89	<b>9.0</b>	<b>1.9</b>	8.5	0.9
MM-323	4.93E-08	1.99E-07	3.76E-04	8.47E-08	1.19E-08	<b>4.66</b>	0.09	2.05	0.78	<b>6.5</b>	<b>2.1</b>	6.7	0.8
PDS-5	5.25E-08	1.93E-07	3.72E-04	8.30E-08	1.16E-08	<b>4.91</b>	0.09	5.68	0.85	<b>13.7</b>	<b>1.4</b>	10.6	0.9
PDS-6	4.86E-08	1.94E-07	3.62E-04	8.19E-08	1.17E-08	<b>5.05</b>	0.09	2.85	0.78	<b>8.0</b>	<b>1.8</b>	7.9	0.8
KP-6A	5.50E-08	2.32E-07	4.09E-04	9.12E-08	1.28E-08	<b>6.30</b>	0.11	14.68	1.18	<b>21.4</b>	<b>1.0</b>	21.0	1.2
ZL-1	5.46E-08	2.07E-07	3.93E-04	8.73E-08	1.24E-08	<b>6.19</b>	0.11	39.70	1.70	<b>35.6</b>	<b>0.7</b>	45.9	1.7
P-11	6.74E-08	2.35E-07	4.06E-04	9.07E-08	1.27E-08	<b>2.13</b>	0.05	3.15	0.93	<b>16.2</b>	<b>3.1</b>	5.3	0.9
P-12	5.62E-08	2.15E-07	3.58E-04	7.83E-08	1.09E-08	<b>6.05</b>	0.11	11.22	1.07	<b>18.6</b>	<b>1.1</b>	17.3	1.1
Campanož	7.54E-08	2.91E-07	4.20E-04	9.12E-08	1.25E-08	<b>3.00</b>	0.25	1.62	1.15	<b>7.7</b>	<b>4.4</b>	4.6	1.2

#### 7.5. Interpretacija prosječne starosti podzemnih voda pomoću okolišnih obilježivača

Većina uzoraka pokazuje koncentracije CFC-11 i CFC-12 iznad vrijednosti ravnoteže (tzv. suvišak CFC-a). Suvišak CFC-113 utvrđen je na dva uzorka. U tablici 7.6. uzorci sa suviškom ispisane su podebljanim („bold“) brojkama. Općenito se može reći da se ovakvi CFC suvišci nalaze u gusto naseljenim područjima ili industrijskim ili urbanim područjima (npr. odlagališta otpada, otpadne vode i sl.).

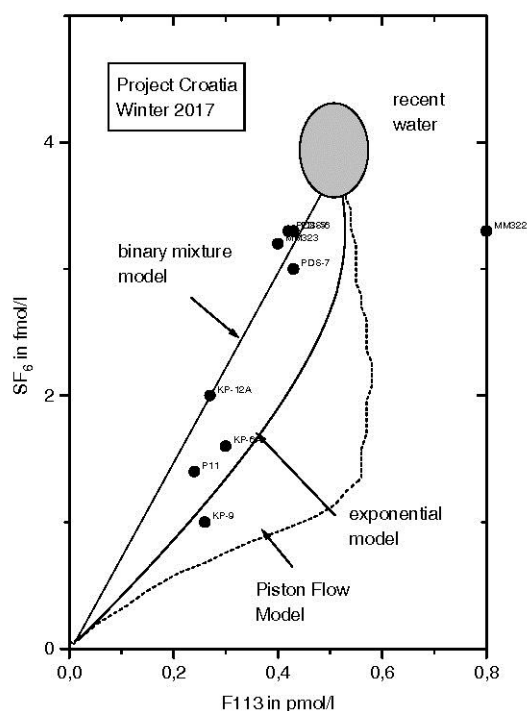
U slučaju suviška CFC-a, datiranje podzemne vode nije moguće. Za ostale uzorke procjena starosti podzemnih voda je načinjena uz pretpostavku prosječne godišnje temperature zraka u vrijeme napajanja od 10 °C, nadmorske visine područja napajanja do 200 m n.m., te razinu podzemne vode bliske površini terena (Oster, 2018) (tablica 7.8).



Tablica 7.8. Osnovne zemljopisne karakteristike priljevnih područja istraživanja

Lokacija	Nadmorska visina područja napajanja (m n. m.)	Prosječna godišnja temperatura (1960-1991) (°C)	Prosječna godišnja temperatura (1971-2000) (°C)	Debljina nezasićene zone u području napajanja (m)
Varaždin	175-200	9.9	10.2	< 6.0
Koprivnica	135-200	9.8	10.1	< 12.0
Zagreb	110-150	10.3	10.7	< 10.0

Na slici 7.24. puna linija predstavlja krivulju eksponencijalnog modela, a isprekidana linija „piston flow“ model (Oster, 2018). Budući da su neki podaci bliski krivulji modela binarne mješavine, zaključeno je da je ovaj model dobar izbor za interpretaciju.


 Slika 7.24. Koncentracije SF<sub>6</sub> vs CFC-113 (Oster, 2018)

Zbog kontaminacije, CFC-11 i CFC-12 nisu korišteni za određivanje udjela „stare“ i „mlade“ vode. Za to su korišteni CFC-113 i SF<sub>6</sub> (tablica 7.9). Na dva uzorka (KP-12A i P-11) ipak je bilo moguće iskoristiti sva četiri obilježivača u procjeni udjela „stare“ i „mlade“ vode. „Mlada“ podzemna voda u pravilu se odnosi na vodu koja se infiltrirala u proteklih 50 godina. U zadnjem stupcu tablice 7.9. dano je 1 $\alpha$ -odstupanje CFC i SF<sub>6</sub> podataka. Odstupanje nije pogreška u proračunu, ali pokazuje koliko je dobro podudaranje između neovisno dobivenih doprinosa mlade vode. U većini slučajeva odstupanje je razmjerno malo što je znak dobrog slaganja procjena udjela „stare“ i „mlade“ vode određenih različitim obilježivačima. U skladu s činjenicom da uzorci čine mješavinu „stare“ i „mlade“ vode, u nastavku će se koristiti izraz „prosječna starost“ podzemne vode.

Tablica 7.9. Udjeli „stare“ i „mlade“ vode dobiveni mjerenjima CFC/SF<sub>6</sub> koncentracija (Oster, 2018)

sampling site	used tracers	old water in %	young water in %	1σ standard- deviation (%)
KP-12A	CFC-12, CFC-11, CFC-113, SF <sub>6</sub>	36	64	±11
KP-6A	CFC-113, SF <sub>6</sub>	49	51	±7
P11	CFC-12, CFC-11, CFC-113, SF <sub>6</sub>	57	43	±7
P12	CFC-113, SF <sub>6</sub>	39	61	–
KP-9	CFC-113, SF <sub>6</sub>	63	37	±12
PDS-5	CFC-113, SF <sub>6</sub>	14	86	±6
PDS-6	CFC-113, SF <sub>6</sub>	14	86	±6
PDS-7	CFC-113, SF <sub>6</sub>	18	82	±2
MM 322	CFC-113, SF <sub>6</sub>	17	83	–
MM 323	CFC-113, SF <sub>6</sub>	11	89	±7

Prosječne starosti podzemnih voda određene su za pet lokacija pomoću CFC-113 (KP-12A, KP-6A, P-11, KP-9 i MM-323), te za sve lokacije pomoću SF<sub>6</sub> (tablica 7.10). Procjena prosječne starosti podzemnih voda na temelju izmjerenih koncentracija CFC-113 i SF<sub>6</sub> načinjena je na temelju izračuna ekvivalentnih atmosferskih koncentracija (EAC) u podzemnim vodama na istraživanim lokacijama. Fizikalna i kemijska svojstva CFC-a preuzeta su iz Kazemi et al. (2005), Cook & Herczeg (2000) i Cook & Solomon (1995), a SF<sub>6</sub> iz Cosgrove & Walkley (1981). Pretpostavljajući da ulazni trend podataka sa slike 6.2. približno odgovara ulaznom trendu podataka na području napajanja istražnih lokacija, pomoću izračunatih vrijednosti EAC-a očitane su godine napajanja za svaku istraživanu lokaciju (slike 7.25. i 7.26).

Starosti podzemne vode izračunate pomoću CFC-113 nešto je veća nego ona određena pomoću SF<sub>6</sub>. CFC-ovi općenito su nestabilniji od SF<sub>6</sub> (IAEA, 2006) jer su podložni promjenama, primjerice u anoksičnoj sredini postaraju vodu. Na lokaciji piezometra P-11 (crpilište Ivanščak-Koprivnica) podzemna voda dotječe sa zapada gdje mjestimice vladaju anoksični uvjeti što se može odraziti na ocjenu starosti pomoću CFC-a. Oksični i anoksični uvjeti se izmjenjuju i na priljevnom području crpilišta Lipovec. Nadalje, debljina nezasićene zone također utječe na rezultate, no u slučaju debljine ove zone koja je na istraživanim lokacijama uglavnom ispod 10 m, prema Cook-u & Solomon-u (1995) greška je podjednaka za sve ove obilježivače. Ona može iznositi do dvije godine što znači da je rezultirajuća starost vode precijenjena za dvije godine. Nešto veća debljina nezasićene zone bilježi se na području Koprivnice pa greška može biti nešto veća od dvije godine. S obzirom da SF<sub>6</sub> daje pouzdanije podatke o starosti podzemne vode u istraživanim područjima, daljnja analiza će se odnositi na starosti podzemne vode izračunate pomoću SF<sub>6</sub> i <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He.

Usporedbom izmjerenih koncentracija SF<sub>6</sub> s krivuljom koncentracije SF<sub>6</sub> u vodi prikazanoj na slici 6.2. gdje je pretpostavljen regionalni višak od 50% i za temperaturu na području napajanja od 10 °C (Fulda & Kinzelbach, 2000) zapaža se dobro suglasje godina napajanja ocijenjenih na temelju prosječnih starosti podzemnih voda određenih pomoću SF<sub>6</sub> i onih sa slike 6.2., što ide u prilog izračunatim vrijednostima starosti podzemne vode.

Tablica 7.10. Prosječne starosti podzemne vode

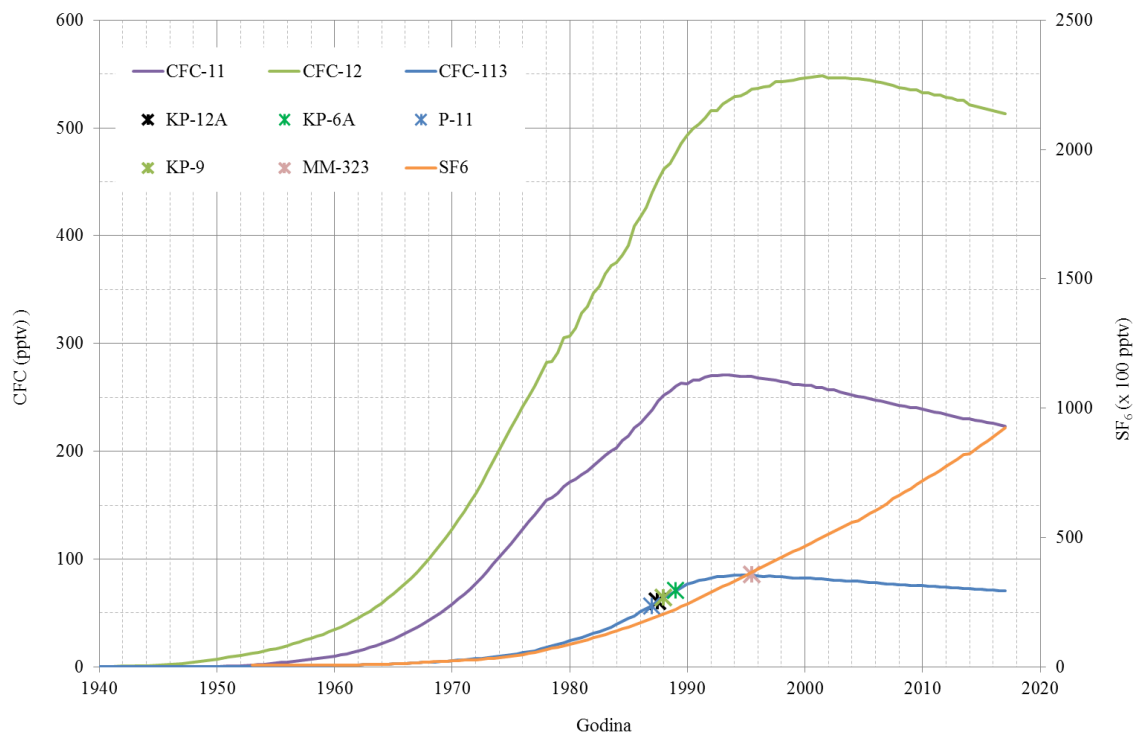
Objekt	Godina napajanja		Prosječna starost podzemne vode	
	CFC-113	SF <sub>6</sub>	CFC-113	SF <sub>6</sub>
KP-12A	1988	1992	29	25
KP-6A	1988.5-1989	1989.5	27.5/28	27.5
P-11	1986.5-1987	1988	29.5-30	29
P-12		1993.5		23.5
KP-9	1987.5-1988	1984.5	28.5/29	32.5
PDS-5		2000		17
PDS-6		2000		17
PDS-7		1998.5		18
MM-322		2000		17
MM-323	1995.5	1999.5	21.5	17.5

Pomoću SF<sub>6</sub> najmlađa voda utvrđena je na varaždinskom i zagrebačkom području što je i za očekivati s obzirom na hidrogeološke karakteristike vodonosnika i nepostojanje slabopropusnih krovinskih naslaga. Na području Koprivnice podzemna voda je nešto starija već i u prvom vodonosnom sloju što je također za očekivati s obzirom na hidrogeološke karakteristike i postojanje slabopropusnih krovinskih naslaga.

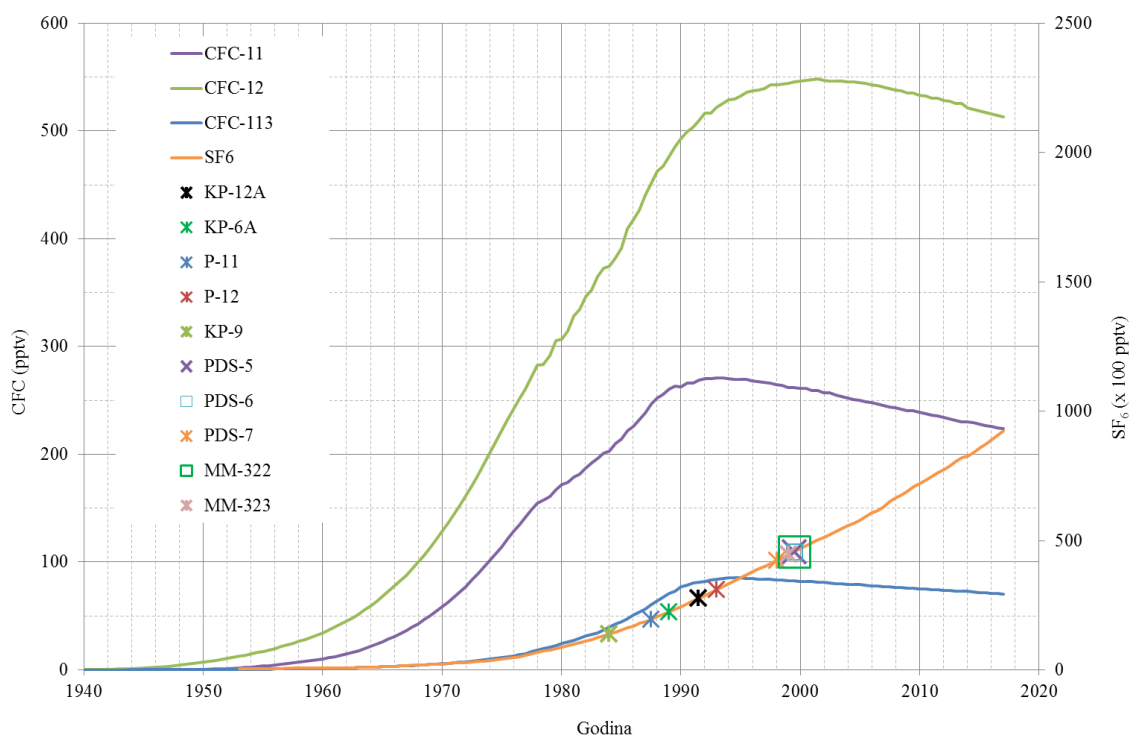
Starost podzemnih voda pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He odredio je kolega dr László Palcsu iz Hertelendi laboratorija iz Mađarske (tablica 7.7., slika 7.27). Kao što se može zamijetiti ovako određene starosti podzemnih voda su za sve istraživane lokacije manje (mlađa voda) od onih dobivenih pomoću CFC-113 i SF<sub>6</sub>. Ako se izračunate starosti umanje za dvije godine zbog moguće pogreške uzrokovane debljinom nezasićene zone, tada je razlika u odnosu na starost dobivenu pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He manja. Ta se razlika još više smanjuje ako se u obzir uzme greška kod izračuna starosti podzemne vode pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He.

Starost podzemne vode iz donjeg (dubljeg) vodonosnika na crpilištu Lipovec u Koprivnici slično je ocijenjena. Ovdje treba napomenuti da je za analizu CFC-a i SF<sub>6</sub> uzorkovan piezometar KP-9 (sita na dubini 53-59, 62-68), a za analizu <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He zdenac ZL-1 (sita na dubini 63.5-113.5). Starost podzemne vode na lokaciji KP-9 izračunata je u iznosu 29-33 godine, a na lokaciji ZL-1 od 35.6 godina. U pravilu bi bilo i za očekivati da je u zdencu voda starija jer zahvaća dublji dio vodonosnika. Na ostalim lokacijama u Koprivnici razlike u procijenjenoj starosti podzemne vode postoje, ali nisu tako velike kao u slučaju zagrebačkih istraživanih piezometara. Greške izračuna pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He na njima iznose 1.4 do 2.1 godine. Ako se usporede udjeli „mlade“ i „stare“ vode tada se jasno zapaža da podzemna voda na lokacijama piezometara na varaždinskom i zagrebačkom području sadrži najveći udjel „mlade“ vode. Prema <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He izračunu na tim lokacijama je izračunata najmanja prosječna starost vode.

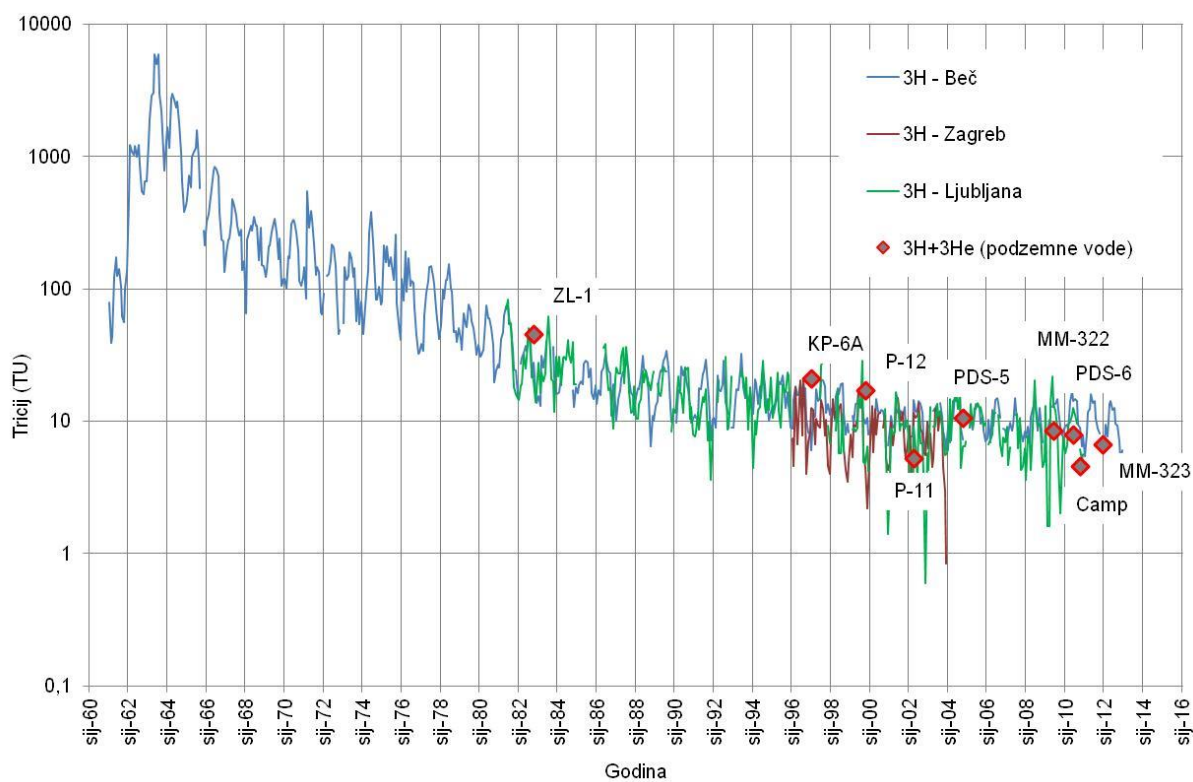
Prosječna starost podzemne vode na lokaciji zdenca Campanož je izračunata u iznosu od 7.7 godina s greškom od čak 4.4. godine. Razlog tome je vjerojatno vezan za činjenicu da se radi o krškom vodonosniku u kojemu je podzemna voda moguće „ozračena“.



Slika 7.25. Ulazna funkcija za CFC-113 (prema slici 6.2) i izračunata ekvivalentna atmosferska koncentracija CFC-113 u podzemnim vodama ispitivanim u okviru ove studije



Slika 7.26. Ulazna funkcija za SF<sub>6</sub> (prema slici 6.2) i izračunata ekvivalentna atmosferska koncentracija SF<sub>6</sub> u podzemnim vodama ispitivanim u okviru ove studije



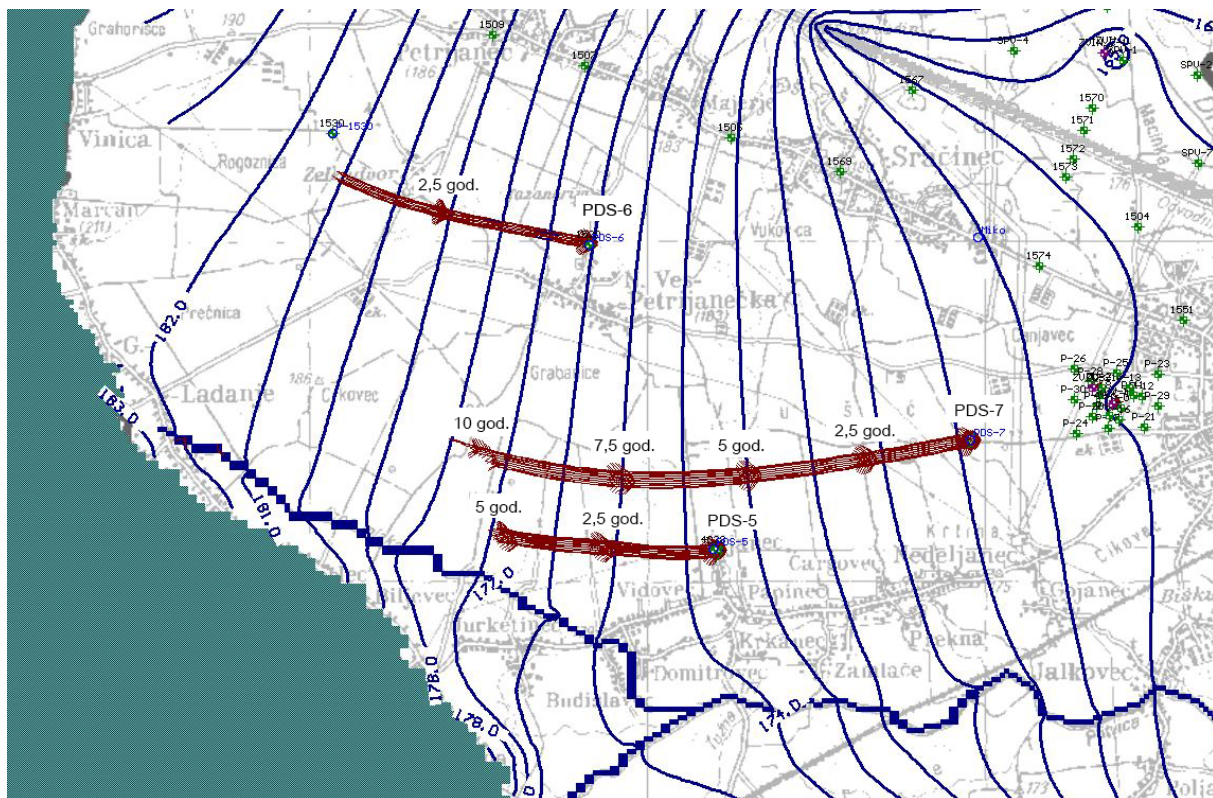
Slika 7.27. Ulazna funkcija za <sup>3</sup>H (prema slici 6.2) i izračunate vrijednosti <sup>3</sup>H+<sup>3</sup>He i prividne starosti podzemnih voda ispitivanih u okviru ove studije

## 7.6. Usporedba prosječne starosti podzemne vode procijenjene pomoću okolišnih obilježivača i pomoću numeričkog modela vodonosnika

Vrijeme zadržavanja podzemne vode u saturiranoj zoni vodonosnika na priljevnim područjima crpilišta Varaždin, Ivanščak i Lipovec simulirano je 3D numeričkim modelom strujanja podzemne vode i modelom trasiranja čestica (Larva, 2008; Brkić et al., 2014). Primijenjen je MODFLOW kod (Harbaugh et al., 2000) koji se temelji na metodi konačnih diferencija, a za model trasiranja čestica MODPATH kod (Pollock, 1994). Čestice su locirane u sredini slojeva u kojima se nalaze filtri piezometara. Simulirane starosti podzemne vode naknadno su uspoređene sa starostima određenim na temelju izotopnih istraživanja. U literaturi postoje primjeri sličnih istraživanja, npr. u Danskoj gdje je utjecaj različitih hidrogeoloških konceptualnih modela na ranjivost vodonosnika analiziran pomoću numeričkog modela strujanja podzemne vode i modela trasiranja čestica a rezultati su uspoređeni sa starostima određenim temeljem izotopnih istraživanja (Seifert i dr., 2008).

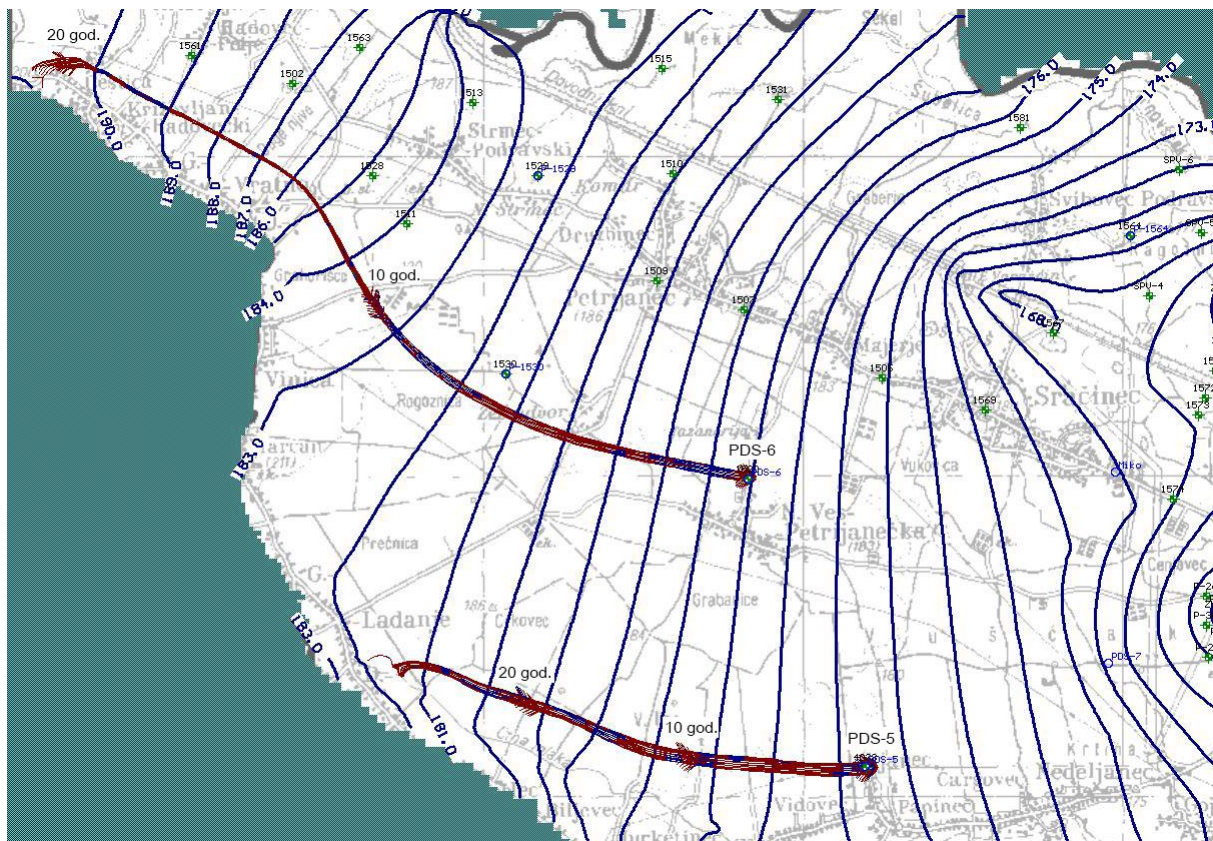
Stacionarna simulacija na priljevnom području crpilišta Varaždin odgovara srednjim uvjetima na granicama modela u razdoblju 2000.-2004 (Larva, 2008). Horizontalna diskretizacija iznosi 100x100 m a u području većih gradijenata 50x50 m. Vertikalno su simulirana tri sloja: prvi vodonosni sloj, slabopropusni međusloj i drugi vodonosni sloj. Efektivna infiltracija padalina simulirana je u iznosu od 20-35% prosječnih godišnjih padalina, odnosno 155-270 mm/god, ovisno o litološkom sastavu i debljini naslaga u krovini vodonosnika. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti vodonosnika su u rasponu 10-330 m/dan. Količina crpljenja iznosi 130 L/s iz prvog i 50 L/s iz drugog vodonosnog sloja.

Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do piezometara PDS-5, PDS-6 i PDS-7 prikazane su na slikama 7.1 (prvi vodonosni sloj) i 7.2 (drugi vodonosni sloj).



Slika 7.28: Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do piezometara PDS-5, PDS-6 i PDS-7 – prvi vodonosni sloj

Zadržavanje vode u saturiranoj zoni prvog vodonosnog sloja iznosi 5 godina za piezometar PDS-5, 2,5-5 godina za piezometar PDS-6 i 10 godina za piezometar PDS-7 (slika 7.28; tablica 7.11).



Slika 7.29: Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do piezometara PDS-5, PDS-6 i PDS-7 – drugi vodonosni sloj

U drugom vodonosnom sloju vrijeme zadržavanja podzemne vode iznosi približno 25 godina za piezometar PDS-5 i 20 god za piezometar PDS-6 (slika 7.29; tablica 7.11). Drugi vodonosni sloj nije zahvaćen piezometrom PDS-7.

Stacionarna simulacija na priljevnim područjima crpilišta Lipovec i Ivanšćak također je napravljena za uvjete srednjih voda (Brkić et. al., 2014). Horizontalna diskretizacija domene modela je u rasponu od 200x200 m do 50x50 m. Vertikalno su simulirana četiri sloja: krovinske slabopropusne naslage, prvi vodonosni sloj, slabopropusni međusloj i drugi vodonosni sloj. Efektivna infiltracija padalina simulirana je u iznosu od 25% prosječnih godišnjih padalina. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti vodonosnika su u rasponu 10-330 m/dan. Količina crpljenja iznosi 95 L/s na crpilištu Ivanšćak i 25 L/s na crpilištu Lipovec.

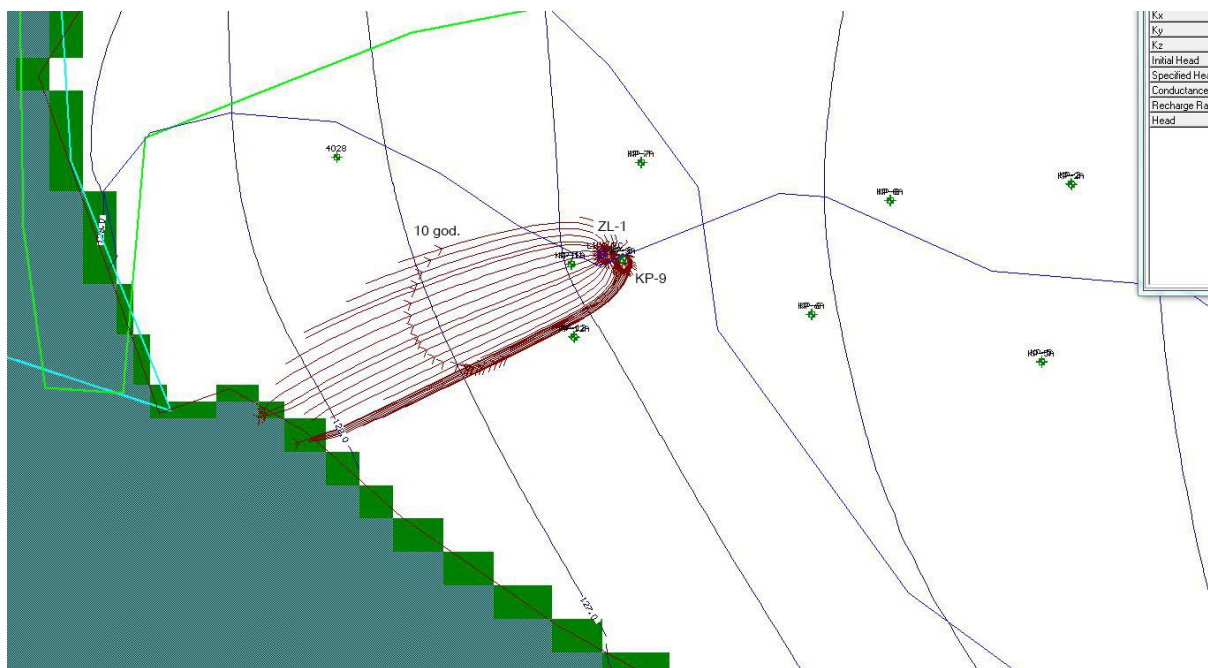
Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do piezometara KP-6A, KP-9 i KP-12A te zdencu ZL-1 (crpilište Lipovec) prikazane su na slikama 7.30 (drugi vodonosni sloj) i 7.31 (prvi vodonosni sloj).

U prvom vodonosnom sloju vrijeme zadržavanja podzemne vode iznosi približno 22 godine za piezometar KP-6A i 13 godina za KP-12A (slika 7.31., tablica 7.11).

U drugom vodonosnom sloju vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu od granice modela (3. tip granice – Cauchyjev rubni uvjet) do zdencu ZL-1 i piezometara KP-9 iznosi približno 17,5 godina (slika 7.30; tablica 7.11). Zbog vertikalnog gradijenta dio vode koji dolazi do tih objekata ima ishodište u prvom vodonosnom sloju – vodnom licu ili 3. tipu granice uz rub

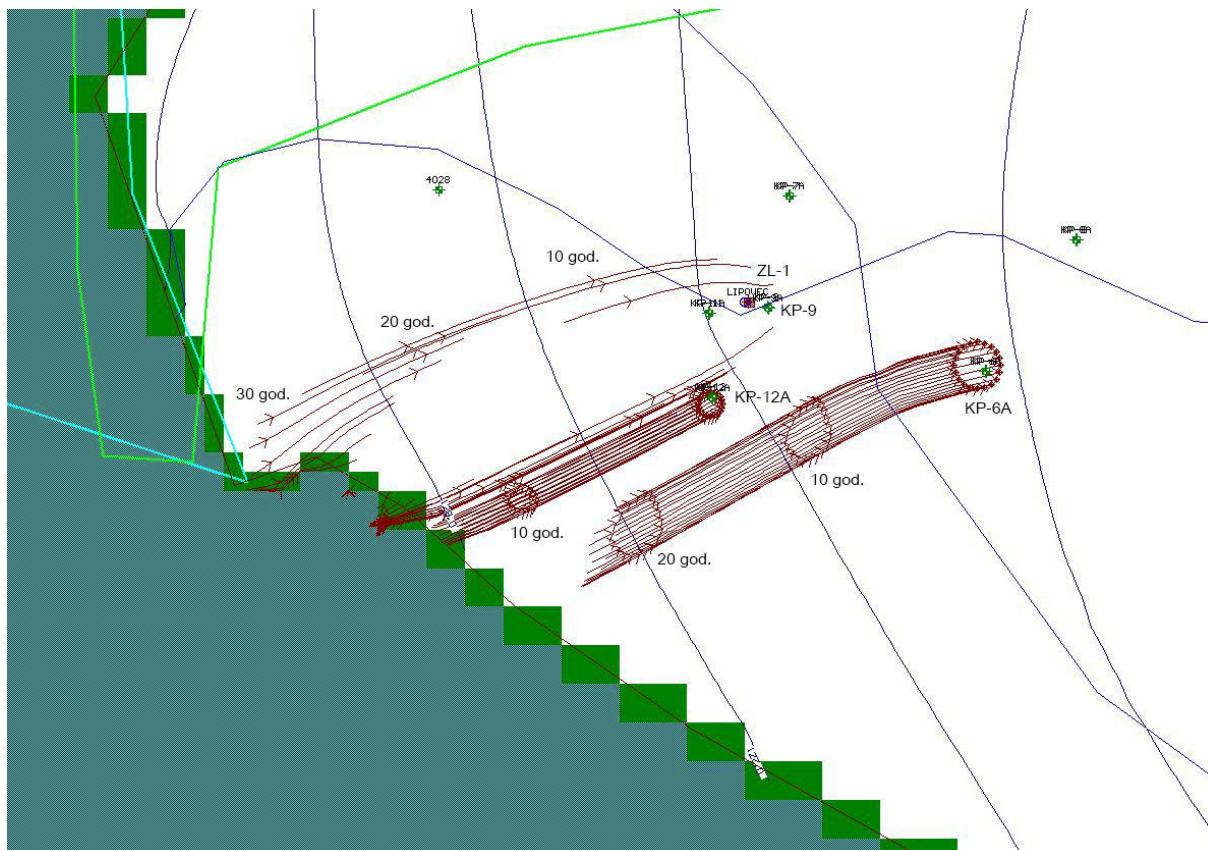


domene modela. U tom slučaju je, zbog strujanja kroz različite hidrauličke cjeline, vrijeme zadržavanja duže i iznosi približno 30 godina (slika 7.31; tablica 7.11).

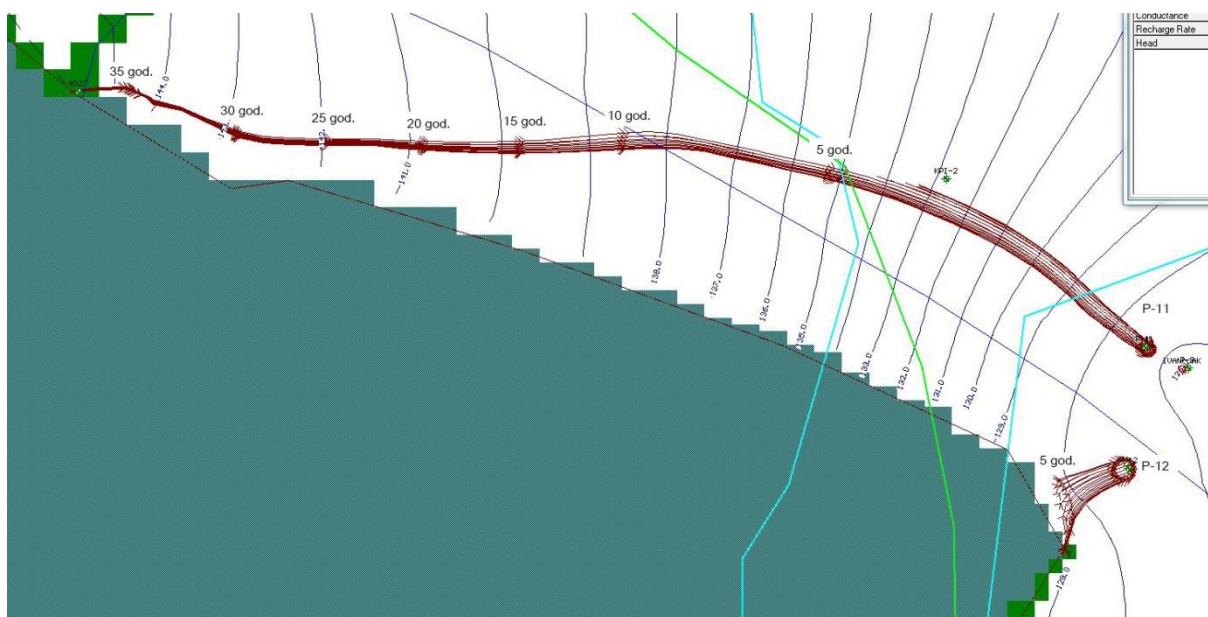


Slika 7.30: Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do zdenca ZL-1 i piezometra KP-9 – drugi vodonosni sloj

Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do piezometara P-11 i P-12 na priljevnom području crpilišta Ivanšćak prikazane su na slici 5. U vertikalnom slijedu nalaga nalazi se samo prvi vodonosni sloj. Za piezometar P-11 vrijeme zadržavanja iznosi približno 35 god a za piezometar PI-12 5 godina (slika 7.32; tablica 7.11).



Slika 7.31: Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do zdenca ZL-1 i piezometara KP-9, KP-6A i KP-12A - prvi vodonosni sloj



Slika 7.32: Trajektorije i vrijeme zadržavanja podzemne vode na putu do piezometara P-11 i P-12

Razmjerno dobro koreliraju vrijednosti simulirane starosti vode i one procijenjene na temelju analize okolišnih obilježivača (tablica 7.11). Pri tom treba istaknuti da su vrijednosti starosti dobivene simulacijom samo orijentacijske zbog toga što: i) simulacijom nisu uzeti u obzir udjeli vode koja se na priljevnom području infiltrira kroz nesaturiranu zonu vodonosnika, što posljedično znači da je simulirana starost vode nešto veća od stvarne, ii) simulacijom nisu definirani udjeli voda različite starosti u situacijama gdje je na objektima zahvaćena voda dolazi iz više slojeva, što onemogućava definiranje ukupne starosti zahvaćene vode, iii) nepoznata je starost vode na granicama modela (3. tip granice – Cauchyjev rubni uvjet).

Tablica 7.11: Simulirana starost vode i starost vode određena na temelju okolišnih obilježivača

Objekt	Vodonosni sloj	Simulirana podzemne starost (godine)	starost vode	<sup>3</sup> H/ <sup>3</sup> HE starost (godine)	SF <sub>6</sub> starost (godine)
PDS-5	Prvi vodonosni sloj	5		13,7 +- 1,4	17
	Drugi vodonosni sloj	25			
PDS-6	Prvi vodonosni sloj	2,5-5		8,0 +- 1,8	17
	Drugi vodonosni sloj	20			
PDS-7	Prvi vodonosni sloj	10			18
KP-6A	Prvi vodonosni sloj	22		21,4 +- 1,0	27.5
KP-12A	Prvi vodonosni sloj	13			25
ZL-1	Drugi vodonosni sloj	17,5		35,6 +- 0,7	
	Oba vodonosna sloja	30			
KP-9	Drugi vodonosni sloj	17,5			32.5
	Oba vodonosna sloja	30			
P-11	Prvi vodonosni sloj	35		16,2 +- 3,1	29
P-12	Prvi vodonosni sloj	5		18,6 +-1,1	23,5

Također je važno istaknuti da je vrijeme zadržavanja podzemne vode u saturiranoj zoni vodonosnika simulirano na bazi postojećih regionalnih 3D numeričkih modela strujanja podzemne vode u čijem razvoju fokus nije bio na analizi starosti vode zahvaćene na pojedinim objektima. Model strujanja podzemne vode na priljevnom područja varaždinskih crpilišta (Larva, 2008) primarno je razvijen u svrhu verifikacije hidrogeoloških parametara i napajanja vodonosnika kao ulaznih veličina za model ocjene ranjivosti vodonosnika, dok je model na koprivničkom području uspostavljen s ciljem definiranja eksploatacijskih zaliha podzemne vode na prostoru između Koprivnice i Đurđevca (Brkić i dr., 2014). U svrhu pouzdanijeg određivanja starosti podzemne vode numeričkim modelom strujanja potrebno je model definirati u lokalnom mjerilu s odgovarajućom dimenzijom ćelija kojom će se postići veća razina detaljnosti u pogledu definiranja putanja i vremena zadržavanja podzemne vode prema opažaćkim mjestima. Osim toga, važno je raspolagati pouzdanim podacima o geometriji vodonosnog sustava, prostornoj distribucije hidrogeoloških parametara te uvjetima na granicama modela a ti preduvjeti u slučaju postojećih modela nisu bili u cijelosti ispunjeni.

## 7.7. Usporedba koncentracija nitrata u vodi i opterećenja iz poljoprivrede

Već je prethodno navedeno da je kao osnovni kriterij za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite u obzir uzet povijesni niz podataka monitoringa kakvoće podzemne vode, procjena opterećenja podzemnih voda dušikom iz gnojiva i prosječna starost podzemnih voda. Podatci monitoringa kakvoće podzemnih voda preuzeti su iz baze nacionalnog monitoringa za koji su odgovorne Hrvatske vode, te iz baza kakvoće podzemnih voda na istraživanim priljevnim područjima crpilišta javne vodoopskrbe (tablica 7. 12). Koncentracije nitrata na svakoj analiziranoj lokaciji svedene su na razinu prosječnih godišnjih koncentracija. Nažalost, nizovi podataka su razmjerno mali što će se pokazati u nastavku.

Tablica 7.12. Nizovi podataka o koncentracijama nitrata korišteni za analizu utjecaja opterećenja iz poljoprivrede na podzemne vode

Objekt	Nizovi podataka	Izvor podataka
MM-322	1993-2017	Hrvatske vode, Vodoopskrba i odvodnja (Zagreb)
MM-323	1993-2017	Hrvatske vode, Vodoopskrba i odvodnja (Zagreb)
PDS-5	2006-2017	Hrvatske vode
PDS-6	2006-2017	Hrvatske vode
PDS-7	2006-2017	Hrvatske vode
Zdenci B-3, B-5, B-7 i B-10 na crpilištu Varaždin	1998-2003	Varkom (Varaždin)
P-11	1997-2003; 2016-2018	Koprivničke vode (Koprivnica)
P-12	1997-2003; 2016-2018	Koprivničke vode (Koprivnica)
KPI-4	2009-2018	Koprivničke vode (Koprivnica)
Zdenci B-1 do B-5, te Z-1 na crpilištu Ivanščak (Koprivnica)	2008-2018	Koprivničke vode (Koprivnica)
KP-6A	2009-2018	Koprivničke vode (Koprivnica)
KP-12A	2009-2018	Hrvatske vode
KP-9	2008-2018	Koprivničke vode (Koprivnica)
Campanož	2003-2017	Godišnja izvješća o kakvoći voda u Istarskoj županiji

Podatci opterećenja dušikom iz gnojiva su preuzeti iz poglavlja 5. ove studije, a prosječna starost podzemne vode iz poglavlja 7.5. Opterećenje podzemnih voda dušikom iz poljoprivredne djelatnosti pretpostavljeno je onako kako je prikazano na slikama 5.1. i 5.2. U ovoj studiji presudni su bili trendovi potrošnje mineralnih gnojiva, a ne njihove apsolutne količine. Naime, apsolutne količine u dužem vremenskom razdoblju nisu poznate. Kao što je već navedeno u poglavlju 5, na slici 5.1. (Mesić et al., 2011. i Agronomski fakultet et al., 2015. prema Petrokemija d.d. Kutina) navedeno je da se radi o potrošnji mineralnih gnojiva u Hrvatskoj, međutim vjerojatnije je da se radi o prodanoj količini mineralnih gnojiva jer su

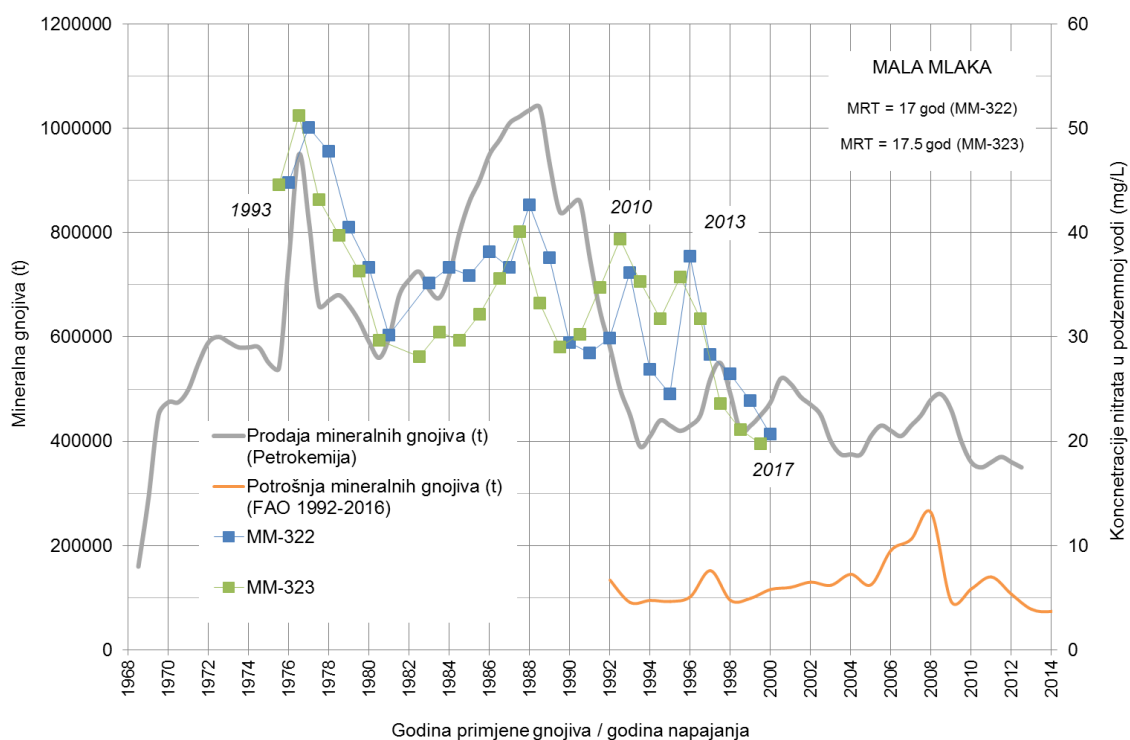
količine navedene na slici znatno veće od onih iskazanih u FAO-vim bazama podataka. Za egzaktniju analizu utjecaja količina potrošenih mineralnih gnojiva na sadržaj nitrata u podzemnim vodama važno bi bilo raspolagati s količinama koji odgovaraju suvišku N iz bilance dušika. S obzirom da takvih podataka nema, u ovoj studiji je pretpostavljeno da je trend potrošnje mineralnih gnojiva isti kao i trend njihove prodaje. Također je pretpostavljeno da je taj trend isti na svim lokacijama istraživanim u okviru ove studije.

Metodologija usporedbe nitrata u podzemnim vodama s mineralnim gnojivima preuzeta je iz iskustava opisanih u uvodnim poglavljima ove studije. Godina uzorkovanja prevedena je u godinu napajanja pretpostavljajući stalnu prosječnu starost podzemne vode u svakoj točki uzorkovanja. Godina napajanja izračunata je za svaku prosječnu godišnju koncentraciju nitrata kao razlika godine uzorkovanja i prosječne starosti podzemnih voda. Tako dobivene godine napajanja s pripadajućim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi uspoređivane su s vremenskim nizom primjene mineralnih gnojiva.

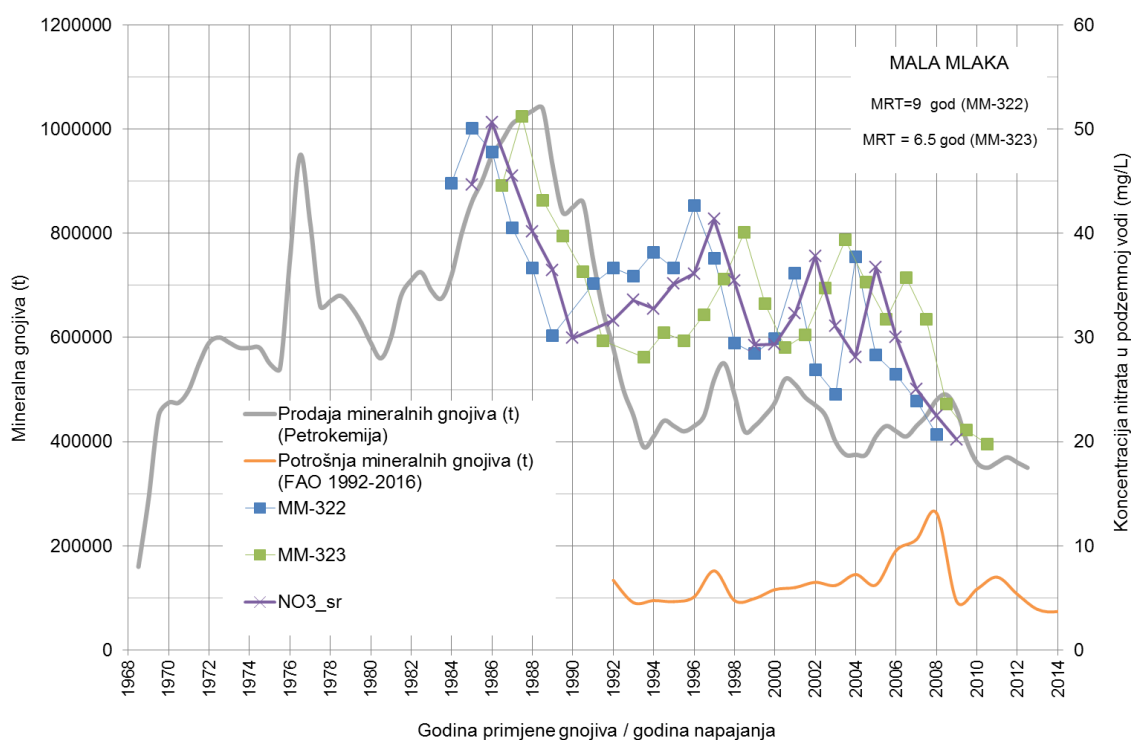
Usporedba potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u istraživanim oksičnim podzemnim vodama s obzirom na procijenjene prosječne starosti podzemnih voda prikazane su na slikama 7.33. (crpilište Mala Mlaka), na slici 7.35. (varaždinsko područje), na slici 7.36. (crpilište Ivanščak zapadno od Koprivnice), na slici 7.37. (crpilište Lipovec istočno od Koprivnice) i na slici 7.38. Razmotrene su prosječne starosti podzemnih voda određene pomoću  $SF_6$  i  $^3H/^3He$ .

Uzimajući u obzir prosječnu starost podzemne vode određenu pomoću okolišnog obilježivača  $SF_6$  na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka proizlazi da postoji konzistentnost između trendova potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (slika 7.8a). Kada se u obzir uzme prosječna starost podzemne vode može se zaključiti da opći trend smanjenja koncentracija  $NO_3^-$  jasno prati smanjenje potrošnje mineralnih gnojiva. Slično pokazuju i periodični trendovi. Primjerice, „pikovi“ 1977 i 1988 (godine primjene gnojiva) odgovaraju „pikovima“ 1994 i 2005 (godina registracije visokih koncentracija nitrata). Povećane koncentracije  $NO_3^-$  u podzemnoj vodi registrirane 2010., te 2013. godine, koje bi u ovom slučaju odgovarale primjeni gnojiva u razdoblju od 1992. do 1996. mogao bi se objasniti ispiranjem nezasićene zone. Naime, to su bile razmjerno kišovite godine kada su zabilježene visoke razine podzemnih voda, ali i povećane koncentracije nitrata koje su ih pratile (slika 7.34). To dovodi do zaključka da specifični uvjeti, kao što su hidrološke prilike u vrijeme uzorkovanja, mogu maskirati trend, u ovom slučaju, sniženja koncentracija nitrata.

S druge strane, na slici 7.33b prikazani su rezultati iste usporedbe u slučaju prosječne starosti podzemne vode određenu pomoću  $^3H/^3He$ . U ovom slučaju je izračunata mlađa podzemna voda pa se krivulja raspodjele koncentracija nitrata pomaknula udesno. Može se zapaziti da i u ovom slučaju postoji konzistentnost između trendova potrošnje mineralnih gnojiva prema podacima Petrokemije i izmjerenih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. Međutim, takvo podudaranje trendova ne postoji u slučaju potrošnje mineralnih gnojiva prema podacima FAO-a na kojima je od 1998. do 2008. izražen trend povećanja potrošnje gnojiva, a prema podacima Petrokemije to nije slučaj.

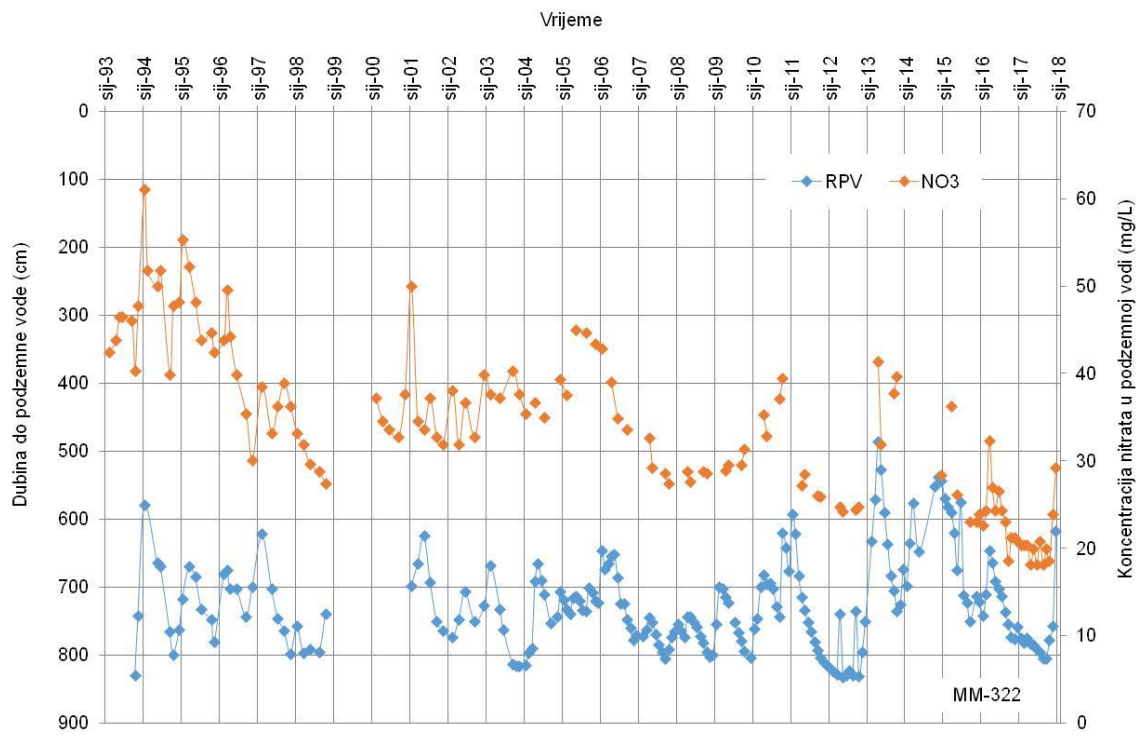


(a)

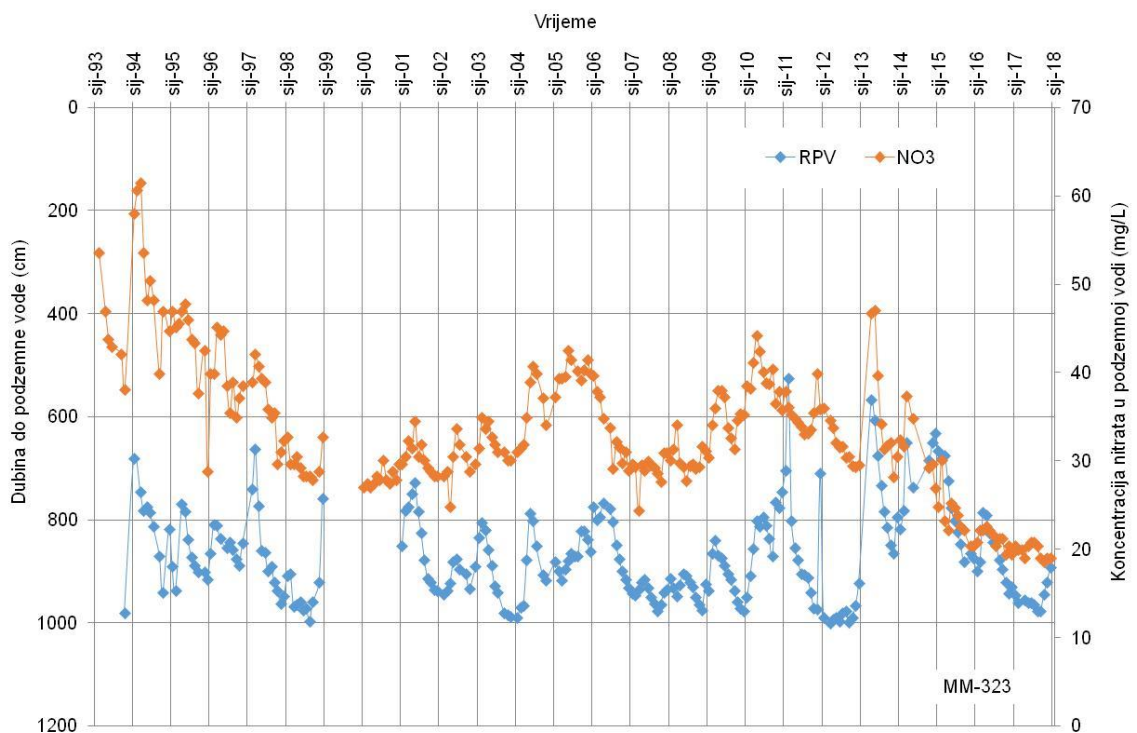


(b)

Slika 7.33. Vremenska serija prodaje/potrošnje (primjene) mineralnih gnojiva i prosječnih godišnjih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara MM-322 i MM-323 s obzirom na godinu napajanja dobivena pomoću (a) CFC-a i SF<sub>6</sub> i (b) <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He. 1993, 2010, 2017 – godine određivanja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



(a)



(b)

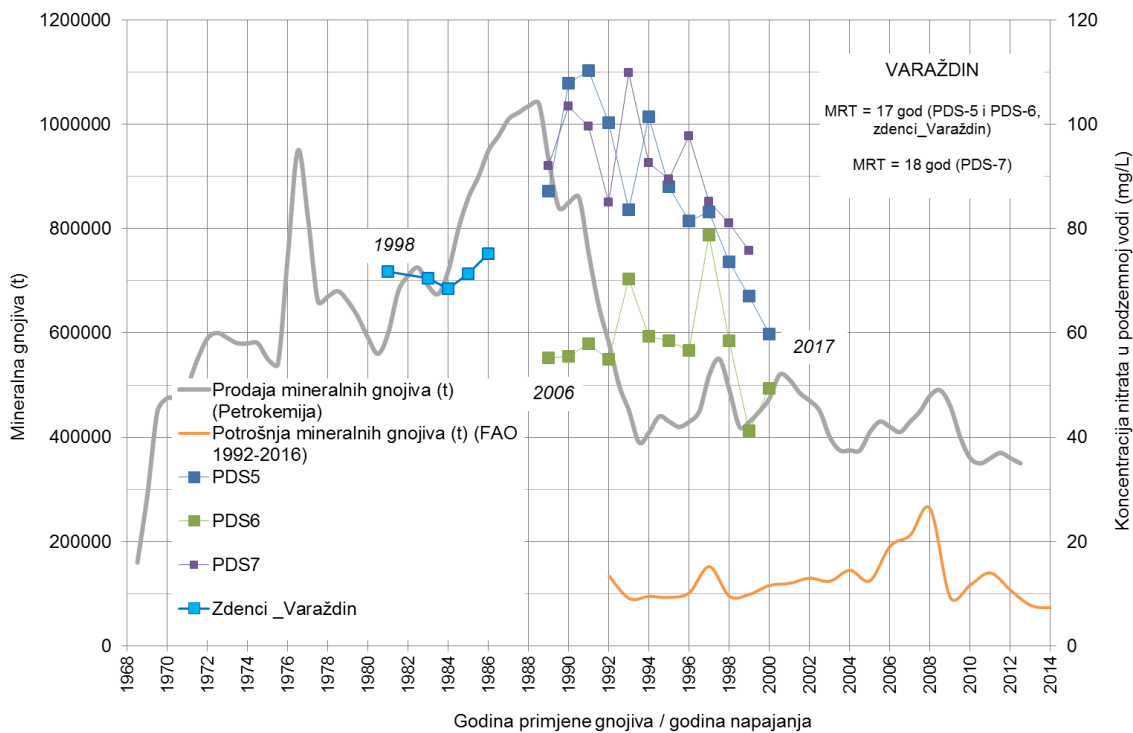
Slika 7.34. Usporedni prikaz vremenskih serija razina podzemne vode i koncnetracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara (a) MM-322 i (b) MM-323.

Uzimajući u obzir prosječnu starost podzemne vode određenu pomoću okolišnih obilježivača SF<sub>6</sub> i <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He na varaždinskom području zapaža se smanjenje potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (slika 7.35), međutim ti trendovi nisu tako jasni kao trendovi piezometara na crpilištu Mala Mlaka. Jedan od razloga može biti u nepostojanju dugog vremena opažanja sadržaja nitrata u analiziranim piezometrima. Drugi razlog može biti u tome da postoje još neki izvor onečišćenja koji utječe na povećane koncentracije nitrata na ovim lokacijama koji maskira utjecaj potrošnje mineralnih gnojiva. Piezometri se nalaze u blizini naselja pa komunalne otpadne vode potencijalno mogu biti dodatni izvor nitrata. Osim podataka o koncentracijama nitrata na lokacijama piezometara PDS-5,6,7 prikazane su i prosječne koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama crpnih zdenaca B-3, B-5, B-7 i B-10 u razdoblju 1998-2003. Prosječna starost podzemne vode za ove zdence je pretpostavljena u iznosu od 17 godina na slici 7.10a, odnosno 11 godina (slika 7.35b) što je prosjek od izračunatih starosti za analizirane piezometre pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He. Na slici 7.35a zapaža se da je povećanje koncentracija nitrata odgovara vremenu povećanja primjene mineralnih gnojiva, međutim s obzirom da se radi o razmjerno malo podataka nije moguće donositi konačne zaključke. S obzirom da zdenci koji zahvaćaju prvi vodonosni sloj na crpilištu Varaždin zbog visokih koncentracija nitrata od početka 2000-tih nisu crpljeni, podatci o kakvoći podzemne vode nisu kontinuirano analizirani. U međuvremenu je izveden zdenac B-11 koji zahvaća dublji vodonosni sloj i kakvoća podzemne vode na njegovoj lokaciji se prati ali se ne može uspoređivati s ovim prethodno navedenim. Koncentracije nitrata iz zdenca B-11 variraju oko 50 mg/L.

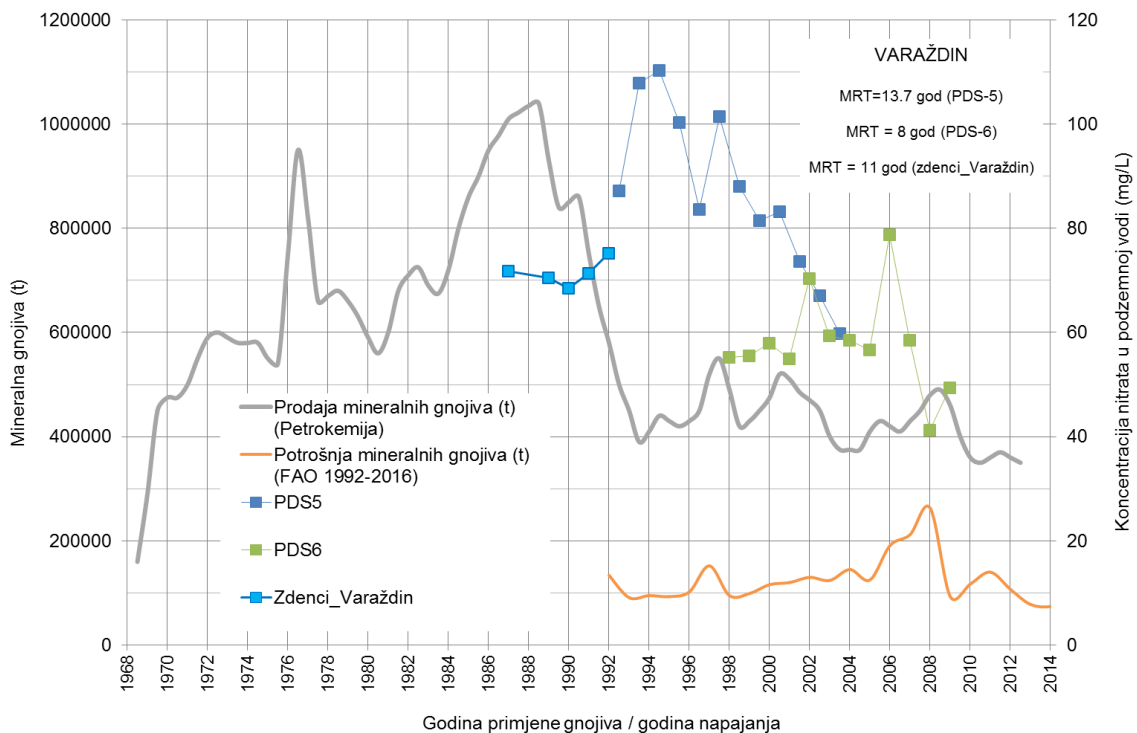
Na slici 7.36. prikazana je usporedba potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata na području crpilišta Ivanščak smještenog zapadno od Koprivnice. Analizirane su lokacije piezometara P-11 i P-12, od kojih bi prva prvenstveno trebala biti pod utjecajem opterećenja dušikom iz poljoprivrede, a druga grada Koprivnice (slika 7.3). S druge strane, vrijednosti molalnog odnosa n(Na<sup>+</sup>)/n(Cl<sup>-</sup>) u podzemnoj vodi na lokaciji piezometra P-11 upućuju na izraženiji utjecaj otpadnih voda. Nažalost, praćenje sadržaja nitrata na ovim lokacijama nije provedeno kontinuirano pa su dodatno u obzir uzeti podatci o prosječnim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi iz crpnih zdenaca i piezometra KPI-4 smještenog sjeverno od crpilišta. Uzimajući u obzir prosječnu starost podzemne vode određenu pomoću okolišnog obilježivača SF<sub>6</sub> na lokaciji piezometra P-11, zapaža se dobro podudaranje trenda smanjenje potrošnje mineralnih gnojiva i trenda koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u KPI-4 i crpnim zdencima (slika 7.36a). Najveće koncentracije nitrata u podzemnoj vodi iz crpnih zdenaca zabilježene su 2017. godine i u ovom slučaju bi odgovarale primjeni gnojiva u 1988. i 1989. godini. S obzirom da je nakon toga nastupilo izraženo smanjenje upotrebe mineralnih gnojiva, za očekivati je da će se to dalje odraziti i na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. Tijekom 2018. godini bilježi se niži sadržaj nitrata, međutim prerano je za donositi konačne zaključke.

S druge strane, na slici 7.36b prikazani su rezultati navedene usporedbe u slučaju prosječne starosti podzemne vode određenu pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He. U ovom slučaju je izračunata mlađa podzemna voda pa se krivulja raspodjele koncentracija nitrata pomaknula udesno kao i na prethodna dva istražna područja. Ako je hipoteza da nitrati u podzemnoj vodi potječu iz mineralnih gnojiva koji su odlagani na poljoprivredne površine točna, tada u slučaju da je starost podzemne vode 16, odnosno gotovo 19 godina proizlazi da su koncentracije nitrata u podzemnoj vodi prije 1992. godine bile znatno više od ovdje prikazanih najvećih koncentracija. Međutim, koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokaciji zdenca Z-1 je 1995. godine određena u iznosu od oko 20 mg/L (Urumović et al., 1996) što je znatno niže od koncentracija koje bi u tim okolnostima trebalo očekivati.



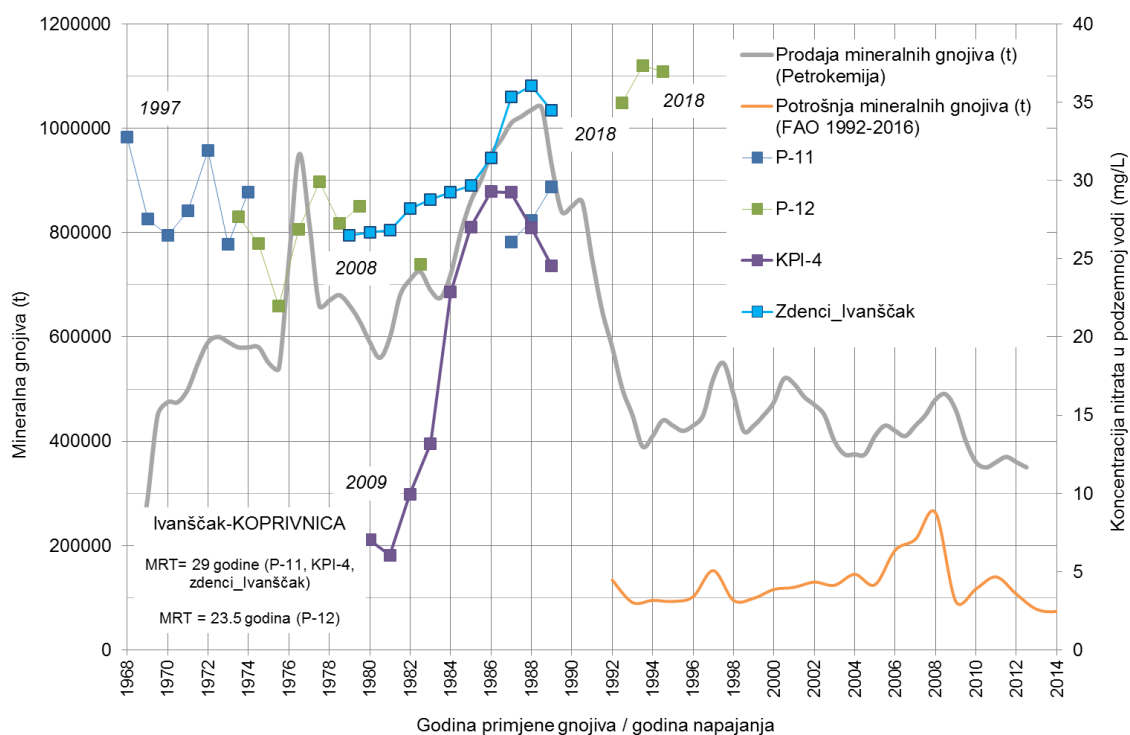


(a)

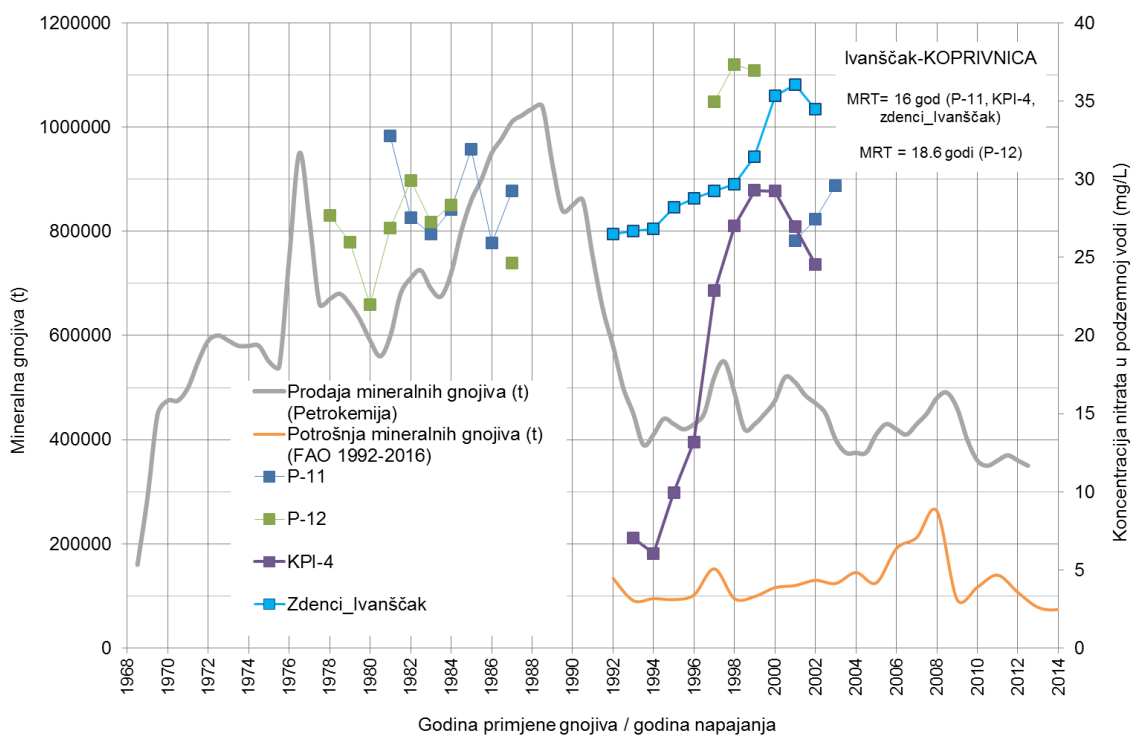


(b)

Slika 7.35. Vremenska serija prodaje/potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara PDS-5, PDS-6 i PDS-7, te prosječnih koncentracija nitrata u crpnim zdencima B-3, B-5, B-7 i B-10 s obzirom na godinu napajanja dobivena pomoću (a) CFC-a i SF<sub>6</sub> i (b) <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He. 1998, 2006 i 2017 – godine određivanja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



(a)

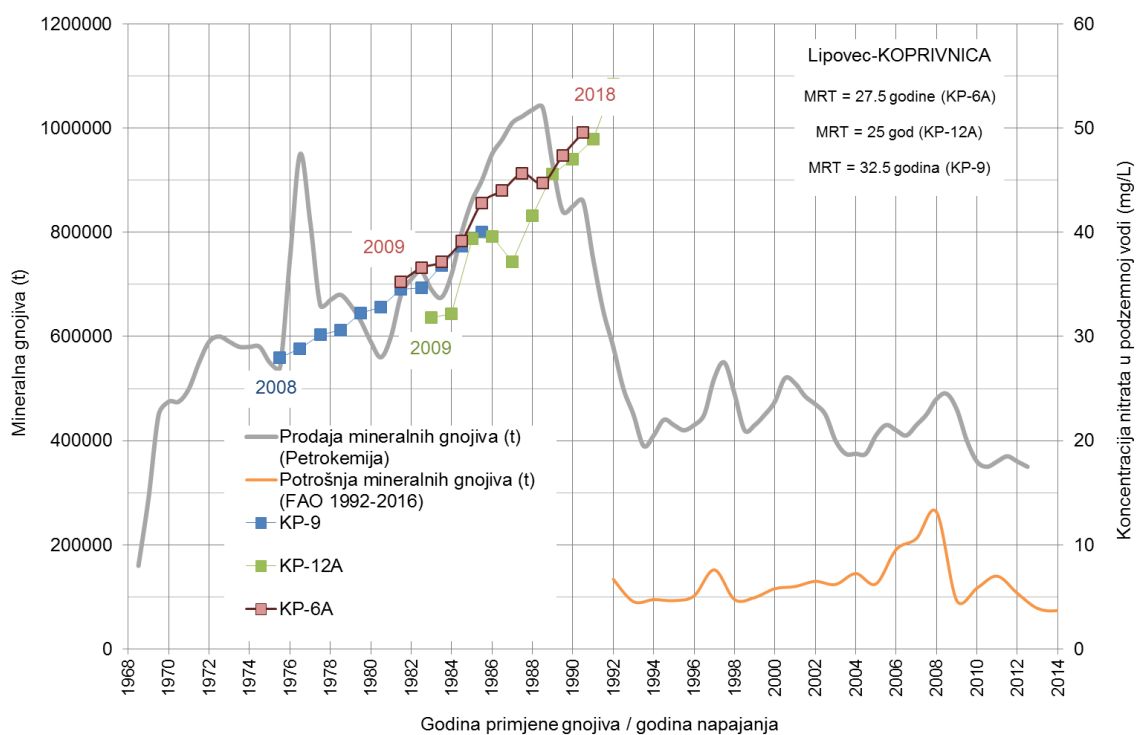


(b)

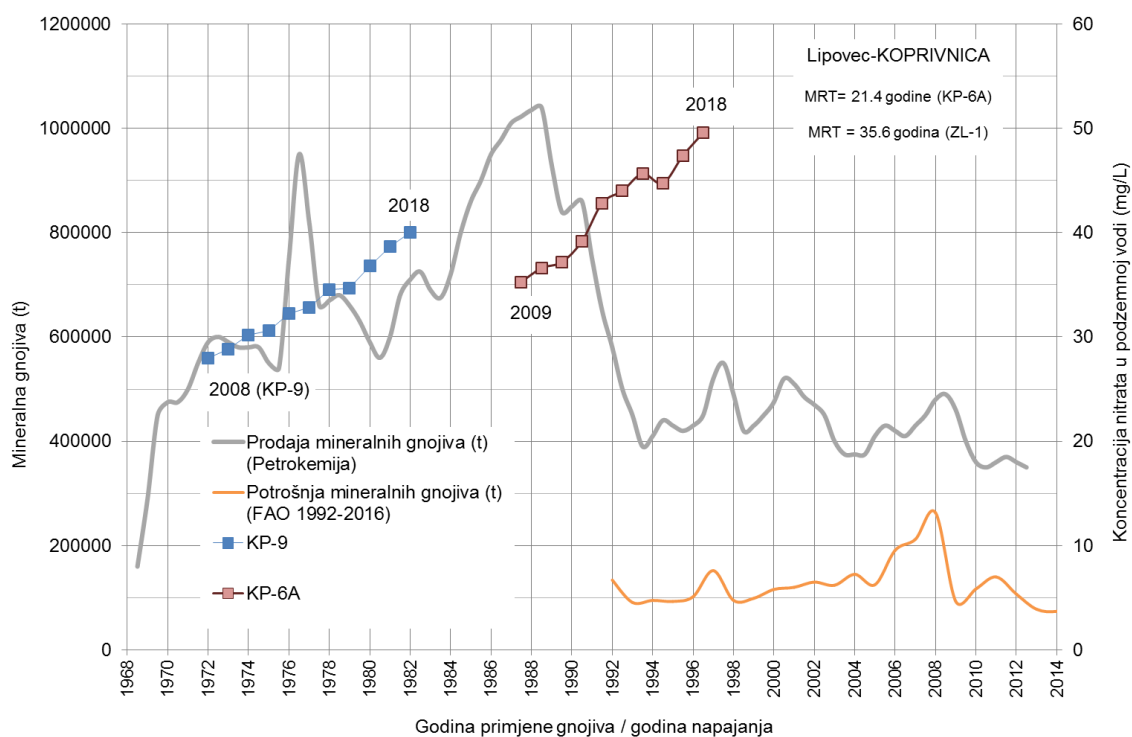
Slika 7.36. Vremenska serija prodaje/potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara P-11, P-12, KPI-4, te prosječnih koncentracija nitrata u crpnim zdencima s obzirom na godinu napajanja dobivena pomoću (a) CFC-a i SF<sub>6</sub> i (b) <sup>3</sup>H<sup>3</sup>He. 1997, 2008, 2009, 2018 – godine određivanja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

U slučaju istražnih lokacija na priljevnom području crpilišta Lipovec, koncentracije nitrata i u plitkom (piezometri KP-6A i KP-9A) i u dubokom vodonosniku (piezometar KP-9 i crpni zdenac ZL-1) pokazuju trend povećanja. Prema prosječnoj starosti podzemne vode određene pomoću okolišnog obilježivača SF<sub>6</sub> i usporedbom koncentracija nitrata s potrošnjom mineralnih gnojiva moglo bi se zaključiti da bi sadržaj nitrata u podzemnoj vodi iz plićeg vodonosnika uskoro trebao promijeniti trend od onog uzlaznog (povećanje koncentracija) u silazni (smanjenje koncentracija nitrata) (slika 7.37a). Za dublji vodonosnik to ne vrijedi i povećanje nitrata u podzemnoj vodi bi se moglo mjeriti još sljedećih 5-6 godina.

U slučaju prosječne starosti podzemne vode određene pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He (slika 7.37b), sniženje sadržaja nitrata u plićem vodonosniku, ako su oni posljedica utjecaja potrošnje mineralnih gnojiva, trebalo je već nastupiti. U dubljem vodonosniku bi trebali rasti još narednih oko 8 godina.



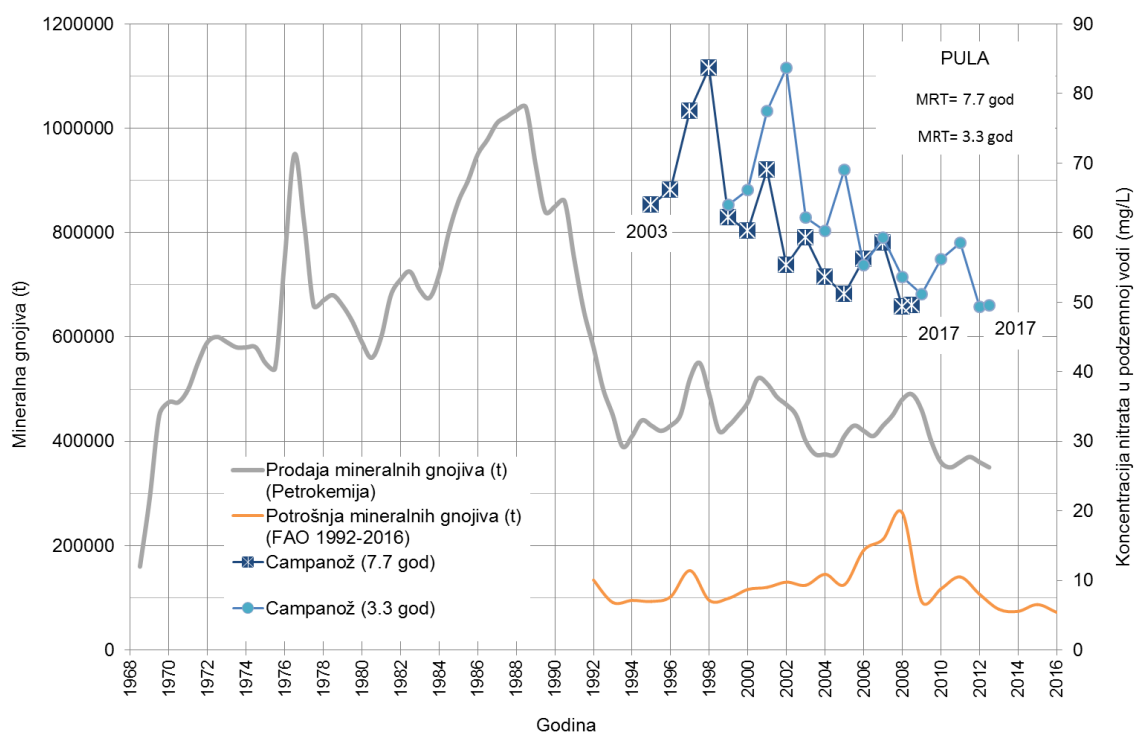
(a)



(b)

Slika 7.37. Vremenska serija prodaje/potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara KP-6A, KP-12A i KP-9 s obzirom na godinu napajanja dobivena pomoću (a) CFC-a i SF<sub>6</sub> i (b) <sup>3</sup>H<sup>3</sup>He. 2008, 2009, 2017 – godine određivanja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Na pulskom području prosječna starost podzemne vode izračunata je samo pomoću <sup>3</sup>H<sup>3</sup>He na lokaciji zdenca Campanož. Trend koncentracija nitrata se smanjuje što je u skladu s trendom potrošnje mineralnih gnojiva (slika 7.38). S obzirom da je u izračunu prosječne starosti podzemne vode izračunata i razmjerno velika greška, na slici je prikazana krivulja sadržaja nitrata u slučaju starosti podzemne vode od 8 godina i ista krivulja u slučaju starosti od oko 3 godine (greška je 4.4 godine). Usporedbom s krivuljom potrošnje mineralnih gnojiva moglo bi se zaključiti da postoji djelomično podudaranje trendova u potrošnji gnojiva prema podacima Petrokemije, ali ne i s podacima FAO-a jer se po ovim podacima potrošnja gnojiva od 2000. do 2008. povećavala. I ovdje treba istaknuti da nitrati u podzemnim vodama na pulskom području vjerojatno nemaju podrijetlo samo u poljoprivrednoj djelatnosti već dijelom potječu i iz otpadnih voda jer u mnogim okolnim naseljima otpadne vode se ispuštaju u septičke jame iz kojih se procjeđuju u podzemne vode.



Slika 7.38. Vremenska serija prodaje/potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokaciji zdenca Campanož kod Pule s obzirom na godinu napajanja dobivenu pomoću (a) CFC-a i SF<sub>6</sub> i (b) <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He. 2003, 2016 – godine određivanja NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

## 9. Zaključak s prijedlogom daljnjih istraživanja

Cilj ove studije bio je razmotriti kriterije koji bi pomogli ocjeni učinkovitosti mjera zaštite koje se poduzimaju u cilju zaštite podzemnih voda. U konačnici ti kriteriji pomažu i ocjeni stanja podzemnih voda, a posebno su vrijedni za procjenu trendova pojedinih pokazatelja kakvoće podzemne vode. U Hrvatskoj je kakvoća podzemne vode dobra i u većini slučajeva zadovoljava uvjete kako za pitku vodu, tako i one ekološke. Izuzetak su nitrati zbog kojih je stanje CPV-a Varaždinsko područje i Južna Istra svrstane u loše stanje, a CPV Legrad-Slatina u rizik od nepostizanja cilja „sprječavanje pogoršavanja stanja CPV“ i cilja „postići dobro stanje podzemnih voda (kemijsko)“ zbog nitrata.

Analizirajući iskustva drugih zemalja u ocjeni učinkovitosti mjera zaštite proizašlo je da ocjena starosti podzemne vode, odnosno ocjena vremena proteklog od napajanja predstavlja važan kriterij. Takav kriterij je usvojen i razmotren na način da su istraživanja bila usmjerena na analizu moguće povezanosti nitrata kao jednog od glavnih pokazatelja loše kakvoće podzemne vode i opterećenja iz poljoprivredne djelatnosti.

Za izračun vremena proteklog od napajanja podzemne vode, odnosno prosječne starosti podzemne vode, kako je ovaj termin najvećim dijelom korišten u ovoj studiji, korišteni su okolišni obilježivači (CFC-i, SF<sub>6</sub> i <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He) čiji se sadržaj u podzemnim vodama istraživanih područja prvi put analizirao. Izabrana su četiri istražna područja: priljevno područje crpilišta Varaždin (CPV Varaždinsko područje), priljevna područja crpilišta Ivanščak i Lipovec (CPV legrad-Slatina), priljevno područje crpilišta Mala Mlaka (CPV Zagreb) i južna Istra (CPV Južna Istra). Podzemne vode na svim ovim područjima su oksične i sadrže povećane koncentracije nitrata, a uglavnom su akumulirane u plicem dijelu vodonosnog sustava. Izuzetak je crpilište Lipovec kod Koprivnice gdje je u obzir uzet i dublji dio vodonosnog sustava, također zbog povećanih koncentracija nitrata. Analize okolišnih obilježivača u podzemnim vodama načinjene su u inozemnim laboratorijima jer takvih kod nas nema.

Analize CFC-a i SF<sub>6</sub> pokazale su da se prosječna starost podzemnih voda iz CFC-ova uglavnom ne može odrediti (posebice CFC-12 i CFC-11) zbog recentne kontaminacije ovim obilježivačima. Za izračun prosječne starosti uglavnom je korišten SF<sub>6</sub>. Utvrđeno je da podzemne vode na lokacijama istraživanih piezometara u varaždinskom i zagrebačkom području sadrže visoki udio „mlade“ vode (obično se mladom vodom smatra voda koja se u podzemlje infiltrirala unazad 50 godina), koji iznosi preko 80%. Na koprivničkom području udio „mlade“ vode iznosi 43-64% u plicem dijelu vodonosnog sustava, odnosno 37% u dubljem dijelu. Starosti podzemnih voda izračunate pomoću SF<sub>6</sub> procijenjene su u iznosima oko 17 godina na varaždinskom i zagrebačkom području, a 23.5-32.5 na koprivničkom području. Najveća prosječna starost podzemne vode i najmanji udio „mlade“ vode procijenjeni su u dubljem dijelu vodonosnog sustava što je i logično jer podzemna voda dotječe sa znatno veće daljine.

Prosječne starosti podzemne vode izračunate pomoću <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He ne poklapaju se s onim procijenjenim pomoću SF<sub>6</sub>. U pravilu su manje za sve analizirane lokacije osim za one na kojima je zahvaćen dublji dio vodonosnog sustava. Prosječna starost podzemne vode iz zdenca ZL-1 izračunata je u iznosu od 35.6 godina, dok je iz piezometra KP-9 pomoću SF<sub>6</sub> iznosila 32.5 godine. Ako se to razmotri sa stanovišta raspodjele prosječne starosti podzemne vode tada to djeluje logično jer zdenac ZL-1 zahvaća i onaj dio naslaga koje zahvaća piezometar KP-9 u njegovoj neposrednoj blizini, ali i naslage 50 m dublje od toga.

Prosječne starosti podzemnih voda su u sljedećem koraku iskorištene za usporedbu povijesnog niza izmjerenih koncentracija nitrata s povijesnim nizom potrošnje mineralnih gnojiva u Hrvatskoj. Nažalost, egzaktni podaci o potrošnji mineralnih gnojiva, a posebice o višku dušika koji najbolje opisuje opterećenje podzemnih voda iz poljoprivrede, u daljnjoj prošlosti ne postoje pa su iskorišteni podaci o prodaji mineralnih gnojiva (izvor Petrokemija). Pretpostavljeno je da trend potrošnje gnojiva odgovara trendu prodaje. Usporedba je načinjena na temelju metodologije koja je u zemljama poput Danske, Nizozemske, Velike Britanije i drugdje u svijetu već korištena. Godina uzorkovanja prevedena je u godinu napajanja pretpostavljajući stalnu prosječnu starost podzemne vode u svakoj točki uzorkovanja. Tako dobivene godine napajanja s pripadajućim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi uspoređivane su s vremenskim nizom primjene mineralnih gnojiva. Prilikom usporedbe razmatrani su samo trendovi, tj. da li su promjene potrošnje mineralnih gnojiva praćene promjenama sadržaja nitrata u podzemnim vodama. Utvrđeni su trendovi smanjenja koncentracija nitrata u podzemnim vodama u većini analiziranih područja: Varaždin, Zagreb, Pula što se poklapa s potrošnjom mineralnih gnojiva. Za analizirane lokacije na crpilištu Mala Mlaka (Zagreb) utvrđeno je da se za obje vrijednosti prosječne starosti podzemnih voda vremenski nizovi sadržaja nitrata i potrošnje gnojiva razmjerno dobro poklapaju. U slučaju varaždinskih piezometara i jednog zdenca u Puli to nije tako jasno izraženo. Na istraživanim lokacijama na crpilištu Ivanščak postoje naznake da bi trend smanjenja sadržaja nitrata mogao uskoro nastupiti ako već nije i nastupio na što upućuju mjerenja sadržaja nitrata tijekom 2018. godine. Ipak jedna godina praćenja je premalo da bi se to sa sigurnošću moglo zaključiti. Na crpilištu Lipovec istočno od grada Koprivnice, daljnje povećanje nitrata u podzemnoj vodi iz dubljeg dijela vodonosnog sustava mogla bi potrajati i u sljedećih nekoliko godina. U plićem dijelu takvo smanjenje je već trebalo nastupiti, međutim ono još nije registrirano.

Za povećanje sigurnosti navedenih rezultata svakako bi bilo potrebno nastaviti ovakva istraživanja na ovim lokacijama. U istraživanja bi trebalo uključiti veći broj piezometara, kako onih plitkih, tako i onih dubokih. Primjerice, Danska je zaključke donijela na temelju analize prosječne starosti podzemnih voda na 194 lokacije (oksični uvjeti) na kojima se prati kakvoća podzemnih voda. Istraživanja su trajala u razdoblju 1997.-2006. Predlaže se korištenje istih okolišnih obilježivača kao i u ovoj studiji. CFC-ovi će uskoro u potpunosti biti neupotrebljivi za datiranje podzemnih voda, pa bi određivanje njihovih koncentracija u podzemnim vodama trebalo što prije provesti. SF<sub>6</sub>, koji se određuje zajedno sa CFC-ima, moći će se, uz <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, koristiti i dalje. Osim gore navedenih u obzir dolazi još i korištenje <sup>85</sup>Kr, međutim za analizu je potreban veliki uzorak vode (120-360 L).

Kao što je navedeno u studiji svaki od razmatranih okolišnih obilježivača ima svoje prednosti i mane. Kod korištenja CFC-ova treba voditi računa o njihovima ograničenjima i mogućim izvorima grešaka u datiranju vode s obzirom na oksičnost/anoksičnost sredine, debljinu nezasićene zone, mikrobiološku degradaciju, kemijske procese, difuziju i disperziju, suvišak zraka i sl. CFC-ovima se mogu datirati oksične podzemne vode, ali ne i anoksične, dok se obilježivači SF<sub>6</sub> i <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He mogu koristiti i za anoksične podzemne vode. Kod korištenja SF<sub>6</sub> uz debljinu nezasićene zone posebice se izdvaja suvišak zraka kao i kod korištenja <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He. Problem suviška zraka posebno do izražaja dolazi u krškim podzemnim vodama. U krškim vodonosnicima može biti i značajna prirodna pozadinska koncentracija SF<sub>6</sub> što stvara nesigurnost u datiranju podzemne vode. U ovim istraživanjima se pokazalo da je greška u izračunu starosti podzemne vode na lokaciji zdenca Campanož kod Pule iznosi čak više od polovice izračunate starosti. Za utvrđivanje nesigurnosti nužno je prikupiti veći broj mjerenja

koji se analiziraju statističkim metodama. Također je važno koristiti više različitih obilježivača.

S obzirom da su podzemne vode koje se u Hrvatskoj u najvećoj mjeri koriste relativno mlade vode (< 100 godina), Argon ( $^{39}\text{Ar}$ ), ugljik ( $^{14}\text{C}$ ) i helij 4 ( $^4\text{He}$ ) nisu primjereni obilježivači ovih podzemnih voda. Nedavno je predstavljen novi obilježivač koji se može koristiti za datiranje podzemnih voda mlađih od 100 godina, Halon-1301 (Beyer, 2015). Dosadašnja istraživanja ovog obilježivača omogućila su daljnju procjenu njegove učinkovitosti kada se koristi sam i u kombinaciji s tricijem i/ili  $\text{SF}_6$ , međutim, vjerojatno će proći još neko vrijeme prije nego što njegovo korištenje uđe u širu uporabu.

Uz ispitivanje starosti podzemnih voda važno je što detaljnije interpretirati bilancu dušika iz odnosa potrošenih i iskorištenih količina i izračunati suvišak N. Tada će se moći detaljnije uspoređivati i količine potrošenih mineralnih gnojiva s koncentracijama podzemnih voda. Usporedo s ovim analizama važno je napraviti i analize kojima će se konkretno utvrditi podrijetlo nitrata. Za to je potrebno načiniti analize stabilnih izotopa  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u  $\text{NO}_3$  u uzorcima podzemnih voda. U novije vrijeme se sve veća pozornost posvećuje i analizama novih kontaminanata („emerging contaminants“) koji podrijetlo mogu imati iz različitih izvora (otpadne vode, poljoprivreda ...).

Općenito se može reći da definiranje prosječne starosti podzemnih voda, odnosno vremena proteklog od infiltracije vode u podzemlje, uz monitoring podzemnih voda predstavlja jedan od najvažnijih kriterija za ocjenu učinaka mjera zaštite. Na temelju ovog parametra sa znatnom sigurnošću se mogu predvidjeti trendovi kakvoće podzemnih voda, te projektirati optimalan monitoring podzemnih voda.



## Literatura

- AFEAS (1997): Production, sales and atmospheric release of fluorocarbons through 1995. Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study Program Office, The West Tower - Suite 400, 1333 H Street NW, Washington, DC 20005, U.S.A.
- Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sveučilište J.J. Strossmayer Poljoprivredni fakultet, OIKON d.o.o. & Hrvatski geološki institut (2015): Utjecaj poljoprivredne djelatnosti na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj.
- Bang, M. (2005): Monitoring effectiveness of the EU Nitrate Directive Action Programmes: Approach by Sweden. RIVM report.
- Beyer, M. (2015): Characterization of Groundwater with Complementary Age Tracers. Doctoral Thesis. Victoria University of Wellington.
- Biondić, R., Kapelj, S. & Rubinić, J., (2004): Granični vodonosnici Hrvatske i Slovenije između Kvarnerskog i Tršćanskog zaljeva. HGI, Zagreb.
- Biondić, B., Kapelj, S., Biondić, D., Biondić, R., & Novosel, A. (2002): Studija ugroženosti sliva rijeke Kupe. HGI, Zagreb.
- Biondić, B., Kapelj, S., Kuhta, M. (1999): Vodnogospodarska osnova Republike Hrvatske. GIS Istre - hidrogeologija. IGI, Zagreb.
- Brkić, Ž., Kuhta, M. & Hunjak, T. (2018): Groundwater flow mechanism in the well-developed karst aquifer system in the western Croatia: Insights from spring discharge and water isotopes. *Catena (Cremlingen)*, 161, 14-26.
- Brkić, Ž., Briški, M. & Marković, T. (2016): Use of hydrochemistry and isotopes for improving the knowledge of groundwater flow in a semiconfined aquifer system of the Eastern Slavonia (Croatia). *Catena (Cremlingen)*, 142, 153-165.
- Brkić, Ž., Larva, O & Marković, T. (2014): Hidrogeološka studija u svrhu definiranja eksploatacijskih zaliha podzemne vode na području Koprivnica – Đurđevac. HGI, Zagreb.
- Brkić, Ž., Marković, T. & Larva, O. (2013): Jasenik - dodatni vodoistražni radovi - hidrogeološka istraživanja. HGI, Zagreb.
- Brkić, Ž., Kapelj, S., Larva, O. & Marković, T. (2003): Hidrogeološka interpretacija hidrogeokemijskih istraživanja i kakvoće podzemne vode u aluvijalnom vodonosniku na širem području Zagreba. IGI, Zagreb.
- Bu, X. & Warner, MJ (1995): Solubilities of chlorofluorocarbons 113 in water and seawater. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42/7, 1151-1161.
- Beijen, B.A., van Rijswick, H. & Anker, H. (2014): The Importance of Monitoring for the Effectiveness of Environmental Directives: A Comparison of Monitoring Obligations in European Environmental Directives. *Utrecht Law Review*, 10/2, 10 str.
- Cambray, A.R., Marks, M.J., Dawes, S., Ward, R., Hallard, M., MacDonald, A.M., Ruddle, O. & McConvey, P. (2005): Monitoring effectiveness of the EU Nitrate Directive Action Programmes: Approach by the United Kingdom. RIVM report.
- Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (1998): Groundwater chemical methods for recharge studies. Csiro Publishing. 24 str.

- Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (2000): Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Springer, 529 str.
- Cook, P.G. and Solomon, D.K. (1995). Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater with chlorofluorocarbons and dating krypton 85. Water Resources Research 31, 263-270.
- Cosgrove, B.A. & Walkley, J. (1981): Solubilities of gases in H<sub>2</sub>O and <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O. Journal of Chromatography A. 216, 161-167.
- Craig, H. (1961): Isotope variations in meteoric waters. Science 133, 1702-1703.
- Dalgaard et al, (2014): Policies for agricultural nitrogen management – trends, challenges and prospects for improving efficiency in Denmark. Environ. Res. Lett. 9, 16 str.
- Dalgaard, T., Hutchings, N., Dragosits, U., Olesen, J. E., Kjeldsen, C., Drouet, J.,L., & Cellier, P. (2011): Effects of farm heterogeneity on modelling and upscaling of nitrogen losses and greenhouse gas emissions in agricultural landscapes, Environ. Pollut., 159, 3183–3192.
- European Environmental Agency (2005): Agriculture and environment in EU-15 – the IRENA indicator report, EEA Report No 6/2005 ISBN 92-9167-779-5, ISSN 1725-9177, EEA, Copenhagen.
- Fulda, C. & Kinzelbach, W. (2000): Sulphur hexafluoride (SF<sub>6</sub>) as a new age-dating tool for shallow groundwater: methods and first results. Proc. International Conference on Tracers and Modelling in Hydrogeology, Liege, Belgium. IAHS Publication no. 262, 181-185.
- Han, L.F., Roller-Lutz, Z., Hunjak, T., Lutz, H.O., Matsumoto, T. & Aggarwal, P. (2017): Groundwater responses to recharge in the Gacka Area, Croatia, as revealed by stable isotopes, tritium, CFCs and noble gases. Geochemical Journal, 51, 391-407.
- Hansen, B., Dalgaard, T., Thorling, L., Sorensen, B. & Erlandsen, M. (2012): Regional analysis of groundwater nitrate concentrations and trends in Denmark in regard to agricultural influence. Biogeosciences, 9, 3277–3286.
- Hansen, B., Thorling, L., Schullehner, J., Termansen, M. & Dalgaard, T. (2017): Groundwater nitrate response to sustainable nitrogen management. Scientific Reports, 7:8566. DOI: 10.1038/s41598-017-07147-2
- IGH-IGI (2003): Geofizički i hidrogeološki istražni radovi, dolina Dubočanke - Papuk, Institut građevinarstva Hrvatske i Institut za geološka istraživanja, Zagreb.
- Horvatinčić, N., Barešić, J., Krajcar Bronić, I., Karman, K., Forisz, I. & Obelić, B. (2011): Study of the bank filtered groundwater system of the Sava River at Zagreb (Croatia) using isotope analyses. Central European Geology, 54, 1-2, 121-127.
- Hunjak, T. (2015): Prostorna distribucija izotopa kisika i vodikovih u oborinama u Hrvatskoj. Doktorski rad. Prirodoslovno-matematički fakultete Sveučilišta u Zagrebu. 82 str.
- IAEA (2006): Use of chlorofluorocarbons in hydrology, A guidebook.
- IAEA/WMO: Global network of isotopes in Precipitation. The GNIP database. Dostupna na: [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS\\_resources\\_gnip.html](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html)

- Johnston, C.T., Cook, P.G., Frappe, S.K., Plummer, L.N., Busenberg, E. & Blackport, R.J. (1998): Ground Water Age and Nitrate Distribution Within a Glacial Aquifer Beneath a Thick Unsaturated Zone. *Groundwater*, 36(1) 171-180.
- Kapelj, S., Kapelj, J. & Singer, D. (2002): Hidrogeološka istraživanja slivnog područja izvora Jadro i Žrnovnica. IGI, Zagreb.
- Kazemi, G., A., Lehr, J.H. & Perrochet, P. (2005): *Groundwater Age*. John Wiley & Sons, 288 str.
- Kuhta, M., (2014): Hidrogeološka istraživanja na području izvorišta Tisovac na Papuku. HGI, Zagreb.
- Kuhta, M., Brkić, Ž. & Kuhta, L. (2013): Izvor Rječine i sjeverozapadni rub Grobničkog polja, hidrogeološki radovi - hidrokemijska i izotopna istraživanja. HGI, Zagreb.
- Larva, O. Marković, T. & Mraz, V. (2014): Krapinsko-zagorska županija- Crpilište Lobor – Hidrogeološki istražni radovi s ciljem utvrđivanja eksploatacijskih zaliha. HGI, Zagreb.
- Larva, O. (2008): Ranjivost vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Doktorski rad, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.
- Lindsey, B.D., Philips, S.W., Donnelly, C.A., Speiran, G.K., Plummer, L.N., Bohlke, J.K., Focazio, M.J., Burton, W.C. & Busenberg, E. (2003): Residence times and nitrate transport in ground water discharging to streams in the Chesapeake Bay Watershed. USGS, Water-Resources Investigations Report 03-4035.
- Manish Kumar, Kalpana Kumari, Umesh Kumar, SinghAL. Ramanathan (2009): Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab: conventional graphical and multivariate statistical approach. *Environ Geol* 57:873–884.
- McMahon, P.B. & Chapelle, F.H. (2008): Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*, 46/2, 259-271.
- Maiss, M., Steele, L.P., Francey, R. J., Fraser, P. J., Langenfelds, R. L., Trivett, N. B.A & Levin, I. (1996): Sulfur hexafluoride- a powerful new atmospheric tracer. *Atmos. Environ.* 30, 1621-1629.
- Maloszewski, P., Rauert, W., Stichler, W. & Herrmann, A. (1983): Application of flow models in an alpine catchment area using tritium and deuterium data.- *J. Hydrol.*, 66, 319-330.
- Maloszewski, P., Rauert, W., Trimborn, P., Herrmann, A. & Rau, R., (1992): Isotope hydrological study of mean transit times in an alpine basin (Wimbachtal, Germany).- *J. Hydrol.*, 140, 343-360.
- Maloszewski P., Stichler, W., Zuber, A. & Rank, D. (2002): Identifying the flow systems in a karst-fissured-porous aquifer, the Schneevalpe, Austria, by modelling of environmental  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  isotopes.- *J. Hydrol.*, 256 (1-2), 48-59.
- Mance, D., Hunjak, T., Lenac, D., Rubinić, J. & Roller-Lutz, Z. (2014): Stable isotope analysis of the karst hydrological systems in the Bay of Kvarner (Croatia). *Appl. Rad. and Isot.*, 90, 23-34.
- Mandić, M., Bojić, D., Roller-Lutz, Z., Lutz, Hans O. & Krajcar Bronić, I. (2008): Note on the spring region of Gacka River (Croatia). *Isotopes in Environmental and Health Studies*. 44, 2; 201-208.

Marković, T., Larva, O., Brkić, Ž., Dolić, M. & Kuhta, M. (2015): Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

Mesić, M. et al. (2002): Procjena stanja, uzroka i veličine pritiska poljoprivrede na vodne resurse i more na području republike Hrvatske, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za opću proizvodnju bilja. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Mesić M., Romić, D., Husnjak, S., Lončarić, Z. & Poljak, M. (2011): Scientific base for determination of nitrate vulnerable zones in Croatia. CASEE-Conference „The EU Strategy for the Danube region – with specific emphasis on Land and Water Management and the Environmental“. April 28th -29th, 2011, St.Istvan University, Gödöllő, Hungary.

Mraz, V. & Marković, T. (2006): Nastavak geološko-strukturnih, hidrogeoloških, hidrogeokemijskih i izotopnih istraživanja na lokaciji Pašino vrelo kod Hrvatske Kostajnice. HGI, Zagreb.

Oster, H. (1994): Datierung von Grundwasser mittels FCKW: Voraussetzungen, Möglichkeiten und Grenzen (in German). PH Thesis, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, Germany.

Oster, H. (2018): Short interpretation of the CFC and SF<sub>6</sub> results - project Croatia.

Oster, H., Sonntag, C., & Münnich, K. O. (1996): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. Water Resources Research, 32, 2989–3001.

Ozyurt, N.N., Lutz, O.H., Hunjak, T., Mance, D. & Roller-Lutz, Z. (2014): Characterization of the Gacka River basin karst aquifer (Croatia): Hydrochemistry, stable isotopes and tritium - based mean residence time. Science of the Total Environment, 487, 245-254.

Palcsu L., Major Z., Köllő Z. & Papp L. (2010): Using an ultrapure <sup>4</sup>He spike in tritium measurements of environmental water samples by the <sup>3</sup>He-ingrowth method. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 24, 698-704.

Pavičić, A., Terzić, J. & Marković, T. (2006): II. faza vodoistražnih radova šireg područja izvorišta Koreničko vrelo. Hidrogeološka istraživanja. HGI, Zagreb.

Pavičić, A., Terzić, J., Marković, T. & Dukarić, A. (2008): Elaborat za uspostavu regionalnog vodocrpilišta Lička Jasenica. HGI, Zagreb.

Plummer, L. N. & E. Busenberg (1999): Chlorofluorocarbons, in Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, P. Cook & A. Herczeg (ed.), chap.15, pp. 441-478, Kluwer Acad., Norwell, Mass.

Pollock, D.W. (1994): User's Guide for MODPATH/MODPATH-PLOT Version 3: A particle tracking post-processing package for MODFLOW, the USGS finite-difference groundwater flow model. USGS Open-File Report 94-464, 249pp.

Schlosser, P., Stute, M., Dorr, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O. (1988): Tritium-<sup>3</sup>He dating of shallow groundwater. Earth Planet. Sci. Lett. 89, 353–362.

Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. & Münnich, K. O. (1989): Tritogenic <sup>3</sup>He in shallow groundwater. Earth Planet. Sci. Lett. 94, 245–256.

Schmoll, O., Howard, G. Chilton, J. & Chorus, I. (urednici) (2006): Protecting Groundwater for Health. Managing the Quality of Drinking-water Sources. World Health Organization. IWA Publishing. 678 str.

- Seifert, D., Sonnenborg, T.O., Scharling, P. & Hinsby, K. (2008): Use of alternative conceptual models to assess the impact of a buried valley on groundwater vulnerability. *Hydrogeology journal*, 16, 659-674.
- Solomon, D.K., Poreda, R.J., Schiff, S.L. & Cherry, J.A. (1992): Tritium and helium 3 as groundwater age tracers in the Borden aquifer. *Water Resour. Res.*, 28, 741-755.
- Solomon, D.K., Schiff, S.L. Poreda, R.J. & Clarke, W.B. (1993): A validation of the  $^3\text{H}/^3\text{He}$  method for determining groundwater recharge. *Water Resour. Res.*, 29, 2951-2962.
- Stockmarr, J., Grant, R. & Jorgensen, U. (2005): Monitoring effectiveness of the EU Nitrate Directive Action Programmes: Approach by Denmark. RIVM report.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996.): *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* John Wiley & Sons, INC. New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore.
- Tolstikhin, I.N. & Kamenskiy, I.L. (1969): Determination of groundwater ages by the T- $^3\text{He}$  method. *Geochemistry International*, 6, 810–811.
- Unterweger, M.P., Coursey, B.M., Schima, F.J. & Mann W.B. (1980): Preparation and Calibration of the 1978 National Bureau of Standards Tritiated-water Standards. *Int J Appl Radiat Isot.* 31, 611–614.
- Urumović, K., Hlevnjak, B. & Gold, H. (1996): Hidrogeološka studija razvitka crpilišta Ivanščak. Maksimalne crpne količine i vodozaštitna područja. RGN fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- van Grinsven, H.J.M., Tiktak, A. & Rougoor, C.W. (2016): Evaluation of the Dutch implementation of the nitrates directive, the Water framework directive and the national emission ceilings directive. *NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences*, 78, 69–84.
- van Grinsven, H.J.M., Bouwman, L., Cassman, K.G. & van Es, H.M., McCrackin, M.L. & Beusen, A.H.W. (2015): Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *Journal of Environmental Quality*.
- Vero, S.E., Basu, N.B., van Meter, K., Richards, K.G., Mellanderl, P.E., Healya, M.G. & Fenton, O. (2018): Review: the environmental status and implications of the nitrate time lag in Europe and North America. *Hydrogeology Journl*, 26, 7- 22.
- Visser, A. (2009) Trends in groundwater quality in relation to groundwater age, PhD thesis, Netherlands Geographical Studies 384, Faculty of Geosciences, Utrecht University, Netherlands.
- Visser, A., Broers, H.P. & Bierkens, F.P. (2007): Dating degassed groundwater with  $^3\text{H}/^3\text{He}$ . *Water Resources Research*, 43, WIO434, doi.org/10.1029/2006WR005847.
- Vreča, P., Krajcar Bronić, I., Horvatinčić, N. & Barešić, J., (2006): Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations. *J Hydrol.*, 330, 457–469.
- Warner, M.J. & Weiss, R.F. (1985): Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-Sea Research Part A-Oceanographic Research Papers*, 32/12, 1485-1497.
- Weiss, R.F. (1968): Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples. *Deep-Sea Res.*, 15, 695-699.

Zoellmann, K., Kinzelbach, W. & Fuld, C. (2001): Environmental tracer transport ( $^3\text{H}$  and  $\text{SF}_6$ ) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management. *Journal of Hydrology* 240, 187–205.