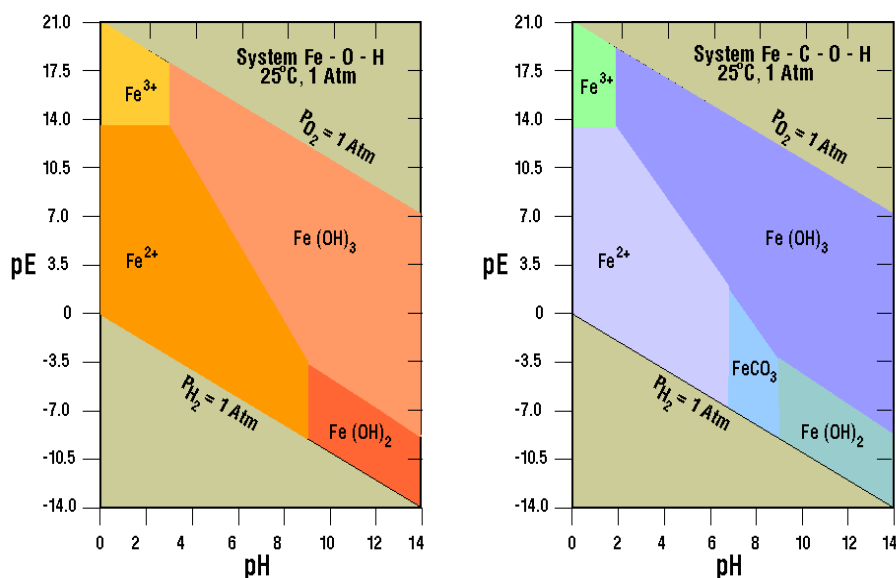


## STANJE PODZEMNIH VODA NA VODNOM PODRUČJU RIJEKE DUNAV S OBZIROM NA PRIRODAN SADRŽAJ METALA I NJIHOV ANTROPOGENI UTJECAJ



Broj: 92/15

Predstojnik Zavoda:

Ravnatelj:

Dr.sc. Josip Terzić, dipl.inž.geol.

Dr.sc. Josip Halamić, dipl.inž.geol.

Zagreb, prosinac 2015

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

**BROJ UGOVORA:** KLASA: 325-01/13-10/227,  
UBROJ: 374-1-2.1-14-7 (Hrvatske vode)  
Br. 2830/14 (Hrvatski geološki institut)

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

**VODITELJ PROJEKTA:** Dr.sc. Tamara Marković, dipl.inž.geol.

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

## SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Pregled europskih i svjetskih metoda određivanja prirodnih koncentracija metala u podzemnim vodama	2
3. Tijela podzemnih voda u slivu Dunava	5
3.1. Opće hidrogeološke značajke tijela podzemnih voda	5
3.2. Opće geokemijske značajke tijela podzemnih voda	29
4. Pojavljivanje i značajke teških metala u prirodi	46
4.1. Željezo	47
4.2. Mangan	48
4.3. Cink	48
4.4. Bakar	49
4.5. Olovo	50
4.6. Arsen	50
4.7. Kadmij	51
4.8. Krom	51
4.9. Nikal	52
4.10. Živa	52
5. Procjena prirodnih koncentracija i graničnih vrijednosti metala u podzemnim vodama	54
5.1. Metodologija	54
5.2. Rezultati	57
6. GIS aplikacija	88
7. Zaključci i preporuke	90
8. Literatura	93

## 1. Uvod

Prema Ugovoru o uslugama, KLASA: 325-01/13-10/227, UBROJ: 374-1-2.1-14-7 (Hrvatske vode), Br. 2830/14 (Hrvatski geološki institut), Hrvatski geološki institut - Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju preuzeo je obvezu izrade projekta *STANJE PODZEMNIH VODA NA VODNOM PODRUČJU RIJEKE DUNAV S OBZIROM NA PRIRODAN SADRŽAJ METALA I NJIHOV ANTROPOGENI UTJECAJ* u okviru kojega je načinjeno sljedeće:

- Dan je pregled europskih i svjetskih metoda određivanja prirodnih koncentracija metala u podzemnim vodama i odabrana je najprikladnija metoda za motreno područje
- Iz monitoringa podzemnih voda kojima raspolažu Hrvatske vode napravljen je odabir uzoraka s obzirom na korelaciju koncentracija odabranih indikatorskih onečišćivala s prisutnim antropogenim utjecajem
- Procijenjena je prirodna koncentracija metala iz dobivenih podataka na temelju znanstvene i stručne ekspertize, statističke obrade i geokemijskih modeliranja
- Procijenjena je prirodna koncentracija metala u podzemnim vodama vodnih tijela u kojima nema nacionalnog monitoringa na temelju znanstvene i stručne ekspertize, statističke obrade i geokemijskih modeliranja na podacima dostupnih u fondu Hrvatskog geološkog instituta
- Formirana je GIS aplikacija
- Te su dane preporuke za standarde kakvoće za metale

## 2. Pregled europskih i svjetskih metoda određivanja prirodnih koncentracija metala u podzemnim vodama

Jedan od glavnih ciljeva Okvirne direktive o vodama (2000/60/EC) i Direktive o zaštiti podzemnih voda od onečišćenja i pogoršanja kakvoće (2006/118/EC) je očuvanje dobrog kemijskog stanja podzemne vode, a da bi se to postiglo potrebno je poznavati prirodne koncentracije hidrogeokemijskih pokazatelja podzemne vode (eng. NBL - natural background levels). U svijetu i Europi provedena su brojna istraživanja na lokalnim, nacionalnim i međudržavnim razinama kako bi se utvrdile prirodne koncentracije pokazatelja u podzemnim vodama (BGR, 2014; BaSeLiNe 2009; BRIDGE 2009; Hinsby et al., 2008; Walter, 2008; Nieto et al., 2005; Wendland et al., 2005, 2006; Reimann i Garet, 2005; Edmunds et al., 2003 itd). Tijekom tih istraživanja nisu razmatrane samo prirodne koncentracije metala već su bili uključeni svi pokazatelji kao što su: pH, temperatura, količina otopljenog kisika, hranjive soli, osnovni kationi i anioni, hidrogenkarbonati.

Svi istraživači su zaključili da bi se uspjelo što bolje odrediti prirodnu koncentraciju motrenih pokazatelja potrebno je dobro poznavati sljedeće : geološku građu vodonosnika (litologija, mineralogija), hidrogeološke značajke vodonosnika (propusnost, hidraulička vodljivost, tramsivnost), litološke i mineraloške, i hidrogeološke značajke krovinskih naslaga, interakciju s površinskim vodama, pH-Eh uvjete u vodonosniku, geokemijske procese u vodonosniku, postojanost antropogenog opterećenja na površini terena te dugi vremenski nizovi izmjerenih pokazatelja. Istraživači su uvidjeli da je jako bitno da se motreni pokazatelji mjere kontinuirano te unificiranim metodama kako bi se dobio što homogeniji niz podataka što je vrlo važno za geokemijsku i statističku obradu podataka (rezultata mjerenja). Zbog prirodne heterogenosti medija kroz koji podzemna voda prolazi pojavljuju se oscilacije motrenih parametara uvjetovane prirodnim promjenama u sustavu npr. promjene razine vode, promjene uvjetovane vegetacijskim ciklusom itd. Također su uvidjeli da bi se dobile što pouzdanije vrijednosti prirodnih koncentracija potrebno je provoditi istraživanja na lokalnom mjerilu duži niz godina kako bi se mogle odvojiti promjene koje su nastale kao posljedica prirodnih promjena u sustavu ili antropogenog utjecaja.

Postoji nekoliko različitih metodoloških pristupa za procjenu prirodnih koncentracija pokazatelja u podzemnim vodama. Metodološki pristupi za procjenu prirodnih koncentracija pokazatelja u podzemnim vodama utemeljeni su na načelu superpozicija različitih izvora (geogen i antropogen) što rezultira različitim podacima populacije koje se mogu razlikovati pomoću statističkih postupaka.

Većina izračuna prirodnih koncentracija pokazatelja temelji se na proračunavanju funkcije raspodjele (Edmunds et al., 2003.; Wendland et al., 2005.; Walter 2008.; Panonskim et al, 2006). Metoda proračunavanja funkcije raspodjele pretpostavlja da je distribucija elementa normalna, a ako nije potrebno ju je normalizirati, te nakon toga izračunati funkciju distribucije promatranog elementa.

Sljedeća metoda koja se koristi za izračun prirodne koncentracije je Lepeltier-ova metoda (Lepeltier, 1969). Lepeltier-ova metoda se razvila tijekom istraživanja rudnih ležišta, kao jedna od metoda određivanja geogenih elemenata i njihovih anomalija. Zasniva se na prosječnoj koncentraciji elementa (Clark-ovoj vrijednosti) i pretpostavci da vrijednosti elementa imaju log normalnu distribuciju. Prirodna koncentracija se izračunava iz crtane krivulje relativnih frekvencija u logaritamskoj skali u točki zakrivljenja krivulje. Točka zakrivljenja krivulje je temeljna razina i iznosi srednja vrijednost  $\pm 2\sigma$ .

Hindel i Fleige (1991) nadovezujući se na Lepeltier-ovu metodu prirodnu vrijednost definiraju u iznosu od 97.5% vrijednosti motrenog pokazatelja bez antropogenog utjecaja. Metoda je problematična jer ne postoji kriterij po kojemu se prije podvrgavanja statističkoj obradi rezultata analiza podzemnih voda ne odredi da li postoji antropogeni utjecaj na podzemnu vodu ili ne postoji.

Bauer i Bor (1993, 1995) te Bauer et al. (1992) uvode regresijsku metodu. Izmjerena koncentracija motrenog pokazatelja mora biti upoređena s jednim ili više konzervativnih pokazatelja koji ne mogu biti posljedica antropogenog utjecaja (npr. Al, Zr itd). To se učini pomoću linearne regresije tako da se prirodna vrijednost može izračunati za svaku točku koja se nalazi u regresijskom intervalu. Svi uzorci koji leže ispod intervala pouzdanosti (95%) proglašavaju se da su pod antropogenim utjecajem.

Mod analiza se zasniva na metodi odvajanja multi-mod funkcija raspodjele u nekoliko normalnih raspodjela čije srednje vrijednosti raspodjele odgovaraju modu početne raspodjele (Graf i Henning, 1952; Carral et al., 1995). Ako mjereni pokazatelji ukazuju na normalnu raspodjelu može se primjetiti  $4\sigma$ -outlier test.  $4\sigma$ -outlier test se zasniva na odvajanju potencijalnih izvan grupnih pokazatelja (eng. outlier) pomoću kumulativnih relativnih frekvencijskih krivulja od ostatka seta podataka. Zatim se tom pročišćenom setu podataka izračuna srednja vrijednost i standardna devijacija. Vrijednosti izmjenjenog pokazatelja koje se nalaze izvan intervala srednja vrijednost  $\pm 2\sigma$  smatraju se vrijednosti pod antropogenim utjecajem, a vrijednosti u zadanom intervalu predstavljaju prirodnu vrijednost. Također, se može primjenjivati i iteracijski  $2\sigma$ -test (Erhardt et al., 1998) koji se temelji da se srednja vrijednost i standardna devijacija izračuna iz sirovih podataka te sve dobivene vrijednosti koje su iznad srednje vrijednosti  $\pm 2\sigma$  se odbacuju. Postupak se ponavlja dok god se vrijednosti ne nađu u zadanom intervalu. Navedene metode zahtijevaju dugogodišnji niz motrenja pokazatelja za koji se želi izračunati prirodna koncentracija, osim metode  $4\sigma$ -outlier test koja je vrlo robusna.

Također, postoji metoda koja je proizišla iz BRIDGE projekta. Ova metoda sugerira da se uzmu u obzir uzorci u kojima nema antropogenog utjecaja ili je on vrlo mali, a uzorci s antropogenim utjecajem se izbacuju. Kriterij za odabir uzoraka je koncentracija nitrata. Ako su koncentracije nitrata visoke (prelaze MDK vrijednosti) onda su uzorci pod antropogenim utjecajem, a ako su niske (ispod MDK vrijednosti), antropogenog utjecaja nema ili je vrlo

mali. Na preostalim podacima 90 ili 97.7% vrijednost predstavlja prirodnu koncentraciju. Negativna strana ove metode je činjenica da visoke koncentracije nitrata nisu siguran pokazatelj antropogenog utjecaja. Npr. utjecaj rudarenja i metalne industrije na podzemne vode se ne vidi kroz koncentracije nitrata jer su koncentracije nitrata u takvim vodama u pravilu vrlo niske.

Za potrebe procjene prirodnih koncentracija metala na području podzemnih voda u slivu Dunava korištena je Lepeltier-ova metoda. Ova metoda je testirana na području Varaždina za procjenu prirodnih koncentracija nitrata (Brkić et al., 2009). Prirodna koncentracija za nitrata za cjelinu podzemne vode Varaždinsko područje je 5.4 mg/l prema Lepeltier-ovoj metodi, a prema metodi proračunavanja funkcije raspodjele je 10.9 mg/l. S obzirom na činjenicu da su na varaždinskom području, prema Grđan et al. (1991), 1973. godine izmjerene koncentracije nitrata na području Varaždinskog crpilišta u iznosu od 4.4 mg/l, može se reći da izračunate vrijednosti prema Lepeltier-ovoj metodi predstavljaju realne vrijednosti temeljne razine nitrata u aluvijalnim vodonosnicima otvorenog tipa.

### 3. Tijela podzemnih voda u slivu Dunava

Područje središnje i sjeverne Hrvatske pripada Crnomorskom slivu. Sjevernim dijelom Hrvatske (panonski dio) dominiraju prostrane ravnice desnih pritoka Dunava, rijeka Drave i Save, koje su ispunjene debelim naslagama kvartarne starosti. U njima su formirani vodonosnici međuzrnske poroznosti. Južni dio Crnomorskog sliva od razvodnice s Jadranskim slivom do rubnog dijela Panonskog bazena (približno južno od Karlovca) pripada krškom području Dinarida. Velike količine padalina u planinskom području u zoni razvodnice i brze protoke kroz okršeno karbonatno podzemlje temeljni su uvjet za formiranje jakih krških izvora velikog raspona istjecanja u ovom dijelu sliva.

Vodonosnici pukotinske poroznosti u sjevernom dijelu sliva zauzimaju razmjerno male površine i izgrađuju vršne dijelove gorskih predjela. Za razliku od krškog dijela Hrvatske, koji je razmjerno siromašan površinskim tokovima, hidrografska mreža sjevernog dijela je vrlo razgranata.

Aluvijalni vodonosnici u pridravskoj i prisavskoj ravnici odlikuju se velikom propusnošću, u njima su akumulirane znatne količine podzemne vode, a posebno je važna mogućnost ostvarenja induciranog napajanja vodonosnika. Uz Dravu i Savu su se razvili veliki gradovi i mnoštvo manjih naselja, izgrađene su brojne prometnice i velika industrijska postrojenja, a razvijena je i poljoprivredna djelatnost. Zbog tako visoke urbaniziranosti posebno osjetljivo pitanje vezano je za kakvoću vode i osiguranje dostatnih količina pitke podzemne vode u budućnosti.

Hidrogeološke značajke tijela podzemnih voda opisane na temelju provedenih, uglavnom regionalnih istraživanja (Babić et al., 1977; Biondić et al., 1996; Bojanić, 1972; Brkić et al., 1996; Brkić & Biondić, 2000; Capar & Borčić, 1971; Urumović et al., 1994).

#### 3.1. Opće hidrogeološke značajke tijela podzemnih voda

U skladu s Okvirnom direktivom o vodama EU (ODV) (2000/60/EC) područje Crnomorskog sliva podijeljeno je na 20 tijela podzemnih voda (TPV). Od toga se njih 15 nalazi u panonskom, a 5 u krškom dijelu Hrvatske.

#### Tijelo podzemnih voda *Međimurje*

Na površini terena nalaze se stijene tercijarne i kvartarne starosti. Unutar tercijarnog kompleksa naslaga, koji se nalazi na području Međimurskih gorica, u hidrogeološkom su pogledu važni karbonatni vodonosnici gornjobadenske starosti. Karakterizira ih međuzrnska i pukotinska, mjestimično i pukotinsko-kavernozna poroznost te slaba propusnost. Na površini terena se pojavljuju u jezgri izdignute strukture Sv. Urban-Veliki Grabovnik. Podzemna voda u vodonosniku se obnavlja infiltracijom padalina na područjima gdje



vodonosnik izbija na površinu. U usporedbi s drugim područjima kontinentalne Hrvatske, na kojima se također nalaze gornjobadenski karbonatni vodonosnici, ovi unutar cjeline podzemnih voda Međimurje nešto su slabijih hidrogeoloških značajki. Posljedica je to litološkog sastava, odnosno lateralne izmjene vapnenaca i različitih varijeteta lapora, laporovitih vapnenaca, vapnenačkih pješčenjaka, glinovitih vapnenaca i sl. S tim u vezi minimalna izdašnost izvora rijetko prelazi 0,1 L/s.

Unutar naslaga gornjeg ponta formirani su vodonosnici međuzrnske poroznososti. U litološkom sastavu dominira pješčana komponenta. Izdašnost im je razmjerno mala prvenstveno zbog male debljine i čestih lateralnih izmjena članova s većim udjelom sitnijih čestica. Podzemna voda se iz ovog vodonosnika se koristi za lokalnu vodoopskrbu.

Na sjevernom području nalazi se murski aluvijalni vodonosnik. Izdužen je paralelno toku Mure. U litološkom sastavu prevladavaju čestice šljunka i pijeska. Prostire se od granice sa Slovenijom do utoka Mure u Dravu gdje se spaja s dravskim vodonosnikom. Otvorenog je tipa i intergranularne poroznososti. Prema dostupnim podacima istaložen je do dubine od 9 m (Kruk et al., 1988). Slabopropusnu krovinu vodonosnika čine čestice praha i gline, ponegdje se nalazi samo humus.

Najvažniji vodonosnik unutar ovog tijela podzemne vode istaložen je na području dravske ravnice. Izdužen je paralelno toku Drava, a po svojim hidrogeološkim značajkama sličan je vodonosniku koji se nalazi u susjednom tijelu podzemnih voda Varaždinsko područje. Debljina vodonosnika se nalazi u rasponu od 5 na zapadu do preko 150 m južno od Preloga. Slabopropusni glinovito-prašinski međusloj dijeli vodonosnik na dva vodonosna sloja. U litološkom sastavu dominira šljunak s pijeskom. Hidraulička vodljivost prvog vodonosnika iznosi do 300 m/dan a transmisivnost do 16000 m<sup>2</sup>/dan. Veličina zrna se smanjuje od zapada prema istoku. Radi se o otvorenom vodonosniku, međuzrnske poroznososti i vrlo dobrih hidrogeoloških značajki koji je uvršten u područja sa strateškim rezervama podzemne vode RH.

U krovini vodonosnika nalazi se slabopropusni glinovito-prašinski sloj. Debljina mu ne prelazi 4 m, a mjestimično izostaje. Rijeka Drava je usječena u vodonosnik čime je ostvarena direktan hidraulička veza rijeke i vodonosnika. Obavljanje podzemne vode se odvija infiltracijom padalina i procjeđivanjem iz akumulacijskih jezera izgrađenih za potrebe hidroelektrana.

Osim gornjobadenskih karbonatnih naslaga, na području Međimurskih gorica nalazi se miocenske i donjopliocenske naslage slabijih hidrogeoloških svojstava. Za njih je karakteristična izmjena klastičnih ili klastičnih i karbonatnih stijena, tako da mogu imati međuzrnsku ili pukotinsku poroznost. Vodonosnici su malog prostiranja i slabe propusnosti. Prevladavaju nepropusne naslage pa s hidrogeološkog stajališta u cjelini predstavljaju slabopropusne stijene.

Kemijsko stanje podzemne vode u okviru nadzornog monitoringa prati se na 7 piezometara od kojih se 6 nalaze na području dravskog a jedan na području murskog aluvija. S dva piezometra, jednim na priljevnom području crpilišta Nedelišće a drugim na priljevnom području crpilišta Prelog, prati se kakvoća podzemne vode u drugom vodonosnom sloju koji kod Nedelišća doseže dubinu od oko 40 m a kod Preloga 90 m. Ostali piezometri zahvaćaju prvi vodonosni sloj.

### **Tijelo podzemnih voda *Varaždinsko područje***

Ova vodno tijelo obuhvaća šire varaždinsko područje koje se prostire od granice s Republikom Slovenijom do utoka Mure u Dravu. Izgrađuju je kvartarni sedimenti unutar kojih je formiran aluvijalni vodonosnik međuzrnske poroznosti koji se prostire zaobaljem rijeke Drave. U litološkom sastavu vodonosnika dominiraju čestice šljunka i pijeska s podređenim sadržajem praha i gline. Hidrogeološka svojstva su mu vrlo dobra. U krajnjem zapadnom dijelu vrijednosti hidrauličke vodljivosti dosežu 300 m/dan. Nizvodno se postupno smanjuju, tako da istočno od Bartolovca ne prelaze 170 m/dan. Debljina vodonosnika se povećava od zapada prema istoku – od oko 5 m kod Otoka Virje do približno 150 m južno od Preloga. Transmisivnost vodonosnika se mijenja ovisno o debljini vodonosnika i hidrauličkoj vodljivosti. Kod Varaždina iznosi 7700 m<sup>2</sup>/dan a kod Bartolovca 21000 m<sup>2</sup>/dan. Zahvaljujući povoljnim hidrogeološkim značajkama i velikoj količini podzemne vode akumulirane u vodonosniku, podzemne vode ovog vodonosnika su svrstane u strateške zalihe podzemnih voda RH.

U krovini vodonosnika nalazi se slabopropusni sloj čija debljina varira lateralno a mjestimice on u potpunosti izostaje omogućavajući visoke iznose infiltracije padalinan ali i visok stupanj ranjivosti podzemne vode od onečišćenja.

U hidrogeološkom smislu važnu ulogu ima slabopropusni 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.

Vodonosnik je većinom otvorenog tipa. Obnavljanje podzemne vode se ostvaruje 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 na utjecajnom području drenažnih kanala intenzivno je dreniranje podzemnih voda.

Kemijsko stanje podzemne vode u okviru nadzornog monitoringa prati se na 10 piezometara kojima je zahvaćen kvartarni aluvijalni vodonosnik rijeke Drave. Piezometri se nalaze na priljevnim područjima crpilišta Varaždin, Vinokovšćak i Bartolovec. Dva piezometra zahvaćaju drugi vodonosni sloj - jedan na priljevnom području crpilišta Varaždin, a drugi na

priljevnom području crpilišta Bartolovec. Ostalim piezometrima zahvaćen je plići vodonosni sloj.

### **Tijelo podzemnih voda *sliv Bednje***

Najvažniji vodonosnici su karbonatne stijene trijaskе starosti za koje su vezana najznačajnija i vodom najbogatija izvorišta pitke na ovom području. Nalaze se na sjevernim obroncima Ivanščice, Ravne gore, Kalnika i zapadnim obroncima Strahinjčice. U litološkom sastavu zastupljeni su dolomiti, dolomitne breče i vapnenci. Poroznost ovih stijena je pukotinska do pukotinsko-kavernozna a propusnost im je osrednja. Obnavljanje podzemne vode u vodonosniku ostvaruje se infiltracijom padalina.

Gornjobadenski karbonatni vodonosnici se nalaze na obroncima Ivanščice, Kalnika, Ravne gore i Varaždinsko-Topličkog gorja. U odnosu na karbonatne vodonosnike trijaskе starosti slabijih su hidrogeoloških svojstava. U litološkom sastavu zastupljeni su litotamnijski vapnenci te različiti varijeteti laporovitih vapnenaca, lapora i pješčenjaka. Poroznost im je većinom međuzrska i pukotinska, mjestimično pukotinsko-kavernozna, a propusnost im je slaba. Obnavljanje podzemne vode u vodonosniku ostvaruje se infiltracijom padalina.

Gornjopontske naslage zastupljene su slabovezanim, do nevezanim, sedimentima: sitnozrnim pijescima i siltovima s lećama i proslojcima lapora, pješčenjaka i glina. Nalaze se na sjevernim padinama Kalnika i Varaždinsko-Topličkom gorju. Zbog čestih lateralnih izmjena litoloških članova vodonosnici su često prostorno ograničeni na razmjerno malom prostoru i zbog toga nemaju veći značaj. Poroznost im je međuzrska a propusnost slaba. Obnavljanje podzemne vode se odvija infiltracijom padalina.

Unutar aluvijalnih sedimenata Bednje i Plitvice formirani su vodonosnici male debljine te lateralno i vertikalno heterogenog sastava. Poroznost im je međuzrska. S obzirom na to da u cjelini ipak dominiraju sitnozrnate čestice propusnost ovih naslaga je slaba. Obnavljanje podzemne vode se odvija infiltracijom padalina i procjeđivanjem iz korita vodotoka.

Ostale stijene pripadaju skupini slabopropusnih do nepropusnih naslaga.

U TPV Bednja se ne provodi nadzorni nacionalni monitoring.

### **Tijelo podzemnih voda *sliv Sutle i Krapine***

Trijaski karbonatni vodonosnici imaju primarnu ulogu u vodoopskrbi toga kraja. Najzastupljeniji su na južnim padinama Ivanščice, Strahinjčici, zatim u masivima i grebenima Koštruna, Desiničke i Kuna gore, Brezovice, Brda Jesenjskog, Cesargradske gore, Strugače te sjeverozapadnim i sjeveroistočnim obroncima Medvednice. Prevladavaju dolomiti, dolomitne breče i vapnenci. Poroznost ovih stijena je pukotinska do pukotinsko-kavernozna

a propusnost im je osrednja. Obnavljanje podzemne vode u vodonosniku ostvaruje se isključivo infiltracijom padalina.

Gornjobadenski karbonatni vodonosnici pretežno okružuju trijaskе karbonatne vodonosnike. Slabijih su hidrauličkih svojstava i svrstani su u skupinu stijena slabe propusnosti. Najpropusniji dijelovi su karakteristični za litotamnijske vapnence – litavce. Poroznost im je intergranularna i pukotinska do pukotinsko-kavernozna. Oni se lateralno i vertikalno izmjenjuju s laporovitim vapnencima, laporima i pješčenjacima. Podzemna voda se obnavlja infiltracijom padalina.

Aluvijalni vodonosnici su istaloženi u dolinama Krapine i Sutle. Također se lokalno nalaze i u dolinama manjih potoka. Izduženi su paralelno koritima rijeka a lateralno su ograničeni na malom prostoru. Izgrađeni su od čestica šljunka, pijeska, silta i gline u različitim omjerima. Poroznost im je međuzrnska, a propusnost ovisi o granulometrijskom sastavu naslaga. Izdašnost vodonosnika ovisi o propusnosti i debljini naslaga. Većinom su to vodonosnici slabe izdašnosti. Obnavljanje podzemne vode se ostvaruje infiltracijom padalina i procjeđivanjem vode iz korita vodotoka.

Razmjerno velike površine zauzimaju nevezane do slabovezane stijene gornjopontske i pliokvartarne naslage. U litološkom sastavu nalaze se šljunci, pijesci, siltovi i gline s različitim udjelima pojedinih komponenata. Pojava većih zrna je karakteristična za pliokvartarne naslage, dok u gornjopontskim naslagama dominiraju pijesci. Međuzrnske su poroznosti i slabe vodopropusnosti. U cjelini su bez vodnogospodarskog značaja. Mjestimično, u zonama većeg prostiranja propusnijih naslaga, mogu biti interesantni za lokalnu vodoopskrbu. Prevladava obnavljanje podzemne vode infiltracijom padalina, a lokalno procjeđivanjem vode iz korita vodotoka.

Ostale stijene pripadaju skupini slabopropusnih do nepropusnih naslaga. Nalaze se na sjevernim padinama Medvednice, Marijagoričkom pobrđu te gorskim predjelima Hrvatskog zagorja.

Nacionalnim monitoringom prati se kemijsko stanje podzemne vode na području ovog tijela podzemnih voda na ukupno 3 lokacija. Zdencima u Grobotekima i Pregradi zahvaćen je trijaski karbonatni vodonosnik Strahinjščice i Kuna gore, a na izvorištu Šrajbeki prati se kakvoća podzemne vode iz badenskog karbonatnog vodonosnika na području Petrove gore.

### **Tijelo podzemnih voda *Legrad - Slatina***

Tijelo podzemnih voda (TPV) Legrad – Slatina obuhvaća desnu obalu rijeke Drave između geološke strukture legradskog praga i strukturnog praga kod Slatine. Najznačajnija hidrogeološka sredina unutar ove TPV je dravski aluvijalni vodonosnik. U njegovom litološkom sastavu prevladava šljunak čiji se promjer valutica smanjuje od zapada prema istoku, a povećava se udio pijeska, te broj polupropusnih glinovito-prašinih proslojaka.

Vodonosnik je izražene heterogenosti i anizotropije. Ukupna debljina vodonosnog kompleksa doseže preko 300 m. Prosječna hidraulička vodljivosti vodonosnika varira između  $6 \times 10^{-4}$  i  $2 \times 10^{-3}$  m/s. Viši iznosi karakteristični su u zapadnom dijelu ove TPV, a niži uz južni rub i u istočnom dijelu TPV.

Iznad vodonosnika se nalaze prašinsto-glinovite naslage, čija se debljina povećava od zapada prema istoku i od Drave prema južnom rubu bazena. Uz rijeku Dravu debljina pokrovnih naslaga u pravilu je ispod 5 m, a uz južni rub bazena može dosežati 20 m.

Napajanje vodonosnika odvija se infiltracijom padalina, a podzemna voda otječe u Dravu. Napajanje se procjenjuje na 20-25% prosječnih godišnjih padalina. Desne pritoke Drave dijelom skupljaju vodu koja dotječe s brdovitog i brežuljkastog područja, a dijelom dreniraju podzemne vode akumulirane u dravskom vodonosniku i dalje ih odvede u Dravu.

Južni dio ove TPV obuhvaća sjeverne padine Bilogore koja je izgrađena od klastičnih naslaga pliokvartarne starosti koje su prekrivene kopnenim praporom. Pliokvartarne naslage mjestimice su zastupljene šljuncima i pijescima sa znatnim udjelom prahovite i glinovite komponente, a mjestimice pijescima s prahom i glinom ili pretežito prahovito-glinovitim naslagama. Unutar šljunkovito-pjeskovitih naslaga akumulirana je određena količina podzemne vode koja se koristi za lokalnu vodoopskrbu. U sastavu kopnenog prapora dominiraju glinovito-prahoviti materijali.

Unutar TPV Legrad-Slatina motrenje kemijskog stanja podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 9 lokacija (piezometara) kojima je zahvaćen dravski aluvijalni vodonosnik, uglavnom do 50-ak metara dubine. Izuzetak su plitki piezometar KP-12a kod Koprivnice koji sloj zahvaća na dubinskom intervalu 17-23 m i duboki piezometar KP-12 s filtrom na 77-89 m dubine.

### **Tijelo podzemnih voda *Novo Virje***

Hidrogeološke karakteristike TPV Novo Virje su gotovo iste kao i prethodno opisane TPV Legrad-Slatina. Tijelo obuhvaća lijevu obalu rijeke Drave između Botova i Novog Virja. Unutar ove TPV istaložen je dravski aluvijalni vodonosnik u čijem sastavu dominira šljunak s pijeskom unutar kojega su mjestimice istaloženi pjeskoviti slojevi. Prosječna vrijednost hidrauličke vodljivosti vodonosnika dosežu  $2 \times 10^{-3}$  m/s. Uz rijeku Dravu prahovito-glinovitim krovinskih naslaga gotovo uopće nema a njihova se debljina povećava prema sjeveru i rubu TPV.

TPV Novo Virje nije obuhvaćena nacionalnim monitoringom kemijskog stanja podzemnih voda.

### **Tijelo podzemnih voda *Istočna Slavonija - sliv rijeke Drave i Dunava***

Prema hidrogeološkim svojstvima, unutar ovog tijela podzemnih voda razlikuju se četiri vrste stijena. Dolina rijeke Drave ispunjena je aluvijalnim naslagama kvartarne starosti unutar kojega je formiran vodonosnik međuzrnske poroznosti. U karbonatnim stijenama trijasko i badenske starosti u gorskim i prigorskim predjelima Papuka i Baranjske grede formirani su vodonosnici pukotinske do pukotinsko-kavernozne poroznosti, dok su ostale stijene, uglavnom prekambrijske i paleozojske starosti (Papuk) u pravilu nepropusne ili slabo propusne, no njihova propusnost vezana je samo za plitki površinski dio. Četvrtu grupu stijena čine neogenske naslage na padinama gorja, koje su uglavnom nepropusne do slabo propusne. Unutar njih se mjestimice nalaze i propusnije stijene, razmjerno malog prostiranja.

Debljina kvartarnog vodonosnog kompleksa u dolini rijeke Drave doseže više od 200 m, a u Baranji oko 50 m. Vodonosnik je sastavljen pretežito od slojeva srednje do sitnozrnate pijeska u zapadnom dijelu ovog dijela dravskog sliva, dok na krajnjem istoku prevladava sitnozrnata frakcija. Pjeskoviti slojevi su međusobno odvojeni prašinsto-glinovitim prosljocima. Vodonosnik je poluzatvorenog do zatvorenog tipa. Prosječna hidraulička vodljivost vodonosnika na desnoj obali rijeke Drave iznosi između 10 i 20 m/dan, a u Baranji mjestimice doseže i 50 m/dan. Naslage s nešto većim sadržajem šljunka istaložene su samo uz rub Papuka i Krndije, te u inundacijskom području Dunava.

Podzemna voda se obnavlja infiltracijom padalina. Za hidrografsku mrežu karakteristično je da drenira podzemne vode. Generalni smjer kretanja podzemnih voda je od jugozapada/zapada prema sjeveroistoku, odnosno istoku.

Iznad vodonosnika se nalazi glinovito-prahoviti sloj ebljine uglavnom veće od 10 m, osim u Baranji gdje je ona nerijetko manja od 10 m. Kod Bizovca doseže 30 m, a kod sela Vuka, Ernestinovo i Laslovo se povećava i preko 50 m. Kod Osijeka debljina krovinskih naslaga varira između 20 i 30 m, a na krajnjem istočnom dijelu Slavonije, između Dalja, Trpinje, Vukovara i Dunava, debljina ovih naslaga je oko 20 m.

Osim aluvijalnog vodonosnika, značajnu hidrogeološku cjelinu predstavljaju stijene srednjetrijskog karbonatnog kompleksa – dolomiti, dolomitne breče i dolomitični vapnenci, koji izgrađuju vršne dijelove Papuka i Krndije. Osnovna hidrogeološka značajka im je pukotinska do pukotinsko-kavernozna poroznost, koja u zonama jače razlomljenosti omogućava infiltraciju dijela padalina u podzemlje i formiranje vodonosnika. Značajniji izvori u ovom dijelu Papuka su Jankovac, Kovačica, Uviraljka i Tisovac. Najveće izdašnosti ovih izvora mogu dosezati nekoliko desetaka l/s, a minimalne su oko 10 l/s.

Na padinama ovih masiva karbonatni vodonosnici nalaze se i unutar miocenskih litotamnijskih vapnenaca. Najznačajniji izvori su Sobunar (Voćin) i Slatinski Drenovac na

sjevernim rubovima Papuka, te Seona i G. Motičina na istočnim rubovima Krndije. Minimalne izdašnosti ovih izvora su oko 3 l/s. I na području Baranjske grede značajnija akumulacija podzemne vode vezana je samo za badenske litotamnijske vapnence koji se nalaze na 30-40 m dubine, a ponegdje izlaze i na površinu. Napajanje ovog vodonosnika odvija se infiltracijom padalina u kopneni prapor i procjeđivanjem u vapnence.

Specifični hidrogeološki uvjeti nalaze se na prapornim ravnjacima (Đakovačko-vinkovački i Vukovarski ravnjak). Ispod nekoliko desetaka metara debelih prapornih naslaga na Vukovarskom ravnjaku nalaze se propusni slojevi pijeska i šljunka u kojima je podzemna voda pod arteškim i subarteškim tlakom. U kopnenom praporu se također formiraju slabo propusni vodonosnici iz kojih, na morfološki pogodnom terenu, podzemna voda istječe u obliku procjednih izvora.

Unutar TPV Istočna Slavonija - sliv rijeke Drave i Dunava motrenje kemijskog stanja podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 20 lokacija (piezometara) kojima je zahvaćen dravski aluvijalni vodonosni sustav. Piezometrima su uglavnom zahvaćene vodonosne naslage na dubini većoj od 30. Od toga neki piezometri vodonosne naslage zahvaćaju i do 100 m. Jedini plitki piezometar koji se u ovu svrhu uzorkuje je Pz-2a na crpilištu Vinogradi kod Osijeka, a njime su zahvaćene krovinske naslage iznad vodonosnika.

### **Tijelo podzemnih voda *sliv Lonja-Ilova-Pakra***

Na površini terena ovog tijela podzemnih voda nalaze se stijene širokog raspona starosti – od prekambrijskih magmatskih i metamorfni stijena Papuka, Psunja i Moslavačke gore, zatim paleozojskih metamorfita na istočnim obroncima Medvednice do najmlađim, kvartarnih aluvijalnih naslaga u dolinama rijeka i potoka. U skupinu važnijih vodonosnika uvršteni su karbonatni vodonosnici trijaskе starosti, badenski karbonatni vodonosnici i kvartarni aluvijalni vodonosnici.

Karbonatni vodonosnici nalaze se na sjeverozapadnom i istočnom dijelu ovog područja. Izgrađuju istočne obronke Ivanščice, masiv Kalnika, istočne padine Medvednice, zapadne obronke Papuka i sjeverne dijelove Psunja. Stratigrafski su zastupljene naslage trijaskе, gornjobadenske i paleocensko-eocenske starosti.

Na jugoistočnim padinama Ivanščice, istočnom dijelu Medvednice i zapadnim obroncima Papuka na površini terena se nalaze trijaski karbonatni vodonosnik. Pukotinsko do pukotinsko kavernoze je poroznosti i osrednje propusnosti. Zalihe podzemne vode u vodonosniku se obnavljaju infiltracijom padalina. U litološkom sastavu prevladavaju dolomiti, dolomitne breče, vapnenci, dolomitični vapnenci i vapnenački dolomiti.

Gornjobadenski naslage su najzastupljenije na području Kalnika, zatim istočnim dijelovima Medvednice a nalaze se još i na obroncima Moslavačke gore, Papuka i Psunja. Heterogenog

su sastava a karbonatni vodonosnici se lateralno i vertikalni izmjenjuju s naslagama slabije propusnosti i praktički nepropusnim naslagama – konglomeratima, laporovitim vapnencima, laporima i pješčenjacima. S vodnogospodarskog aspekta najvažniji litološki član je litotamniji vapnenac – litavac. Karakterizira ga intergranularna te pukotinsko do pukotinsko-kavernozna poroznost i slaba propusnost. Vodonosnik se napaja infiltracijom padalina.

Na području Kalnika su u hidrogeološkom smislu najznačajnije vapnenačko-dolomitne, krupnoklastične, karbonatne breče paleogenske starosti. Izgrađuju središnji dio masiva, tzv. Kalničku gredu. Breče su izgrađene iz nezaobljenog kršja vapnenaca i dolomita, među kojima dominiraju fragmenti trijaskih stijena. Poroznost naslaga je pukotinska do pukotinsko-kavernozna a propusnost osrednja. Obnavljanje podzemne vode se ostvaruje infiltracijom padalina.

Središnjim dijelom ove cjeline dominiraju najmlađe, kvartarne naslage. Nalazi se više genetskih tipova sedimenata – močvarni prapor, kopneni prapor, deluvijalno-proluvijalni sedimenti, fluvijalno-jezerski sedimenti, sedimenti facijesa mrtvaja, aluvijalni sedimenti recentnih vodenih tokova i dr. Općenito se radi o naslagama vrlo slabe do slabe propusnosti. Poroznost im je međuzrnska. Na području ilovskog bazena debljina kvartrnih naslaga je procijenjena na 40-130 m (Blašković, 1982). Unutar tog kompleksa naslaga formirani su vodonosnici u čijem litološkom sastavu dominiraju sitno do krupnozrnati pijesci, mjestimično s malo šljunka (Urumović et al., 2000). Heterogenog su sastava i lateralno ih nije jednostavno pratiti zbog čestih promjena litološkog sastava. Postoji mogućnost hidrauličkog kontinuiteta vodonosnika i na područjima terasa koje okružuju riječne doline ali ona nije u cijelosti istražena. Zbog razmjerno male debljine vodonosnika transmisivnost je općenito malena, tako da izdašnost zdenaca iznosi oko 10 L/s. Vodonosnici su uglavnom poluzatvorenog do zatvorenog tipa, mjestimice arteški. Obnavljane podzemne vode se većinom ostvaruje infiltracijom padalina, osobito na području terasa.

Lokalno se vodonosnici sličnih hidrogeoloških karakteristika nalaze se i na ostalom području središnjeg dijela ove cjeline - na slivnom području Lonje i Česme. Ponegdje su zahvaćeni za vodoopskrbu. Primjerice kod Križevaca, na crpilištu Trstenik, zahvaćen je aluvijalni vodonosnik rijeke Glogovnice i Koruške. Debljina mu iznosi do 10 m. Izgrađuju ga šljunkovito-pjeskovite naslage. U krovini se nalazi slabopropusni, glinovito-prašnasti vodozadržnik. Hidraulička vodljivost vodonosnika varira od 30-70 m/dan. Poluzatvorenog do zatvorenog je tipa a obnavljanje podzemne vode se odvija infiltracijom padalina i procjeđivanjem iz okolnih vodotoka – Koruške, Vrtlina i Glogovnice.

Osim opisanih vodonosnika nalaze se unutar gornjopontskih i pliokvartarnih naslaga manji vodonosnici lokalnog vodnogospodarskog značaja. U sastavu vodonosnika gornjopontske starosti prevladavaju čestice pijeska, dok se u sastavu pliokvartarnih naslaga nevezani i slabovezani šljunci i pijesci lateralno i vertikalno izmjenjuju s lesom, ugljenom, glinovitim



siltovima, prašinasto-pjeskovitim glinama, glinama i ostalim varijetetima. Poroznost ovih sedimenata je međuzrsna a propusnost većinom vrlo slaba do slaba. Napajaju se pretežno infiltracijom padalina.

### **Tijelo podzemnih voda *sliv Orljave***

Središnjim dijelom cjeline prostire se Požeška kotlina koja je okružena slavonskim gorjem: Papukom, Psunjem, Krndijom, Požeškom i Dilj gorom. Dolinom teče rijeka Orljava u koju utječu brojni vodotoci s okolnog planinskog područja. Na površini terena nalaze se stijene širokog raspona starosti – od prekambrijskih magmatskih i metamorfnih stijena – do recentnih riječnih sedimenata. U hidrogeološkom smislu važno je istaknuti dvije skupine naslaga – karbonatne stijene trijasko starosti i kvartarne aluvijalne naslage Orljave.

Karbonatni vodonosnik gornjotrijaske starosti prostire se središnjim dijelom Papuka te njegovim južnim obroncima. U litološkom sastavu nalaze se dolomiti, dolomitični vapnenci i dolomitno-vapnenačke breče. Dolomiti su neuslojeni a napovršini rastrošeni u dolomitni pijesak i drobinu. Vapnenci su dobro uslojeni, sa slojevitošću centimetarskih do metarskih dimenzija. Dolomitno-vapnenačke breče su tektonskog porijekla. Izgrađuju ih fragmenti dolomita i vapnenca koji su povezani kalcitnim vezivom. Poroznost ovih naslaga je pukotinsko do pukotinsko-kavernozna a propusnost im je osrednja. Vodonosnici se napajaju infiltracijom padalina.

Dolinom rijeke Orljave istaložen je kvartarni aluvijalni vodonosnik. Izdužen je paralelno toku Orljave a širina mu od Orljavca na zapadu od Pleternice na istoku većinom iznosi oko 1,5 km, a nizvodno od Pleternice i utoka Londže u Orljavu i nešto više. Vodonosnik je izgrađen od sitno do krupnozrnatog šljunka s primjesama pijeska. Na širem području Požege debljina mu iznosi 5-6 m, dok debljina krovine vodonosnika, koju izgrađuju prašinasto-glinovite naslage, varira oko 3 m. Hidraulička vodljivost vodonosnika varira u ovisnosti o litološkom sastavu. Na crpilištima Zapadno polje i Luke iznose do 300 m/dan (Brkić i dr., 2001; Larva i dr., 2011) a na crpilištu Vesela kod Pleternice su interpretacijom rezultata pokusnog crpljenja postignute vrijednosti do 450 m/dan. Od središnjeg dijela vodonosnika prema rubovima hidraulička vodljivost se postupno smanjuje. Vodonosnik je međuzrsne poroznosti i vrlo dobre propusnosti. Otvorenog je tipa pa transmisivnost vodonosnika ovisi o hidrološkim prilikama i u cjelini je ograničena razmjerno malom debljinom vodonosnika. Generalni smjer toka podzemne vode je paralelan Orljavi. Napajanje vodonosnika se odvija infiltracijom padalina i procjeđivanjem vode iz korita Orljave koje je dodatno inducirano na priljevnim područjima crpilišta.

Manji vodonosnici su istaloženi i u ostalim riječnim i potočnim dolinama. Međuzrsne su poroznosti te najčešće izrazito heterogenog sastava, malog rasprostiranja i u cjelini slabe do

vrlo slabe propusnosti te zbog toga bez većeg vodnogospodarskog značaja. Napajaju se infiltracijom padalina i procjeđivanjem iz korita vodotoka.

Osim navedenih hidrogeloških jedinica ističu se još neogenske i pliokvartarne naslage. Tu se posebno izdvajaju sedimenti gornjobadenske starosti. Heterogenog su sastava pa su lateralno i vertikalno česte izmjene različitih litoloških članova: konglomerata, brečokonglomerata, pjeskovitih lapora, lapora, laporovitog vapnenca te litotamnijskog vapnenca koji je u hidrogeološkom smislu najvažniji. Karakterizira ga međuzrska i pukotinska do pukotinsko-kavernozna poroznost i slaba propusnost. Zbog čestih prostornih izmjena sa stijenama lošijih hidrauličkih svojstava ove naslage imaju sa stajališta vodoopskrbe manji značaj od trijaskih karbonatnih vodonosnika i kvartaranog aluvijalnog vodonosnika rijeke Orljave.

Manji vodonosnici su formirani i u nevezanim do slabovezanim sedimentima gornjopontske i pliokvartarne starosti. U gornjopontskim sedimentima pijesak je dominantna litološka komponenta, dok se pliokvartarne naslage, koje su često paralelne rasprostiraju gornjopontskih naslaga, odlikuju raznolikim litološkim sastavom: pjeskoviti šljunci, pijesci, siltni pijesci, brečokonglomerati, prašinsto-pjeskovite gline s lećama šljunka. Poroznost ovih naslaga je međuzrska a propusnost većinom vrlo slaba, mjestimično slaba. Napajaju se infiltracijom padalina.

Kemijsko stanje podzemne vode prati se u okviru nacionalne mreže monitoringa na 4 piezometra kojima je zahvaćen plitki aluvijalni vodonosnik rijeke Orljave.

### **Tijelo podzemnih voda Zagreb**

Najznačajnija akumulacija podzemne vode u TPV Zagreb vezana je za kvartarni aluvijalni vodonosnik. Debljina vodonosnika zapadno od geološke strukture podsusedskog praga uglavnom iznosi oko 10-15 m, osim u lokalnoj uleknini kod Strmca gdje doseže oko 50 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-prašinsti 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.

Rijeka Sava usjekla je svoje korito u šljunkoviti vodonosnik, pa je voda u rijeci u neposrednoj hidrauličkoj vezi s podzemnom vodom. Na krajnjem zapadu, u gotovo svim hidrološkim uvjetima Sava napaja vodonosnik.

Na podsusedskom pragu podzemna hidraulička veza između Samoborskog i Zagrebačko-sisačkog bazena ograničena je na usku zonu širine jedva 1.5 km, a maksimalna debljina vodonosnika je oko 8 m

Istočno od podsusedskog praga aluvijalni vodonosnik se produbljava, a najveću debljinu doseže između Petruševca i Črnkovca koja iznosi oko 100 m. Pojedini propusni šljunkovito-pjeskoviti slojevi su međusobno odvojeni slabo propusnim glinovito-prašinastim slojevima, koji mjestimice nedostaju, pa je došlo do formiranja hidraulički jedinstvenog vodonosnika u čijem je vertikalnom razrezu izražena heterogenost i anizotropija.

Vrijednosti prosječne hidrauličke vodljivosti vodonosnika u ovom području su iznimno visoke i mijenjaju se s promjenom litološkog sastava vodonosnika. U zapadnim predjelima maksimalno dosežu  $0.01 \times 10^{-2}$  m/s, a oko Prerovca i Dubrovčaka  $4.6 \times 10^{-4}$  m/s. Transmisivnost vodonosnika ovisi o vrijednostima prosječne hidrauličke vodljivosti i debljine naslaga, pa se najveće vrijednosti transmisivnosti bilježe u zonama njihovih najvećih iznosa. Pri tome se posebno izdvaja područje Črnkovca gdje transmisivnost vodonosnika prelazi  $0.6 \text{ m}^2/\text{s}$ .

Iznad aluvijalnog vodonosnika nalaze se slabo propusne naslage sastavljene od praha i gline s proslojcima i lećama pijeska. Na krajnjem zapadnom dijelu krovinske naslage su male debljine, a na mnogim mjestima ih nema ili su zastupljene humusom. Uz rubove bazena i nizvodno prema istoku, debljine krovinskih naslaga su u pravilu znatno veće. Najveće debljine ovog sloja registrirane su između Prevlake i Dubrovčaka, gdje dosežu 20 m.

Za hidrauličke uvjete je karakteristično da je na krajnjem zapadnom dijelu korito Save usječeno u vodonosnik koji se najvećim dijelom napaja procjeđivanjem iz Save. To je još više potaknuto intenzivnim crpljenjem na zagrebačkim crpilištima. Posljednjih 20-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).

Vodonosnik je otvorenog tipa na zagrebačkom području, a nizvodno od Rugvice poluzatvorenog tipa. Nizvodno od Zagreba podzemna voda istječe na površinu terena što je posljedica dotoka podzemne vode sa zapadnog i južnog dijela ravnice, te iz rijeke Save u neotektonsku depresiju gdje je piezometarska razina iznad razine terena. Posebno je to izraženo u vrijeme visokih vodostaja. Na taj se način formira Odra koja teče prisavskom ravnicom između Vukomeračkih gorica i rijeke Save, a predstavlja sabirnicu voda koje dijelom dotječu s Vukomeračkih gorica, a dijelom s područja Črnkovca.

Ova TPV obuhvaća i južne padine Medvednice. Procjeđivanje i akumuliranje vode u ovom području vezano je za trijasko dolomite i badenske litotamnijske vapnence. Nešto dublja cirkulacija podzemne vode postoji i na prostorno vrlo ograničenim površinama izgrađenim

od paleozojskih stijena u središnjem dijelu Medvednice, gdje u kompleksu izmjene škriljaca i karbonatnih stijena prevladavaju mramorizirani vapnenci. Oni su jako okršeni i djelomično karstificirani, te lokalno predstavljaju vodom bogatije vodonosnike (izvor Tisova peć, min. izdašnosti oko 22 l/s). Površinsko prostiranje trijaskih i gornjobadenskih stijena je ograničeno samo na jugozapadni dio Medvednice, međutim istražnim je bušenjima na dubini 240-1230 m utvrđeno njihovo znatno rasprostiranje na prostoru zagrebačkog bazena gdje formiraju vodonosnike termalne vode.

Južnom dijelu TPV Zagreb pripadaju sjeverne padine Vukomeričkih gorica izgrađene od paludinskih naslaga u kojima su razvijeni pjeskoviti vodonosnici debljine do 20 m. Prosječne vrijednosti hidrauličke vodljivosti dosežu do  $1.2 \times 10^{-4}$  m/s.

Unutar TPV Zagreb motrenje kemijskog stanja podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 143 lokacija (piezometara) kojima je zahvaćen zagrebački aluvijalni vodonosnik. U zapadnom dijelu cjeline, gdje je vodonosnik tanji, piezometrima su uglavnom zahvaćene vodonosne naslage do 20 m dubine. U istočnom dijelu cjeline (Petruševac i Kosnica), neki od piezometara iz kojih se uzimaju uzorci podzemne vode za analize, vodonosnik zahvaćaju i na dubinama većim od 50 m.

### **Tijelo podzemnih voda *Lekenik - Lužani***

TPV Lekenik-Lužani obuhvaća sliv rijeke Save od Lekenika do ušća Orljave u Savu. U ovom dijelu savskog sliva heterogenost kvartarnih naslaga posebno je izražena. Između Lekenika i Odre debljina vodonosnika iznosi oko 50 m da bi na geološkoj strukturi sisačkog praga, iznosila jedva 5 m. U litološkom sastavu prevladava pjeskovita komponenta, a mjestimice se nailazi i na valutice šljunka. Prosječna hidraulička vodljivost iznosi manje od  $3.5 \times 10^{-4}$  m/s.

U litološkom sastavu vodonosnika u Lonjskom polju uglavnom prevladava srednje do sitnozrnati pijesak s nešto šljunka. Najveća debljina vodonosnika je oko 100 m, a prosječna hidraulička vodljivost doseže oko  $4.6 \times 10^{-4}$  m/s. Uz sjeverni rub Savskog bazena uz padine Moslavačke gore propusnost vodonosnika je znatno manja, a prosječna hidraulička vodljivost iznosi do  $1.7 \times 10^{-4}$  m/s.

Istočno od Kutine i Lonjskog polja vodonosnik je uglavnom sastavljen od različitih frakcija pijeska. Veće količine šljunka istaložene su u obliku konusa koji su nastali donosom krupnozrnatih taložina desnim pritokama Save (Una, Vrbas i Ukrina), a znatno manje njenim lijevim pritokama (Ilova, Pakra, Slobošćina, Šumetlica i Orjava). Na području Hrvatske, šljunkovito-pjeskoviti nanos Savinih desnih pritoka pripada rubnim dijelovima lepezastih nanosa koje su ove rijeke istaložile. Veći dio šljunkovitog nanosa Vrbasa, Ukline i Bosne nalazi se na prostoru Bosne i Hercegovine. To se poglavito odnosi na konus Vrbasa, koji na području Hrvatske ima širinu svega 0.5-4 km. Konus Ukline je širine 3-7 km, dok najveću površinu na području Hrvatske zauzima nanos rijeke Bosne u Slavonsko-srijemskom bazenu.

U skladu s tim, hidraulička vodljivost vodonosnika smanjuje se udaljavajući se od rijeke Save prema sjevernom rubu Savskog bazena. Prosječne vrijednosti hidrauličke vodljivosti u konusu Une dosežu oko 0.001 m/s, a u konusu Vrbasa oko 0.002 m/s. Debljina vodonosnika je izrazito promjenljiva, što je posljedica intenzivnih tektonskih pokreta u ovom rubnom dijelu Panonskog bazena. Između Jasenovca i Davora vodonosnik oplićava na oko 60 m, a kod Slavenskog Kobaša na svega 30 m.

Aluvijalni vodonosnik je pokriven slabo propusnim prašinasto-glinovitim naslagama. Debljina ovih naslaga uz rijeku Savu uglavnom iznosi 5-10 m, a udaljavajući se prema sjeveru doseže i 60 m.

Između konusa desnih pritoka Save i rasjeda koji Savski bazen odvaja od slavonskog gorja vodonosnik je slabo razvijen. Nalazi se na dubinama uglavnom većim od 60 m. Prosječna hidraulička vodljivost maksimalno doseže  $1.2 \times 10^{-4}$  m/s.

Konusni nanosi lijevih pritoka Save (Sloboštine, Šumetlice i ostalih potoka sa slavonskog gorja) sastavljeni su od zaglinjenog šljunka i pijeska u izmjeni s prahom i glinom. Osnovno obilježje je slaba sortiranost frakcija i česte vertikalne i lateralne promjene litoloških članova. Prosječna hidraulička vodljivost u pravilu je manja od  $1.2 \times 10^{-4}$  m/s, iako mjestimice u konusima Sloboštine i Šumetlice može biti i nešto veća od toga.

Područje između Kupe i Une, koje pripada neposrednom slivu Sunje, najvećim je dijelom izgrađeno od slabo propusnih neogenskih naslaga, pa je glavno obilježje ovog prostora površinsko otjecanje vode. Podzemna voda koja nastaje infiltracijom padalina u pravilu istječe na izvorima malih izdašnosti koji u ljetnim, sušnim mjesecima često presuše. Nešto veća količina podzemne vode se akumulira na ograničenom prostoru izgrađenom od propusnih litotamnijskih vapnenaca badenske starosti. Tako akumulirana podzemna voda istječe na izvorima Pašino i Bojanića vrelo u dolini Sunje. Ukupna minimalna izdašnost ovih izvora je oko 80 l/s. Kakvoća ovih podzemnih voda je dobra.

Južne padine Psunja su izgrađene od slabo propusnih neogenskih naslaga. U njima se akumulira razmjerno mala količina podzemne vode koja istječe na izvorima malih izdašnosti, a u sušnom razdoblju nerijetko presuše.

Unutar TPV Lekenik - Lužani motrenje kemijskog stanja podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 6 lokacija (piezometara) kojima je zahvaćen samo aluvijalni vodonosnik istaložen u savskoj dolini. Vodonosne naslage su njima zahvaćene do 50-ak metara dubine.

### **Tijelo podzemnih voda *Istočna Slavonija – sliv Save***

Unutar TPV Istočna Slavonija – sliv Save ističu se dvije hidrogeološke sredine. Prva sredina se nalazi na jugu, uz Savu, a čini ju hidrogeološki izuzetno povoljan šljunkovito-pjeskoviti

vodonosni sloj. Sjeverno i istočno od ovog sloja nalazi druga hidrogeološki manje povoljna sredina koja se sastoji od više pjeskovitih slojeva.

*Šljunkovito-pjeskoviti vodonosni sloj* pripada lepezastim nanosima desnih pritoka Save, Ukrini i Bosni. Nalazi se u prostoru između Save, Migalovaca i Slavanskog Broda (konus Ukrine), te Save, V. Kopanice, Gradišta i Županje (konus Bosne). Istaložen je na dubinskom intervalu od 25 do preko 80 m. U litološkom sastavu prevladava sitno do srednjozrnasti šljunak. U konusu Bosne vodonosnik ima hidrogeološki najpovoljnije značajke između rijeke Save, Babine Grede i V. Kopanice.

Krovinu sloja čine prašinasto-glinovite naslage. Njihova debljina je najmanja uz Savu i u prosjeku iznosi ispod 10 m. Udaljavajući se od Save prema sjeveru debljina krovinskih naslaga postupno se povećava.

Obnavljanje podzemnih voda osigurano je infiltracijom padalina. Na području između V.Kopanice, Babine Grede i rijeke Save procijenjuje se na oko 14% prosječnih godišnjih padalina. Napajanje iz rijeke Save vezano je samo za visoke vode kada se utjecaj Save bilježi i do preko 5 km na sjever. U uvjetima niskih i srednjih voda Sava drenira podzemlje.

Vrijednosti hidrogeoloških parametara vodonosnog sloja variraju u skladu s njegovim litološkim sastavom i debljinom. Prosječna hidraulička vodljivost u konusu Ukrine doseže 0.002 m/s. U konusu Bosne varira od oko 0.002 m/s uz rijeku Savu te se smanjuje na manje od  $10^{-3}$  m/s na sjevernom rubu konusa na približnoj liniji između Vrpolja i Cerne.

*Pjeskoviti vodonosni sustav* istočno od Slavanskog Broda istaložen je u prostoru između šljunkovitog vodonosnog sloja na jugu i razvodnice između rijeka Save i Drave na sjeveru. U litološkom sastavu vodonosnih slojeva sudjeluje sitno do srednjozrnasti, a samo mjestimično i krupnozrnasti pijesak. U sastavu dubljih vodonosnih slojeva ima i prahovite komponente. Pri dnu dubljih vodonosnih slojeva ima i nešto šljunka naročito u zapadnom (Strizivojna, Đakovo) i u istočnom dijelu područja (Vranjevo, Otok, Slakovci). Slabopropusne naslage koje se nalaze između vodonosnih slojeva izgrađene su od gline i praha čiji se omjeri mijenjaju od lokacije do lokacije.

Pojedinačne debljine vodonosnika variraju 5-30 m, a zdencima su zahvaćeni do oko 120 m dubine. Prosječna hidraulička vodljivost vodonosnika varira u rasponu  $4.6 \times 10^{-5}$ - $1.5 \times 10^{-4}$  m/s u dubljim vodonosnicima, pa do oko  $3.5 \times 10^{-4}$  m/s u plićim.

Debljina krovinskih glinovito-prašinastih naslaga s lećama pijeska iznad pjeskovitog vodonosnika varira između 30 i 40 m na većem dijelu područja.

Napajanje vodonosnika odvija se infiltracijom padalina.

U području Đakovačko-vinkovačkog i Vukovarskog ravnjaka hidrogeološki uvjeti su nešto drugačiji. Ispod debelog kopnenog prapora pojavljuje se nekoliko pjeskovito-šljunkovitih vodonosnika. U području Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka, ispod 20-30 m debelog prapora

nalazi se pjeskoviti vodonosnik, čija transmisivnost, prema postojećim podacima, doseže  $0.002 \text{ m}^2/\text{s}$ . Na području Vinkovačkog ravnjaka, između Vinkovaca, Mirkovaca i Cerića nabušen je relativno debeli pjeskoviti vodonosnik, čija je transmisivnost određena u iznosu od  $0.003\text{-}0.005 \text{ m}^2/\text{s}$ . Između ovog vodonosnika i onog u dravsko-dunavskom slivu transmisivnost je nešto smanjena, jer se radi o znatno tanjim pjeskovitim slojevima na sjevernoj strani ravnjaka. Iznimno dobra hidrogeološka svojstva vodonosnika na Vukovarskom ravnjaku određena su na potezu od Čakovaca i Mikluševaca preko Lovasa do Bapske i Tovarnika, gdje odnosi propusno/nepropusno dosežu  $2/1$ . Prema podacima pokusnog crpljenja zdenaca u Čakovcima i Mikluševcima transmisivnost vodonosnika određena je u iznosima od  $0.004$  i  $0.006 \text{ m}^2/\text{s}$ .

Unutar TPV Istočna Slavonija – sliv Save motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 13 lokacija (piezometara) kojima je zahvaćen samo aluvijalni vodonosnik istaložen u savskoj dolini. Piezometrima su uglavnom zahvaćene vodonosne naslage na dubini većoj od 30. Od toga neki piezometri vodonosne naslage zahvaćaju i do 100 m.

### **Tijelo podzemnih voda Žumberak – Samoborsko gorje**

TPV Žumberak – Samoborsko gorje obuhvaća nekoliko slivova. U slivu rijeke Kupčine najznačajniji su izvori Kupčine, Studena i Obrv. Izvorište Kupčine formirano je u graničnom području dolomita gornjotrijaske starosti i vapnenačkih breča kredne starosti. Izdašnost izvorišta varira od oko 40 do preko 400 L/s. Takav odnos minimalne i maksimalne izdašnosti izvora upućuje na značajnu okršenost karbonatnog masiva i vodonosnika u zaleđu izvora. Obrv izvire na kontaktu dobro propusnih dolomita gornjotrijaske starosti i slabije propusnih vapnenačkih breča kredne starosti. Izdašnost izvora prelazi 200 L/s. Podzemna voda na izvoru Studena (15-70 L/s) izvire iz dobro propusnih trijaskih dolomita. Izdašnost izvora procijenjena je na oko 60 l/s.

Ostali veći izvori u slivu Kupčine su izdašnosti 1-10 l/s. Većina ih se nalazi u južnom dijelu sliva. Podzemna voda uglavnom istječe na kontaktu dobro propusnih gornjotrijaskih dolomita i slabije propusnih srednjotrijaskih dolomita ili krednih naslaga.

Sliv rijeke Kupe drenira zapadni i jugozapadni dio Žumberka. Osnovna karakteristika sliva je velika rasprostranjenost gornjokrednih fliških sedimenata. Unutar njih se izmjenjuju klastične i karbonatne sekvence, pa je propusnost ovih naslaga izrazito promjenljiva. Kao posljedica geološke građe dominiraju povremeni i stalni izvori čije izdašnosti rijetko prelaze 0.1 L/s. Karakteristična je i pojava kratkih ponornica. Podzemna voda obično izvire na kontaktu karbonatnih proslojaka i nepropusnog lapora. Formirani vodotoci nerjetko su dugi svega nekoliko stotina, pa i desetaka metara, a gube se u podzemlje na kontaktu sa narednom karbonatnom sekvencom. Ove vode nakon kraćeg podzemnog toka ponovo se

pojavljuju na izvorima po obodu hipsometrijski niže položene nepropusne sekvence. Mnogi izvori su bili primitivno zahvaćeni i koristili su se za lokalnu vodoopskrbu i napajanje stoke. Raseljavanjem stanovništva većina ovih vodozahvata je zapuštena.

Bregana se formira visoko u istočnom dijelu Žumberka iz niza cijednih izvora u dolomitima. Oko 5 km nizvodno od izvorišta, u dijelu gdje je jarak Bregane duboko usječen u trijasku dolomite, počinje značajnije napajanje ovog vodotoka podzemnom vodom. U slivu Bregane najznačajniji izvori su Rakovac (5-70 l/s) i Koretić vrelo (15-80 l/s). Priljevno područje izvora Rakovac formirano je u području Pokleka, a prema načinu istjecanja to je razbijeno izvorište s većim brojem manjih izvora. Podzemna voda na Koretića vrelo izvire iz okršene tektonske pukotine u gornjotrijaskim dolomitima, neposredno iznad korita potoka Bregane.

Na području Samoborskog gorja glavni kolektor padalinskih voda koje poniru u podzemlje su dolomiti trijaski starosti unutar kojih je formiran vodonosnik pukotinske do pukotinsko-kavernozne poroznosti. Istjecanje vode na površinu terena vezano je za rasjede ili tektonski oštećene zone unutar karbonatnih stijena ili za kontakte sa slabije propusnim naslagama kredne ili neogenske starosti. Izdašnosti izvora ovise o hidrološkim uvjetima. U slivu Gradne najznačajniji izvori su Slapnica (50-80 l/s u minimumu) i Lipovac (20-25 l/s u minimumu) koji se koriste za potrebe vodoopskrbe Samobora. Formirani su kao razbijena, preljevna izvorišta u duboko usječenim jarugama u blizini kontakta dobro propusnih trijaskih dolomita i slabo propusnih naslaga krede i permotrijasa. Priljevno područja ovih izvora izgrađuju dolomiti Japetića, Oštrca i dijela zaravni oko Jarušja.

Unutar TPV Žumberak – Samoborsko gorje motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se samo na jednoj lokaciji (zdenac) kojim je zahvaćen karbonatni vodonosnik.

### **Tijelo podzemnih voda Kupa**

TPV Kupa obuhvaća sliv donjeg toka rijeke Kupe, odnosno južne padine Vukomeračkih gorica, Karlovački bazen (Crna Mlaka), te područje Petrove i Zrinske gore. S hidrogeološkog stanovišta u ovom dijelu sliva Kupe najvažniji je vodonosnik međuzrnske poroznosti formiran unutar aluvijalnih kvartarnih naslaga Kupe i u Karlovačkom bazenu.

Prosječna hidraulička vodljivost aluvijalnog vodonosnika zahvaćenog na karlovačkim crpilištima (Gaza, Švarča, Mekušje) doseže 0.005 m/s. Vodonosnik je prekriven prašinasto-glinovitim naslagama debljine koja može dosezati 20 m. Zbog hidrauličke veze s površinskim tokovima napajanje vodonosnika ostvaruje se induciranim dotokom iz vodotoka.

Odlaganje krupnijeznatih kvartarnih sedimenata u Karlovačkom bazenu omogućile su rijeke Kupa, Dobra i Korana, te potoci s jugoistočnih padina Žumberačkog i Samoborskog gorja. Propusniju sredinu predstavljaju pjeskoviti slojevi unutar slabo propusnih glinovitih naslaga kvartara, te slojevi pijeska, uglavnom mlađeg neogena. U središnjem dijelu bazena Crne



Mlake podzemna voda je pod tlakom. Vrijednosti hidrauličke vodljivosti plićeg vodonosnika, određene iz granulometrijskih analiza, variraju u vrlo širokom rasponu od  $2.3 \times 10^{-5}$  do 0.005 m/s.

Područje desne obale rijeke Kupe uključuje slivove vodotoka Gline, Utinje i Petrinjčice. Najvećim dijelom je izgrađeno od naslaga miocenske starosti. Unutar njih se izmjenjuju klastične i karbonatne naslage, a zbog razmjerno malog prostiranja propusnijih članova dobro je razvijeno površinsko otjecanje vode. Infiltracija padalina u podzemlje razmjerno je niska i događa se najčešće plitko pod površinom, a istjecanje podzemne vode na većem broju izvora vrlo male izdašnosti, najčešće ispod 1 l/s. Akumuliranje većih količina podzemne vode omogućeno je u organogenim vapnencima badenske starosti koje se odlikuju pukotinskom, mjestimice i kavernožnom poroznošću i uglavnom dobrom propusnošću. Nalazimo ih u području između Križa Hrastovačkog, naselja Pecki, Hrastovice i Cepeliša. Izdašnosti izvora poprilično variraju, od izvora na kojima istječe manje od 0.1 l/s vode, pa do onih izdašnosti i do 5 l/s. Podzemna voda na Prezdan vrelu kod Gornjeg Taborišta istječe iz organogenih vapnenaca badenske starosti kroz kvartarni nanos potoka Golinja. Na istoj lokaciji je izvedeno nekoliko bušenih zdenaca, a ukupna izdašnost crpilišta procjenjuje se na oko 50 l/s. Crpilište se koristi za vodoopskrbu Gline i okolnih naselja. Za potrebe vodoopskrbnog sustava "Sisak-Petrinja-Sunja" koriste se crpilišta Pecki, Križ i Hrastovica na kojima je zdencima također zahvaćen vodonosnik izgrađen od badenskih litotamnijskih vapnenaca. Pojedinačne izdašnosti zdenaca iznose od 5 do 20 l/s.

Manje površine trijaskih dolomita nalaze se i na padinama Petrove gore, u kojima su, za vodoopskrbu zahvaćeni izvori Kljajića vrelo (9 l/s), Krmarevac i Živo vrelo (3 l/s).

Unutar TPV Kupa motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 5 lokacija (piezometara) kojima su zahvaćene kvartarne nevezane vodonosne naslage, te na dva izvora na kojima podzemna voda istječe iz naslaga neogenske starosti.

### **Tijelo podzemnih voda *Una***

Ovom tijelu podzemnih voda pripada sliv donjeg toka rijeke Une kojim je obuhvaćeno područje Banovine. Pretežito je izgrađeno od slabo propusnih stijena paleozojske i neogenske starosti, pa ovim područjem prevladava površinsko otjecanje vode. Infiltracija padalina u nešto većoj količini događa se na ograničenom prostoru izgrađenom od propusnih karbonatnih naslaga kod naselja Ostojići, Komora, Gmušani, te Gornji Dobretin. Tako akumulirana podzemna voda istječe na izvorima razmjerno malih izdašnosti, u pravilu manjih od 1 l/s.

Nešto veće količine podzemne vode akumulirane su u šljunkovito-pjeskovitim naslagama Une koje su zahvaćene za vodoopskrbu Dvora na Uni (oko 15 l/s). Debljina ovih naslaga rijetko prelazi 10 m.

---

TPV Una nije obuhvaćena nacionalnim monitoringom kakvoće podzemnih voda.

### **Tijelo podzemnih voda *Kupa-krš***

TPV Kupa-krš pripada slivu gornjeg dijela toka rijeke Kupe i obuhvaća njegov dio smješten na području Republike Hrvatske. Površina ove vodne cjeline je 1026 km<sup>2</sup>. Sliv rijeke Kupe seže duboko u područje Slovenije, a rijeke Kupa i njena lijeva pritoka Čabranka su duž najvećeg dijela ove cjeline granične rijeke između dviju država. Važno je napomenuti da se sam izvor Kupe, kao i dio toka do Hrvatskog, u cijelosti nalaze na području Hrvatske, pa taj dio sliva i rijeke ne pripada graničnom području.

S obzirom na geološku i hidrogeološku situaciju ova se cjelina može podijeliti u dva dijela. Izvorišno područje i dio toka Kupe do Broda na Kupi napaja se iz visoko planinskog područje u kojem dominiraju masivi Snježnika, Risnjaka i Bitoraja, te područja Lokava, Mrkoplja, Kupjaka, Ravne Gore i Delnica. Osnovne geološke karakteristike sliva obilježava vrlo složena tektonska građa. Najveći dio sliva izgrađuju karbonatne stijene trijasa i jure u kojima su razvijeni okršeni karbonatni vodonosnici. Tokovi podzemnih voda i pojava značajnijih izvorišta uvjetovani su položajem navučenih vodonepropusnih kompleksa naslaga pretežito izgrađenih od paleozojskih klastičnih naslaga.

Ovo planinsko područje vrlo je bogato oborinama koje godišnje dosežu i do 3500 mm, što ima za posljedicu bogatstvo podzemnih voda i pojavu velikih izvora izrazito krških obilježja, odnosno izrazito neujednačenog godišnjeg rasporeda izdašnosti s izraženim ljetnim sušnim razdobljima. Centralno mjesto, kako po količini tako i po kvaliteti, u slivu ima izvor Kupe. To je najveći izvor u cijelom Gorskom kotaru, a nastao je u zoni kontakta dobro vodopropusnih karbonatnih stijena i klastičnih vodonepropusnih naslaga. Oko 1 km nizvodno smješten je izvor u Kuparima (drugi najveći izvor u slivu) koji se veže na isto područje napajanja. Količine istjecanja izvora Kupe zajedno s izvorom u Kuparima, ocijenjene na osnovi podataka vodomjera u Kuparima (nizvodno od oba izvora), kreću se u rasponu od 0,525 do 319 m<sup>3</sup>/s. Srednja izdašnost izvorišne zone (rijeka Kupa na profilu Kupari) je 13,8 m<sup>3</sup>/s.

Na području gornjeg toka Kupe za javnu vodoopskrbu zahvaćena su izvorišta Čabranke (60 L/s) i Kupice (50 L/s). I ove izvore karakteriziraju velike razlike između minimalnih i maksimalnih izdašnosti. Tako se one na Čabranki kreću u rasponu od 0,3 do 83,9 m<sup>3</sup>/s, a na Kupici 0,051 do 65,6 m<sup>3</sup>/s. Pored spomenutih, značajni izvori sličnih izrazito krških karakteristika su izvori Velika Belica, Mala Belica i Zamost, te Zeleni Vir, čije se vode koriste za proizvodnju električne energije na HE Skrad (Munjara).

Važnu ulogu u tom dijelu sliva rijeke Kupe ima i viša stepenica izviranja, gdje su formirani brojni manji vodotoci i gdje je izgradnjom brane na vodotoku Lokvarka formirano umjetno jezero zapremnine 30,7 milijuna m<sup>3</sup> vode, koja se u sklopu HE Tribalj koristi za proizvodnju električne energije. Na taj način se dio vode sliva rijeke Kupe prevodi u Jadranski sliv. Tu su

još i brojni izvori za lokalnu vodoopskrbu i buduća akumulacija na Križ potoku za regionalnu vodoopskrbu Gorskog Kotara.

Nizvodno od Broda na Kupa pa do kraja ove cjeline kod Ozlja, sliv Kupe se na hrvatskoj strani bitno sužava. U geološkoj građi tog dijela sliva dominiraju dobro propusne karbonatne stijene, dijelom jurske, a pretežito kredne starosti. Slabo propusnih klastičnih naslaga gotovo da i nema izuzev na krajnjem istočnom dijelu ove cjeline između Kamanja i Ozlja, gdje se javlja kredni fliš. Sužavanje sliva Kupe, mjestimice i na manje od 2 km, posljedica je dreniranja podzemnih voda prema južno položenom susjednom slivu rijeke Dobre, koja teče gotovo paralelno s Kupom, od koje je najvećim dijelom udaljena 4-10 km. Ova dva sliva odvojena su zonarnom podzemnom razvodnicom no zbog slabe istraženosti (trasiranja) njen je položaj definiran položajem površinske razvodnice.

Na tom dijelu sliva gotovo svi značajniji izvori smješteni su praktički uz korito rijeke Kupe. Premda je i ovdje riječ o izvorima izrazito krškog režima istjecanja, njihova izdašnost znatno je manja od izdašnosti velikih izvora u gornjem dijelu sliva. U minimumu oni daju svega nekoliko, rijetko više od 10 L/s, ali su im maksimalne izdašnosti u pravilu više stotina L/s, a kod nekih mogu biti i preko 1 m<sup>3</sup>/s. Najznačajniji izvor u donjem dijelu ove vodne cjeline je Obrh kod Ribnika koji se koristi za javnu vodoopskrbu Ozlja i okolnih općina. Njegova minimalna izdašnost je 29 L/s.

### **Tijelo podzemnih voda *Dobra***

TPV Dobra obuhvaća priljevno područje rijeke Dobre od njenog početnog dijela na području Skrada do doline rijeke Kupe sjeverno od Karlovca (TPV Kupa) i zahvaća površinu od 754 km<sup>2</sup>. U slivu rijeke Dobre mogu se razlikovati tri različite cjeline: Ogulinska (Gornja) Dobra, područje podzemnog tečenja i Gojačka (Donja) Dobra. Ogulinska dobra formira se površinskim otjecanjem s klastita paleozojske starosti na području Skrada. Takve karakteristike zadržava sve do Vrbovskog gdje se Dobra počinje intenzivno prihranjivati podzemnim dotocima i planinskog krškog zaleđa izgrađenog od trijaskih, jurskih i krednih karbonatnih stijena, koje seže sve do Bjelolasice. Tu je smješten i najznačajniji krški izvor i oko 3 km dug vodotok Kamačnik. Izvor Kamačnika je preko 100 m duboko uzlazno krško vrelo čija izdašnost povremeno doseže nekoliko desetaka m<sup>3</sup>/s. Slijedeće izrazito jako krško vrelo je izvor Vitunjčice podno sjevernih padina Kleka. Premda se postupno prihranjuje podzemnim dotocima iz krškog vodonosnika u donjim dijelovima toka, na područjima izgrađenim od krednih vapnenaca javljaju se i prvi gubitci vode iz korita. Ogulinska Dobra konačno nestaje u preko 16 km dugom spletu podzemnih kanala Đulinog ponora u Ogulinu, a ponekad zbog ograničene mogućnosti prihvata vode u krško podzemlje izaziva poplave okolnih dijelova grada. To je područje podzemnog tečenja Dobre. Na površinu ponovo izbijaju kroz preko 2 km dugu špilju, odnosno izvor Gojak ispod istoimenog sela, odakle dalje teče pod nazivom Gojačka Dobra. U njenom gornjem dijelu prihranjuje se dotocima s dva

također jaka krška izvora Bistrac i Ribnjak. Sliv se bitno sužava nizvodno od Trošmarije, pa rijeka, iako zadržava funkciju drena okolnog karbonatnog vodonosnika, nema značajnijeg prinosa vode u tom dijelu.

Prirodni uvjeti tečenja podzemnih voda na području TPV Dobra bitno su izmijenjeni izgradnjom hidroenergetskih objekata, odnosno HE Gojak 1959. i HE Lešće 2010. godine. Za potrebe HE Gojak na Ogulinskoj Dobri izgrađena je akumulacija Bukovik, pa je njeno korito nizvodno do ponora uglavnom suho. S druge strane na turbine HE Gojak tunelom se prevode vode Zagorske Mrežnice zaustavljene u akumulaciji Sabljaci. U takvim uvjetima protoci Gojačke dobre prvenstveno su uvjetovani režimom rada hidroelektrane, a zbog voda iz sliva Mrežnice prosječno su znatno veće od prirodnih. Prema podacima DHMZ-a, prosječna godišnja protoka (1977.-2006.) Ogulinske Dobre na profilu u Turkovićima (uzvodno od Bukovika) bila je 10,6 m<sup>3</sup>/s dok je na profilu u Trošmariji na Gojačkoj Dobri zahvaljujući radu elektrane iznosila 26,9 m<sup>3</sup>/s.

Izgradnjom HE Lešće potopljen je strmi kanjon Gojačke Dobre od Gojaka do sela Gorinci te dodatno izmijenjen režim toka nizvodno od elektrane.

U TPV Dobra zanimljiva je pojava termalne vode u Lešću vezana uz alohtone strukture iz dotoke iz dubljih dijelova vodonosnika.

Unutar TPV Dobra motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 2 lokacije (izvorišta).

### **Tijelo podzemnih voda *Mrežnica***

TPV Mrežnica smještena je istočno od sliva rijeke Dobre i obuhvaća površinu od 1370 km<sup>2</sup>. U hidrogeološkom smislu riječ je o vrlo složenom i za krš tipičnom slivnom području. U svom uzvodnom dijelu drenira podzemne vode visoko položenih krških polja sjevernog ruba Like i najvećeg dijela masiva Velike i Male Kapele, da bi se u nizvodnom dijelu ulaskom na područje plitkog krša Korduna taj prostor postupno suzio na područje uz korito same rijeke. U geološkom smislu ova cjelina je smještena na prijelazu Vanjskih u Unutrašnje Dinaride, a najvećim dijelom izgrađena je od jurskih i krednih karbonatnih stijena. U središnjem dijelu javljaju se izdanci slabije propusnih trijaskih dolomita, te u manjoj mjeri klastičnih stijena koje su uvjetovale pojavu značajnih izvora. U hidrogeološkom pogledu cijeli sliv se kao i sliv rijeke Dobre može podijeliti u dvije stepenice.

Pod imenom Mrežnica treba zapravo razlikovati Zagorsku, Zapadnu ili Ogulinsku Mrežnicu od Istočne, Primišljanske ili Kordunske Mrežnice. Izvorišno područje Zagorske Mrežnice kod Ogulinskog Zagorja napaja se podzemnim vodama masiva Velike Kapele i krških polja s njene južne strane, počevši od Jasenka, preko Krakara, Drežničkog i Crnačkog polja do Stajničkog polja kod Jezerana. Među brojnim krškim izvorima (stalnim i povremenim) u području istjecanja posebno se ističe izvor Zagorske Mrežnice. Izdašnost mu varira između

2,23 i 127 m<sup>3</sup>/s. Kaptirano je svega 160 L/s za potrebe vodoopskrbe Ogulinskog područja. Preostale vode s ovog, te vode drugih izvora danas se prikupljaju u akumulacijskom jezeru Sabljaci odakle se hidroenergetskim tunelom odvede na turbine HE Gojak, odnosno prevode u sliv rijeke Dobre. Samo u izrazito vodnim razdobljima višak voda se ispušta u staro korito rijeke i njime teče preko Oštarijskog polja do ponora podno brda Krpel, odakle svoj put nastavljaju podzemno prema izvorima Tounjčice, Kukaće i Rudnice.

Izvorišno područje Istočne ili Primišljanske Mrežnice nalazi se istočno od Slunja na obroncima Popovića vrha (vojni poligon „Eugen Kvaternik“). Kao i izvori Zagorske Mrežnice i vode Primišljanske Mrežnice prikupljaju se na gornjoj stepenici sliva, odnosno iz masiva Male Kapele te kratkih ponornica s njene jugozapadne strane, od područja Stajničkog polja do Dabra. Ove vode prvo izbijaju na površinu na području Plaškog, formirajući vodotoke Vrnjiku i ponornicu Dretulju. Izdašnost ovih izvora varira između nekoliko stotina L/s i tridesetak m<sup>3</sup>/s. Nakon 7 km nadzemnog toka kroz Plaščansko polje Dretulja ponire, da bi se njene vode na površini ponovo javile na snažnom krškom izvoru Primišljanske Mrežnice. Približno dvadesetak km nizvodno (kod sela Klarići) u Mrežnicu se ulijevaju vode Tounjčice, odnosno preostale vode iz sliva Zagorske Mrežnice. Nizvodno od ušća Tounjčice slivno područje postaje uže, a dolina Mrežnice postupno zadobiva oblik kakav ju prati do njenog ušća u Koranu kod karlovačkog naselja Turanj.

Prosječan protok Mrežnice iznosi 34 m<sup>3</sup>/s. U izvorišnom dijelu zabilježen je najniži protok od 5,8 m<sup>3</sup>/s, i najviši od 67,4 m<sup>3</sup>/s. Kraj ušća najniži je protok 13,8 m<sup>3</sup>/s, a najviši 122,4 m<sup>3</sup>/s. Pored spomenutog izvora Zagorske Mrežnice, koji se koristi za vodoopskrbu Ogulinskog područja, u ovoj vodnoj cjelini značajni su i vodozahvati Žižića vrela za vodoopskrbu Brinja te izvorišta Dretulje za vodoopskrbu Plaškog područja.

Unutar TPV Mrežnica motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 1 lokacija (izvorišta).

### **Tijelo podzemnih voda Korana**

TPV Korana formirana je u graničnom području Korduna, Like i Bosne i Hercegovine, a zauzima površinu od 1248 km<sup>2</sup>. Početkom toka rijeke Korane obično se smatra slap rijeke Plitvice na području Sastavaka. U svom uzvodnom dijelu ova vodna cjelina obuhvaća znatno šire područje jugoistočnih dijelova Male Kapele od Ličke Jesenice preko izvorišnog područja Bijele i Crne Rijeke do Homoljačkog polja, te cijelo područje Plitvičkih jezera. Nizvodno od Vaganca pa do Donjih Furjana Korana je pogranična rijeka između Hrvatske i BiH. U nastavku do Karlovca i ušća u Kupu, Korana protječe područjem Slunjske zaravni te dalje dolinom između brdovitog područja prema slivu Mrežnice i istočnih obronaka Petrove gore. Najveći dio područja ove cjeline podzemnih voda izgrađuju kredne i jurske karbonatne stijene u kojima je formiran tipičan krški vodonosnik. Značajnu hidrogeološku ulogu, posebno pri

formiranju jačih izvorišta imaju trijaski dolomiti, mjestimice praćeni i trijaskim klastičnim naslagama. U nizvodnim dijelovima ove cjeline uz trijasku, javljaju se kredne (fliš) i paleozojske klastične naslage (Petrova gora).

Izvori Plitvičkih jezera Crna i Bijela rijeka smješteni su podno Male Kapele, na granici Vanjskih i Unutrašnjih Dinarida. Barijeru istjecanja čine slabo vodopropusni dolomiti i klastiti trijaski starosti. Nakon spajanja kao rijeka Matica formiraju Plitvička jezera. Nizvodno od jezera i slapa rijeke Plitvice, formira se Korana. Svega nekoliko kilometara nizvodno, kada korito rijeke uđe u vodopropusne vapnence, započinje poniranje vode u krško podzemlje. Između sela Plitvice i Drežnika korito rijeke je tijekom sušnih razdoblja potpuno suho. Poniruće vode otječu podzemljem prema nizvodnom dijelu korita rijeke Korane i dijelom prema izvorištu Klokot u slivu rijeke Une. Najveća pritoka rijeke Korane je Slušnica kod Slunja, koja započinje jakim krškim izvorom, čiji je sliv karbonatno područje prema ponornici Ličkoj Jasenici, a dijelom najvjerojatnije i poniruće vode rijeke Korane nizvodno od Plitvičkih jezera. Prosječna protoka rijeke Korane kod Slunja je 20,3 m<sup>3</sup>/s, a maksimalne došti i 220 m<sup>3</sup>/s. Dva su zahvata vode za vodoopskrbne sustave u gornjem dijelu sliva (Plitvička jezera 60 l/s; Slušnica 50 l/s). Sliv Korane se proširuje nizvodno od Veljuna prema vodonepropusnom kompleksu navlake Unutrašnjih Dinarida. U završnom dijelu toka najvećim se dijelom prihranjuje površinskim dotocima s istočnih obronaka Petrove gore (Radonja).

Unutar TPV Korana motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 4 lokacije (izvorišta).

### **Tijelo podzemnih voda *Una-krš***

TPV Una-krš obuhvaća priljevno područje izvorišnog i gornjeg dijela toka rijeke Une na teritoriju Republike Hrvatske. Površina ove cjeline je oko 1513 km<sup>2</sup>. Zauzima široko područje praktički od Plitvičkih jezera do sjevernih obronaka južnog Velebita. S obzirom da uključuje dijelove Ličkog Sredogorja i Ličke Plješivice riječ je o planinskom području unutar kojeg se nalaze brojna krška polja; Koreničko polje, Bjelo polje, Krbavica, Krbavsko polje, te Lapačko i Mazinsko polje. Najveći dio tog područja izgrađuju trijaski, jurski i kredni karbonatni stijene, no za kretanje podzemnih voda i pojavu najznačajnijih krških izvora vrlo važnu ulogu imaju pojave donjo trijaskih i permskih klastita i evaporita. Granice ove vodne cjeline pretežito su definirane zonarnim podzemnim razvodnicama koje tek treba pouzdano prostorno definirati.

Una samo malim dijelom teče hrvatskim krškim područjem i to u izvorskom dijelu na području Srba i samo je dijelom granična rijeka sa Bosnom i Hercegovinom između Martin Broda i Bihaća. Slivovi početnog izvora rijeke i izvora uz lijevu obalu su na teritoriju R. Hrvatske. Obuhvaća dio antiklinalne forme Bruvna, zatim područje Lapca i Nebljusa. U slivu

dominira planina Čemernica, izgrađena pretežito od vodonepropusnih naslaga trijasko starosti. Iako po površinskom rasporedu stijena odaje dojam barijere, obzirom da se radi o navlaci velikih dimenzija, vode s područja Like protječu ispod navučenih vodonepropusnih stijena kroz mlađe vodopropusne karbonatne stijene. Samo takova geološka situacija je omogućila stvaranje jakog krškog izvorišta na području Srba. Barijeru istjecanja na razini rijeke Une stvaraju tektonski istisnuti permski klastiti i evaporiti. Sam izvor Une predstavlja preko 200 m duboko uzlazno krško vrelo izrazito promjenljive izdašnosti koja je u minimuma nerijetko ispod 100 L/s, a u maksimumu doseže do 87,7 m<sup>3</sup>/s. Prosječna godišnja izdašnost je oko 7,16 m<sup>3</sup>/s. Pored izvora Une u gornjem dijelu toka smješteni su i izvori Loskun i Jaševica zahvaćeni za vodoopskrbu Donjeg Lapca.

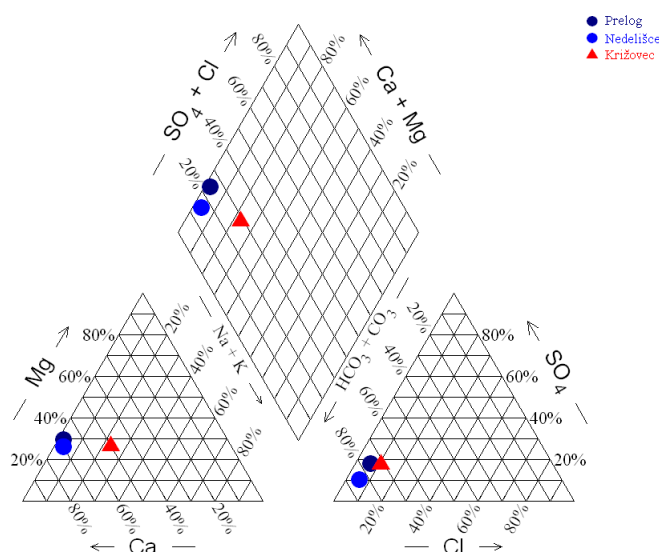
Slivu rijeke Une na području Hrvatske pripadaju i spomenuta Krbavsko i Koreničko polje, koja su krškim podzemljem povezana s izvorištem Klokot kod Bihaća, odnosno s nizvodnim dijelovima toka Une.

Unutar TPV Une motrenje kakvoće podzemnih voda u okviru nacionalnog monitoringa provodi se na 4 lokacije (izvorišta).

### 3.2. Opće geokemijske značajke tijela podzemne vode

#### Tijelo podzemnih voda *Međimurje*

U ovom tijelu podzemnih voda, prema svom osnovnom ionskom sastavu, motrene podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu, odnosno tipu voda. Hidrokemijski facijes upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosnicima (slika 3.2.1).



Slika 3.2.1. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Međimurje

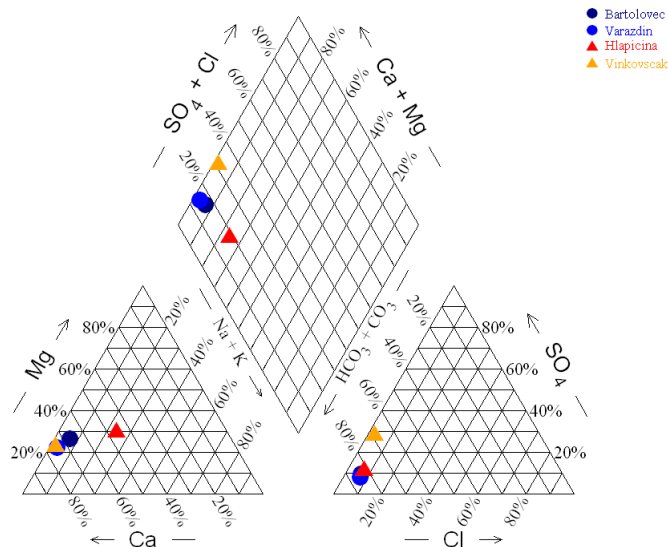
Temperature podzemnih voda u pravilu odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka koje vladaju na područjima prihranjivanja vodonosnika koji zahvaćaju motreni piezometri/zdenaci, te na motrenom području su u intervalu od 12 do 13.5°C. pH-vrijednost voda TPV ukazuju da su vode slabo kisele, neutralna do slabo alkalne.

Općenito se može reći da su podzemne vode TPV Međimurje dobre kakvoće s obzirom na parametre definirane Okvirnom direktivom o vodama (a to su: arsen, kadmij, olovo, živa, amonijev ion, kloridi, sulfati, trikloretilen, tetrakloretilen i pH-vrijednost). Međutim, zapaža se opterećenost nitratima, poglavito na području crpilišta Prelog te mikrobiološkim pokazateljima u plićem dijelu vodonosnika.



### Tijelo podzemnih voda *Varaždinsko područje*

Na području TPV Varaždinsko područje prema Piperovom dijagramu (slika 3.2.2) vidljivo je da podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu. Zapaža se da je hidrokemijski facijes voda varaždinskog područja posljedica dominantnog otapanja karbonatnih minerala (kalцит i dolomit) u vodonosniku.



Slika 3.2.2. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Varaždinsko područje

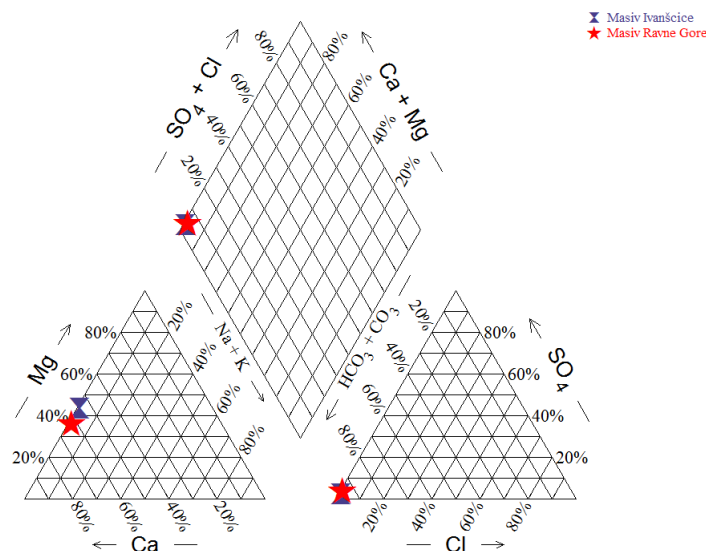
Temperature podzemnih voda u pravilu odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka koje vladaju na područjima prihranjivanja vodonosnika koji zahvaćaju motreni piezometri/zdenaci, te na motrenom području su u intervalu od 12 do 13.5°C. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode slabo kisele, neutralna do slabo alkalne.

Općenito se može reći da su podzemne vode TPV Varaždinsko područje dobre kakvoće s obzirom na parametre definirane Okvirnom direktivom o vodama. Međutim, visoke koncentracije nitrata, iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK vrijednosti) zabilježene su na priljevnom području crpilišta Varaždin. Isto tako, mikrobiološki pokazatelji u plićim dijelovima vodonosnika su povišeni tj. prelaze MDK vrijednosti.

### Tijelo podzemnih voda *sliv Bednje*

Ova TPV nije obuhvaćena nacionalnim monitoringom kemijskog stanja podzemnih voda. Opće geokemijske značajke ove TPV se baziraju na podacima iz fonda Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju, Hrvatskog geološkog instituta i komunalnih poduzeća IVKOM – Ivanec i VARKOM – Varaždin.

Iz Piperovog dijagrama (slika 3.2.3.) vidljivo je da motrene izvorske vode TPV prema svom osnovnom ionskom sastavu pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda. Ovakav hidrokemijski facijes voda je posljedica otapanja karbonatnih minerala u području prihranjivanja analiziranih izvora Masiva Ivančice i Masive Ravne Gore.



Slika 3.2.3. Piperov dijagram motrenih voda u TPV sliv Bednje

Temperature izvorskih voda na području Ivanšćice kreću se od 9.1°C do 10.5°C, a temperature voda na području Ravne Gore kreću se od 8.9 °C do 10.7 °C. Temperature izvorskih voda upućuju na srednju godišnju temperaturu područja prihranjivanja izvora. pH-vrijednosti motrenih voda na području Ivanšćice su od 7.65 do 7.83, a na području Ravne Gore pH-vrijednosti kreću se od 7.33 do 7.67.

Općenito se može reći da su vode masiva Ivanšćice odlične kakvoće, jer nisu ni mikrobiološki opterećene. Obzirom na kemijske pokazatelje podzemne vode Ravne gore su dobre kvalitete, međutim su mikrobiološki opterećene.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u izvorskim vodama masiva Ivanšćice i Ravne Gore (tablica 3.2.1). Iz tablice 3.2.1. vidljivo je da na području masiva Ivašćice i Ravne Gore vladaju oksidacijski (aerobni) uvjeti te da se troši isključivo otopljeni kisik iz zraka koji je ušao u vodonosnik.

Tablica 3.2.1. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Bednja

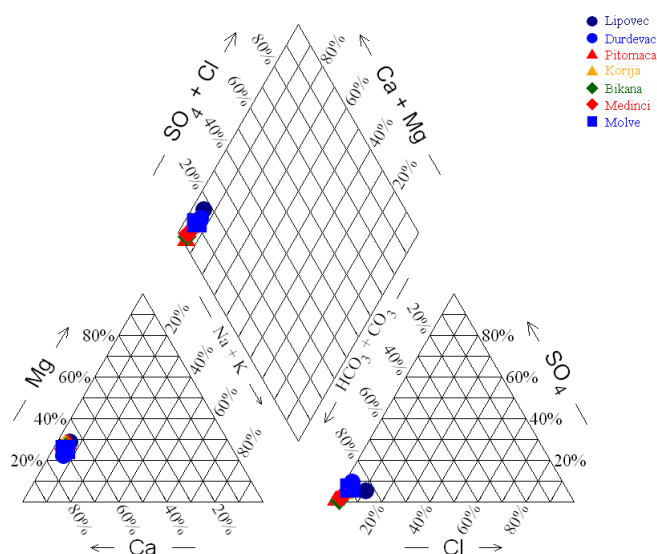
Opazračko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Masiv Ivanšćice	Oxic	O <sub>2</sub>
Masiv Ravne Gore	Oxic	O <sub>2</sub>

### Tijelo podzemnih voda *Novo Virje*

Ova cjelina nije obuhvaćena nacionalnim monitoringom kakvoće podzemnih voda.

### Tijelo podzemnih voda *Legrad-Slatina*

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrene podzemne vode TPV-a pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu, odnosno tipu voda. Hidrokemijski facijes upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosnicima (slika 3.2.4).



Slika 3.2.4. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Legrad-Slatina

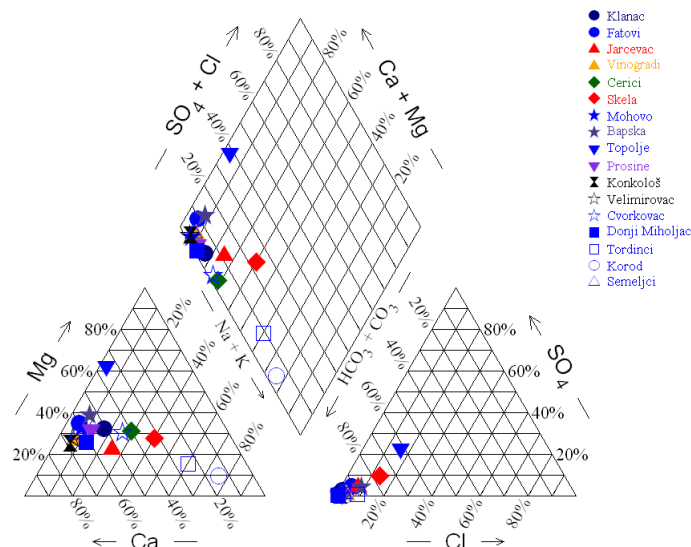
Temperature podzemnih voda na motrenom području su u intervalu od 11 do 13.6°C. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode slabo kisele, neutralna do slabo alkalne.

Općenito se može reći da kakvoća podzemne vode u dravskom vodonosniku u zapadnom dijelu TPV uglavnom je zadovoljavajuća, iako se mjestimice bilježi razmjerno visok sadržaj nitrata koji ne prelazi maksimalno dozvoljene koncentracije u pitkoj vodi. Također su povremeno povišeni mikrobiološki pokazatelji.

### Tijelo podzemnih voda *Istočna Slavonija - sliv rijeke Drave i Dunava*

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrene podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub>, MgCa-HCO<sub>3</sub>, CaMgNa-HCO<sub>3</sub> i NaCa-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskim facijesima (slika 3.2.5). Hidrokemijski facijes upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u

vodonosnicima, međutim ukazuje i na ionsku zamjenu  $\text{Ca}^{2+}$  (iz vode) i  $\text{Na}^+$  (iz minerala glina sedimenta) u vodonosniku.



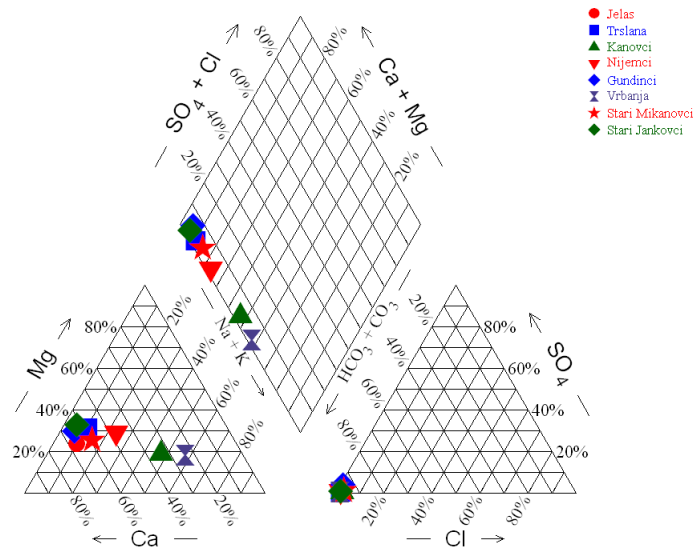
Slika 3.2.5. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Istočna Slavonija - sliv rijeke Drave i Dunava

Temperature podzemnih voda, su u intervalu od 10 do 13°C. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode slabo kisele, neutralna do slabo alkalne.

Zbog znatne debljine slabo propusnih pokrovnih naslaga ranjivost aluvijalnog vodonosnika od onečišćenja s površine terena nije tako velika kao u zapadnim predjelima Dravskog bazena. Na kakvoću podzemne vode u ovoj TPV najviše utječe što prevladavaju anaerobni uvjeti, što za posljedicu ima veće koncentracije amonijaka, te vrlo niske koncentracije nitrata otopljenih u podzemnoj vodi.

### Cjelina podzemnih voda *Istočna Slavonija – sliv Save*

Prema svom osnovnom kemijskom sastavu podzemne vode TPV Istočna Slavonija – sliv Save (slika 3.2.6) pripadaju od  $\text{CaMg-HCO}_3$ ,  $\text{CaMgNa-HCO}_3$  do  $\text{NaCaMg-HCO}_3$  hidrokemijskom facijesu. Zapaža se da je hidrokemijski facijes voda ovog područja posljedica dominantnog otapanja karbonatnih minerala (kalcit i dolomit) u vodonosniku i trošenja minerala glina odnosno ionska zamjena kalcija i natrija.



Slika 3.2.6. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Istočna Slavonija - sliv Save

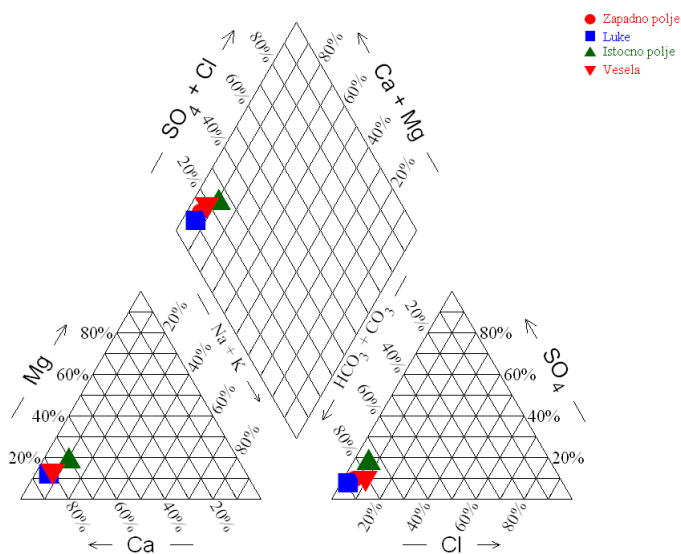
Temperature motrenih podzemnih voda su u intervalu od 10 do 13°C, a pH-vrijednost ukazuju da su vode slabo kisele, neutralna do slabo alkalne.

Prirodnu kakvoću podzemne vode u ovoj TPV karakteriziraju reduktivni uvjeti i kao posljedica toga povećane koncentracije amonijaka i pratećih elemenata. Izuzetak je područje između Sikirevaca i rijeke Save (crpilište Sikirevci) gdje prevladavaju aerobni uvjeti te su koncentracije amonijaka i pratećih elemenata vrlo niske povremeno ispod granice detekcije instrumenta.

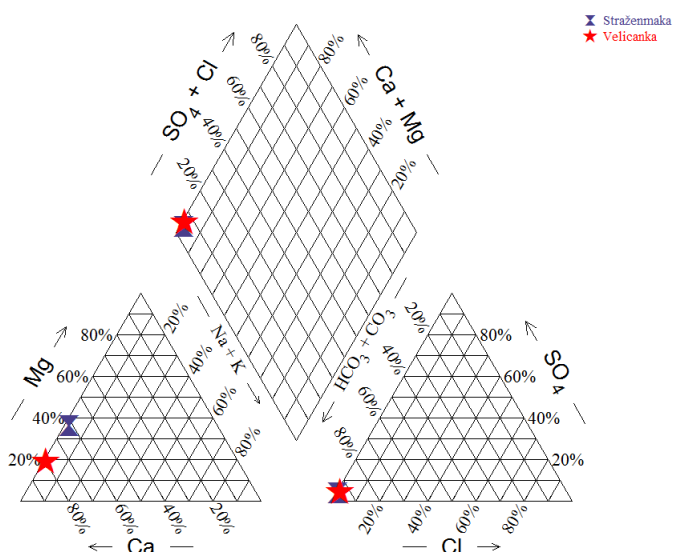
### Tijelo podzemnih voda *sliv Orljave*

U ovoj TPV nacionalnim monitorigom Hrvatskih voda obuhvaćen je samo aluvijalni vodonosnik u dolini rijeke Orljave, ali nisu obuhvaćeni karbonatni vodonosnici Papuka. Stoga su korišteni podaci iz fonda Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju, Hrvatskog geološkog instituta za prikaz općih geokemijskih značajki vodonosnika Papuka.

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrene podzemne vode razmatrane TPV pripadaju Ca-HCO<sub>3</sub> tipu voda (podzemne vode u aluvijalnom vodonosniku), a podzemne vode Papuka (izvori Stražemanka i Veličanka) od Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda (slike 3.2.7 i 3.2.8). Hidrokemijski facijes upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosnicima.



Slika 3.2.7. Piperov dijagram motrenih voda u TPV sliv Orłjava – aluvijalni vodonosnik uz rijeku Orłjavu



Slika 3.2.8. Piperov dijagram motrenih voda u TPV sliv Orłjava –masiv Papuka

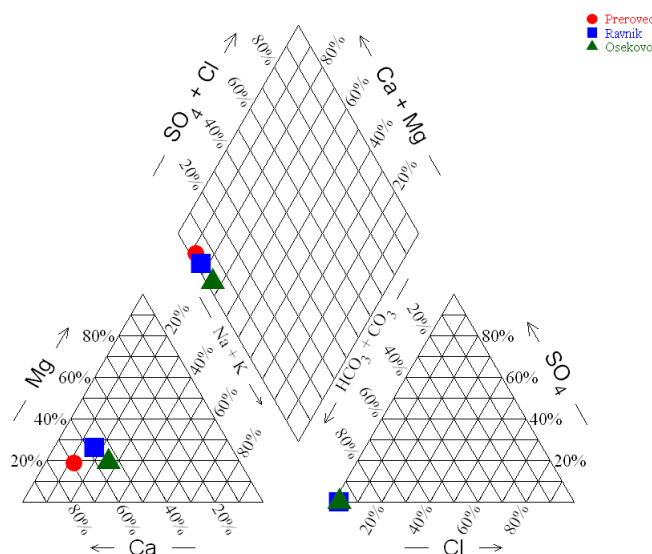
Temperature podzemne vode u dolini Orłjava nalaze se u intervalu od 11.7 do 13.5 °C, a temperature izvorskih voda karbonatnog vodonosnika Papuka u intervalu od 9.5 do 11.8 °C. Temperature izvorskih voda su nešto niže od temperatura podzemne vode u aluvijalnom vodonosniku jer je područje prihranjivanja izvora na većim nadmorskim visinama te je

srednja godišnja temperatura zraka nešto niža. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode slabo kisele, neutralna do slabo alkalne.

Općenito kakvoća podzemnih voda u motrenom tijelu u oba tipa vodonosika je dobra. U karbonatnom vodonosniku, podzemna voda je povremeno opterećena mikrobiološkim pokazateljima. Opterećenost mikrobiološkim pokazateljima se zapaža i u aluvijanom vodonosniku.

### Tijelo podzemnih voda *Lekenik - Lužani*

Hidrokemijska obilježja podzemnih voda TPV Lekenik – Lužani, posljedica su mineraloško–petrografskog sastava istaloženih sedimenta unutar kojih je akumulirana podzemna voda. Na Piperovom dijagramu se zapaža (slika 3.2.9) da podzemne vode na području cjeline Lekenik – Lužani pripadaju od CaMg-HCO<sub>3</sub> do CaMgNa-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu. Na ovakav kemijski sastav podzemnih voda, osim otapanja karbonatnih minerala, utjecaj ima i kationska zamjena (Ca<sup>2+</sup> iz vode s Na<sup>+</sup> iz sedimenta).



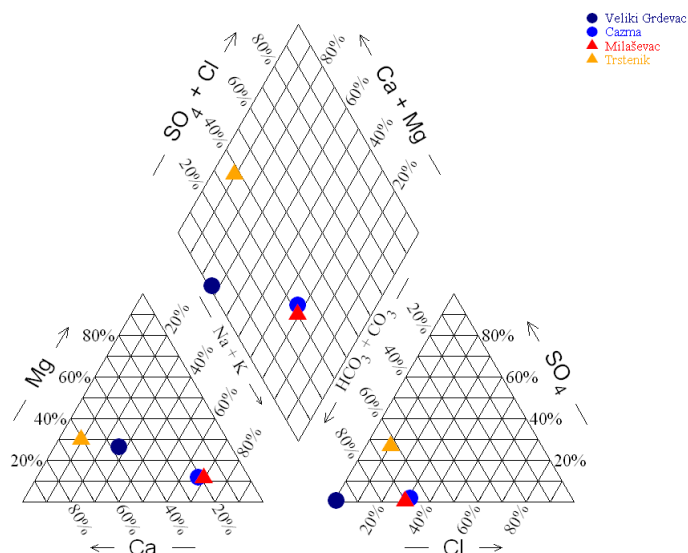
Slika 3.2.9. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Lekenik - Lužani

Temperature podzemnih voda su u intervalu od 11 do 13°C. pH-vrijednost motrenih voda upućuje na slabo kisele, neutralna do slabo alkalne vode.

Kakvoća podzemne vode uglavnom je posljedica reduktivnih uvjeta zbog čega podzemna voda mjestimice sadrži povećane koncentracije amonija i pratećih parametara.

### Cjelina podzemnih voda *sliv Ilova – Lonja - Pakra*

U ovoj tijelu podzemnih voda, prema svom osnovnom ionskom sastavu, motrene podzemne vode pripadaju od CaMgNa-HCO<sub>3</sub> do NaCa-HCO<sub>3</sub> tipu voda (slika 3.2.10). Hidrokemijski facijes motrenih voda je posljedica otapanja karbonatnih minerala i trošenje minerala gline i ionska zamjena Na<sup>+</sup> s Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>.



Slika 3.2.10. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Ilova – Lonja - Pakra

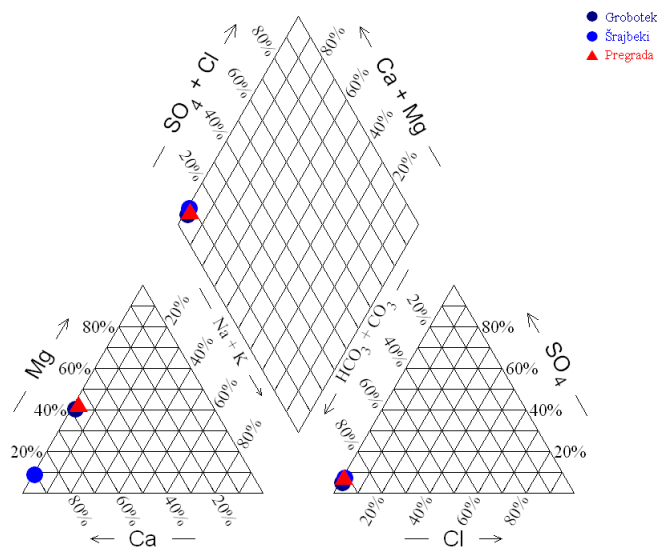
Temperature podzemnih su u intervalu od 11 do 13°C, a pH-vrijednost ukazuju da su vode slabo kisele, neutralne do slabo alkalne.

U motrenim vodama zapažene su visoke koncentracije amonija te vrlo niske koncentracije nitrata. Visoke koncentracije amonija posljedica su mineraloške građe sedimenta koji izgrađuju vodonosnike jer sadržavaju organsku tvar koja se pri anaerobnim uvjetima izlužuje u podzemnu vodu. Organski dušik se ne može transformirati u nitratni oblik zbog Eh-pH uvjeta u vodonosnicima, te je prisutan u NH<sub>4</sub><sup>+</sup> obliku. Zbog toga su koncentracije NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u podzemnoj vodi na lokacijama pojedinih piezometara visoke. Nitrati uopće nisu detektirani.

### Tijelo podzemnih voda *sliv Sutle i Krapine*

Motrene podzemne vode u TPV Sliv Sutle i Krapine, prema svom osnovnom ionskom sastavu pripadaju od Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda (slika 3.2.11). Ovakav kemijski sastav je posljedica otapanja karbonatnih minerala koji izgrađuju motrene vodonosnike.





Slika 3.2.11. Piperov dijagram motrenih voda u TPV sliv Sutle i Krapine

Temperature podzemnih voda su u intervalu od 9 do 11°C. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralna do slabo alkalne.

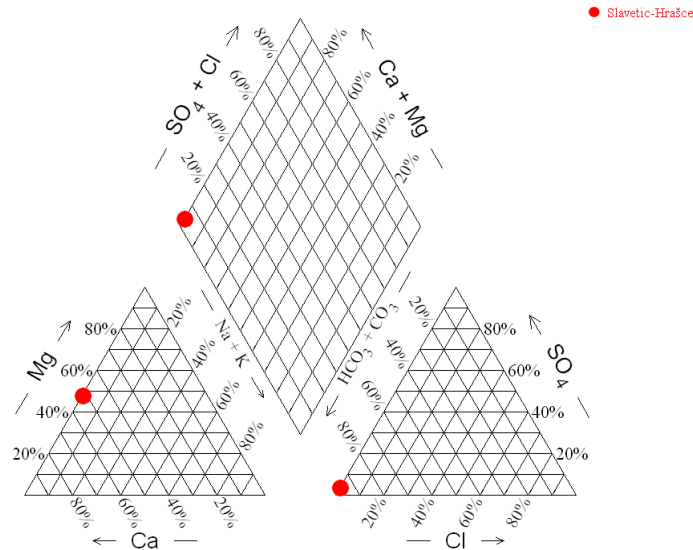
Općenito, motrene vode sliva Sutle i Krapine su dobre kakvoće, pogotovo vode iz trijaskog vodonosnika koje nisu niti mikrobiološki opterećene. Slivna područja izvora unutar trijaskog vodonosnika smještena su u masivima Ivanščice i Strahinjščice koji nisu naseljeni. Podzemne vode iz badenskih naslaga imaju mikrobiološka onečišćenja, posebice nakon obilnih oborina kada dolazi do ispiranja površinskog dijela terena. Priljevna područja obuhvaćaju i naselja u kojima nije izgrađen kanalizacijski sustav ili imaju star sustav, pa je prisutno zagađenje podzemnih voda kanalizacijskim vodama.

### Tijelo podzemnih voda *Una*

TPV Una nije obuhvaćena nacionalnim monitoringom kemijskog stanja podzemnih voda.

### Tijelo podzemnih voda *Žumberak – Samoborsko gorje*

Prema svom osnovnom ionskom sastavu motrena podzemna voda pripada CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu, odnosno tipu voda (slika 3.2.12). Hidrokemijski facijes upućuje na dominantan utjecaj otapanja karbonatnih minerala u vodonosniku.



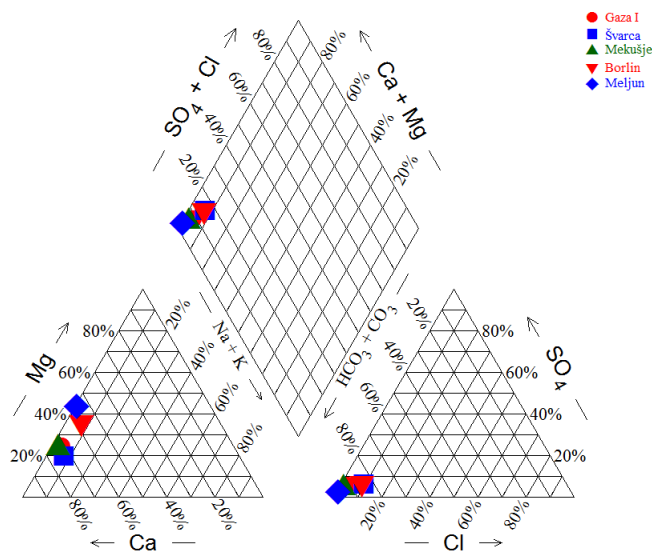
Slika 3.2.12. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Žumberak – Samoborsko gorje

Temperatura podzemne vode na analiziranoj lokaciji varira od 9 do 11°C. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralna do slabo alkalne.

Kemizam podzemne vode u ovim karbonatnim vodonosnicima upućuje na iznimno dobro stanje kakvoće vode, no s mikrobiološkog stanovišta povremeno može sadržavati bakteriološka onečišćenja. Najčešće je to posljedica neodgovarajuće odvodnje otpadnih voda u područjima njihovog napajanja.

### Tijelo podzemnih voda *Kupa*

Prema svom osnovnom ionskom sastavu, podzemne vode TPV Kupa pripadaju od Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg – HCO<sub>3</sub> tipu voda (slika 3.2.13), što je posljedica otapanja karbonatnih minerala.



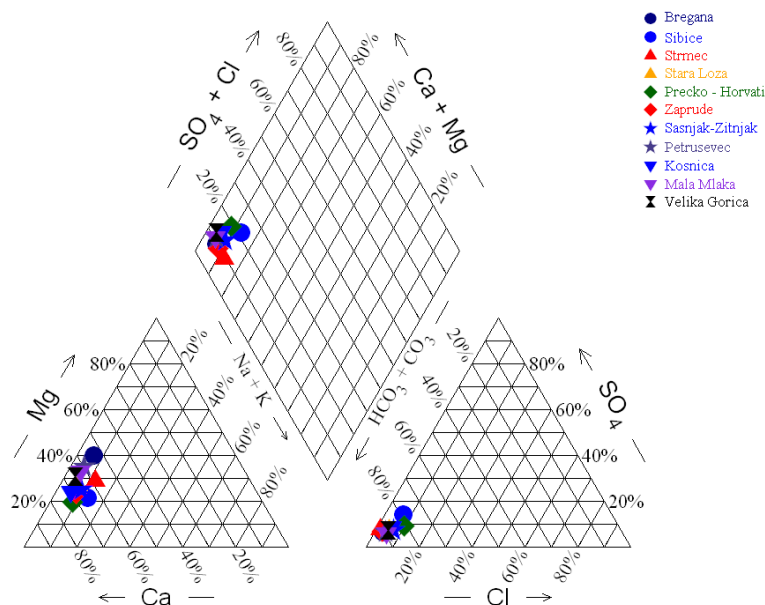
Slika 3.2.13. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Kupa

Temperature podzemnih voda su u intervalu od 11 do 13°C i odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka područja prihranjivanja. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralna do slabo alkalne.

Kakvoća podzemne vode u ovim aluvijalnim vodonosnicima odraz je reduktivnih uvjeta u vodonosniku, zbog čega voda sadrži visoku koncentracijom amonija i pratećih parametara. Kakvoća podzemne vode iz gorskih karbonatnih vodonosnika mjestimice može sadržavati bakteriološka onečišćenja.

### Tijelo podzemnih voda Zagreb

S obzirom na osnovni ionski sastav podzemne vode zagrebačkog vodonosnika na priljevnim područjima crpilišta Bregana, Šibice, Stara Loza, Prečko-Horvati, Zapruđe, Sašnjak-Žitnjak, Petruševac, Kosnica, Mala Mlaka, Velika Gorica i Ivanja Reka pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrogeokemijskom tipu, a dublji dijelovi vodonosnika na području Strmca pripadaju CaMgNa- HCO<sub>3</sub> hidrogeokemijskom tipu (slika 3.2.14). Ovakav sastav voda je posljedica otapanja stijena odnosno minerala koji izgrađuju vodonosnik. Uočeni povremeni povišeni sadržaja natrija u dubokim dijelovima vodonosnika na Strmcu posljedica je ionske zamjene Ca<sup>2+</sup> s Na<sup>+</sup> i hidrolize alumosilikata u glinovito prašinstim naslagama.



Slika 3.2.14. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Zagreb

Temperature podzemnih voda su u intervalu od 11 do 13°C, a pH-vrijednost ukazuje da su vode slabo kisele, neutralne do slabo alkalne.

Unutar TPV Zagreb kakvoća podzemne vode posljedica je pretežito oksidativnih uvjeta u vodonosniku i razmjerno male debljine krovinskih naslaga što rezultira visokim stupnjem ranjivosti vodonosnika. To se očituje mjestimice razmjerno visokim sadržajem nitrata koje ne prelaze maksimalno dozvoljene koncentracije u pitkoj vodi. S obzirom na sedimentacijske uvjete u bazenu i brojne meandre rijeke Save mjestimice se nailazi i na reduktivne uvjete unutar kojih podzemna voda sadrži povećane koncentracije amonija i pratećih elemenata.

### Tijelo podzemnih voda *Kupa - krš*

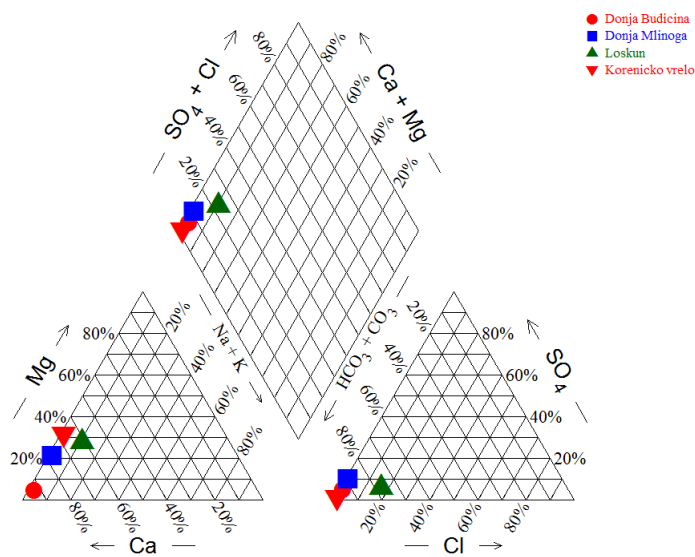
Ova cjelina nije obuhvaćena nacionalnim monitoringom kemijskog stanja podzemnih voda.

Problem u slivu je kako održati kakvoću velike količine vode u uvjetima razvoja prometne infrastrukture i naselja u visokim zonama sliva. Izvor Kupice zbog negativnog utjecaja otpadnih voda Delnica već danas pokazuje povremeno onečišćenje. Nekada zahvaćeni izvor Umolac neposredno ispod Severina na Kupi onečišćen je ugljikovodicima i više se ne koristi u vodoopskrbi. Onečišćenje je i danas prisutno. U dijelu toka Kupe uzvodno od Ozlja konstatirano je onečišćenje ekološkog sustava polikloriranim bifenilima (PCB), koji su u nju dospjeli iz Slovenije putem vodotoka Krupice i Lahinje.

### Tijelo podzemnih voda *Una – krš*

U TPV Una – krš podzemne vode pripadaju Ca-HCO<sub>3</sub> do CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda, što je posljedica otapanja karbonatnih minerala (slika 3.2.15).

Temperature podzemnih voda na području prihranjivanja motrenih izvora su u intervalu od 9 do 11°C i odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka područja prihranjivanja. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralne do slabo alkalne.



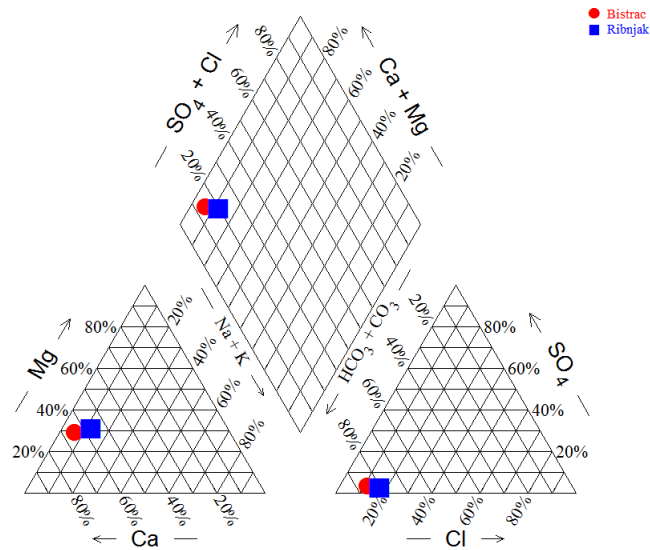
Slika 3.2.15. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Una

Kakvoća vode u krškom dijelu sliva je dobra, naročito izvorište Une u Srbu. Povremeno se javljaju problemi s mikrobiološkim opterećenjima.

### Tijelo podzemnih voda *Dobra*

U TPV Dobra podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda, što je posljedica otapanja karbonatnih minerala (slika 3.2.16).

Temperature podzemnih voda na područjima prihranjivanja motrenih izvora Bistrac i Ribnjak su u intervalu od 9 do 11°C i odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka područja prihranjivanja. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralne do slabo alkalne.

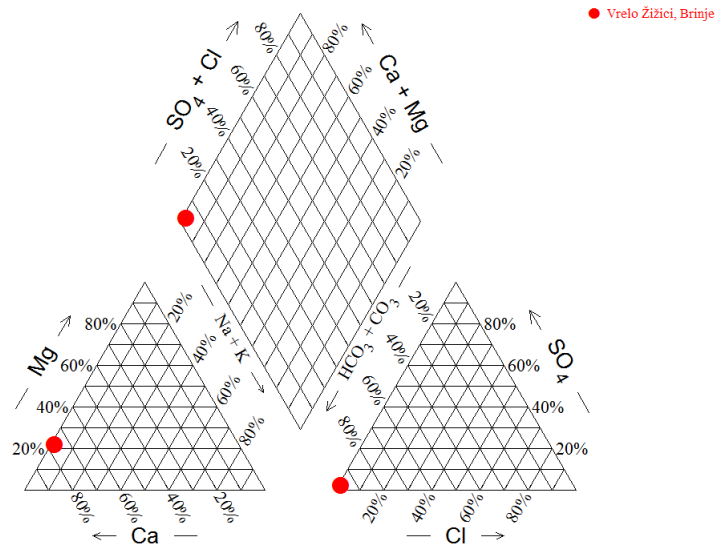


Slika 3.2.16. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Dobra

Kakvoća vode u ovom motrenom tijelu je dobro, ali povremeno se javljaju problemi s mikrobiološkim opterećenjima.

### Tijelo podzemnih voda *Mrežnica*

U TPV Mrežnica podzemne vode pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda, što je posljedica otapanja karbonatnih minerala (slika 3.2.17).



Slika 3.2.17. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Mrežnica

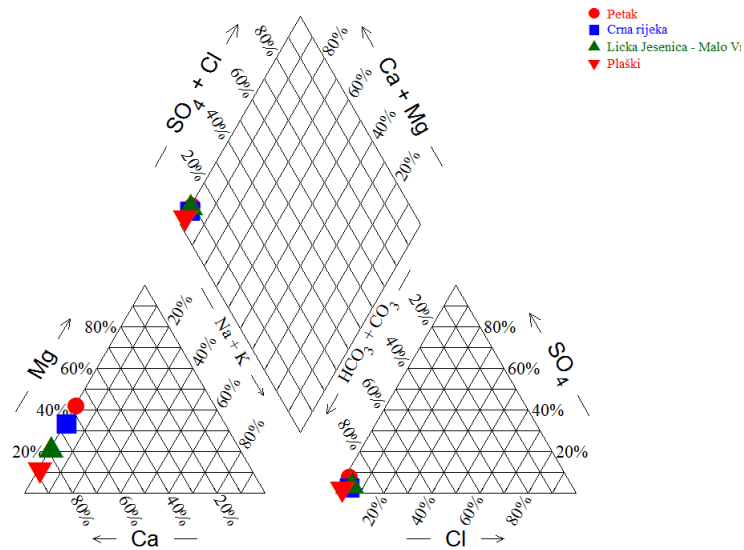
Temperatura podzemne vode na motrenom izvoru Žižica vrelo varira od 9 do 11°C i odražava vrijednost srednjr godišnjr temperature zraka područja prihranjivanja. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralne do slabo alkalne.

Kakvoća vode u ovom motrenom tijelu je dobro, ali povremeno se javljaju problemi s mikrobiološkim opterećenjima.

### Tijelo podzemnih voda *Korana*

U TPV Korana motrene vode pripadaju Ca – HCO<sub>3</sub> i CaMg-HCO<sub>3</sub> tipu voda, što je posljedica otapanja karbonatnih minerala (slika 3.2.18).

Temperature motrenih voda nalaze se su intervalu od 9 do 11°C i odražavaju vrijednosti srednjih godišnjih temperatura zraka područja prihranjivanja. pH-vrijednost motrenih voda ukazuju da su vode neutralne do slabo alkalne.



Slika 3.2.18. Piperov dijagram motrenih voda u TPV Korana

Kakvoća podzemne vode krških vodonosnika u gornjem dijelu sliva rijeke Korane općenito je iznimno dobra. U nizvodnim dijelovima, sve do propasti prehrambene industrije, vode Korane bile su opterećene onečišćenjima unesenim površinskim dotocima iz područja Cazinske krajine.



#### 4. Pojavljivanje i značajke teških metala u prirodi

Izvori teških metala u okolišu su prirodni i/ili antropogeni. Prirodni izvori su minerali koji izgrađuju tlo i sediment te organska tvar. Od antropogenih izvora teškim metalima najznačajnija je poljoprivredna proizvodnja koja značajno doprinosi ispuštanju teških metala u okoliš. To se prije svega odnosi na uporabu mineralnih gnojiva, osobito onih za čiju proizvodnju se koriste fosfatne stijene jer prilikom njihovog taloženja često dolazi do taloženja nekih teških metala kao što su Zn i Cd. Izvori teških metala u poljoprivrednoj proizvodnji su i agrokemikalije kao što su razni pesticidi, fungicidi, herbicidi i insekticidi (sadrže značajne količine Hg, As, Pb, Cu), kao i otpadni mulj, koji može sadržavati određene količine Cd, Zn, Cu, Ni i Pb. Također, prirodna gnojiva sadržavaju teške metale npr. Marković (2008) je izmjerila da u jednom kilogramu pilećeg izmeta sadržani su sljedeći elementi: 29 ppm  $\text{NO}_3^-$ ; 5 ppm  $\text{NH}_4^+$ ; 9.4 ppm  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ; 12 ppm K; 5.85 ppm Na; 6.75 ppm S; 21 ppm Ca; 4.6 ppm Mg; 1.71 ppm Fe; 0.36 ppm Mn; 0.27 ppm Zn i 0.18 ppm Cu. Visoke koncentracije teških metala se nalaze i u otpadnim vodama. Isto tako, industrijska proizvodnja predstavlja izvor teških metala. U termoelektranama je izgaranje ugljena izvor teških metala kao što su As, B, Mo, Se i V. Rudarenje i obrada ruda su također izvori mnogih teških metala. Premda se danas u Hrvatskoj i svijetu koriste automobili koji koriste bezolovno gorivo, u okolišu su zabilježene koncentracije Pb iz ispušni plinovi automobila. Od ostalih antropogenih izvora teških metala izdvajaju se još odlagališta otpada te kanalizacijske otpadne vode. Također, jedan od "suvremenijih" izvora onečišćenja okoliša u Hrvatskoj je ratna aktivnost jer streljivo i mine sadrže u sebi teške metale. Razgradnjom streljiva i mina u okolišu dolazi do otpuštanja metala u njega.

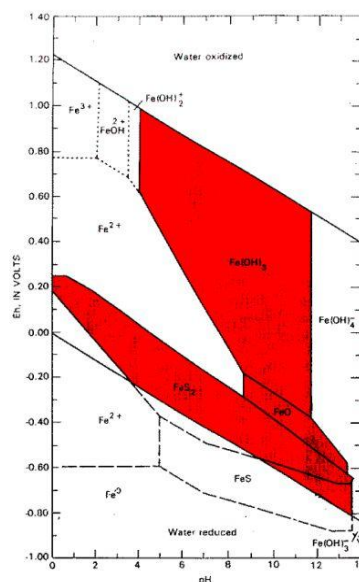
Većina prirodnih voda ima pH-vrijednost između 6.5 i 8. Teški metali su većinom topljivi u kiselim otopinama, premda se s povećanjem pH mogu istaložiti kao oksidi i hidroksidi. Grupa teških metala poput  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ , obilježava relativna topljivost u rasponu pH vrijednosti voda u prirodi, te taloženje tih oksida i hidroksida ne ograničava topljivost metala. Suprotno je kod  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ , gdje oksidi i oksihidroksidi mogu ograničiti topljivost tih elemenata u nekim alkalijским okolišima. Također, oksidi i hidroksidi značajno utječu na topljivost  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$ . Topljivost iona poput  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  je jako mala, tako da nema većeg značaja u vodama u prirodi (Stum & Morgan, 1996). Uz pH-vrijednost na ponašanje teških metala u okolišu značajnu ulogu ima Eh (redoks potencijal ili oksidacijsko-redukcijski potencijal). Jer pojedine specije teških metala pri stabilnom Eh (nepromijenjenom), bez obzira na variranje pH-vrijednosti mogu ostati u otopljenom/ili istaloženom obliku. Visoki Eh predstavlja oksidacijski (aerobni), a niski reduktivni (anaerobni) okoliš. U prirodi se neki elementi (kao što su Fe, Cr, Mn, Cu, itd.) pojavljuju u više oksidacijskih stanja koja znatno utječu na njihovo ponašanje, a time i na mobilnost u okolišu.

#### 4.1. Željezo

Željezo je tehnički najvažniji metal te je u Zemljinoj kori maseni udio željeza oko 5%. Pojavljuje se uglavnom u oksidima, karbonatima, silikatima i sulfidnim rudama, a glavni minerali su: magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lomonit  $\alpha\text{-}\gamma\text{-FeOOH}$ , siderit  $\text{FeCO}_3$  i pirit  $\text{FeS}_2$ . Najveće koncentracije željeza javljaju se u ultrabazičnim stijenkama (94300 ppm), a manje je zastupljeno u sedimentima (npr. vapnenci 3800ppm) s izuzetkom šejlova (47000 ppm) (Hem, 1985). Srednja koncentracija (medijan) željeza u tlu iznosi 21000 ppm (Hem, 1985). Osim u mineralima, željeza ima u organskoj tvari.

Osim prirodnih izvora željeza, postoje izvori koji mogu dati veće količine željeza u okolišu, a to su: odlagališta željeznih rudnih sirovina, odlagališta u metalnoj industriji, poljoprivredna djelatnost i odlagališta smeća. Tla mogu biti onečišćena prašinom iz lokalnih odlagališta iz metalne industrije i prerade, te također uporabom fungicida i otpadnih voda.

Željezo se u periodnom sustavu elemenata nalazi u VIII skupini. To je metal, ima atomsku težinu 55.84, atomski zbroj 26, metalni radijus 0.126 nm (Filipović & Lipanović, 1987). U prirodi je prisutan u tri oksidacijska stanja: +2, +3 i +6, međutim u najvećem broju spojeva željezo se u prirodi nalazi u +2 i +3 stupnju oksidacije.  $\text{Fe}^{2+}$  je umjereno mobilan, a  $\text{Fe}^{3+}$  slabo mobilno, jer se precipitira kao hidridni Fe-oksidi pri  $\text{pH} > 3$ . Željezo s drugim spojevima poput  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  formira komplekse, a koncentracije željeza u vodenom sustavu uvelike ovise o pH-Eh uvjetima (slika 4.1.1)



Slika 4.1.1. pH – Eh dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od 25°C i tlaku od 1atm, gdje su koncentracije sulfata 96mg/L, hidrogenkarbonata 61 mg/L i otopljenog željeza 56 µg/L (Hem,1985)

S obzirom da na okside i hidrokside željeza afinitet pokazuju brojni drugi teški metali, u regulaciji njihovih koncentracija u otopinama veliku ulogu imaju ti hidroksidi i oksidi.

#### 4.2. Mangan

U prirodi je mangan po rasprostranjenosti u Zemljinoj kori deseti element te se pojavljuje u obliku piroluzita  $MnO_2$ , hausmanita  $Mn_3O_4$ , braunita  $Mn_2O_3$  i rodokrozita  $MnCO_3$ . Prosječna koncentracija mangana u litosferi je 1000 ppm, a široko je rasprostranjen u magmatskim, metamorfnim i sedimentnim stijenama, jer se pojavljuje u 100 različitih minerala kao esencijalni element i još u 200 kao akcesorni. U svjetskim tlima mangan je zastupljen prosječno s 1000 ppm (raspon 20-10000) (Hem, 1985), odnosno prema Berrowu i Reavenu 450 ppm (Hem, 1985).

Osim prirodnih izvora mangana, postoje izvori koji mogu dati veće količine mangana u okolišu, a to su: odlagališta rudnih sirovina, odlagališta u metalnoj industriji, poljoprivredna djelatnost i odlagališta smeća. Tla mogu biti onečišćena prašinom iz lokalnih odlagališta iz metalne industrije i prerade, te također uporabom fungicida i otpadnih voda.

Mangan se u periodnom sustavu elemenata nalazi u VII A skupini. To je metal, ima atomsku težinu 54.93, atomski zbroj 25, metalni radijus 0.126 nm (Filipović & Lipanović, 1987.). Mangan u prirodi je prisutan u oksidacijskim stanjima od +2 do +7, međutim najveći broj spojeva mangana u prirodi pripada stupnjevima oksidacije +2 i +3. Mobilnost mu je umjereno do slaba, osim u kiselim reduktivnim okolišima. Vrlo je često vezan za spojeve željeza. Mangan je vrlo značajan u geokemijskim istraživanjima, jer se na njegove okside adsorbiraju ili zajedno s njim istalože brojni teški metali.

#### 4.3. Cink

U prirodi je poznato više od osamdeset cinkovih minerala, a najznačajniji su ZnS sfalerit i smitsonit  $ZnCO_3$ . Cink je po učestalosti 24. element u Zemljinoj kori, s prosječnom koncentracijom od 70 ppm (Krauskopf, 1979). Rijetko se pojavljuje u metamorfnim i magmatskim stijenama kao sulfid (sfalerit). Većinom se nalazi kao mikrokonstituent u mineralima koji tvore stijene poput magmatita, piroksena, amfibola, biotita, spinela, granata i staurolita. U tim mineralima njegova koncentracija se kreće od 50 do 82 ppm kod olivina pa sve do 34-8900 ppm kod amfibola. Cink se nalazi i u mineralima glina npr. montmorilonitu (73-156 ppm), ilitu (120 ppm), kaolint (14-256 ppm) itd. Sadržaj cinka u tlu ovisi o prirodi matične stijene, organskoj tvari, strukturi i pH. U normalnim tlima koncentracija cinka najčešće se kreće u rasponu od 10-300 ppm (Hem, 1985). Tako npr. tla nastala trošenjem bazičnih stijena su bogatija cinkom od onih nastali trošenjem kiselih magmatskih stijena (Hem, 1985). Prema mjerenjima, koncentracija od 40 ppm navodi se kao prosječna vrijednost za svjetska tla (Hem, 1985). Vezivanje i adsorpcija cinka u tlu je različita. Može biti

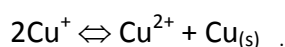
u vidu ulaska cinka u kristalnu rešetku slojevitih silikata kroz izomorfnu zamjenu (Hem, 1985), a može biti i adsorbiran od minerala glina ili karbonata. U kiselim tlima moguća je adsorpcija i koprecipitacija s hidratiziranim oksidima željeza i mangana. Kao i kod drugih elemenata u tragovima, česta je i kompleksacija s organskim spojevima (kelati) (Hem, 1985). Mobilnost cinka je umjereno visoka, a ograničena je tendencijom adsorpcije na  $MnO_2$  i netopljivu organsku tvar (Hem, 1985).

#### 4.4. Bakar

Bakar je kao element u tragovima u organizmima važan nutrijent za njih jer je potrebit za funkcioniranje preko 30 enzima i sudjeluje u nizu drugih reakcija u organizmima (Wright & Welbourn, 2002). No, njegov pretjerani unos u organizme ima negativan utjecaj, tj. postaje toksičan za dotični organizam.

Osim prirodnih izvora bakra (bakreni minerali u stijenama), postoje i antropogeni izvori koji mogu dati veće količine bakra u okolišu, a to su: odlagališta bakrenih rudnih sirovina, odlagališta u metalnoj industriji, poljoprivredna djelatnost i odlagališta smeća. Tla mogu biti onečišćena prašinom iz lokalnih odlagališta iz metalne industrije i prerade, te također uporabom fungicida i otpadnih voda. Vodeni sustavi mogu se onečistiti bakrom iz otpadnih industrijskih voda, ali i ispiranjem s poljoprivrednih površina (Grgić, 1990.) itd.

Bakar se u periodnom sustavu elemenata nalazi u IB skupini. To je metal, ima atomsku težinu 63.54, atomski zbroj 29, metalni radijus 0.128 nm. Bakar je poslije željeza vjerojatno tehnički najvažniji metal (Filipović & Lipanović, 1987). U prirodi je prisutan u tri oksidacijska stanja: +1, +2 i +3, a u vodenim otopinama stabilni su samo  $Cu^{2+}$  spojevi. Bakreni (I) spojevi u dodiru s vodom mogu postojati samo u obliku čvrstih, u vodi netopljivih tvari, ili u obliku kompleksnih spojeva. Topljivi bakreni (I) spojevi u vodi se odmah disproporcioniraju na bakrene (II) spojeve i elementarni bakar (Filipović & Lipanović, 1987):



Bakreni (III) spojevi mogu također postojati u obliku nekih kompleksa (Filipović & Lipanović, 1987). Bakar stvara komplekse s organskim ligandima koji sadrže sumpor i dušik, i s anorganskim ligandima kao što su:  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  i  $OH^-$ .

U tlu su od anorganskih liganada važni:  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  i  $S^{2-}$ . U području pH 6-8, u tlu prevladavaju hidroksi specije bakra  $Cu(OH)_3^-$ , a u području pH > 8 prevladavaju karbonatne specije bakra, (Ritchie & Jarvis, 1986). Slobodni  $Cu^{2+}$  ion u reduktivnim uvjetima u tlu reagira s prisutnim sulfidnim ionom dajući stabilne netopljive sulfide s konstantom produkta topljivosti  $10^{-36.2}$  (Moore & Ramamoorthy, 1984). Procesima trošenja formirani sulfidi oksidacijom oslobađaju bakar u obliku sulfata u vodenu otopinu, a u prisutnosti povišenog parcijalnog tlaka  $CO_2$  može doći do taloženja  $CuCO_3$  (Hem, 1985.; Dimitrijević, 1988).

U vodi bakar teži stvarati komplekse s otopljenim humičnim kiselinama i drugim organskim tvarima.

#### 4.5. Olovo

Olovo se u prirodi najčešće pojavljuje u obliku sulfida  $PbS$  galenit, zatim u obliku minerala ceruzit  $PbCO_3$ , anglezit  $PbSO_4$ , krokoit  $PbCrO_4$ . U periodnom sustavu elemenata nalazi se u IVB skupini. To je metal, ima atomsku težinu 207.2, atomski zbroj 82, metalni radijus 0.154 nm (Filipović & Lipanović, 1987). U prirodi je prisutan u dva oksidacijska stanja: +2 i +4.

Kalijski feldspati i pegmatiti su značajni akumulatori olova. Veće količine olova nalaze se u ugljenu i šejlovima, osobito u organskim, a isto tako pojavljuje se u rudama zajedno s cinkom i kadmijem. U Zemljinoj kori olovo je najzastupljenije među teškim metalima s atomskim brojem većim od 60 (Hem, 1985). Prosječna koncentracija olova u Zemljinoj kori procjenjuje se na 13 do 16 ppm (Hem, 1985). U tlima olovo se kreće u rasponu 2.6-25 ppm (Brownlow, 1979). Na raspodjelu olova u tlu utječu različiti faktori poput pedogenskih procesa, klimatskih i topografskih utjecaja, i mikrobiološke aktivnosti. Istraživanja su pokazala da se olovo uglavnom prirodno zadržava u površinskom horizontu tla, te da njegova koncentracija opada s dubinom. Čini se da je topljivost olova u karbonatnim tlima regulirana  $PbCO_3$ , a u nekarbonatnim  $Pb(OH)_2$  (pH 6.6),  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $Pb_3O(PO_4)_2$  ili  $Pb_5(PO_4)_3OH$  (pH 6.6) (Adriano, 1986).

Osim prirodnih izvora olova, postoje izvori koji mogu dati veće količine olova u okolišu, a to su: odlagališta rudnih sirovina, odlagališta u metalnoj industriji, poljoprivredna djelatnost i odlagališta smeća. Tla mogu biti onečišćena prašinom iz lokalnih odlagališta iz metalne industrije i prerade, te također uporabom fungicida i otpadnih voda.

Općenito je mobilnost olova niska zbog tendencije adsorpcije na Mn-Fe-oksidi i netopljivu organsku tvar, no može biti i potpomognuta nastankom topljivih organskih i anionskih kompleksa.

#### 4.6. Arsen

Arsen u prirodi uglavnom dolazi u obliku sulfida, a najznačajniji minerali su: arsenopirit  $FeAsS$ , realgar  $As_4S_4$ , auripigmenit  $As_2S_3$ . Arsenovi sulfidi su česti pratioci bakrenih ruda pa se često pojavljuju u okolišu zajedno. Osim sulfidnog oblika, arsen se pojavljuje i u obliku oksidne rude arsenolit  $As_4O_6$ . U periodnom sustavu elemenata nalazi se u VB skupini. To je metal, ima atomsku težinu 74.92, atomski zbroj 33, metalni radijus 0.121 nm (Filipović & Lipanović, 1987). Olovo je u prirodi prisutno u oksidacijskim stanjima: -3, +3 i +5.

Osim prirodnih izvora arsena, postoje antropogeni izvori koji mogu dati veće količine arsena u okolišu, a to su: odlagališta rudnih sirovina, odlagališta u metalnoj industriji,

poljoprivredna djelatnost – služe kao sredstva za zaštitu bilja u borbi protiv biljnih štetočina, odlagališta smeća, streljiva jer se u maloj količini dodaju olovu pri izrade sačme.

#### 4.7. Kadmij

Sadržaj kadmija je tisuću puta manja od sadržaja cinka u zemljinoj kori, te je redoviti pratitelj cinkovih ruda u kojima se javlja kao sulfid ili karbonat. Najveći broj spojeva kadmija pripada stupnju oksidacije +2, ali mogu se naći spojevi sa stupnjem oksidacije +1. U periodnom sustavu elemenata nalazi se u IIB skupini. To je metal, ima atomsku težinu 112.4, atomski zbroj 48, metalni radijus 0.148-0.165 nm (Filipović & Lipanović, 1987).

Osim prirodnih izvora kadmija, veće količine kadmija u okoliš mogu biti ispuštene s odlagališta rudnih sirovina, odlagališta u metalnoj industriji, odlagališta smeća, te iz poljoprivredne djelatnosti i. Tla mogu biti onečišćena prašinom iz lokalnih odlagališta iz metalne industrije i prerade, te također uporabom fungicida i otpadnih voda.

U tlu je adsorbiran na organsku tvar i minerale glina. Do izluživanja kadmija iz tla i sedimenata u vodi može doći mikrobiološkim djelovanjem pod oksidacijskim i reduktivnim uvjetima s time da je u reduktivnim uvjetima veće otpuštanje kadmija (Stumm & Morgan, 1996). Izluživanje kadmija raste sa snižavanjem Eh i pH.  $\text{Cd}^{2+}$  sklon je formiranju kompleksa s organskim ligandima koji sadrže atome sumpora, selena i dušika.

#### 4.8. Krom

Krom je jedan od manje rasprostranjenih metala u prirodi, ima ga sve 0,03% (maseni udio) u Zemljinoj kori. U stijenama se najčešće pojavljuje kao kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) koji je zapravo kompleksi oksid  $\text{FeO} \times \text{Cr}_2\text{O}_3$  sa strukturom spinela. U tlu dolazi u rasponu od niskih koncentracija pa sve do 5.23% (Adriano, 1986). Najviše ga ima u tlima nastalim trošenjem ultrabazičnih stijena (serpentina) i šejlova. U tlu krom može biti oksidiran ili reduciran, ostati u otopini, biti apsorbiran na mineral, Fe i Mn-okside, tvoriti kelate, ili biti precipitiran kao djelomično ili potpuno imobilizirani spoj (Adriano, 1986).

Osim prirodnog izvora kroma, postoje antropogeni izvori koji mogu povećati koncentracije kroma u okolišu kao što su odlagališta otpada, odlagališta rudnih sirovina, otpadne vode, poljoprivredna djelatnost.

Krom se u periodnom sustavu elemenata nalazi u VIA skupini. To je metal, ima atomsku težinu 51.99, atomski zbroj 24, metalni radijus 0.127 nm (Filipović & Lipanović, 1987). U prirodi je prisutan u oksidacijska stanjima od +2 i +6, s time da su najzastupljeniji u okolišu u +3 i +6. Šestovalentan krom je u obliku  $\text{CrO}_4^{2-}$  vrlo mobilan u oksidacijskim uvjetima u vodama i u prisutnosti povišene koncentracije olova može se istaložiti kao  $\text{PbCrO}_4$  (Goldschmidt, 1989).  $\text{Cr}^{6+}$  lako se reducira u  $\text{Cr}^{3+}$  pomoću  $\text{Fe}^{2+}$ , otopljenih sulfida i organskih

spojeva. Krom(III) formira u tlu relativno inertne komplekse s organskom tvari.  $\text{Cr}^{3+}$  podliježe sorpciji na čestice tla i sedimenta, te na huminske kiseline.

#### 4.9. Nikal

U prirodi se nikal najčešće javlja u obliku silikata kao garnierit i nalazi se u sulfidnim rudama (Filipović & Lipanović, 1987). Općenito je poznato da je nikal zamjena za željezo u feromagnezijskim mineralima magmatskih stijena i da teži koprecipitaciji zajedno s željeznim oksidima, a naročito s manganskim oksidima.

Nikal je važan industrijski metal. Puno se koristi u proizvodnji nehrđajućeg čelika i drugih materijala koji imaju svojstva da ne podliježu koroziji. Također, nikal se dosta koristi u proizvodnji baterija, tj. u elektroindustriji. U poljoprivrednim kemijskim sredstvima za zaštitu bilja i u mineralnim gnojivima nikal se također upotrebljuje. Iz svih ovih izvora nikal ulazi u ekosustav, a jedan od važnijih izvora nikla u okolišu su odlagališta otpada bilo industrijskog, medicinskog ili otpada iz domaćinstva.

U periodnom sustavu nikal se nalazi u grupi prelaznih metala, ima atomsku težinu 58.693, atomski zbroj 28, metalni radijus 0.125 nm. U okolišu se javlja u oksidacijskim stanjima od  $\text{Ni}^0$  do  $\text{Ni}^{4+}$ , ali je  $\text{Ni}^{2+}$  ion prevladavajuća specija u tlu i prirodnim vodama (Moore & Ramamorthy, 1984.). Ion  $\text{Ni}^{2+}$  stvara stabilne komplekse s anorganskim i organskim ligandima. Anorganski ligandi mogu biti: halidi, sulfidi, sulfati, fosfati i karbonati, a organski ligandi mogu biti obično oni koji sadrže kisik, dušik i sumpor.

Oksidi i hidroksidi nikla su relativno topljivi, što se može objasniti velikim područjem stabilnosti  $\text{Ni}^{2+}$  pod kiselim uvjetima i  $\text{NiO}_2\text{H}^-$  pod alkalnim uvjetima (Förstner & Wittmann, 1981.; Stumm & Morgan, 1996). Područje stabilnosti  $\text{NiCO}_3$  poklapa se s područjem dominacije  $\text{Ni(OH)}_2$ , ali je za njegovo formiranje potreban znatno viši parcijalni pritisak  $\text{CO}_2$  od onoga u atmosferskim uvjetima (Garrels & Christ, 1965). U prisutnosti sulfidnih iona u reduktivnim uvjetima može se očekivati formiranje  $\text{NiS}$ . Također, koprecipitiranje nikla ( $\text{Ni}^{2+}$ ) s manganovim oksidima može dovesti do smanjenja sadržaja nikla u vodama.

Humične i fluvične kiseline mogu s niklom stvarati srednje stabilne komplekse. No, one bez obzira na činjenicu da stvaraju srednje stabilne komplekse imaju važnu ulogu u ponašanju nikla u vodi.

#### 4.10. Živa

Živa se u prirodi ponekad može naći kao samorodna, uprskana u stijenu ali se uglavnom nalazi u obliku sulfida cinabarita  $\text{HgS}$ . Ruda u doticaju s zrakom (kisikom) vrlo brzo volatizira – nastaju živine pare koje se vrlo otrovne. Velika nestabilnost žive je prednost za vodne sustave, jer čim u sustavu ima dovoljno kisika, živa prelazi u volatilni oblik. U vodi i tlu, živa je

---

najčešće u volatilnim oblicima te se vrlo malo nalazi u otopljenom obliku u vodi ( $\text{Hg}^{2+}$ ) (Stumm & Morgan, 1996). Najveći dio žive je u prirodni vezan za čestice tla te stvara komplekse s organskom tvari. Da bi bila slobodna u podzemnoj vodi u vodonosniku pH vode biti ispod 4. Zbog stvaranja kompleksa s organskom tvari u vodenim sustavima ribe i mekušci akumuliraju živu u svoje organizme pa dovoditi do šetnog učinka na organizme.



## 5. Procjena prirodnih koncentracija i graničnih vrijednosti metala u podzemnim vodama

Na vodnom području rijeke Dunava nalaze se 20 tijela podzemnih voda i to: Una – krš, Korana, Mrežnica, Dobra, Kupa – krš, donji tok Kupe, Žumberak – Samoborsko gorje, Una, Zagreb, sliv Sutle i Krapine, sliv Bednje, Varaždinsko područje, Međimurje, Legrad – Slatina, sliv Ilova – Lonja – Pakra, Lekenik – Lužani, sliv Orjlave, Istočna Slavonija – sliv Save, Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava i Novo Virje. U sklopu nacionalnog monitoringa kemijskog stanja podzemnih voda koji provode Hrvatske vode, nalaze se 233 opažačke točke od toga su 142 opažačke točke na području tijela podzemne vode Zagreb te 45 točke na području sliva rijeke Save i 46 točke na području slivova rijeka Drave i Dunava. Na području tijela podzemnih voda sliv Bednje, Novo Virje, Una i Kupa – krš nema nacionalnog monitoringa kemijskog stanja podzemnih voda. Nacionalni monitoring se provodi po tijelima jako heterogeno. U tijelu podzemnih voda Zagreb, nacionalni monitoring je započeo od 2000. godine te se dodaju nova opažačke točke tijekom godina. U većini ostalih tijela podzemnih voda, monitoring je započeo 2006., a tijekom godina dodaju se nove opažačke točke. Uzorkovanje po TPV se najviše bazira na uzimanju uzoraka dva puta godišnje po opažačkoj točki. Izuzetak je TPV Zagreb gdje se na pojedinim opažačkim točkama uzimaju uzorci jedanput mjesečno. Opažačke točke su piezometri ili zdenci kojima su zahvaćene podzemne vode u aluvijalnim vodonosnicima, te izvori u krškim karbonatnim vodonosnicima. Uzorci se mjere u različitim laboratorijima i različitim tehnikama mjerenja, zbog čega su izmjereni pokazatelji nekompatibilni i uspoređivanje je upitno.

### 5.1. Metodologija

#### *Kemijske analize podzemnih voda iz nacionalnog monitoringa*

Iz Hrvatskih voda dobivene su kemijske analize podzemnih voda za period od 2000. (TPV Zagreb) ili 2006. (ostale TPV) do 2013. godine. Osim razlika u dužini opažanja i broj uzimanja uzoraka, uočeno je da postoji i heterogenost u načinu mjerenja sadržaja teških metala u uzorcima. Tako je u svim tijelima podzemnih voda, osim TPV Zagreb, uočeno da po svakom opažačkom mjestu postoje 4-6 mjerenja (ovisno od točke do točke) sadržaja teških metala izraženi kao ukupni sadržaji, a u preostalim mjerenjima mjereni su kao otopljeni sadržaji te takvih mjerenja ima više. Zbog toga su u daljnja razmatranja uzeta mjerenja u otopljenom obliku. Kemijski nije ispravno uzeti zajedno oba načina mjerenja i tretirati ih kao da su jednaka jer se dobivaju nevaljani zaključci. Isto tako, uočeno je da se na područjima tijela podzemnih voda smještenih u području unutrašnjih Dinarida (krša) - TPV Dobra, Mrežnica, Korana, Una – krš, kemijski monitoring obavlja, ali se teški metali mjere samo na pojedinim točkama te su informacije u pogledu teških metala u tim područjima vrlo limitirane. Na području tijela podzemnih voda Zagreb, najviše mjerenja teških metala ima kao ukupni sadržaj, a u otopljenom obliku ima vrlo malo a na pojedinim piezometrima ih uopće nema.

Zbog toga su u daljnja razmatranja u obzir uzeti teški metali u ukupnom obliku. Kao rezultat ove "jednostavne" obrade podataka, broj analiza teških metala po opažачkim mjestima je smanjen.

### *Statistička obrada i modeliranje*

Nakon prve faze "jednostavne" obrade dobivenih koncentracije teških metala, uslijedile su statističke obrade STATISTICA 7 i modeliranja pomoću geokemijskih programa kao što su PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013); NETPATH-WIN (El-Kadi et al., 2010); RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls (2013); GWB 8.

Za analizu koncentracije teških metala u podzemnim vodama TPV upotrijebljene su matematičko-statističke metode pomoću standardnog statističkog programa STATISTICA 7 (StatSoft, 2006). Načinjena je deskriptivna statistika za svaku opažачku točku (minimum i maksimum vrijednosti, prosječna vrijednost ili mean, srednja vrijednost ili medijan, standardna devijacija). Minimum i maksimum označavaju najniži i najvišu vrijednost varijable unutar skupa uzoraka. Srednja vrijednost ili medijan dijeli distribuciju rezultata na dva jednaka dijela. Aritmetička sredina je mjera centralne tendencije, koja se izračunava dijeljenjem sume svih rezultata s brojem rezultata, te ona predstavlja najčešću i najpoznatiju mjeru „prosjeaka“. Varijanca je aritmetička sredina kvadrata odstupanja vrijednosti, tj. veličina koja karakterizira rasipanje vrijednosti oko aritmetičke sredine. Standardna devijacija je standardna mjera varijabilnosti rezultata koja predstavlja drugi korijen iz varijance, odnosno ona je prosječno odstupanje rezultata od aritmetičke sredine. Također je na podacima na kojima je bilo moguće provedena multivarijantna analiza. Svi dobiveni parametri međusobno su korelirani pomoću korelacijske matrice (Pearsonov koeficijent korelacije,  $r$ ). Korelacija je povezanost ili asocijacija između dviju varijabli, pozitivna nastaje kada linearnom porastu rezultata na prvoj varijabli odgovara linearni porast rezultata na drugoj varijabli, negativna korelacija nastaje kada linearnom porastu rezultata na prvoj varijabli odgovara linearni pad rezultata na drugoj varijabli; a jednaka je nuli ako promjena rezultata na prvoj varijabli ne odgovara niti porastu niti padu rezultata na drugoj varijabli. Koeficijent korelacije koristi se kao mjera za određivanje visine (intenziteta) korelacije, najčešće se koristi Pearsonov ili  $r$  koeficijent korelacije (kad su obje varijable normalno distribuirane) i kreće se u rasponu između +1 i -1, gdje vrijednost +1 odnosno -1 znači da postoji savršena linearna povezanost (bilo pozitivna ili negativna), dok 0 ukazuje na odsutnost bilo kakve povezanosti, korelacija između tih varijabli ne postoji. Klaster metoda se koristi pri interpretaciji geokemijskih podataka, a služi pojačavanju veza između uzoraka (Jaquet et.al., 1975; Rock, 1988; Grgić, 1990; Farnham et.al., 2000; Güler et.al., 2002; Peh & Miko, 2003; Marković, 2003; Marković et.al., 2006). Odnosi među uzorcima (u ovom slučaju izmjerenim elementima) utvrđuju se u njihovim grupiranjem u skupine ili klastere na osnovi sličnosti izmjerenih atributa. Ovo je hijerarhijska metoda i grupiranje se može prikazati u

obliku dendrograma. Svaka hijerarhijska razina unutar dendrograma posljedica je stupnja homogenosti unutar jedne skupine, odnosno klastera, te uzorak može pripadati samo jednom klasteru pri čemu se isključuju svi ostali klasteri. Mjera sličnosti između grupa je koeficijent udaljenosti čije vrijednosti se nalaze između 0 i  $\infty$ , a 0 predstavlja potpunu sličnost. U ovom slučaju obrade izmjerenih podataka korištena je Pearsonova r udaljenost. Za povezivanje izmjerenih elemenata je korištena Wardova metoda koja se temelji na strogoj klasifikacijskom zahtjevu prema kojem se stvaraju takvi klasteri u kojima je udaljenost između pojedinih članova najmanje moguća.

Za potrebe procjene prirodnih koncentracija teških metala na području podzemnih voda u slivu Dunava je korištena Lepeltier-ova metoda. Ova metoda je testirana na području Varaždina za procjenu prirodnih koncentracija nitrata 2009 (Brkić et al., 2009). Prirodna koncentracija za nitrata za tijelo podzemne vode Varaždinsko područje je 5.4 mg/l prema Lepeltier-ovoj metodi, a prema metodi proračunavanja funkcije raspodjele je 10.9 mg/l. Obzirom na činjenicu da su na varaždinskom području prema Grđan et al. (1991), 1973. godine izmjerene koncentracije nitrata na području Varaždinskog crpilišta u iznosu od 4.4 mg/l, može se reći da izračunate vrijednosti prema Lepeltier-ovoj metodi predstavljaju realne vrijednosti temeljne razine nitrata u aluvijalnim vodonosnicima otvorenog tipa.

Za graničnu vrijednost teških metala uzeta je maksimalno dopuštena koncentracija (MDK vrijednost) za vodu namijenjenoj ljudskoj potrošnji kao ta vrijednost. Ovaj pristup je prihvaćen iz dva razloga. Prvi razlog je to što u većini slučajeva ne postoje dugi nizovi motrenja koncentracija teških metala u tijelima podzemne vode. Osim toga, literatura preporuča (Müller et.al., 2006), u slučajevima kada nema dovoljno podataka da se za tu vrijednost uzme MDK vrijednost. Drugi razlog je sama metodologija određivanja MDK vrijednosti za štetne tvari, a teški metali pripadaju također njima. MDK vrijednost se određuje na sljedeći način: štetna tvar daje se u određenim dozama pokusnim životinjama te kada pokusna životinja počinje pokazivati prve blage simptome utjecaja te tvari, zabilježena koncentracija se umanjuje tisuću puta te takva umanjena predstavlja MDK vrijednosti što je u stvari daleko ispod štetnog učinka na organizam. (Plavšić et al., 2007; Gray, 1995; Wright & Welbourn, 2002).

NETPATH je kompjutorski program kojeg su kreirali djelatnici USGS, Plummer, Preston & Parhurst. Program se bazira na geokemijskom modelu ravnoteže masa. Sastoji se od niz manjih potprograma koji svi zajedno omogućuju unošenje i uređivanje kemijskih i izotopnih podataka o analiziranim vodama, računanje indeksa zasićenosti pojedinih minerala (npr. kalcita, dolomita, gipsa i itd.) u vodama, parcijalnih tlakova plinova (npr. CO<sub>2</sub>), pojedinih specija prisutnih u vodi. Omogućava interpretaciju modela miješanja različitih voda tj. odrediti točno u kolikoj količini pojedine (inicijalne/početne) vode utječu na formiranje završne (krajnje) vode, odnosno odrediti njihov doprinos.

PHREEQC je kompjuterski program napisan u programskom jeziku C, a kreirali su ga D.L. Parkhurst i C.A.J. Appelo (U.S.G.S), te ima mogućnosti da izvodi široki raspon geokemijskih proračuna nisko temperaturnih vodenih sustava. Bazira se na modelu vezivanja iona u vodi i može računati:

(1) specije i indekse zasićenosti (SI)

(2) proračun ravnoteže masa i reakcija na koje se odnose i simulirati jednodimenzionalni transport (1D) uključujući proračune reverzibilnih reakcija koje uključuju vodenu, mineralnu, plinsku, kruto-tekuću ravnotežu pri stvaranju površine raspoložive za kompleksiranje i ionsku izmjenu, i ireverzibilne reakcije koje uključuju specificiran prijenos mola reaktanata tj. tvari koje reagiraju, kinetičko kontrolirane reakcije, miješanje otopina i temperaturne promjene;

(3) inverzno modeliranje u kojem pronalazi setove prijenosa molova minerala i plinova koji se očitavaju u različitosti sastava voda u okviru specificiranih ograničenja sastava.

Također, ovaj model može simulirati disperziju (ili difuziju) i stagnantne zone u proračunu 1D transporta, omogućava modeliranje kinetičkih reakcija onako kako korisnik želi izvesti, te modeliranje formiranja ili otapanja idealne, multikomponentalne ili ne idealne, binarne tvari, može modelirati da je jednom plinu u reakciji konstantan volumen, a drugom konstantan tlak, dozvoljava da broj površina ili izmjenjivačkih mjesta varira s otapanjem ili taloženjem minerala ili kinetičkih reaktanata, također uključuje molarnu bilancu izotopa u inverznom modeliranju, automatski koristi konvergencijske parametre te ima mogućnost laganog prenosa rezultata iz svog programa u neke druge programe npr. Microsoft Excel. Ovaj geokemijski model koristili su brojni autori (Biondić, et. al., 1997; van Breukelen et.al., 1998; Hormann & Kirchner, 2002; Zhu & Anderson, 2002; Güler & Thyne, 2004; Jacques, et.al., 2006).

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni točkama nacionalnog monitoringa.

GWB 8 je programski paket pomoću kojega se određuju hidrokemijski facijesi voda, dijagrami stabilnosti pojedinih specija itd.

## 5.2. Rezultati

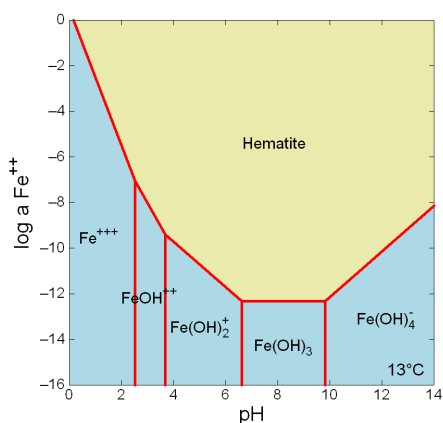
Rezultati odabira uzoraka, statističkih obrada, modeliranja, ekspertne procjene prirodnih koncentracija teških metala za podzemne vode te određivanje graničnih vrijednosti za TPV dana su po pojedinim tijelima podzemnih voda.

### *Tijelo podzemnih voda sliv Bednje, Novo Virje, Kupa – krš i Una*

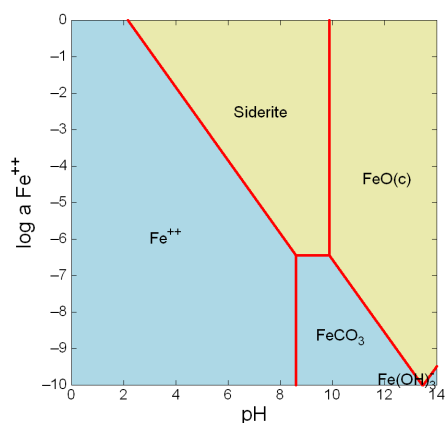
U tijelima podzemnih voda sliv Bednje, Novo Virje, Kupa – krš i Una ne postoji nacionalni monitoring kemijskog stanja podzemnih voda. Zbog toga za ova tijela podzemnih voda nije dan prikaz stanja metala u navedenim tijelima. Na temelju ekspertne procjene u tijelima podzemnih voda sliva Bednje, Kupa – Krš i Une koncentracije metala ne prelaze MDK vrijednosti i nisu pod antropogenim utjecajem. U tijelu Novo Virje s obzirom da obuhvaća aluvijalni vodonosnik čiji sediment je istaložila rijeka Drava te je to područje puno paleomrtvaja za očekivati je da su koncentracije metala željeza, mangana i cinka povišene i/ili visoke prirodnog podrijetla.

### *Tijelo podzemnih voda Međimurje*

Na području tijela podzemnih voda Međimurje (Prilog I) povišene koncentracije željeza i mangana pojavljuju se na području crpilišta Prelog u dubljem dijelu vodonosnika koje ponekad prelaze MDK vrijednosti (željezo 200 ppb NN 56/2013; mangan 50 ppb NN 56/2013). Koncentracije Cd, Cr, Ni, Pb, As i Hg su ispod granice detekcije instrumenta, a koncentracije Cu su vrlo niske i variraju od 1.1. do 11.7 ppb, a koncentracije Zn od 2.6 do 733 ppb. Podrijetlo bakra, cinka, željeza i mangana u ovim motrenim vodama je prirodno. Da bi se utvrdilo u kojem je obliku željezo i mangan prisutno u motrenim podzemnim vodama izračunati su dijagrami stabilnosti za željezo i mangan. Proračun je načinjen na temelju motrenih koncentracija željeza, mangana, hidrogenkarbonata i količini otopljenog kisika (koji predstavlja Eh). Iz dijagrama stabilnosti slika 5.2.1 a) i b) vidljivo je da je željezo u motrenim podzemnim vodama s obzirom na varijaciju njihove pH-vrijednost (6.5-8) i koncentraciju prisutno u otopljenom obliku kao  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  te istaloženo kao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit). Dijagram (5.2.1 a) prikazuje raspodjelu specija u rasponu pH od 0 do 14, stoga je vidljivo da u slučaju smanjivanja pH-vrijednosti motrenih voda (povećanja kiselosti) doći će do pojavljivanja drugih specija željeza i otapanja već istaloženog hematita odnosno do povećanja koncentracije željeza u podzemnoj vodi. Iako su visoke koncentracije hidrogenkarnobatnih iona, u motrenim vodama ne dolazi do taloženja siderita (slika 5.2.1 b).



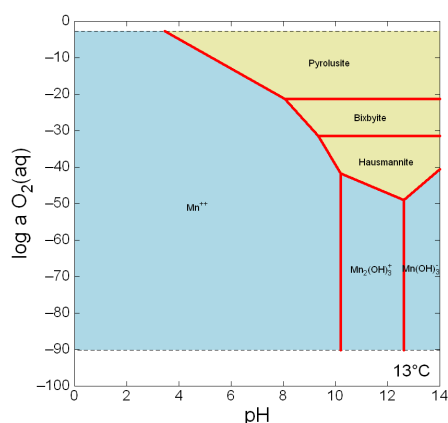
a)



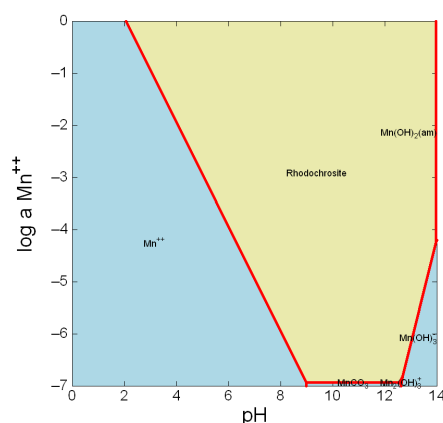
b)

Slika 5.2.1. pH –  $\text{Fe}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od  $13^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm, gdje je a) koncentracija željeza 351 ppb, b) hidrogenkarbonata 516 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Isto tako, izračunati su dijagrami stabilnosti za mangan (slika 5.2.2 a) i b)) s time da je dan široki raspon za količinu otopljenog kisika i pH 0-14. Iz dijagrama je vidljivo da je u motrenim podzemnim vodama mangan prisutan u otopljenom  $\text{Mn}^{++}$  obliku i kao piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) (slika 5.2.2 a)). Kao u slučaju željeza, manganski karbonat se ne taloži u motrenim vodama (slika 5.2.2 b)).



a)



b)

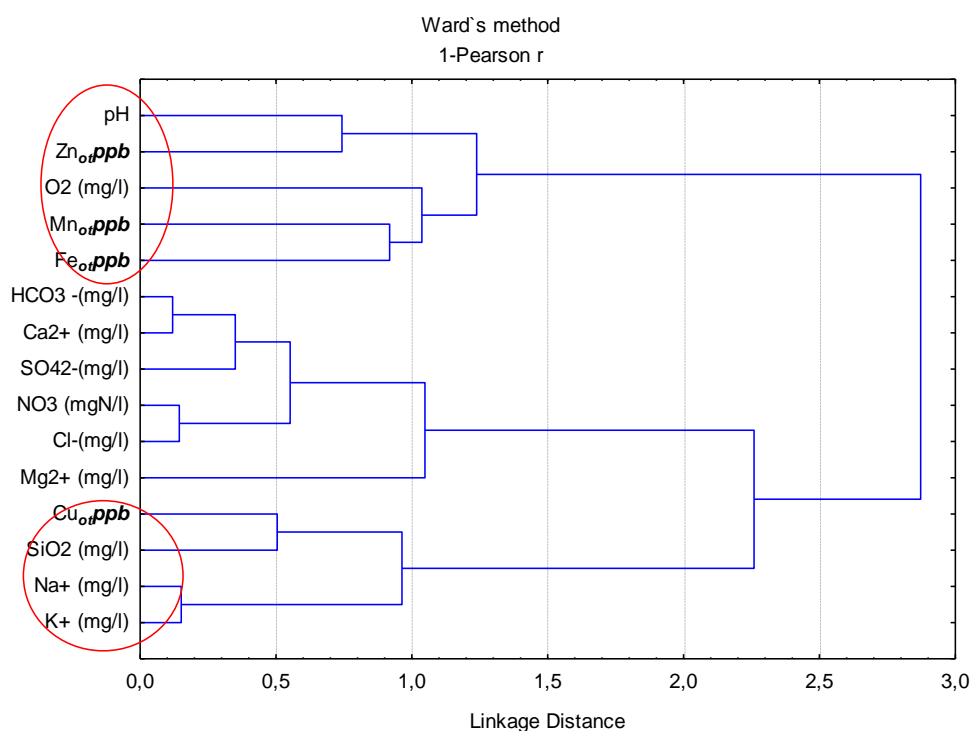
Slika 5.2.2. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $13^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Mn}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $13^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 65.3 ppb, a hidrogenkarbonata od 198 do 516 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.1). Iz tablice 5.2.1. vidljivo je da na području crpilišta Nedelišće, Prelog te opažačke točke u Križovcu prevladavaju oksidacijski (aerobni) uvjeti te da se troši isključivo otopljeni kisik iz zraka koji je ušao u vodonosnik. Međutim na području crpilišta Prelog zabilježeni su tzv. miješani uvjeti. Kada u vodonosniku ponestane topljenog kisika iz zraka (nastaju reduktivni uvjeti), no ako u vodi ima dovoljno  $\text{NO}_3^-$ , Fe(III)/hidroksida i  $\text{SO}_4^{2-}$  dolazit će do nadomještanja kisikom iz navedenih spojeva i stvorit će se oksidacijski uvjeti. Općenito je poznato da kada u vodonosniku nedostaje otopljenog  $\text{O}_2$  iz atmosfere sljedeći energetski najpovoljniji davalac kisika je  $\text{NO}_3^-$ , zatim Mn(IV), pa Fe(III), te  $\text{SO}_4^{2-}$ . U slučaju podzemnih voda na području crpilišta Prelog, prilikom nadomještanja kisika iz iztaloženih oksida željeza i mangana doći će do ponovnog otpuštanja željeza ili mangana u podzemnu vodu.

Tablica 5.2.1. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Međimurje

Opazačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Prelog	Mixed(oxic-anoxic)	$\text{O}_2$ -Fe(III)/ $\text{SO}_4$ ; $\text{O}_2$ -Mn(IV)
	Oxic	$\text{O}_2$
Nedelišće	Oxic	$\text{O}_2$
Križovec	Oxic	$\text{O}_2$

Iz slike 5.2.3. vidljivo je grupiranje metala u dvije grupe. Prvu čini Zn, Mn, Fe što upućuje na njihovo zajedničko podrijetlo koje je kontrolirano pH i Eh (što na dendrogramu je predstavljeno s otopljenim kisikom  $\text{O}_2$ ) te ukazuje na hidrokside i okside navedenih metala. Što je u skladu s proračunatim redoks uvjetima i procesima koji se odvijaju unutar motrenih podzemnih voda (Tablica 5.2.1). Bakar se je izdvojio s tzv. glinenom grupom (silicij, natrij i kalij) zbog njegove sorpcije na minerale glina.



Slika 5.2.3. Dendrogram povezanosti metala s ostalim geokemijskim pokazateljima u motrenim vodama TPV Međimurje

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procjenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Procjenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe i Mn su sljedeće: 2.4 -3 ppb; 43.7 – 97.8 ppb; 18.7 – 34.6 ppb; 1.4 – 2.6 ppb. Ove procijenjene koncentracije treba uzeti kao okvirne redove veličina jer je zbog primijećenih oscilacija koncentracija koje su uvjetovane promjenama razina podzemne vode koje utječu na promjenu pH-Eh uvjeta u vodonosniku što dovodi do promjene koncentracije metala. Isto tako, heterogenost u načinu mjerenja dovodi do problema vjerodostojnosti izračunatih podataka.

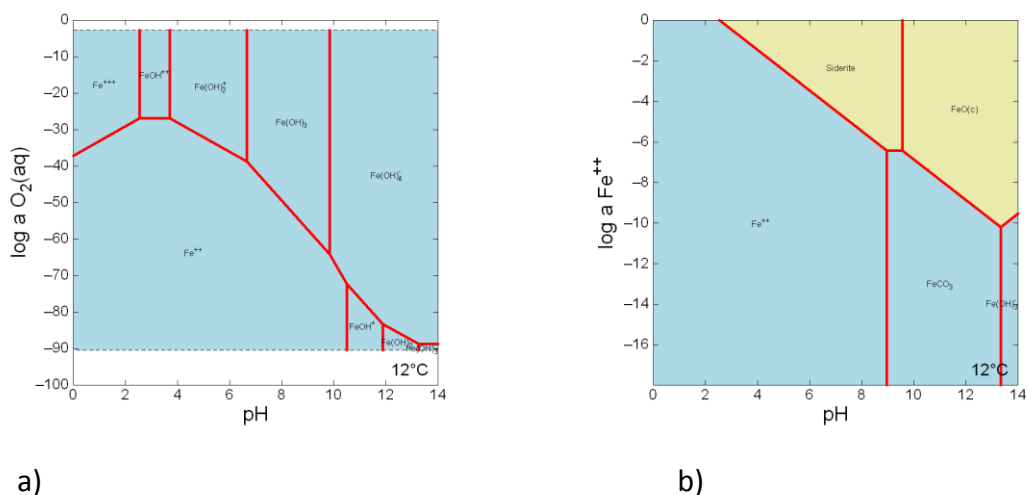
#### *Tijelo podzemnih voda Varaždinsko područje*

Kao u slučaju cjelina podzemnih voda Međimurje, koncentracije Cd, Cr, Ni, As i Hg su ispod granice detekcije instrumenta, a koncentracije Pb povremeno iznad granice detekcije instrumenta, dok su koncentracije Cu vrlo niske i variraju od <1 do 26.6 ppb. Za razliku od TPV Međimurje, koncentracije cinka su visoke osobito na području crpilišta Varaždin i Vinokošćak koji zahvaćaju plići dio vodonosnika te variraju od 7 do 5430 ppb i prelaze MDK vrijednosti za cinka što je 3000 ppb. Također, u ovim dijelovima vodonosnika povišene su koncentracije željeza i mangana, variraju od 1.1 do 678 ppb za Mn, a za Fe od 1.6 do 811 ppb (Prilog I).

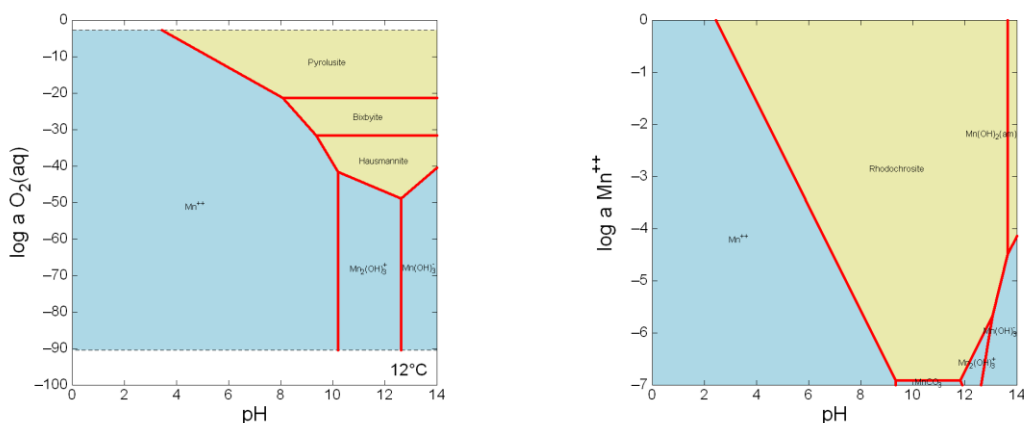


Podrijetlo ovih teških metala u tlu je antropogeno i prirodno. Tretiranjem poljoprivrednih površina agrokemikalijama (hrebicidima, insekticidima, fungicidima), mineralnim i prirodnim gnojivima unose se u tlo teški metali. Međutim, u tlu postoje minerali koji sadrže teške kovine koji su donošeni rijekom Dravom s područja Alpa. Kada je u Sloveniji i Austriji intenzivno radila rudarsko-prerađivačka industrija, otpadne vode su se upuštale u rijeku Dravu. Rijeka Drava je na varaždinskom području taložila je zagađeni fluvijalni sediment. Na temelju provedenih izračuna faktora obogaćenja utvrđeno je da je analizirani profil tla na varaždinskom području zagađen antropogenim Pb, naročito u prvih 25 cm profila tla, te Cu, Cr i Ni (Šparica, 2004). S povećavanjem dubine udio antropogenog Pb se smanjuje (Šparica, 2004). U profilu uzorkovan na varaždinskom području većina Pb je vezana za frakciju Fe/Mn hidroksida u površinskim uzorcima, a u dubljim uzorcima za organsku tvar i sulfide (Šparica, 2004). Također je ustanovljena veza između Cu s organskom tvari i sulfidima.

Općenito se može reći da na raspodjelu u tlu Pb, Cu i Zn imaju utjecaj prisutnost Fe i Mn hidroksida, organske tvari, sulfida i karbonatnih minerala (Grgić, 1990; Marković, 2003; Šparica, 2004; Marković, et.al. 2006). Jedan od važnih čimbenika je i oscilacija razine podzemne vode koja utječe na nastajanje oksidacijskih ili redukcijskih uvjeta u tlu koji omogućavaju ili ne omogućavaju taloženje, obaranje, adsorpciju ili izluživanje teških metala u podzemnu vodu. Stoga se može zaključiti da s obzirom na opterećenje tla metalima može očekivati u određenim uvjetima izluživanje teških metala u podzemnu vodu. Što je vidljivo u podzemnoj vodi piezometara koji se nalaze na tom području.



Slika 5.2.4. a) pH – O<sub>2</sub> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH – Fe<sup>2+</sup> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija željeza 811 ppb, a hidrogenkarbonata 516 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.



Slika 5.2.5. a) pH – O<sub>2</sub> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH – Mn<sup>2+</sup> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 678 ppb, a hidrogenkarbonata 516 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

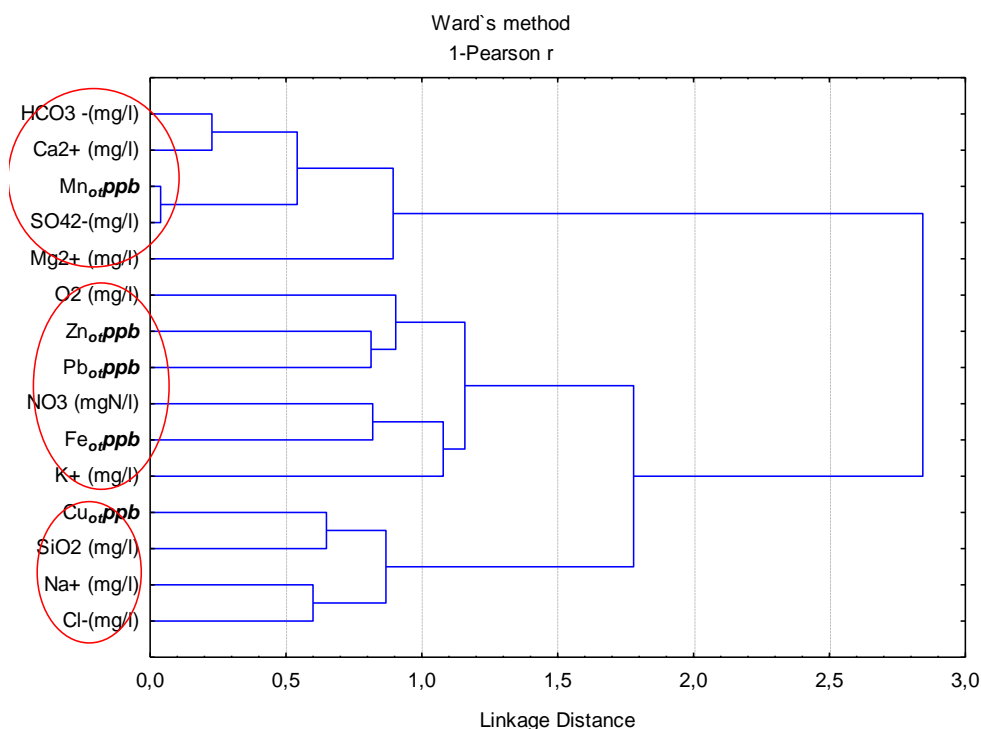
Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.2). Iz tablice 5.2.2. vidljivo je da na području crpilišta Varaždin, Vinokošćak, te opažačke točke u Hlapčini u pravilu prevladavaju oksidacijski (aerobni) uvjeti te da se troši isključivo otopljeni kisik iz zraka koji je ušao u vodonosnik. Međutim na području crpilišta Varaždin, Vinokošćak i Hlapčini zabilježeni su tzv. miješani uvjeti, što ukazuje na trošenje otopljenog kisika na odvijanje geokemijskih procesa u vodonosniku. Na crpilištu Bartolovec jedino su zabilježeni aerobni uvjeti tijekom cijelog motrenog perioda.

Tablica 5.2.2. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Varaždinsko područje

Opažačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Vinokošćak	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Hlapčina	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Varaždin	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Bartolovec	Oxic	O <sub>2</sub>

Iz dendograma povezanosti slika 5.2.6 vidljivo je grupiranje metala u tri grupe. Prvu grupu čini mangan koji je jako povezan s sulfatima te zatim hidrogenkarbonatima, kalcijem i

magnezijem što ukazuje na njegovo geogeno podrijetlo tj. prirodno podrijetlo. Drugu grupu čine Fe, Zn i Pb povezanu s kisikom, nitratima i kalijem što upućuje na njihovo antropogeno podrijetlo te podupire istraživanja Šparice (2004). Treća grupa je bakar s natrijem, kloridom i silicijem koji ukazuje na njegovu adsorpciju na gline i ispiranje s površine terena (antropogeni utjecaj). Međutim, bakar je u dubljim dijelovima također geogenog podrijetla pa je utjecaj prirodan i antropogen.



Slika 5.2.6. Dendrogram povezanosti metala s ostalim geokemijskim pokazateljima u motrenim vodama TPV Varaždinsko područje

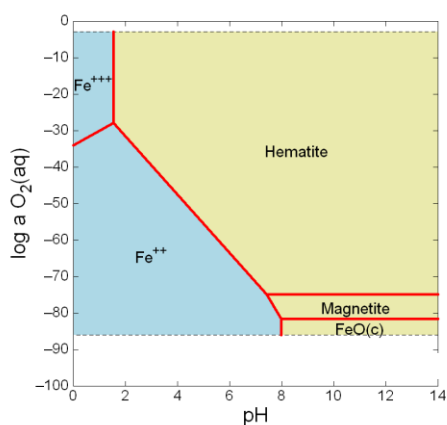
Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bez izotopnih analiza se ne može sa velikom sigurnošću odjeliti koji dio je bez obzira na sve statističke postupke stoga se procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn i Pb variraju: 3.1 – 8 ppb; 15.4 – 1568.6 ppb; 18.7 – 47.5 ppb; 4.3 – 228 ppb; <5 ppb. Kao u slučaju prethodnog TPV ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

#### *Tijelo podzemnih voda Legrad - Slatina*

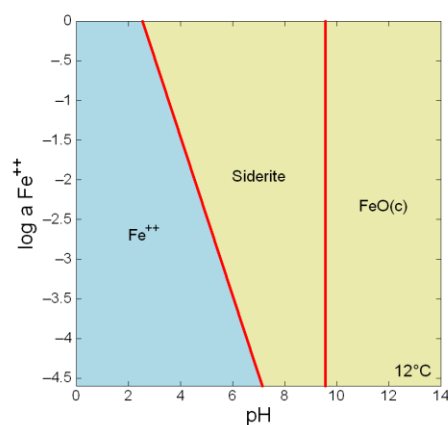
Koncentracije Cd, Cr, Ni i Hg su ispod granice detekcije instrumenta na području tijela podzemnih voda Legrad – Slatina. Za ovo tijelo je karakteristično da su koncentracije arsena u sjeverozapadnom dijelu tijela ispod granice detekcije instrumenta, a u jugoistočnom dijelu tijela koncentracija postupno raste i prelaze MDK vrijednost koji iznosi 10 ppb. Koncentracije

As se nalaze u rasponu od <2 do 25.8 ppb. Koncentracije olova variraju od <5 do 6.1 ppb. Koncentracije željeza variraju od 3.6 do 8550 ppb, a koncentracije mangana variraju od <1 do 786 ppb. Kao u slučaju željeza i mangana, i koncentracije cinka se nalaze u velikom rasponu od 1.1 do 16100 ppb. Podrijetlo cinka, željeza, mangana i arsena u podzemnim vodama ovog motrenog područja je prirodno odnosno geogeno posljedica mineraloškog sastava sedimenta (sulfidi, organska tvar, metalni oksidi, pirokseni, amfiboli itd).

Iz dijagrama stabilnosti izračunatih za željezo, mangan i cink zapaža se različitost u odnosu na prethodna dva vodna tijela. Zapaža se u slučaju željeza da je u motrenim vodama prisutan kao  $\text{Fe}^{++}$ , hematit i magnetit, ali i kao siderit, odnosno zamjećuje se da je željezo prisutno u oksid obliku koji je podložan otpuštanju  $\text{Fe}^{++}$  uslijed promjene količine otopljenog kisika u podzemnoj vodi. pH-vrijednosti podzemnih voda ovog motrenog tijela nalaze se u rasponu od 6.9 do 7.9.



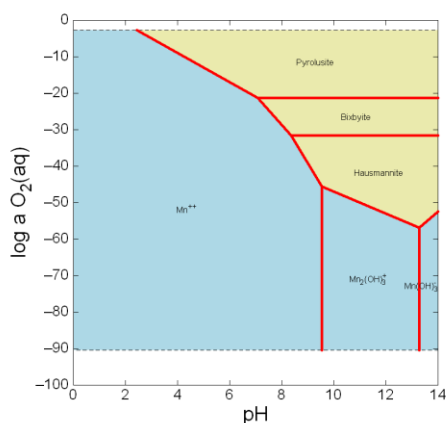
a)



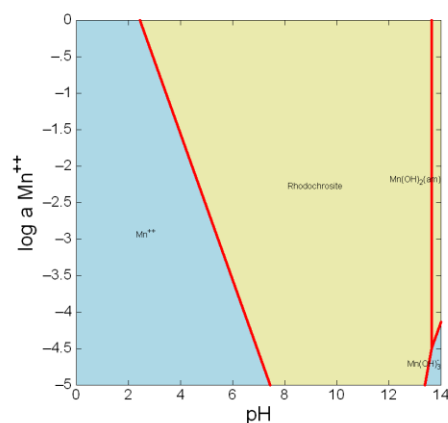
b)

Slika 5.2.7. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Fe}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija željeza 8550 ppb, a hidrogenkarbonata 424 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Isto tako, izračunati su dijagrami stabilnosti za mangan (slika 5.2.8 a) i b)) s time da je dan široki raspon za količinu otopljenog kisika i pH 0-14. Iz dijagrama je vidljivo da je u motrenim podzemnim vodama mangan prisutan u otopljenom  $\text{Mn}^{++}$  obliku i kao piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) (slika 5.2.8 a)). Kao u slučaju željeza manganski karbonat se taloži u motrenim vodama (slika 5.2.8 b)).



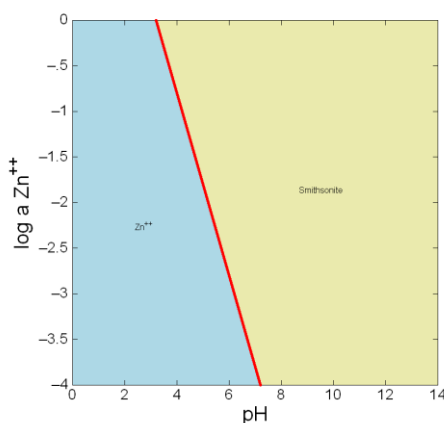
a)



b)

Slika 5.2.8. a) pH –  $O_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ C$  i tlaku od 1atm b) pH –  $Mn^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ C$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 786 ppb, a hidrogenkarbonata 424 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Iz izračunatog dijagrama stabilnosti za cink (slika 5.2.9 a) vidljivo je da je u motrenim podzemnim vodama cink prisutan u otopljenom  $Zn^{++}$  obliku i kao smiconit ( $ZnO_2$ ).



Slika 5.2.9. pH –  $Zn^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ C$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija cinka 16100 ppb, a hidrogenkarbonata 424 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

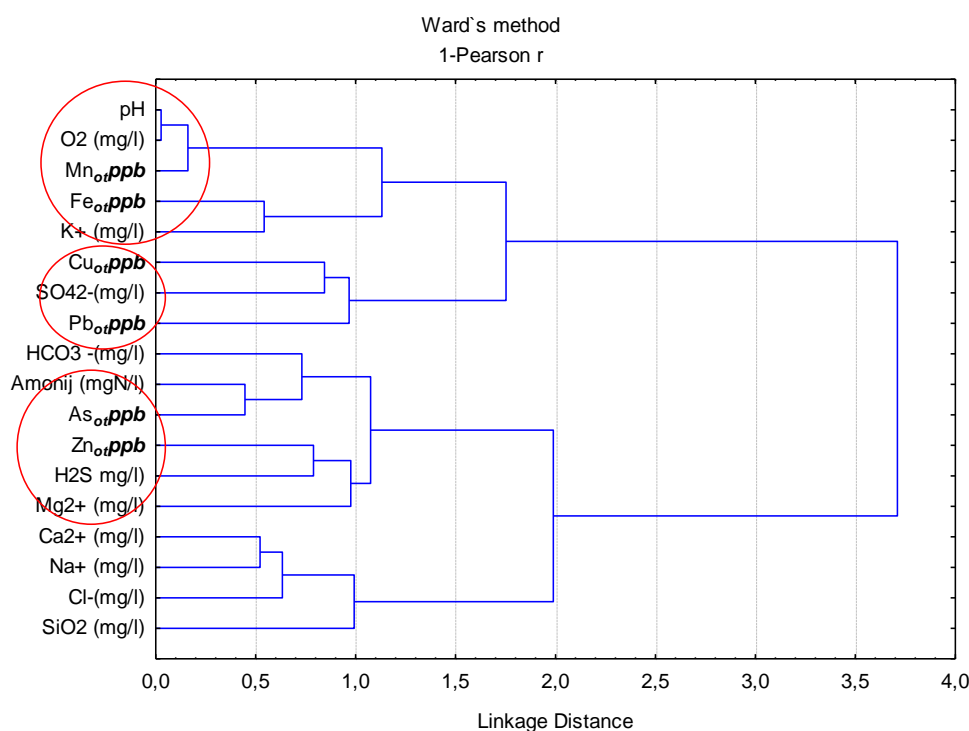
Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.3). Iz tablice 5.2.3. vidljivo je da na području crpilišta Lipovec plitki

vodonosni sloj prevladavaju oksidacijski (aerobni) uvjeti, ali u dubljem dijelu vodonosnika uz povremene aerobne uvjete pojavljuju se tzv. miješani i anaerobni (anoksični) uvjeti što upućuje na nedostatak otopljenog kisika zbog geokemijskih procesa koji se odvijaju u tom dijelu vodonosnika. Miješani uvjeti prevladavaju u priljevnim područjima motrenih mjesta u Pitomači, Koriji, Bikani i Molvama. Na priljevnom području motrenog mjesta u Đurđevcu uz miješane uvjete povremeno pojavljuju se aerobni uvjeti. Upravo promjene ovih uvjeta diktiraju mobilnost motrenih metala u motrenim podzemnim vodama.

Tablica 5.2.3. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Legrad-Slatina

Opazračko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Lipovec, KP-12	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
	Anoxic	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Lipovec, KP-12a	Oxic	O <sub>2</sub>
Đurđevac	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Pitomača	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III)
Korija	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)
Bikana	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III); O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Molve	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>

Iz dendograma povezanosti slika 5.2.10 vidljivo je grupiranje metala u tri grupe. Prvu grupu čini mangan, željezo, pH i količina otopljenog kisika – što upućuje na postojanost oksidacijskih uvjeta. Uz njih je vezan i kalij kao predstavnik minerala glina na koji se oksidacijski uvjeti Fe i Mn prilikom izlučivanja iz vode "vole" sorbirati na njihovu površinu. Drugu grupu čine Cu, Pb i sulfati koji upućuju na oksidaciju sulfida. Zatim grupa As, Zn, amonij, sumporovodika, hidrogenkarbonata i magnezija koji ukazuju na anoksične uvjete zbog sulfida i organske tvari koji se troše u podzemlju. I ova je grupa usko vezana za grupu koja se sastoji od podgrupe Ca<sup>2+</sup> i Na<sup>+</sup> i podgrupe kloridi – silicij koji također ukazuju na trošenje alumosilikata i silikata u vodonosnicima. Također ukazuje na ionsku izmjenu između podzemne vode (koja sadržava Ca<sup>2+</sup>) i sedimenta (koji sadržava minerale glina bogatih s Na<sup>+</sup>). Navedeni parametri upućuju da su motreni metali prirodnog, a ne antropogenog podrijetla.



Slika 5.2.10. Dendrogram povezanosti metala s ostalim geokemijskim pokazateljima u motrenim vodama TPV Legrad - Slatina

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn, Pb i As variraju: 2.3 – 5.2 ppb; 6.8 – 3880 ppb; 6.9 – 7193 ppb; <2 – 609 ppb; <5 ppb; <2 do 12ppb. Kao u slučaju prethodnih tijela ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

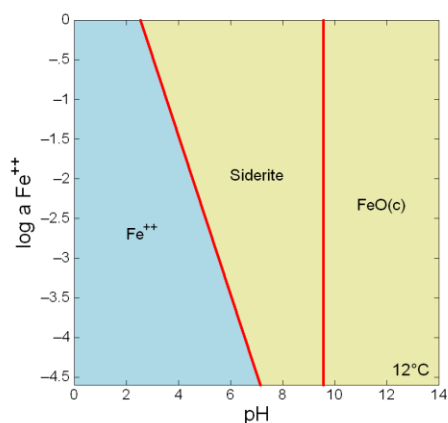
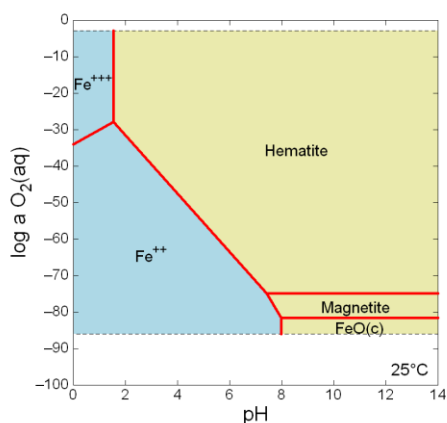
### Tijelo podzemnih voda *Istočna Slavonija - sliv rijeke Drave i Dunava*

Na području tijela podzemnih voda Istočna Slavonija – sliv rijeke Drave i Dunava u motrenim piezometrima koncentracije Hg, Cd i Ni su ispod granice detekcije instrumenta. Koncentracije Cr i Pb su u većini slučajeva ispod granice detekcije instrumenta osim što se povremeno na lokalitetima Mohovo i Bapska pojavljuju koncentracije kroma iznad detekcije instrumenta ali daleko ispod MDK vrijednosti (koja iznosi 50 ppb), a na lokalitetima Vinogradi i Skela pojavljuju se povremeno povišene koncentracije olova te premašuju MDK vrijednost (koja iznosi 10 ppb).

Za ovo tijelo su karakteristične vrlo visoke koncentracije Zn, Fe, Mn i As (Prilog I), s time da su koncentracije As vrlo niske na motrenim piezometrima u Skeli, Mohovo, Bapska, Prosine, Velimirovac i Livade. Koncentracije Zn variraju od 1.1 do 14260 ppb, dok koncentracije Fe variraju od 2 do 9230 ppb, a koncentracije Mn od 1.4 do 360 ppb. Koncentracije arsena variraju od <2 do 493 ppb. Premda je na motrenom tijelu poljoprivredna aktivnost vrlo

intezivna i za očekivati je doprinos metala iz poljoprivredne aktivnosti, osobito arsena, podrijetlo teških metala u podzemnoj vodi je prirodno. Razlog tome leži u nekoliko činjenica: i) pokrovne naslage su na motrenom području debele i cirkulacije vode s površine terena do vodonosnika traje preko 50 godina i više (Grgić, 1990); ii) zbog duge cirkulacije i "povoljne" sedimentne građe pokrovnih naslaga dolazi do izluživanja teških metala van iz vode na sediment; iii) umiranje malih poljoprivrednih domaćinstava; iv) veliki proizvođači kontrolirano upotrebljavaju agrokemikalije; v) uporaba agrokemikalija (umjetna gnojiva, pesticidi, herbicidi, insekticidi) zadnjih godina je u opadanju; vi) sedimentna građa (mineraloški sastav) vodonosnika je takva da sadržava minerale i organsku tvar koji u sebi imaju navedene metale.

Iz dijagrama stabilnosti za željezo vidljivo je da motrene podzemne vode sadržavaju željezo u otopljenom  $\text{Fe}^{++}$  obliku i krutom hematitnom obliku (slika 5.2.11 a). Također, slika 5.2.11 b) dolazi do stvaranja siderita.



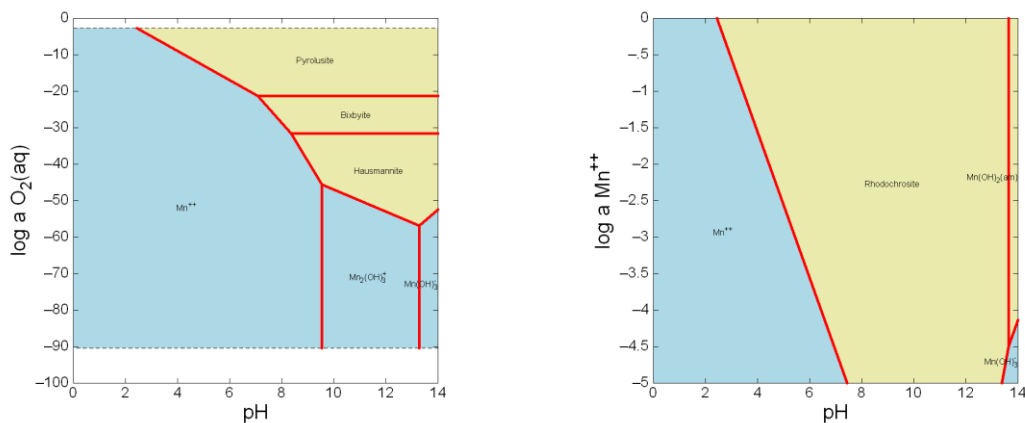
a)

b)

Slika 5.2.11. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Fe}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija željeza 6000 ppb, a hidrogenkarbonata 314 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

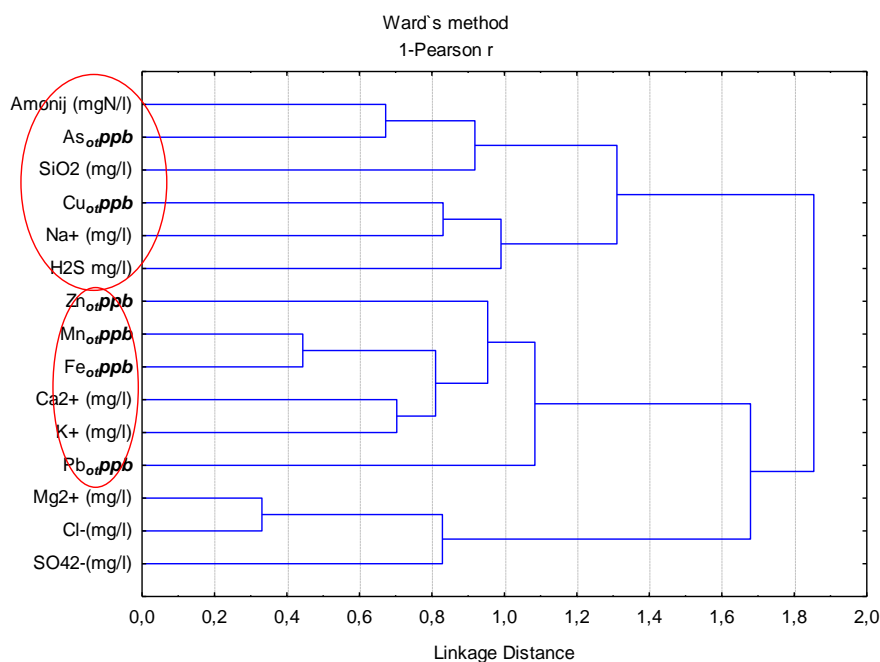
U slučaju mangana prisutan je otopljeni  $\text{Mn}^{++}$  oblik te  $\text{MnO}_2$  i  $\text{MnCO}_3$  slika 5.2.12 a), b).





Slika 5.2.12. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Mn}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 300 ppb, a hidrogenkarbonata 314 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Iz dendrograma povezanosti (slika 5.2.13) vidljivo je grupiranje motrenih metala u dvije grupe. U prvoj grupi su arsen i bakar s amonijem, silicijem, natrijem i sumporovodikom, a druga grupa su željezo, mangan, cink, olovo s kalcijem i kalijem. Prva grupa čini izrazito reduktivnu grupu jer je njihovo pojavljivanje u otopljenom obliku u podzemnoj vodi posljedica reduktivnih uvjeta koji vladaju u vodonosniku. Druga grupa je grupa sulfida te ukazuje na njihovo trošenje. Osim toga, željezo, mangan, cink i olovo su preferirana grupa jer cink i olovo pokazuju afinitet da se apsorbiraju na površine Fe i Mn oksid/hidroksida.



Slika 5.2.13. Dendrogram povezanosti metala s ostalim geokemijskim pokazateljima u motrenim vodama TPV Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava

Iz zračunatih reduktivno/oksidacijskih uvjeta pomoću RedoxAssignment – McMahon & Chapelle.xls vidljivo je da na motrenom području prevladavaju miješani i anaerobni uvjeti u vodonosnicima (tablica 5.2.4). Zapaža se da je u svega nekoliko slučajeva u TPV zapaženo da povremeno vladaju aerobni uvjeti (da je dostatan otopljen kisik iz atmosfere) (tablica 5.2.4). Također, u dosta motrenih piezometara zapažaju se metanogentski procesi. U reduktivnim uvjetima su smanjenje koncentracija nitrata i sulfata i povećane koncentracije amonija i sumporovodika. Na motrenom području koncentracije nitrata i sulfata u dijelovima vodonosnika gdje prevladavaju anoksični uvjeti koncentracije navedenih spojeva ponekad su ispod granice detekcije instrumenta.

Tablica 5.2.4. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Istočna Slavonija - sliv rijeke Drave i Dunava

Opazračko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Klanac	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Suboxic	
	Oxic	O <sub>2</sub>
Fatovi	Oxic	O <sub>2</sub>
Jarčevac	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III)
	Anoxic	Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Vinogradi	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Anoxic	Fe(III)
Cerić	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Skela	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Mohovo	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Bapska	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Topolje	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Anoxic	Fe(III)
Prosine	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Anoxic	Fe(III)
Konkološ	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Anoxic	CH <sub>4</sub> gen
Velimirovac	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
Čvorkovac	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
Livade	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Donji Miholjac	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Tordinci	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
Korođ	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Semeljci	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Anoxic	Fe(III)

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cr, Cu, Zn, Fe, Mn, Pb i As variraju: <2 do 15.7; <3 – 5.6 ppb; 12 – 7111 ppb; 10 – 4333 ppb; <2 – 257 ppb; <5 ppb; <2 do 241ppb. Kao u slučaju prethodnih tijela ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

### Tijelo podzemnih voda *Istočna Slavonija – sliv Save*

Na području ovog tijela koncentracije Cd, Ni, Pb i Hg su ispod detekcije instrumenta. Koncentracije nikla i kroma su također u većini motrenih piezometara ispod detekcije instrumenta, osim što su povremeno zabilježene na lokalitetima Stari Mikanovci i Jankovci ali su daleko ispod MDK vrijednosti. Kao i kod prethodnog TPVa, tako su i ovdje karakteristične visoke koncentracije Zn, Fe, Mn i As (Prilog I). Izuzetak su vrlo niske koncentracije As na motrenim piezometrima u Starim Mikanovcima i Jankovcima.

Koncentracije Zn variraju od 1.1 do 23800 ppb, dok koncentracije Fe variraju od 5.5 do 33500 ppb, a koncentracije Mn od 1.2 do 1210 ppb. Koncentracije arsena variraju od <2 do 163 ppb. Premda je na motrenom tijelu poljoprivredna aktivnost vrlo visoka i za očekivati je doprinos metala iz poljoprivredne aktivnosti, osobito za arsen, njihovo podrijetlo je prirodno. Razlog tome leži u nekoliko činjenica: i) pokrovne naslage su na motrenom području debele i cirkulacije vode s površine terena do vodonosnika traje preko 50 godina i više (Grgić, 1990; Brkić et al, 2014); ii) zbog duge cirkulacije i "povoljne" sedimentne građe pokrovnih naslaga dolazi do izluživanja teških metala van iz vode na sediment; iii) umiranje malih poljoprivrednih domaćinstava; iv) veliki proizvođači kontrolirano upotrebljavaju agrokemikalije; v) uporaba agrokemikalija (umjetna gnojiva, pesticidi, herbicidi, insekticidi) zadnjih godina je u opadanju; vi) sedimentna građa (mineraloški sastav) vodonosnika je takva da sadržava minerale i organsku tvar koji u sebi imaju navedene metale.

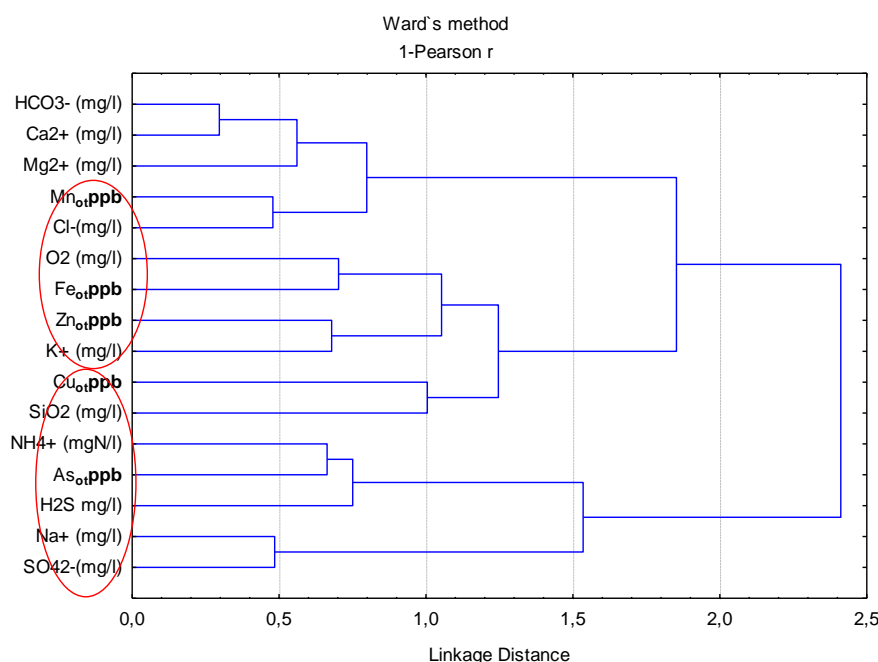
Distribucija stabilnosti pojedinih oblika željeza, mangana i cinka je identična onima u prethodnom tijelu.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.5). Iz tablice 5.2.5. vidljivo je da je u svega nekoliko slučajeva u CPV zapaženo da povremeno vladaju aerobni uvjeti (da je dostatan otopljen kisik iz atmosfere) te da pretežno prevladavaju miješani do anaerobnih uvjeta te upućuje na vrlo intenzivne geokemijske procese tj. interakcijske reakcije između vode i matriksa vodonosnika. Na području između Sikirevaca i rijeke Save (crpilište Sikirevci) prevladavaju aerobni uvjeti.

Tablica 5.2.5. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Istočna Slavonija - sliv Save

Opazačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Jelas	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Anoxic	Fe(III)
Trslana	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
	Anoxic	Fe(III)
Kanovci	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Anoxic	CH <sub>4</sub> gen
Nijemci	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen
Gundinci	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Anoxic	CH <sub>4</sub> gen
Vrbanja	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Anoxic	CH <sub>4</sub> gen
Stari Mikanovci	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Stari Jankovci	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Sikirevci	Oxic	O <sub>2</sub>

Iz dendrograma povezanosti (slika 5.2.14) vidljivo je grupiranje motrenih metala u dvije grupe. U prvoj grupi su arsen i bakar s amonijem, silicijem, natrijem i sumporovodikom, a druga grupa su željezo, mangan, cinka, s kisikom, kloridima i kalijem. Prva grupa čini izrazito reduktivnu grupu jer je njihovo pojavljivanje u otopljenom obliku u podzemnoj vodi posljedica reduktivnih uvjeta koji vladaju u vodonosniku. Druga grupa je grupa sulfida te ukazuje na njihovo trošenje. Osim toga, željezo, mangan i cink su preferirana grupa jer se cink i olovo "vole" apsorbirati na površine Fe i Mn oksid/hidroksida.



Slika 5.2.14. Dendrogram povezanosti metala s ostalim geokemijskim pokazateljima u motrenim vodama TPV Istočna Slavonija – sliv Save

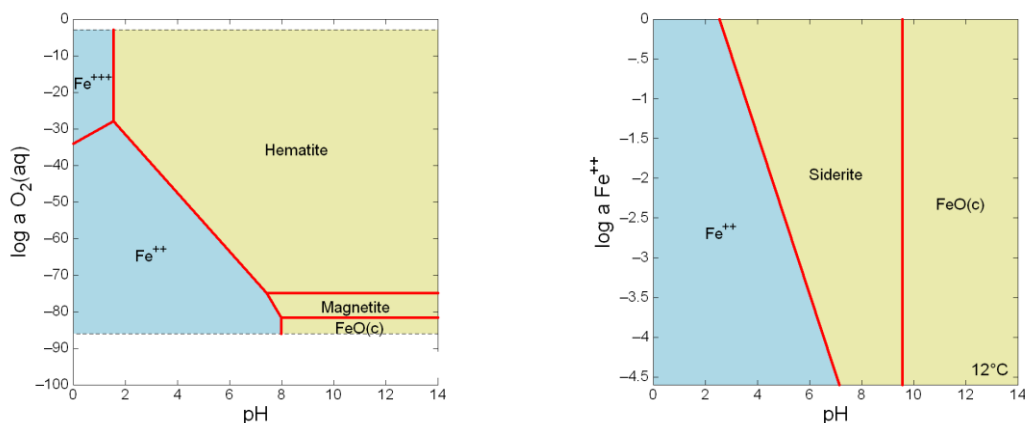
Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn, i As variraju: <2 do 4.6; 8 – 2709 ppb; 8.5 – 13000 ppb; <2 do 393 ppb; <2 do 78 ppb. Kao u slučaju prethodnih tijela ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

### Tijelo podzemnih voda *Lekenik - Lužani*

Koncentracije metala Cd, Cr, Ni, Pb i Hg u ovome tijelu su ispod granice detekcije instrumenta. Koncentracije bakra su niske i variraju od 1.4 do 34.5 ppb te ne prelaze MDK vrijednosti (koja je 2000 ppb). Koncentracije cinka variraju od 3 do 1390 ppb i ne prelaze MDK vrijednosti (koja je za cink 3000 ppb). Koncentracije željeza variraju od 6.1 do 9920 ppb

i u većini slučajeva prelaze MDK vrijednosti. Kao i kod željeza, koncentracija mangana u većini slučajeva prelaze MDK vrijednosti te koncentracije variraju od 1.4 do 267 ppb. Podrijetlo ovih metala na motrenom području je prirodno.

Iz dijagrama stabilnosti izračunatih za željezo zapaža se da je u motrenim vodama prisutan kao  $\text{Fe}^{++}$ , hematit i magnetit, ali i kao siderit. odnosno zamjećuje se da je željezo prisutno u oksid obliku koji je podložan otpuštanju  $\text{Fe}^{++}$  uslijed promjene količine otopljenog kisika u podzemnoj vodi (slika 5.2.15 a i b).

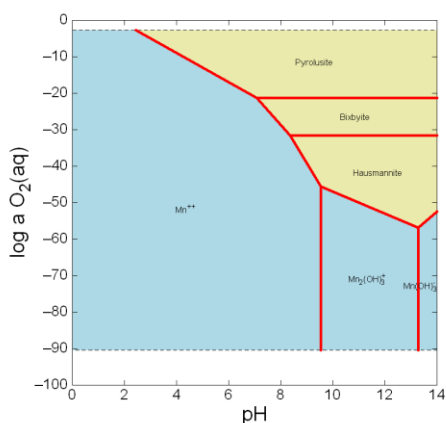


a)

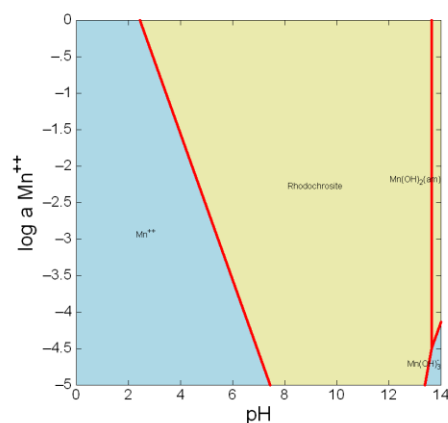
b)

Slika 5.2.15. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Fe}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija željeza 9000 ppb, a hidrogenkarbonata 324 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Isto tako, izračunati su dijagrami stabilnosti za mangan (slika 5.2.8 a) i b)) s time da je dan široki raspon za količinu otopljenog kisika i pH 0-14. Iz dijagrama je vidljivo da je u motrenim podzemnim vodama mangan prisutan u otopljenom  $\text{Mn}^{++}$  obliku i kao piroluzit ( $\text{MnO}_2$ ) (slika 5.2.16 a)). Kao u slučaju željeza manganski karbonat se se taloži u motrenim vodama (slika 5.2.16 b)).



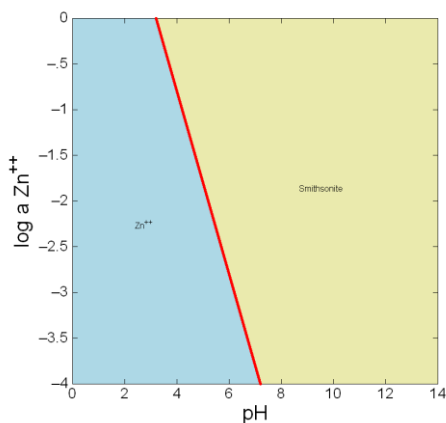
a)



b)

Slika 5.2.16. a) pH – O<sub>2</sub> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH – Mn<sup>2+</sup> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 150 ppb, a hidrogenkarbonata 324 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

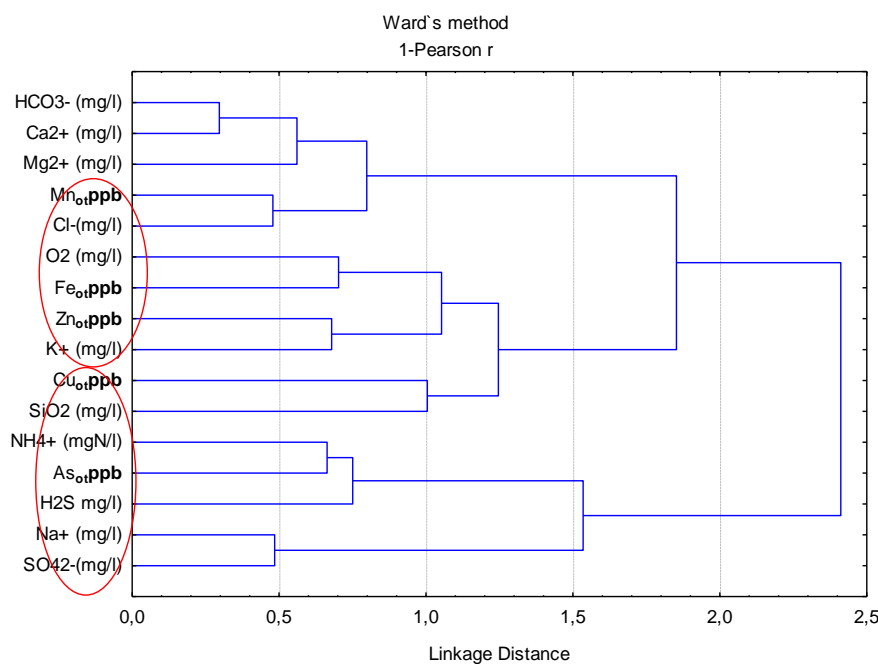
Iz izračunatog dijagrama stabilnosti za cink (slika 5.2.17 ) vidljivo je da je cink u motrenim podzemnim vodama prisutan u otopljenom Zn<sup>2+</sup> obliku i kao smiconit (ZnO<sub>2</sub>).



Slika 5.2.17. pH – Zn<sup>2+</sup> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracije cinka 1300 ppb, a hidrogenkarbonata 324 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Iz dendrograma povezanosti (slika 5.2.18) zapaža se grupiranje motrenih metala u dvije grupe. U prvoj grupi su arsen i bakar s amonijem, silicijem, natrijem i sumporovodikom, a

drugoj grupi pripadaju željezo, mangan, cink kisik, kloridi i kalij. Prva grupa čini izrazito reduktivnu grupu jer je njihovo pojavljivanje u otopljenom obliku u podzemnoj vodi posljedica reduktivnih uvjeta koji vladaju u vodonosniku. Druga grupa je grupa sulfida te ukazuje na njihovo trošenje. Osim toga, željezo, mangan i cink su preferirana grupa jer se cink i olovo "vole" apsorbirati na površine Fe i Mn oksid/hidroksida.



Slika 5.2.18. Dendrogram povezanosti metala s ostalim geokemijskim pokazateljima u motrenim vodama TPV Lekenik – Lužani

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.6). Na motrenim mjestima prevladavaju miješani uvjeti što ukazuje na manjak otopljenog kisika i nadomještanja kisika kako bi se geokemijski procesi u vodonosniku odvijali (tablica 5.2.6).

Tablica 5.2.6. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Lekenik - Lužani

Opažačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Prerovec	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
Ravnik	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)
Osekovo	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> gen;O <sub>2</sub> -Mn(IV)

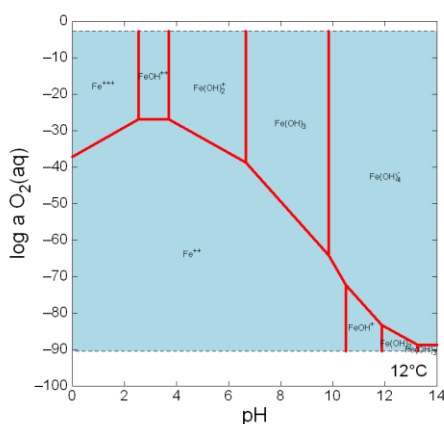


Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn, i As variraju: <2 do 8.9; 8 – 393 ppb; 90 – 2409 ppb; 116 do 200 ppb; <2 do 11.5 ppb. Kao u slučaju prethodnih tijela ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

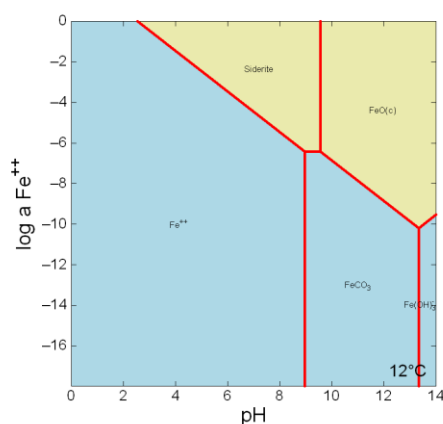
### Tijelo podzemnih voda *sliv Ilova – Lonja – Pakra*

Na motrenom području koncentracije Cd, Cr, Pb, Ni i Hg su ispod granice detekcije instrumenta. Koncentracije bakra su vrlo niske i variraju od 1 do 19.9 ppb. Koncentracije cinka su od 2 do 195 ppb i daleko su ispod MDK vrijednosti. Koncentracije arsena variraju od <2 do 18.1 ppb s time da prelaze MDK vrijednosti samo u motrenoj točki u Čazmi i Milaševcu. Koncentracije željeza variraju od 2 do 2770 ppb, a koncentracije mangana variraju od 3.1 do 694 ppb. Za ovo tijelo je karakteristično da su južnim i jugoistočnim dijelovima povišene koncentracije Fe, Mn i As koje prelaze MDK vrijednosti. Podrijetlo ovih metala je prirodno.

Iz dijagrama stabilnosti slika 5.2.19 a) i b) vidljivo je da je u motrenim podzemnim vodama s obzirom na varijaciju njihove pH-vrijednost (6.5-8) i koncentraciju željeza, željezo prisutno u otopljenom obliku kao  $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  te je istaloženo kao  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematit). Dijagram na slici 5.2.19 a) prikazuje raspodjelu specija u rasponu pH od 0 do 14, a na njemu se ističe da u slučaju smanjivanja pH-vrijednosti motrenih voda (povećanja kiselosti) dolazi do pojavljivanja drugih specija željeza i otapanja već istaloženog hematita odnosno do povećanja koncentracije željeza u podzemnoj vodi. Iako su visoke koncentracije hidrogenkarnobatnih iona, u motrenim vodama ne dolazi do taloženja siderita (slika 5.2.19 b).



b)

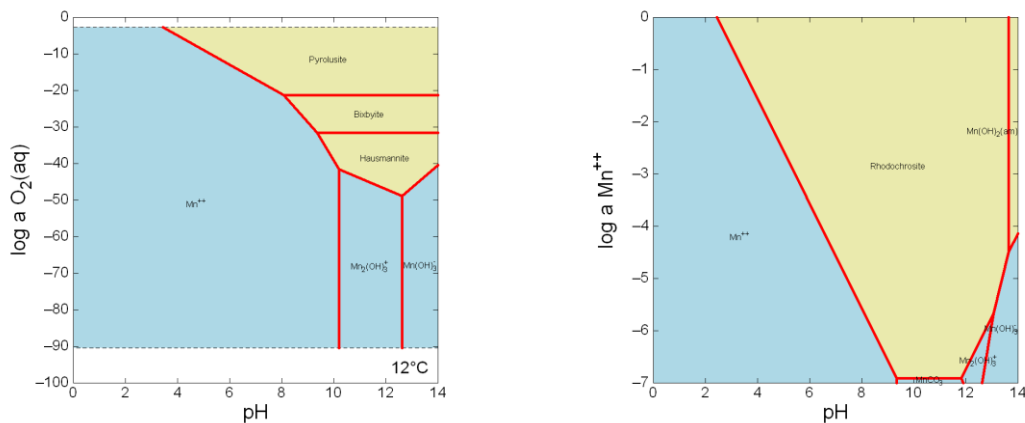


b)

Slika 5.2.19. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Fe}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika

željeza u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija željeza 1000 ppb, a hidrogenkarbonata 361 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Isto tako, izračunati su dijagrami stabilnosti za mangan (slika 5.2.20 a) i b)) s time da je dan široki raspon za količinu otopljenog kisika i pH 0-14. Iz dijagrama je vidljivo da u motrenim podzemnim vodama mangan je prisutan u otopljenom  $Mn^{++}$  obliku i kao piroluzit ( $MnO_2$ ) (slika 5.2.20 a)). Kao u slučaju željeza, manganski karbonat se ne taloži u motrenim vodama (slika 5.2.20 b)).



Slika 5.2.20. a) pH –  $O_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH –  $Mn^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 500 ppb, a hidrogenkarbonata 361 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.7). Iz tablice 5.2.7. vidljivo je da na motrenim mjestima prevladavaju miješani uvjeti što ukazuje na manjak otopljenog kisika i nadomještanja kisika kako bi se geokemijski procesi u vodonosniku odvijali. Na priljevnom području Trstenika su jedino uočljivi aerobni uvjeri u motrenom periodu.

Tablica 5.2.7. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Ilova – Lonja - Pakra

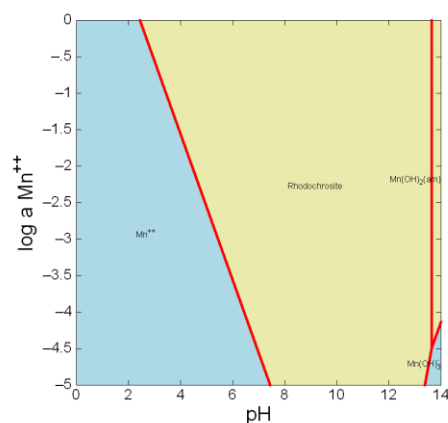
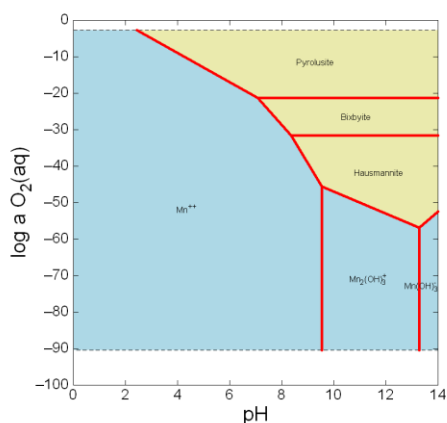
Opazračko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Veliki Grđevac	Mixed(oxic-anoxic)	$O_2$ -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; $O_2$ -Fe(III); $O_2$ -CH <sub>4</sub> gen
Čazma	Mixed(oxic-anoxic)	$O_2$ -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; $O_2$ -Fe(III); $O_2$ -CH <sub>4</sub> gen
Milaševac	Mixed(oxic-anoxic)	$O_2$ -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; $O_2$ -Fe(III); $O_2$ -CH <sub>4</sub> gen
Trstenik	Oxic	$O_2$

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn, i As variraju: oko 3 ppb; 5 – 46 ppb; 5.5 – 424ppb; <2 do 541 ppb; <2 do 13.5 ppb. Kao u slučaju prethodnih tijela ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

### **Tijelo podzemnih voda *sliv - Orljave***

Nacionalni monitoring na području tijela podzemnih voda sliv Orljave je uspostavljen samo u dolini rijeke Orljave na četiri crpilišta: Luke, Zapadno polje, Istočno polje i Vesela. Na crpilištima je zahvaćen aluvijalni vodonosnik. Na tim priljevima područjima koncentracija Cd, Cr, Ni, Hg, Pb i As su ispod granice detekcije instrumenta. Koncentracije Cu su vrlo niske i daleko ispod MDK vrijednosti te variraju od 1 do 18.6 ppb. Arsena ima u malim koncentracijama na priljevnom području crpilišta Luke no one su daleko ispod MDK vrijednosti. Koncentracije Zn i Fe su također ispod MDK vrijednosti i variraju od 1.3 do 46.6 ppb za cink, te od 1.3 do 73.3 ppb za željezo. Podrijetlo ovih metala u podzemnoj vodi je prirodno. U ovom tijelu zapažaju se visoke koncentracije mangana na području Luka i dijelu priljevnog područja crpilišta Zapadno polje te koncentracije variraju od 8.7 do 2470 ppb. Nešto više koncentracije su na priljevnom području crpilišta Vesela i variraju od 4.7 do 18.7 ppb, a najniže su na priljevnom području crpilišta Istočno polje (od 1 do 2.2 ppb). Podrijetlo mangana je prirodno. U dolini rijeke Orljave postoje sedimenti koji sadržavaju velike količine minerala čiji je osnovni sadržaj mangan. Crpilište Zapadno polje je malo specifično zato što su na tom crpilištu zabilježene visoke koncentracije mangana samo u zapadnom-sjeverozapadnom dijelu crpilišta, a u ostatku priljevnog područja crpilišta koncentracije su niske i ispod MDK vrijednosti (Larva & Marković, 2014). Izvor mangana na tom području je prirodan, međutim ljudskom djelatnošću, tj. uređenjem korita rijeke Orljave, došlo je do otkopavanja sedimenta koji sadrži visoke koncentracije mangana što je omogućilo unos mangana u vodonosnik. Stoga se može reći da je izvor mangana prirodan, ali ljudska aktivnost je dovela do povišenja koncentracije mangana u vodonosniku.

Mangan na priljevnim područjima crpilišta prisutan je u otopljenom  $Mn^{++}$  obliku i kao piroluzit ( $MnO_2$ ) (slika 5.2.21 a)), te u karbonatnom obliku  $MnCO_3$  se se taloži u motrenim vodama (slika 5.2.21 b)).



a)

b)

Slika 5.2.21. a) pH – O<sub>2</sub> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH – Mn<sup>2+</sup> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 200 ppb, a hidrogenkarbonata 462 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda ali i izvorskih voda (tablica 5.2.8). Iz tablice 5.2.8. vidljivo je da je u svega nekoliko slučajeva u TPV zapaženo da povremeno vladaju anaerobni uvjeti na priljevnim područjima crpilišta Zapadno polje i Luke, a aerobni uvjeti prevladavaju u priljevnim područjima crpilišta Vesela i Istočno polje.

Tablica 5.2.8. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV sliv - Orljave

Opažačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Zapadno polje	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Luke	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Mn(IV)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Istočno polje	Oxic	O <sub>2</sub>
Vesela	Oxic	O <sub>2</sub>

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn, i As variraju: <5 ppb; 3 – 23 ppb; <2– 10 ppb; <2 do 124 ppb; <3 ppb. Kao u slučaju prethodnih tijela ista ograničenja za procjenu koncentracija vrijede i ovdje.

## Tijelo podzemnih voda Zagreb

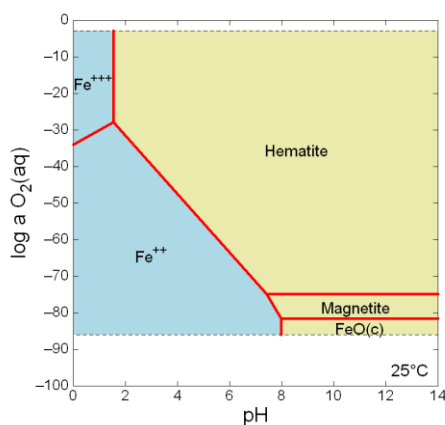
Na području TPV Zagreb nalaze se priljevna područja crpilišta koja su smještena u gradu Zagrebu i okolnim mjestima. Stoga na distribuciju metala u ovom području za očekivati je antropogeni utjecaj. Također, treba imati na umu da za ovo tijelo podzemnih voda su uzete u razmatranje ukupne koncentracije metala, a ne otopljeni oblik zbog nedostatka podataka. U ukupnom obliku ulaze u obzir svi oblici pojedinog metala tj. uz otopljeni i adsorbirati na površinu koloida, minerala glina, organske tvari itd. što otežava identifikaciju podrijetla. Isto tako, ne smije se zanemariti prirodni izvor, osobito što su crpilišta smještena u dolini rijeke Save gdje se je sedimentacija odvijala u bazenu i bili su formirani brojni meandri koji su postale mrtvaje i i koji često predstavljaju reduktivne sredine u kojima podzemna voda sadrži povećane koncentracije željeza i mangana. Ipak, kakvoća podzemne vode u plićim dijelovima vodonosnika uglavnom se odlikuje oksidativnim uvjetima u vodonosniku (tablica 5.2.9), a razmjerno mala debljina krovinskih naslaga rezultira visokim stupnjem ranjivosti vodonosnika od onečišćenja s površine terena. U dubljim vodonosnicima na području Strmca i Petruševca u podzemnoj vodi su prisutni reduktivni uvjeti pa su zabilježene povećane koncentracije željeza i mangana (tablica 5.2.9). Nizvodno od Rugvice u pravilu prevladavaju reduktivni uvjeti zbog čega podzemna voda prirodno sadrži vrlo visoke koncentracije željeza i mangana (tablica 5.2.9).

Tablica 5.2.9. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Zagreb

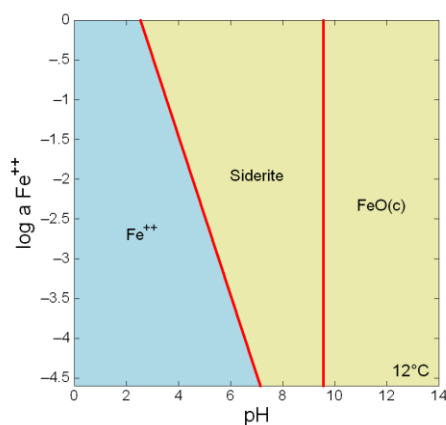
Opazračko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Bregana	Oxic	O <sub>2</sub>
Šibice	Oxic	O <sub>2</sub>
Strmec	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
Stara Loza	Oxic	O <sub>2</sub>
Prečko	Oxic	O <sub>2</sub>
Horvati	Oxic	O <sub>2</sub>
Zaprude	Oxic	O <sub>2</sub>
Sašnjak-Žitnjak	Oxic	O <sub>2</sub>
Petruševac	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III);O <sub>2</sub> -Mn(IV)
Kosnica	Oxic	O <sub>2</sub>
Mala Mlaka	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>
	Oxic	O <sub>2</sub>
Ivanja Reka	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub> ; O <sub>2</sub> -Fe(III)
	Oxic	O <sub>2</sub>
Velika Gorica	Oxic	O <sub>2</sub>
	Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> -Fe(III)/SO <sub>4</sub>

Ovo TPV se razlikuje od svih ostalih po tome što su u njemu zabilježeni sve koncentracije motrenih metala osim Hg. Jedino su koncentracije Hg u svim motrenim točkama ispod granice detekcije instrumenta. Veliki je raspon oscilacija koncentracija što se vidi iz Priloga I. Na priljevom području Gradskih crpilišta (koja su van funkcije) zapažaju se vrlo visoke koncentracije olova. Za gradska crpilišta se može reći da su pod antropogenim utjecajem, ali se ne smije isključiti niti prirodan izvor. Na ostalim crpilištima u dubljim dijelovima vodonosnika su problematične visoke koncentracije Fe i Mn čije je podrijetlo prirodno.

Iz dijagrama stabilnosti za željezo vidljivo je da motrene podzemne vode sadržavaju željezo u otopljenom  $\text{Fe}^{++}$  obliku i krutom hematitnom obliku (slika 5.2.11 a). Također, slika 5.2.11 b) dolazi do stvaranja siderita.



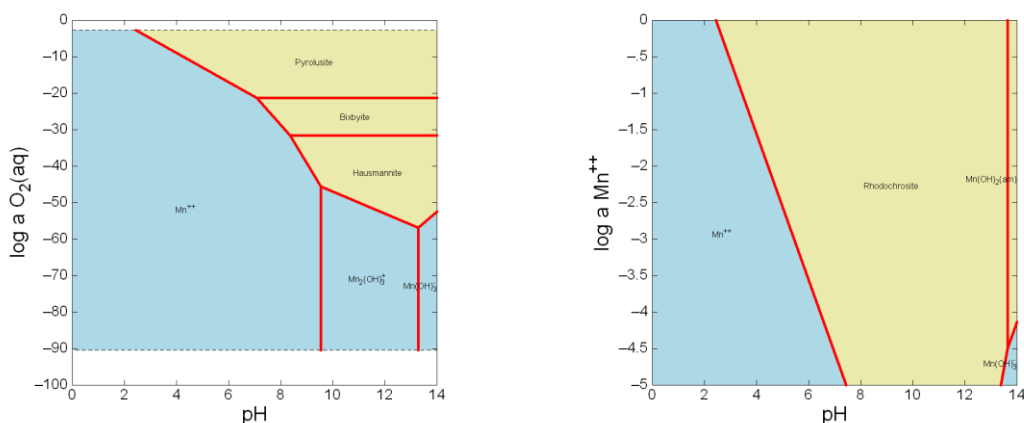
a)



b)

Slika 5.2.22. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika željeza u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Fe}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija željeza 500 ppb, a hidrogenkarbonata 314 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

U slučaju mangana pristuna je otopljeni  $\text{Mn}^{++}$  oblik te  $\text{MnO}_2$  i  $\text{MnCO}_3$  slika 5.2.12 a), b).



Slika 5.2.23. a) pH –  $\text{O}_2$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm b) pH –  $\text{Mn}^{++}$  dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od  $12^\circ\text{C}$  i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 300 ppb, a hidrogenkarbonata 314 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

S obzirom na dostupne podatke napravljena je gruba procjena prirodnih koncentracija za navedena crpilišta. Za pouzdanije procijene prvenstveno je potrebno obavljati monitoring teških metala u otopljenom obliku, a pomogla bi i mjerenja stabilnih izotopa olova i željeza kojima bi se dobio bolji uvid u distribuciju metala. Prirodne koncentracije Mn na područjima gdje su koncentracije niske procijenjen su na manje od 2 ppb, a za područja gdje su koncentracije visoke prirodne koncentracije Mn variraju od 50 do 130 ppb. Prirodne koncentracije Fe variraju od 17 do 839 ppb.

### Tijelo podzemnih voda *sliv Sutle i Krapine*

Geološka građa priljevnih područja motrenih točaka uvjetovala je vrlo niske koncentracije metala u motrenim podzemnim vodama ovog tijela. Koncentracije Cd, Cr, Ni, Pb, As, Mn i Hg su ispod granice detekcije instrumenta. Koncentracije Cu, Zn i Fe su vrlo niske daleko ispod MDK vrijednosti i variraju od <2 do 16.8; od 2.5 do 22.7 ppb; od 1.8 do 12.9 ppb. Podrijetlo metala je prirodno.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti u dijelovima vodonosnika koji su zahvaćeni piezometrima iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.10). Iz tablice 5.2.10. vidljivo je da na motrenim mjestima prevladavaju aerobni uvjeti.

Tablica 5.2.10. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV sliv Sutle i Krapine

Opažačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Grobotek	Oxic	O <sub>2</sub>
Šrajbeki	Oxic	O <sub>2</sub>
Pregrada	Oxic	O <sub>2</sub>

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, variraju: <5 ppb; <15 ppb; <10 ppb.

### Tijelo podzemnih voda *Žumberak – Samoborsko gorje*

Geološka građa priljevnog područja motrene točke uvjetovala je vrlo niske koncentracije metala u motrenim podzemnim vodama ovog tijela. Koncentracije Cd, Cr, Ni, Pb, As, Mn i Hg su ispod granice detekcije instrumenta. Koncentracije Cu, Zn i Fe su vrlo niske daleko ispod MDK vrijednosti i variraju od 2 do 11.6; od 1 do 14.5 ppb; od 1.3 do 27.6 ppb. Podrijetlo metala je prirodno.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls programa utvrđeno je da prevladavaju aerobni uvjeti (tablica 5.2.11). Tablica 5.2.11. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Žumberak – Samoborsko gorje

Opažačko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Slavetić - Hrašćek	Oxic	O <sub>2</sub>

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenjeno je da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, variraju: <5 ppb; <5 ppb; <10 ppb.

### Tijela podzemnih voda *Korana, Dobra, Mrežnica i Una - krš*

Kao u slučaju tijela podzemnih voda sliv Sutle i Krapine te Žumberak – Samoborsko gorje, vrlo niske koncentracije metala u motrenim podzemnim vodama posljedica su geološke građe priljevnih područja analiziranih izvora. Zbog činjenice da su vrlo sporadično mjereni sadržaji metala u tijelima podzemnih voda Korana, Dobra, Mrežnica i Una – krš te da su sve izmjerene koncentracije istog reda veličine, sadržaj teških metala u podzemnim vodama dan je u zajedničkom prikazu.



Koncentracije Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, As, Mn i Hg su ispod granice detekcije instrumenta, a koncentracije Zn i Fe su vrlo niske i variraju od 1 do 18 ppb za cink i od 3 do 44 ppb za željezo.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti na lokacijama iz opažačke mreže Hrvatskih voda (tablica 5.2.13). Iz tablice 5.2.13. vidljivo je da na motrenim mjestima prevladavaju aerobni uvjeti.

Tablica 5.2.13. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Korana, Dobra, Mrežnica i Una - krš

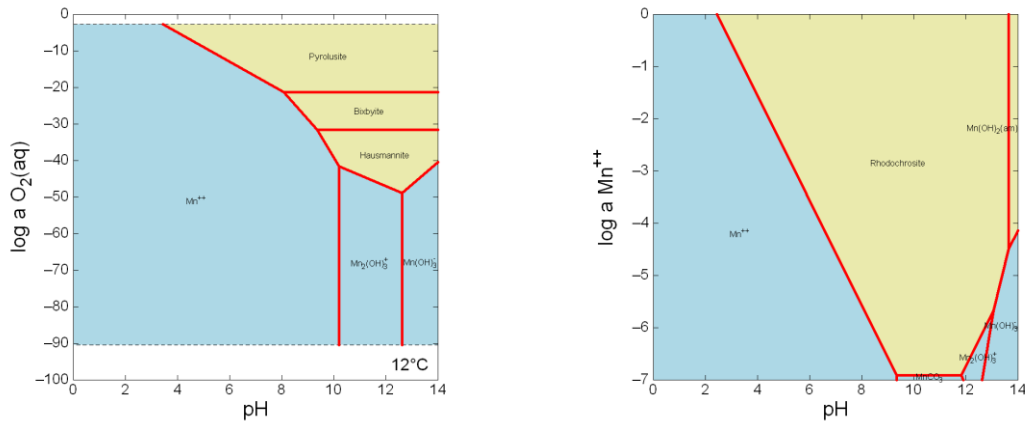
Opazračko mjesto	Tijelo podzemnih voda	General Redox Category	Redox Process
Donja Budičina	Una - krš	Oxic	O <sub>2</sub>
Donja Mlinoga	Una - krš	Oxic	O <sub>2</sub>
Loskun	Una - krš	Oxic	O <sub>2</sub>
Koreničko vrelo	Una - krš	Oxic	O <sub>2</sub>
Ribnjak	Dobra	Oxic	O <sub>2</sub>
Bistrac	Dobra	Oxic	O <sub>2</sub>
Petak	Korana	Oxic	O <sub>2</sub>
Izvor Crna rijeka	Korana	Oxic	O <sub>2</sub>
Lička Jasenica	Korana	Oxic	O <sub>2</sub>
Plaški	Mrežnica	Oxic	O <sub>2</sub>
Žižići vrelo	Mrežnica	Oxic	O <sub>2</sub>

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, variraju: <5 ppb; <10 ppb; <10 ppb.

### Tijelo podzemnih voda - Kupa

Na području tijela podzemnih voda Kupa, koncentracije Cd, Cr, Ni, Pb, As, Mn i Hg su ispod granice detekcije instrumenta, a koncentracije Cu, Zn i Fe su vrlo niske i variraju od 1 do 15.8 za bakar, od 1 do 25.4 ppb za cink i od 1.3 do 40.3 ppb za željezo. Koncentracije mangana su niske na lokacijama motrenih točaka Gaza I, Švarča, Mekušje i Borlin te variraju od <2 do 11.3 ppb, a na lokaciji motrene točke Meljun koncentracija mangana varira od 9.7 do 110 ppb. Podrijetlo metala u motrenom tijelu je prirodno.

Mangan je prisutan u otopljenom Mn<sup>++</sup> obliku i kao piroluzit (MnO<sub>2</sub>) (slika 5.2.22 a)), te se taloži kao karbonatni oblik MnCO<sub>3</sub> (slika 5.2.22 b)).



Slika 5.2.22. a) pH – O<sub>2</sub> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm b) pH – Mn<sup>2+</sup> dijagram stabilnosti krutih i topivih oblika mangana u vodi pri temperaturi od 12°C i tlaku od 1atm, gdje je koncentracija mangana 80 ppb, a hidrogenkarbonata 316 mg/L (izračunato pomoću GWB 8) Plava boja označava da je specija u otopljenom obliku, a maslinasta u krutom obliku.

Pomoću RedoxAssignment\_McMahon&Chapelle.xls izračunati su reduktivno/oksidacijski uvjeti koji upućuju na prevladavanje aerovnih uvjeta (tablica 5.2.14). Izuzetak je lokacija Meljun gdje su ponekad zabilježeni mješoviti uvjeti.

Tablica 5.2.14. Reduktivno/oksidacijski uvjeti u TPV Kupa

Opazračko mjesto	General Redox Category	Redox Process
Gaza I	Oxic	O <sub>2</sub>
Švarča	Oxic	O <sub>2</sub>
Mekušje	Oxic	O <sub>2</sub>
Borlin	Oxic	O <sub>2</sub>
Meljun	Oxic Mixed(oxic-anoxic)	O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Mn(IV)

Za metale čije su koncentracije ispod detekcije instrumenta, procijenilo se da su i prirodne koncentracije tog reda veličine. Bazirano na statističkom postupku procijenjene koncentracije za Cu, Zn, Fe, Mn variraju: <5 ppb; <15 ppb; <10 ppb; od <2 do 62ppb.

## 6. GIS aplikacija

Za preglednik obrađenih podataka korišten je ArcMap, aplikacija koja je postala standard u svijetu GIS tehnologije. Izvorne projekcije obrađenih podataka su se razlikovale (dugi vremenski rok obrade podataka) ali je završni preglednik odrađen u HTRS96-TM projekciji tj. za sve podatke je izvršena transformacija. U TOC-u (table of contents, tj. u daljnjem tekstu, sadržaj) dodane su dvije teme.

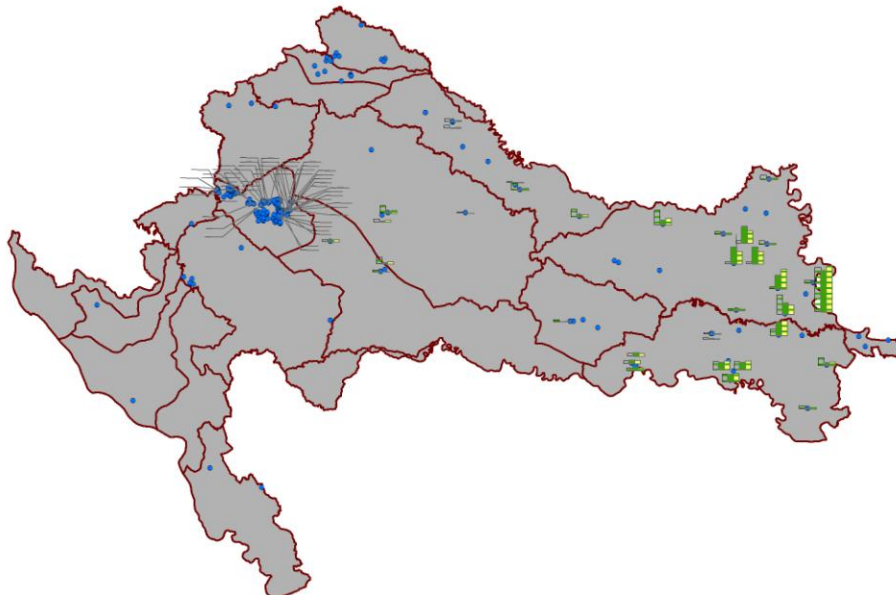
### 1. TPV\_dunav\_htrs- (kem.element)

- poligonska tema sa prostornim prikazom cjelina podzemnih voda te zastupljenosti pojedinih elemenata (svaki element zasebno)
- ostala polja tablice su:
  - VOD\_POD vodno područje rijeke Dunav
  - TPV\_IME ime cjeline podzemne vode
  - POR\_VODON poroznost vodonosnika
  - STRATIGRAF straigrafska pripadnost stijena koje izgrađuju vodonosnike
  - LITOLOG litologija
  - HKEM\_FAC hidrokemijski facijes podzemne vode
  - ZN\_Min oznaka metala, minimalna i maksimalne vrijednosti u sklopu motrene cjeline podzemne vode

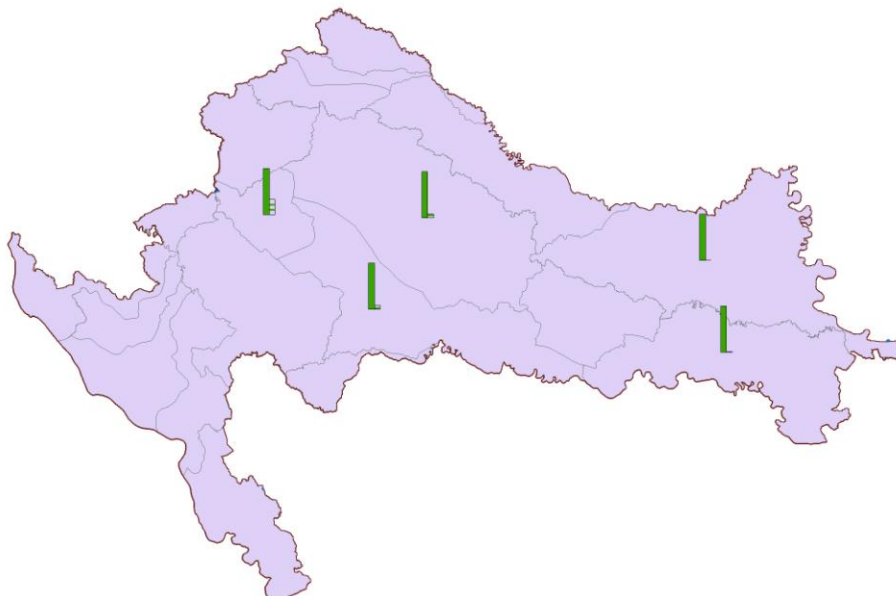
### 2. Pregled crpilišta

- VOD\_TIJELO ime cjeline podzemne vode
- crpilište
- vodovod
- ZN\_MIN oznaka za metale minimalne, maksimalne vrijednosti te PROc je oznaka za procijenjenu prirodnu koncentraciju
  - Opterećeno oznaka za razlog povišene koncentracije metala u podzemnoj vodi motrene cjeline/crpilišta – ako je izvor prirodan tada je oznaka *prirodan*, a ako je utjecaj antropogen, oznaka *antropogen*. Oznaka *prirodan/antropogen* uzrok povišene koncentracije je prirodni izvor ali se ne isključuje i antropogeni utjecaj. Oznaka *antropogen/prirodan* uzrok povišene koncentracije je prirodan izvor zajedno s antropogenim.
- Točkasta tema sa prostornim prikazom crpilišta te zastupljenost pojedinih metala po crpilištima

Osim tabličnog prikaza distribucija metala u cjelinama podzemne vode i crpilišta, grafički prikazi po cjelinama podzemnih voda i crpilišta daju uvid u relativan odnos distribucija metala u motrenim podzemnim vodama odnosno vodonosnicima.



Slika 6.1. Distribucija odnosa mangana po crpilištima unutar cjelina podzemne vode



Slika 6.2. Pojava arsena po cjelinama podzemnih voda

Aplikacija omogućava brzinski pregled stanja i distribucije metala u motrenim tijelima podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav.

## 7. Zaključci i preporuke

Na vodnom području rijeke Dunav nalazi se 20 tijela podzemnih voda i to: Una – krš, Korana, Mrežnica, Dobra, Kupa – krš, donji tok Kupe, Žumberak – Samoborsko gorje, Una, Zagreb, sliv Sutle i Krapine, sliv Bednje, Varaždinsko područje, Međimurje, Legrad – Slatina, sliv Ilova – Lonja – Pakra, Lekenik – Lužani, sliv Orpljave, Istočna Slavonija – sliv Save, Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava i Novo Virje. U sklopu mreže nacionalnog monitoringa kemijskog stanja podzemnih voda koji provode Hrvatske vode, nalaze se 233 opažačke točke, od toga su 142 opažačke točke na području tijela podzemne vode Zagreb te 45 točke na području sliva rijeke Save i 46 točke na području slivova rijeka Drave i Dunava. Na području tijela podzemnih voda sliv Bednje, Novo Virje, Una i Kupa – krš nacionalni monitoring kemijskog stanja podzemnih voda se ne provodi. Monitoring koji se provodi po tijelima je jako heterogen jer po pojedinim tijelima zahvaćeni su samo jedan tip vodonosnika i kemijske analize se provode u različitim laboratorijima s različitim tehnikama mjerenja. U tijelu podzemnih voda Zagreb, nacionalni monitoring je započeo od 2000. godine a od tada su se tijekom godina dodavale nove opažačke točke. U većini ostalih tijela podzemnih voda, monitoring je započeo 2006., a tijekom godina su se dodavale nove opažačke točke. Uzorkovanje po TPV se najviše bazira na uzimanju uzoraka dva puta godišnje po opažačkoj točki. Izuzetak je TPV Zagreb gdje se na pojedinim opažačkim točkama uzimaju uzorci jedanput mjesečno. Opažačke točke su piezometri, zdenci ili izvori.

Na pojedinim lokacijama na kojima se opaža kemizam podzemnih voda u aluvijalnim vodonosnicima sjeverne Hrvatske zapažene su povišene koncentracije sljedećih teških metala: Fe, Mn, Zn, As i Pb. Koncentracije navedenih teških metala često su i iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija koje su definirane Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 56/2013). Visoke koncentracije arsena pojavljuju se u tijelima podzemne vode Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava, Istočna Slavonija – sliv Save (jugositočni dio cjeline), istočni dio TPV sliv Legrad – Slatina, južni dio TPV sliv Ilova – Lonja – Pakra i TPV Lekenik – Lužani. Podrijetlo arsena je prirodno. Visoke koncentracije željeza su u podzemnim vodama TPV Zagreb, dio TPV Međimurje (crpilišta Prelog), Varaždinsko područje, Legrad – Slatina, Istočna Slavonija – sliv Drave i Dunava, Istočna Slavonija – sliv Save, južni dio TPV sliv Ilova – Lonja – Pakra i TPV Lekenik – Lužani. Podrijetlo željeza u podzemnim vodama ovih tijela je prirodno. Izuzetak su tijela podzemnih voda Zagreb i Varaždinsko područje gdje uz prirodan doprinos može se uključiti antropogeni. Kao mogući izvor antropogenog željeza u plicem vodonosniku TPV Varaždin je zagađeni fuvijalni sediment koji je rijeka Drava istaložila na varaždinskom području u vrijeme kada je u Sloveniji i Austriji intenzivno radila rudarsko-prerađivačka industrija, a otpadne vode su se upuštale u rijeku Dravu. Također, u oba tijela Varaždin i Zagreb, u plicem dijelu vodonosnika mogući izvor antropogenog željeza je kanalizacijska voda jer je organska tvar također bogata željezom. Osobito ovaj utjecaj s ne treba isključiti na području Gradskih crpilišta gdje je kanalizacijski sustav star i jako propusan. U ova dva tijela

zabilježene su povišenje koncentracije i olova u starijim mjerenjima (prije 2010) što bi moglo upućivati na antropogeni utjecaj. Međutim, zbog različitih tehnika mjerenja s različitim granicama detekcija (različiti laboratoriji), "tu i tamo" povišene koncentracije (malo iznad MDK vrijednosti) mogle bi biti posljedica načina mjerenja. Stoga je za pouzdano određivanje izvora navedenog metala potrebno provesti mjerenja istom analitičkom tehnikom i granicom detekcije te odrediti izotope olova ako je olovo uistinu prisutno u podzemnoj vodi. Visoke koncentracije mangana i cinka su u pravilu visoke u podzemnim vodama gdje su visoke i koncentracije željeza što upućuje na isti prirodni izvor, a to su željezovito/mangansko/cinkovi minerali koji se javljaju zajedno u sedimentu.

Podzemne vode akumulirane u vodonosnicima pukotinsko-kavernozne poroznosti unutar tijela podzemnih voda Una – krš, Korana, Mrežnica, Dobra, Kupa – krš, Žumberak – Samoborsko gorje, Una, sliv Sutle i Krapine, sliv Bednje, sliv Ilova – Lonja – Pakra i sliv Orpljave nisu opterećene teškim metalima. Nažalost motrenje kemijskog stanja ovih podzemnih voda u sklopu nacionalnog monitoringa se provodi samo u cjelinama Una – krš, Korana, Mrežnica, Dobra, Žumberak – Samoborsko gorje i sliv Sutle i Krapine. Na primjeru tijela sliva Orpljave vidljivo je da su u pojedinim dijelovima aluvijalnog vodonosnika povišene koncentracije mangana te bi se moglo automatski reći da cijelo ovo tijelo ima problema s povišenim koncentracijama mangana. Međutim, vodonosnici pukotinsko-kavernozne poroznosti unutar sliva Orpljave su i prirodno i antropogeno neopterećeni teškim metalima.

Za potrebe procjene prirodnih koncentracija teških metala na području podzemnih voda u slivu Dunava je korištena Lepeltier-ova metoda koja je testirana na području Varaždina za procjenu prirodnih koncentracija nitrata (Brkić et al., 2009). Procijenjena prirodna koncentracija za metale varira u velikom rasponu i prvenstveno ovisi o geološkoj građi odnosno mineraloškom sastavu sedimenta te hidrološkim i vegetacijskim uvjetima.

Za graničnu vrijednost teških metala uzeta je maksimalno dopuštena koncentracija (MDK vrijednost) za vodu namijenjenoj ljudskoj potrošnji. Ovaj pristup je prihvaćen iz dva razloga. Prvi razlog je to što u većini slučajeva ne postoje dugi nizovi motrenja koncentracija teških metala u tijelima podzemne vode. Osim toga, literatura preporuča (Müller et al., 2006), u slučajevima kada nema dovoljno podataka da se za tu vrijednost uzme MDK vrijednost. Drugi razlog je sama metodologija određivanja MDK vrijednosti za štetne tvari, a teški metali pripadaju također njima. MDK vrijednost se određuje na sljedeći način: štetna tvar daje se u određenim dozama pokusnim životinjama te kada pokusna životinja počinje pokazivati prve blage simptome utjecaja te tvari, zabilježena koncentracija se umanjuje tisuću puta te takva umanjena predstavlja MDK vrijednosti što je u stvari daleko ispod štetnog učinka na organizam. (Plavšić et al., 2007; Gray, 1995; Wright & Welbourn, 2002).

Da bi se dobila što vjernija slika stanja teških metala na vodnom području rijeke Dunav potrebno je po pojedinim tijelima podzemnih voda gdje su uočene visoke koncentracije teških metala provesti detaljna istraživanja tijekom najmanje 5 godina gdje bi se na mjesečnoj bazi

uzimali uzorci podzemnih voda te se u uzorcima, osim koncentracija teških metala, mjerili i ostali fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji te izotopi metala što bi doprinijelo točnijoj procjeni podrijetla metala (prirodno ili antropogeno). Uzorci bi se trebali uzimati na bazi jedanput mjesečno kako bi se postigao dovoljni dugi niz podataka te točno definirale promjene koncentracija metala koje su posljedica promjena hidrološkog i vegetacijskog ciklusa, te promjene razine podzemne vode. Mjerenja bi se trebala obavljati u istom laboratoriju odnosno istom analitičkom tehnikom i granicom detekcije. Također je potrebno određivanje i srednjeg vremena zadržavanja podzemne vode putem stabilnih izotopa kisika i vodika, i izrada numeričkog modela strujanja podzemnih voda s trasiranjem čestica. Poznavanjem vremena zadržavanja vode u podzemlju omogućit će unapređenje spoznaja o procesima transporta metala u podzemnim vodama u smislu korištenja zemljišta i voda.

## 9. Literatura

Babić, Ž., Čakarun, I., Mraz, V. (1977): Izvještaj o regionalnim hidrogeološkim istraživanjima porječja donje Drave i dijela Dunava. Inst.geol.istr., Zagreb.

BaSeLiNe (2009) Natural baseline quality in European aquifers: a basis for aquifer management. <http://www.bgs.ac.uk/hydrogeology/baseline/europe/intro.html>. Accessed 15 March 2009

Bauer I, Bor J (1993) Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Böden – Kennzeichnung der Empfindlichkeit der Böden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenem Grundgehalt, pedogener An- und Abreicherung sowie anthropogener Zusatzbelastung, Teil 2. Texte 56 Umweltbundesamt, Berlin

Bauer I, Bor J (1995) Lithogene, geogene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lössböden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd. Mainzer Geowiss Mitt 24 :47–70

Bauer I, Sprenger M, Bor J (1992) Die Berechnung lithogener und geogener Schwermetallgehalte von Lössböden am Beispiel von Cu, Zn und Pb. Mainzer Geowiss Mitt 21 :7–34

BGR (2014): Groundwater background values of Germany ([http://www.bgr.bund.de/EN/Themen/Wasser/Projekte/abgeschlossen/Beratung/Hintergrundwerte/hgw\\_projektbeschr\\_en.html](http://www.bgr.bund.de/EN/Themen/Wasser/Projekte/abgeschlossen/Beratung/Hintergrundwerte/hgw_projektbeschr_en.html))

Biondić, B., Brkić, Ž, Biondić, R. & Singer, D. (1996): Vodnogospodarska osnova Republike Hrvatske. Hidrogeologija. I. faza. Arhiv IGI, Zagreb.

Biondić, B., Kapelj, S. & Mesić, S. (1997): Natural tracers – Indicators of the origin of the Vrana Lake on Cres Island, Croatia. In: Kranjc, A. eds: "Tracers Hydrology 97", Proceedings of the 7th International Symposium on Water Tracing, Portorož – Slovenia, 113-120, 450 str., Balkema, Rotterdam

Blašković, I. (1982): The neogen of the Ilova River depression (northern Croatia). Acta geol., 12/2, 23-67, Zagreb.

Bojanić, L. (1972): Regionalna hidrogeološka istraživanja područja sliva Kupe (završni elaborat). Arhiva HGI-a, Zagreb.

BRIDGE (2009) Background cRiteria for the IDentification of Groundwater Thresholds. <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>. Accessed 15 March 2009

Brkić, Ž. & Biondić, B. (2000): Savski vodonosnik i njegove hidrogeološke značajke. Zbornik radova, Okrugli stol: Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima, Slavonski Brod, 217-228.



- Brkić, Ž., Larva, O. & Marković, T. (2009): Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Fond HGI, Zagreb
- Brkić, Ž., Larva, O. i Beslić, M. (2001): Problematika zaštite crpilišta u urbanim područjima na primjeru Požege. Zbornik radova znanstveno-stručnog skupa Kako zaštititi vode Hrvatske s gledišta vodoopskrbe i odvodnje, 95-99, Pula.
- Brkić, Ž., Singer, D. Biondić, R. (1996): GIS rijeke Drave. Područje HE Novo Virje – II. Faza. Inst.geol.istr., Zagreb.
- Capar, A. & Borčić, D. (1971): Regionalna hidrogeološka istraživanja Zagrebačkog posavlja. Fond struč. dok. Inst. za geol. istr. Zagreb.
- Carral E, Puente X, Villares R, Carballeira A (1995) Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (NW Spain) as determined by modal analysis. *Sci Total Environ* 172 : 175–188
- Dimitrijević, S.N. (1988): Hidrohemija. Univerzitet u Beogradu. Rudarsko-geološki fakultet OOUR Grupa za hidrogeologiju. 312 str. Beograd
- Edmunds WM, Shand P, Hart P, Ward RS (2003) The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *Sci Total Environ* 310:25–35. doi:10.1016/S0048-9697(02)00620-4
- El-Kadi AI, Plummer LN, Aggarwal P (2010): NETPATH-WIN: An Interactive User Version of the Mass-Balance Model, NETPATH. *Ground Water*, 49/4:593-599
- Erhardt W, Höpker KA, Fischer I (1998) Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. V: Auswertung und Darstellung von Meßergebnissen aus Bioindikationsverfahren. *Z Umweltchem Ökotox* 8 : 237–240
- Farnham, I.M., Stetzenbach, K.J., Singh, A.K. & Johannesson, K.H. (2000): Deciphering groundwater flow systems in Oasis Valley, Nevada, using trace element geochemistry, multivariate statistics, and geographical information system. *Math. Geol.* 32:943-968
- Filipović, I. & Lipanović, S. (1987): Opća i anorganska kemija. II DIO. Školska knjiga. 1141 str. Zagreb
- Foester, V. & Wittmann, G.T.W. (1981): Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer – Verlag. Berlin – Heidelberg – New York
- Foester, V. & Wittmann, G.T.W. (1981.): Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer – Verlag. Berlin – Heidelberg – New York.
- Graf U, Henning HJ (1952) Zum Ausreißerproblem. *Mitteilungsbl Math Statistik* 4: not paginated
- Gray, R. (1995): Fundamentals of Aquatic Toxicology. CRC Press

Grgić, S. (1990): Utjecaj agrotehničkih kemijskih sredstava na sadržaj teških metala u podzemnim vodama i tlu na području Istočne Slavonije. Magistarski rad. Prirodoslovni matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 148str.

Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E. & Turner, A.K. (2002): Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. Hydrogeology J. 10/4: 455-474

Hindel R, Fleige H (1991) Schwermetalle in Böden der Bundesrepublik Deutschland – geogene und anthropogene Anteile. Texte 10 Umweltbundesamt, Berlin

Hinsby K, Condesso de Melo MT, Dahl M (2008) European casestudies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. Sci Tot Environ 401:1–20

Hormann, V. & Kirchner, G. (2002): Prediction of the effects of soil-based countermeasures on soil solution chemistry of soils contaminated with radiocesium using the hydrogeochemical code PHREEQC, The Science of Total Environment 289:83-95

Jaquet, J.M., Froidevoux, R. & Verned, J.P. (1975): Comparison of automatic classification methods applied to lake geochemical samples. Math. Geol. 7:237-265

Kapelj, J., Kapelj, S. & Miko, S.(1999.): Pristup istraživanju utjecaja poljoprivrede na krški izvor. Zbornik radova 2. Hrvatske konferencije o vodama, 19.-22. svibnja, 1999., 901-907, Dubrovnik.

Kruk, B., Jakovac, T. i Jović, S. (1988): Elaborat o istraživanju i proračunu rezervi ugljena „Križovec-Miklaveč“ nekadašnjeg eksploatacionog polja „Pobjeda“ unutar istražnog prostora Mursko Središće, knj. I.-IV. HGI, 138/88, Zagreb.

Larva O., Marković, T., Brkić, Ž. i Beslić, M. (2011): Pojava visokih koncentracija mangana u podzemnoj vodi crpilišta Zapadno polje u Požegi. Zbornik radova stručno-poslovnog skupa s međunarodnim sudjelovanjem Aktualna problematika u vodoopskrbi i odvodnji, 189-200, Vodice.

Larva, O. (2008): Ranjivost vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Disertacija, 194 str., Zagreb.

Lepeltier C (1969) A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. Econ Geol 64: 538–550

Marković, T. (2003): Istraživanje pokretljivosti onečišćenja u pokrovnim naslagama krškog vodonosnika na području izvora Turanjsko jezero u Vranskom polju. Magistarski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 104str.

- Marković, T., Miko, S., Kapelj, S., Buljan, R., Larva, O. & Peh, Z. (2005): Behaviour of metals and nutrients in soils and groundwater of a karst polje. *Journal of Geochemical Exploration*. 88/1-3:124-130
- Moore, J.W. & Ramamoorthy (1984.): Heavy metals in natural waters. *Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer Verlag, New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo.
- Nieto P, Custodio E, Manzano M (2005) Baseline groundwater quality: a European approach. *Environ Sci Policy* 8:399–409. doi:10.1016/j.envsci.2005.04.004
- Okvirna direktiva o vodama - 2000/60/EC (Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy)
- Parkhurst DL, Appelo CAJ (2013): Description Of Input And Examples For PHREEQC Version 3--A Computer Program For Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional
- Patrčević, V. (1995): Hidrološka analiza vertikalne vodne bilance podzemnih voda na području riječnog aluvija. Doktorska disertacija. Građevinarski fakultet, Sveučilišta u Zagrebu
- Peh, Z. & Miko, S. (2003): Impact of Geomorphological Variables in Weighing the Lithological Influence on Geochemical Composition of Stream and Overbank Sediments: A Regression Model for the Žumberak Area (NW Croatia), *Geol. Croatica.*, 56/2: 199-214
- Peh, Z. (1990): Način izrade i primjena faktorskih karata u analizi strukturnih odnosa. *Geol. vjesnik* 43:69-79
- Peh, Z. (1992): Factor Model of the Geomorphological System of a Part of Northwestern Croatia. *Geol. croatica* 45: 163-172
- Plavšić, F., Wolf-Čoporda, A., Lovrić, Z (2007): Zašto i kako povećati sigurnost pri radu s opasnim kemikalijama. O-tisak, Zagreb
- Reimann C, Garret RG (2005) Geochemical background: concept and reality. *Sci Tot Environ* 350:12–27
- Sposito, G. (2000.): Ion Exchange Phenomena. *Handbook of Soil Science* (editor in Chief Malcolm, E.S.). CRC press. London-New York-Washington, D.C.
- 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.
- Šparica, M. (2004): Geokemijsko frakcioniranje i mobilnost olova(II) u onečišćenima tlima. Magistarski rad. Prirodoslovni matematički fakultet Sveučilišta u Zagreb, 137str.
- Urumović, K., Hlevnjak, B. i Duić, Ž. (2000): Vodonosnici kvartarnih naslaga ilovske depresije. Zbornik radova 2. hrvatskog geološkog kongresa, 821-826, Zagreb.

---

Urumović, K., Hlevnjak, B., Prelogović, E. i Mayer, D. (1990): Hidrogeološki uvjeti varaždinskog vodonosnika. Geol. vjesnik, 43, 149-158, Zagreb.

Urumović, K., Hlevnjak, B., Tadić, Z. & Petrović, M. (1994): Zalihe podzemnih voda kvartarnog vodonosnika i mogućnosti korištenja. Priopćenja sa Znan.skupa: "Poljoprivreda i gospodarenje vodama", Bizovačke toplice, 425-433.

Van Breukelen, B.M., Appelo, C.A.J. & Olsthoorn, T.N. (1998): Hydrochemical transport modeling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam Water Supply. J. of Hydrology 209:281-296

Walter T (2008) Determining natural background values with probability plots. EU Groundwater Policy Developments Conference, UNESCO, Paris, France, 13–15 Nov 2008

Wendland F, Blum A, Kunkel R (2006) Approaches to assess natural background levels (NBLs). Annex I. In: Muller et al. (2006). Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. In: Report to the EU project "BRIDGE" 2006, Deliverable D18. <http://www.wfd-bridge.net>

Wendland F, Hannappel S, Kunkel R, Schenk R, Voigt HJ, Wolter R (2005) A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. Water Sci Technol 51(3–4):249–257

Wright, A.D., & Welbourn, P. (2002.): Environmental Toxicology. Cambridge environmental chemistry series / 11. Cambridge University press. Cambridge.