

Hidrogeokemijske značajke šireg vinkovačkog područja

Rečić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:963344>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-12**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geološkog inženjerstva

HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE ŠIREG VINKOVAČKOG PODRUČJA

Diplomski rad

Ana Rečić

GI 444

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
10000 Zagreb, Poljanovo 6, p. 300

OBRAZAC SUSTAVA UPRAVLJANJA KVALITETOM

KLASA: 602-01/23-01/9
URBROJ: 251-70-15-23-2
U Zagrebu, 6. 2. 2023.

Ana Rečić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/9, URBROJ: 251-70-15-23-1 od 24. 1. 2023. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE ŠIREG VINKOVAČKOG PODRUČJA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Doc. dr. sc. Zoran Kovač nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentoricu Dr. sc. Jasna Kopic.

Mentor:

(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

Komentorica:

(potpis)

Dr. sc. Jasna Kopic

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)

Oznaka: OB 8.5.-1 SRF-1-13/0

Stranica: 1/1

Čuvanje (godina) Trajno

HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE ŠIREG VINKOVAČKOG PODRUČJA

Ana Rečić

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Tema diplomskog rada bila je određivanje izotopnog sastava i hidrogeokemijskih značajki podzemne vode na širem vinkovačkom području. Vinkovački vodovod i kanalizacija d.o.o. ustupio je podatke o kemijskim parametrima te uzorcima stabilnih izotopa vodika i kisika u rijeci Savi i podzemnoj vodi, iz deset zdenaca. Uzorkovanja su vršena jednom mjesečno, u razdoblju od kolovoza 2020. do srpnja 2021. godine. U Laboratoriju za spektroskopiju na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu izmjereni su stabilni izotopi vodika i kisika te su uspoređeni s izotopnim sastavom oborina Zagreba i Ljubljane. Zaključeno je kako podzemna voda nije u izravnom kontaktu s oborinom. Piperovim dijagramima određen je hidrogeokemijski facijes na svakom crpilištu. Za podzemnu vodu u osam zdenaca određen je CaMg-HCO₃ hidrogeokemijski facijes, dok je za podzemnu vodu na lokacijama preostala dva zdenca određen Na-HCO₃ hidrogeokemijski facijes. Klaster analizom zaključeno je kako postoji šest ili sedam različitih klastera na području istraživanja.

Ključne riječi: stabilni izotopi, Piper dijagram, hidrogeokemijski facijes, klaster analiza

Diplomski rad sadrži: 40 stranica, 4 tablice, 18 slika, 16 priloga, 44 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Zoran Kovač, doc. RGNF

Komentorica: Dr. sc. Jasna Kopic, VVK

Ocjenjivači: Dr. sc. Zoran Kovač, docent RGNF
Dr. sc. Jelena Parlov, izvanredni profesor RGNF
Dr. sc. Zoran Nakić, redoviti profesor RGNF

HYDROGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF WIDER VINKOVCI AREA

Ana Rečić

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Geology and Geological Engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject research of master's thesis was to determine isotopic composition and hydrogeochemical characteristics of groundwater in wider Vinkovci area. Vinkovci water supply and sewage network has provided data about chemical parameters and also sampled stable isotopes of oxygen and hydrogen from the Sava river and groundwater from ten wells. Sampling was done monthly from august 2020 until july 2021. In the Laboratory for Spectroscopy at Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering stable isotopes of oxygen and hydrogen were measured and compared to isotopic composition of precipitation in Zagreb and Ljubljana. It has been concluded that the groundwater is not in direct contact with precipitation. Hydrogeochemical facies were determined using Piper plots. For the groundwater in eight wells CaMg-HCO₃ hydrogeochemical facies has been determined, while for the groundwater in remaining two wells Na-HCO₃ hydrogeochemical facies has been determined. Using cluster analysis, it has been concluded that there are six or seven different clusters at the research area.

Keywords: stable isotopes, Piper plot, hydrogeochemical facies, cluster analysis

Thesis contains: 40 pages, 4 tables, 18 figures, 16 appendixes, 44 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Zoran Kovač, PhD

Co-supervisor: VVK, PhD Jasna Kopic

Reviewers: Assistant Professor Zoran Kovač, PhD
Associate Professor Jelena Parlov, PhD
Full Professor Zoran Nakić, PhD

Defence date: February 17, 2023., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Prethodna istraživanja.....	2
3. Područje istraživanja	4
3.1. Geografske i klimatske značajke istraživanog područja.....	6
3.2. Geološke značajke istraživanog područja	7
3.3. Hidrogeološke značajke istraživanog područja	9
3.3.1. Hidrogeološke značajke Dravske potoline	10
3.3.2. Hidrogeološke značajke Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka.....	10
3.3.3. Hidrogeološke značajke Savske potoline	11
3.3.3.1. Šljunkoviti vodonosni sloj	11
3.3.3.2. Pjeskoviti vodonosni sloj	11
4. Metodologija	13
4.1. Stabilni izotopi vode	13
4.2. Piperov dijagram	14
4.3. Statističke analize.....	15
5. Rezultati i diskusija	18
5.1. Izotopni sastav crpilišta.....	19
5.2. Hidrogeokemijski facijes	23
5.3. Klaster analiza	25
6. Zaključak	35
7. Popis literature.....	37

Popis slika

Slika 3.1. Područje istraživanja.....	4
Slika 3.2. Ukupna godišnja količina oborina na postajama Đakovo, Vinkovci i Županja za razdoblje 2014.-2021. godine (meteo.hr).....	6
Slika 3.3. Prostorni položaj zdenaca na Osnovnoj geološkoj karti, listovi: Vinkovci (Brkić et al., 1989), Bačka Palanka (Čičulić-Trifunović i Galović, 1984), Bijeljina (Vrhovčić et al., 1984), Brčko (Buzaljko et al., 1985), Osijek (Magaš,1987), Slavonski Brod (Šparica et al., 1986) i rasjeda na Geološkoj karti (HGI,2009).	9
Slika 4.1. Određivanje hidrogeokemijskog sastava podzemne vode pomoću Piperovog dijagrama (Freeze, 1977; Buškulić, 2019).	15
Slika 4.2. Dendrogram (modificirano prema Hair Jr. et al., 2019).....	17
Slika 5.1. Konačan broj analiza korištenih u daljnjem radu.....	19
Slika 5.2. Izotopni sastav crpilišta i LMWL Ljubljane i Zagreba.	20
Slika 5.3. Box plot za $\delta^{18}\text{O}$	22
Slika 5.4. Box plot za d-excess.	23
Slika 5.5. Piper dijagram za sva crpilišta.	24
Slika 5.6. Klaster analiza za 23 varijable.	27
Slika 5.7. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 23 parametra.	27
Slika 5.8. Klaster analiza za 15 parametara.....	29
Slika 5.9. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 15 parametra.	29
Slika 5.10. Klaster analiza za 8 parametara.....	31
Slika 5.11. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 8 parametra.	31
Slika 5.12. Klaster analiza za 6 parametara.....	33
Slika 5.13. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 6 parametra.	33

Popis tablica

Tablica 3.1. Koordinate zdenaca i intervali filtera.	5
Tablica 5.1. Jednadžba pravca i koeficijent determinacije za svako crpilište.	21
Tablica 5.2. Prosjeci mjerenih izotopa kisika i vodika te izračunati d-excess.	21
Tablica 5.3. Srednje vrijednosti parametara korištenih u klaster analizi.	25

Popis priloga

Prilog 1. Hidrogeokemijski facijes za crpilišta Marinci, Orolik, Sikirevci, Stari Jankovci i Stari Mikanovci.

Prilog 2. Hidrogeokemijski facijes za crpilišta Strošinci, Tovarnik Banovina, Tovarnik Mlaka, Tovarnik Sajmište i Vrbanja.

Prilog 3. Osnovni statistički parametri za crpilište Sikirevci.

Prilog 4. Osnovni statistički parametri za crpilište Stari Jankovci.

Prilog 5. Osnovni statistički parametri za crpilište Strošinci.

Prilog 6. Osnovni statistički parametri za crpilište Orolik.

Prilog 7. Osnovni statistički parametri za crpilište Marinci.

Prilog 8. Osnovni statistički parametri za crpilište Tovarnik Banovina.

Prilog 9. Osnovni statistički parametri za crpilište Tovarnik Sajmište.

Prilog 10. Osnovni statistički parametri za crpilište Tovarnik Mlaka.

Prilog 11. Osnovni statistički parametri za crpilište Vrbanja.

Prilog 12. Osnovni statistički parametri za crpilište Stari Mikanovci.

Prilog 13. Klaster analize za 23 varijable.

Prilog 14. Klaster analize za 15 varijabli.

Prilog 15. Klaster analize za 8 varijabli.

Prilog 16. Klaster analize za 6 varijabli.

1. Uvod

Podzemna voda je dio hidrološkog ciklusa, stoga je njezin kemizam posljedica međudjelovanja vode i ostalih tvari geosfere. Na temelju izotopnog sastava podzemne vode moguće je odrediti njeno podrijetlo, područje prihranjivanja vodonosnika, hidrodinamičke uvjete u vodonosniku te hidrauličku povezanost između pojedinih slojeva. U podzemnoj vodi najzastupljeniji su kationi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ i anioni Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} i NO_3^- koji definiraju kemijska obilježja vode. Podzemna voda može se razvrstati u različite grupe s obzirom na kemijski sastav i količini otopljenih tvari. Kako bi se definirale veze između kemijskog sastava vode, litološkog sastava stijena u kojima se ta voda nalazi i kroz koje se giba koriste se hidrogeokemijski facijesi. Hidrogeokemijski facijes se prikazuje Piperovim trokutnim dijagramom te je ime facijesa određeno po dominantnom kationu/anionu.

Cilj diplomskog rada bio je odrediti podrijetlo vode s obzirom na izotopni sastav i hidrogeokemijski facijes.

Područje istraživanja je šire vinkovačko područje koje se nalazi u istočnoj Slavoniji. Za potrebe određivanja stabilnih izotopa vodika i kisika iz vode djelatnici Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o. uzorkovali su rijeku Savu i podzemnu vodu iz deset zdenaca, dok su mjerenja izvršena u Laboratoriju za spektroskopiju na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Rezultati su uspoređeni s izotopnim sastavom oborina Zagreb-Grič i Ljubljana preuzetih iz GNIP-a (engl. *Global Network of Isotopes in Precipitation*). Pomoću Piper dijagrama određen je hidrogeokemijski facijes na temelju osnovnog ionskog sastava. Naposljetku je rađena klaster analiza kako bi se crpilišta povezala na temelju više parametara (izotopni sastav i kemijski parametri) da bi se dobili uvidi u glavne hidrogeokemijske procese.

2. Prethodna istraživanja

Na širem području istraživanja provedeno je nekoliko hidrogeoloških i hidrokemijskih istraživanja u zadnjih nekoliko desetljeća. U ovom poglavlju kronološki su prikazani najznačajniji rezultati provedenih istraživanja.

Na prostoru sjeverne Hrvatske po dubini su izdvojene dvije hidrogeološke zone. U prvoj zoni temperatura vode je ispod 20°C, a mineralizacija otopljenih tvari je do 2 g/l. U drugoj zoni sadrži temperature vode je iznad 20°C s mineralizacijom preko 2 g/l otopljenih tvari (Miletić et al., 1975, 1975a).

Na području istočne Slavonije izdvojena su četiri vodonosna sloja. Prvi se sloj nalazi uz rijeku Savu, šljunkovitog je sastava koji ima značajne zalihe podzemne vode s mogućim prihranjivanjem infiltracijom oborina i dotokom iz rijeke Save. Drugi sloj se prostire na cijelom području istočne Slavonije, pjeskovitog je sastava te ima su mogućnosti obnavljanja ograničene. Treći i četvrti sloj građeni su od pijesaka, obuhvaćaju cijelo područje, ograničenih su zaliha te imaju vrlo malu mogućnost obnavljanja i problematičnu kvalitetu vode (Miletić et al., 1986).

Rezultati mjerenja radioaktivnog ugljika i tricija u uzorcima podzemnih voda đakovačkog i vinkovačkog crpilišta upućuju na dva odvojena hidrodinamička sustava s različitim brzinama infiltracije (đakovačko crpilište ima puno veću brzinu) i različitim područjima prihranjivanja (Grgić et al., 1992).

U Savskoj depresiji postoje hidrogeološke razlike između područja koje se nalazi uz rijeku Savu i područja koji se prostire sjeverno i istočno od prvog. Između rijeke Save i linije Vrpolje-Cerna prostire se šljunkoviti vodonosni sloj čija koncentracija željeza u prosjeku iznosi 600 µg/l, s lokalnim povišenjem od 4000 µg/l (Gundinci). Sjeverno i istočno od šljunkovitog vodonosnog sloja, prostiru se pjeskoviti vodonosni slojevi. Koncentracija željeza u vodi prvog pjeskovitog sloja iznosi prosječno 400 µg/l, dok u vodi drugog sloja iznosi prosječno 580 µg/l. Koncentracija mangana u vodi drugog sloja iznosi 90 µg/l. Povišene koncentracije arsena zabilježene su u Vinkovcima (od 83 do 230 µg/l) i u Cerni (od 63 do 75 µg/l) (Bačani, 1997).

Regionalno crpilište „Istočna Slavonija“ se nalazi u vodonosnicima na području istočne Slavonije, između linije Vrpolja-Cerna na sjeveru i rijeke Save na jugu, koji pripadaju aluvijalnim naslagama (Briški et al., 2013).

Regionalno crpilište „Istočna Slavonija“ ističe se velikom izdašnošću i izuzetnom kakvoćom vode, te je definirano kao područje sa strateški važnim zalihama pitke vode za Republiku Hrvatsku prema „Strategiji upravljanja vodama“ (NN 91/08). Regionalno crpilište „Istočna Slavonija“ ima kapacitet

od 1.000 l/s čime zadovoljava potrebe za vodom područja od rubnih dijelova Slavanskog Broda na zapadu do Vinkovaca, Tovarnika, Županje i Gunje na istoku (Kopić, 2016).

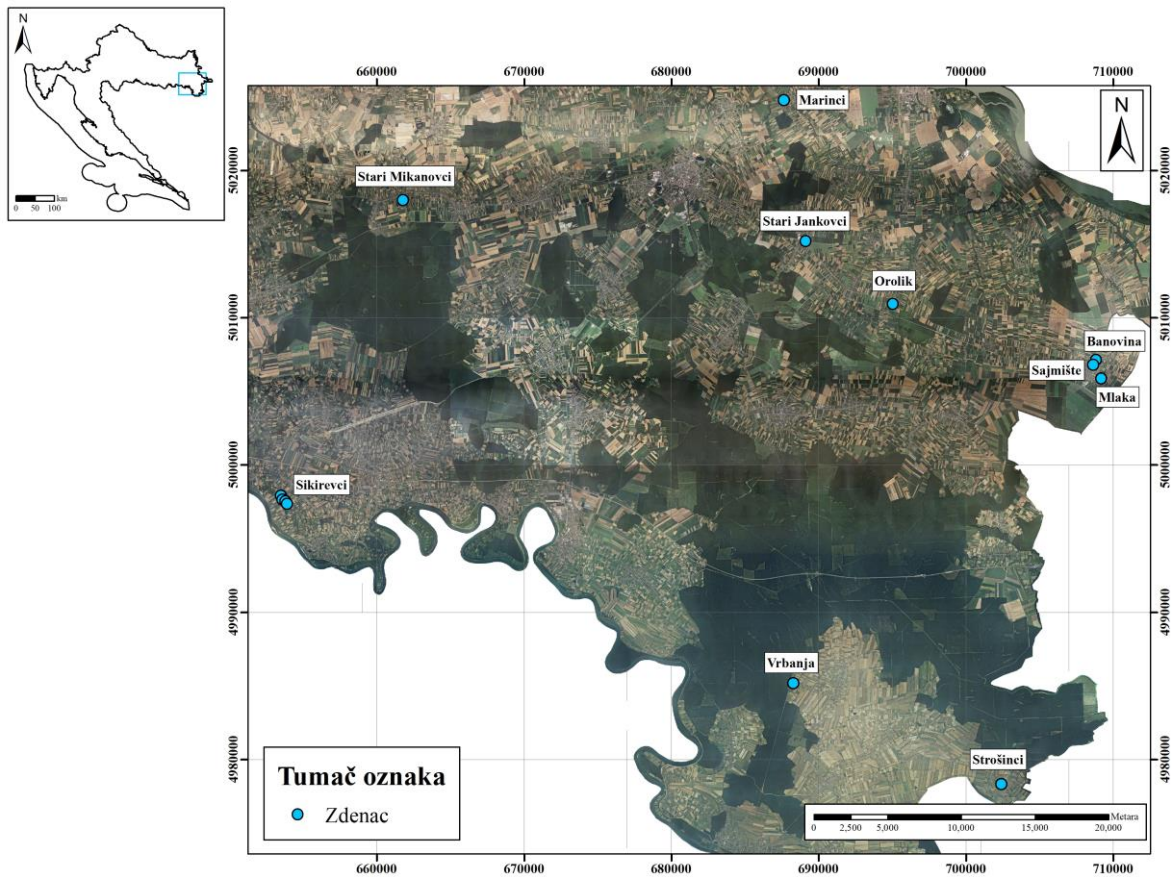
Na području Sikirevaca, koje pripada regionalnom crpilištu „Istočna Slavonija“ podzemna voda je umjerene tvrdoće s koncentracijom CaCO_3 od 171 do 335 mg/l. Na području Gundinaca, u periodu od 2005. do 2014. godine, prosječna koncentracija željeza u podzemnoj vodi iznosi 101,81 $\mu\text{g/l}$, a mangana iznosi 29,71 $\mu\text{g/l}$. Maksimalna koncentracija zabilježena 2004. godine za željezo iznosila je 1517,5 $\mu\text{g/l}$, dok je za mangan iznosila 167,3 $\mu\text{g/l}$ (Kopić et al., 2016).

Na području izvorišta Sikirevci, prema analizi podzemne vode u periodu od 2012. do 2020. godine, voda pripada CaMg-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu, s iznimkama zabilježenih 2016. Godine, kada je utvrđeno da pripada CaMgNa-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu te 2020. godine MgCa-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu. Vrijednosti stabilnih izotopa kisika i vodika na području Sikirevaca za razdoblje od kolovoza 2020. do svibnja 2021. se mijenjaju u vrlo malom rasponu. Sastav podzemne vode sličniji je sastavu rijeke Save nego sastavu oborina (Filipović, 2021).

Prema 3D hidrogeološkom modelu na širem područja grada Vinkovaca prostiru se tri do četiri glavna vodonosna sloja, velike heterogenosti, ali i kontinuiranosti čije debljine variraju od 20 m do preko 80 m (Rečić, 2022).

3. Područje istraživanja

Područje istraživanja smješteno je na istočnom dijelu Republike Hrvatske, te obuhvaća prostor istočne Slavonije. Na slici 3.1. prikazan je položaj zdenaca na Digitalnoj ortofoto podlozi koja je preuzeta s geoportala Državne geodetske uprave. U gornjem lijevom kutu plavi pravokutnik označava područje istraživanja. Korišten je službeni koordinatni sustav Republike Hrvatske – HTRS96/TM. Koordinate zdenaca i intervali filtera prikazani su u tablici 3.1.



Slika 3.1. Područje istraživanja.

Tablica 3.1. Koordinate zdenaca i intervali filtera.

Crpilište	Oznaka zdenca	X (m)	Y (m)	Interval filtera (m)
Sikirevci	Z2	653466	4997948	25,3-33,3
				36,3-46,3
				51,3-60,3
				63,3-72,8
	Z3	653577	4997675	23,9-38,7
				44,7-47,8
				53,8-59
				62-69,7
	Z4	653771	4997571	24-29
				31-37
				50-54
				57-63
	Z5	653884	4997384	72-75
				26-34
				38-45
				52-54
Strošinci	BS-1	702398	4978361	56-59
				65-69
				41,5-47,5
				52,5-54,5
Vrbanja	ZSV-1/14	688261	4985200	79,5-89,5
Banovina	1Z	708812	5007164	47,5-55
				61,5-73,5
Mlaka	ZT-2/18	709175	5005903	39,5-48,5
				52,5-59,5
				68,5-72,5
Sajmište	ZT-3/19	708632	5006832	41-62
				64-74
Marinci	MrNB-1/1	687625	5024806	29-33
				41-44
				64-70
				88-92
				98-111
Orolik	Z-1	695027	5010966	38,5-50,5
				52,5-61,5
Stari Jankovci	B-2	689110	5015237	28-40
				76-80
Stari Mikanovci	StMN-1Z	661759	5018015	34-46
				50,4-54,4

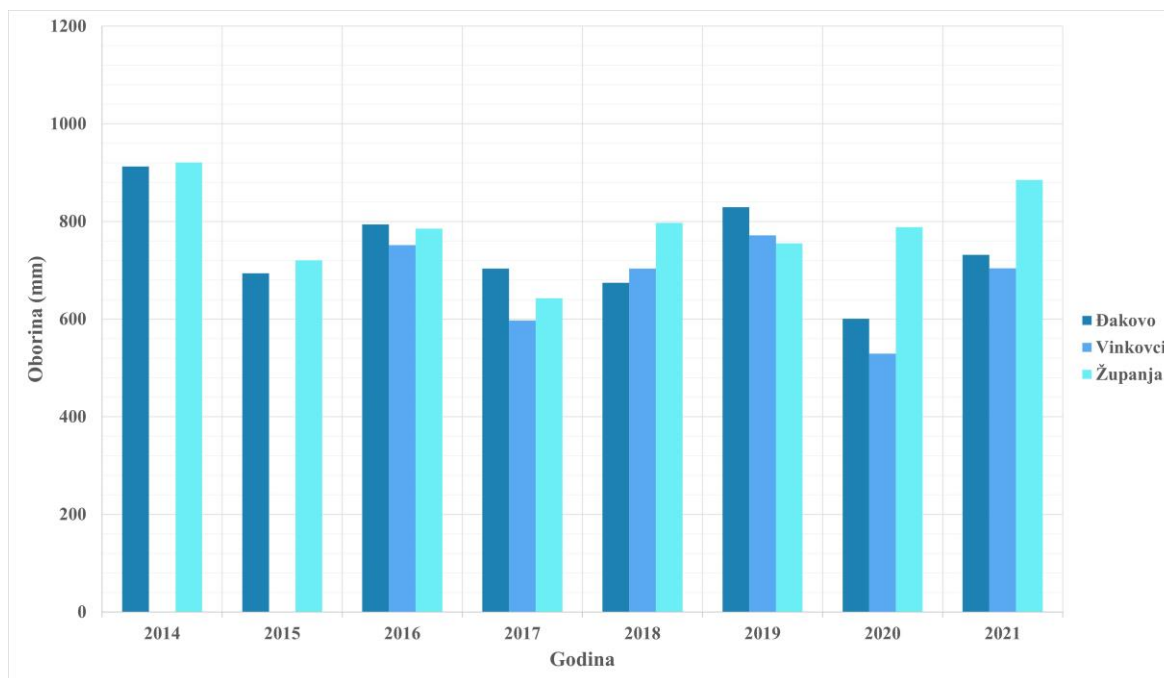
3.1. Geografske i klimatske značajke istraživanog područja

Iako je istočna Slavonija izrazito nizinski kraj, morfološki se mogu izdvojiti predjeli Đakovačko-vinkovačkog i Vukovarskog ravnjaka. Đakovačko-vinkovački ravnjak je prirodni nastavak Krndije i Dilja, prekrivaju ga eolski sedimenti te je ispresijecan mrežom dolinskih brazdi stoga ga Gorjanović-Kramberger (1922) ubraja u otvorene ravnjake.

Đakovačko-vinkovački i Vukovarski ravnjak dijele istočnu Slavoniju u geografskom i geološkom smislu na dva dijela: sjeverni i južni. Sjeverni dio pripada aluvijalno-podravskoj ravnici, odnosno istočnom dijelu Dravske potoline. Južni dio, gdje se i nalazi područje istraživanja, pripada savskoj aluvijalnoj ravnici, odnosno Slavonsko-srijemskoj potolini.

Područje istraživanja ima umjerenu kontinentalnu klimu za koju je karakteristična raznolikost meteoroloških prilika uz česte i intenzivne promjene tijekom godine.

Slika 3.2. prikazuje ukupnu količinu oborina za svaku godinu u razdoblju od 2014. do 2021. godine na hidrometeorološkim postajama Đakovo, Vinkovci i Županja. Podaci su preuzeti sa stranice Državnog hidrometeorološkog zavoda. Postaja Vinkovci je imala nepotpune podatke za 2014. i 2015. godinu. Najveća ukupna količina oborina zabilježena je 2014. godine na mjernoj postaji Županja i iznosila je 920,5 mm. Najmanja ukupna količina oborina zabilježena je 2020. godine na mjernoj postaji Vinkovci i iznosila je 529,4 mm.



Slika 3.2. Ukupna godišnja količina oborina na postajama Đakovo, Vinkovci i Županja za razdoblje 2014.-2021. godine (meteo.hr).

3.2. Geološke značajke istraživanog područja

Na prostoru istočne Slavonije, između rijeka Save i Drave, postoje tri tektonske jedinice: Đakovačko-vinkovački horst, Slavonsko-srijemska potolina i Dravska potolina (Bačani, 1997).

Đakovačko-vinkovački horst se prostire istočno od Krndije i Dilj gore do Vinkovaca (Bačani, 1997). Na području istočne Slavonije se formiraju dva regionalna depocentra u ekstenzijskom tektonskom režimu tijekom srednjeg miocena, dok područje Đakovačko-Vinkovačkog ravnjaka ostaje relativno uzdignuto. Magmatsko-metamorfne stijene čine podlogu neogensko-kvartarnih naslaga. Nakon regionalnih izdizanja, većina područja je pretvorena u kopno te je pred kraj sarmata sedimentacija reducirana (Galović et al., 1989). U panonu se otvaraju novi akomodacijski prostori uslijed tektonske aktivnosti koja je dominantno pod utjecajem termalne subsidencije (Pavelić i Kovačić, 2018). Zbog kompresijskog režima tektonike, dolazi do ponovnog izdizanja početkom pliocena i pleistocena (Pavelić i Kovačić, 2018), a današnji oblik horsta oblikovan je početkom holocena (Hernitz, 1983; Šparica, 1986). Na sjeveru i jugu, duboke rasjedne zone omeđuju horst s pružanjima zapad/sjeverozapad – istok/jugoistok. Lokalne strukture su uvjetovane brojnim rasjedima koji presijecaju horst (Bačani, 1997).

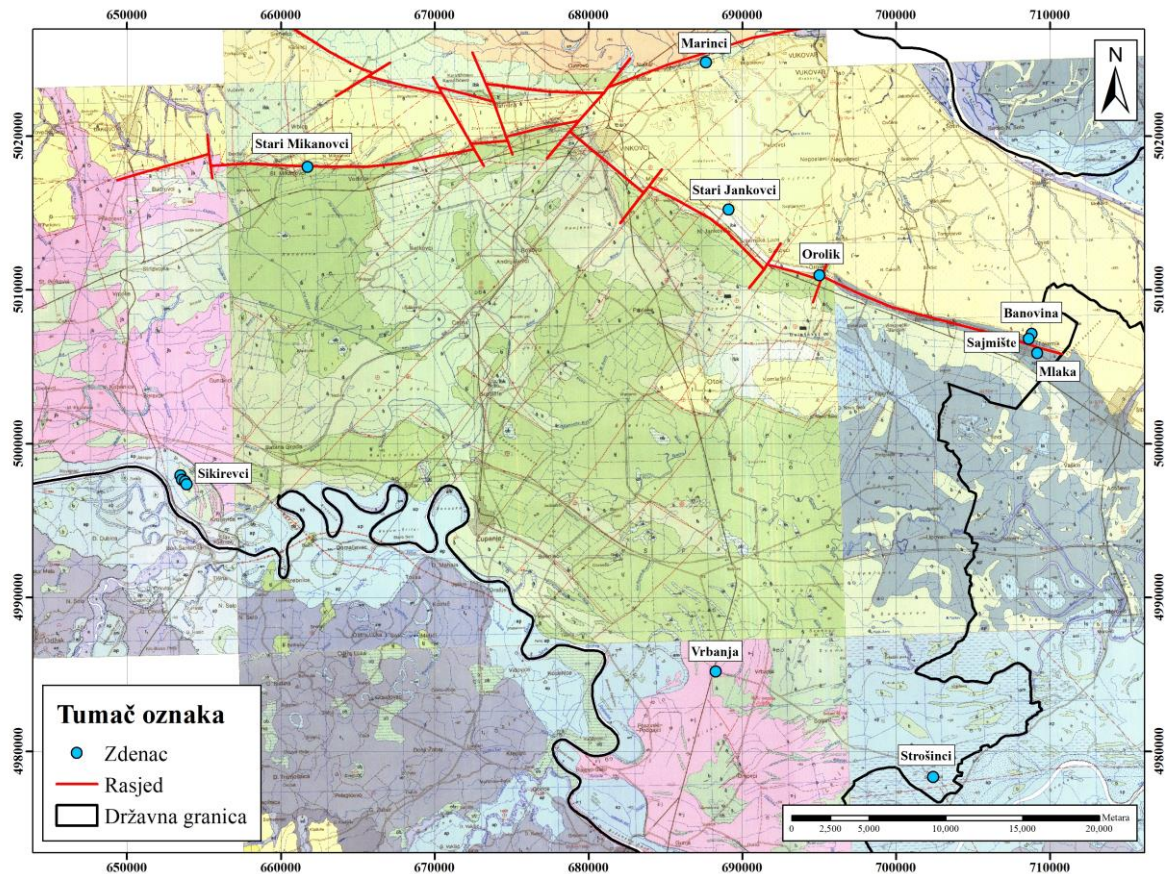
Prema Galović et al. (1989), strukturna građa Slavonsko-srijemske potoline je vrlo raznolika. Paleozojske magmatsko-metamorfne stijene s mjestimice mezozojskim i paleogenskim sedimentima najčešće izgrađuju podlogu neogenskih stijena (Bačani, 1997). Depresije i uzdignute strukture su formirane zahvaljujući neogenskim tektonskim pokretima, te su tijekom sedimentacije do holocena prolazile faze perforiranja po sustavima rasjeda uz prateću vulkansku aktivnost (Galović et al., 1989). Rasjedi pružanja zapad – istok prevladavaju, ali su značajni mlađi rasjedi dijagonalni ili okomiti na njih. Rasjed koji brazdi od Županje prema Vukovaru je istaknula Bačani (1997), dok na Osnovnoj geološkoj karti, list Vinkovci (Brkić et al., 1989) nije istaknut.

Dubokim „dravskim potolinskim rasjedom“ odvojena je Dravska potolina od Đakovačko-vinkovačkog horsta. Potolina je složeni sinklinorij s mnogim uleknućima i uzvišenjima. Strukture imaju pružanja zapad/sjeverozapad – istok/jugoistok. Mogu se naći nešto mlađi rasjedi okomitog ili dijagonalnog pravca pružanja u odnosu na uzdužne (Prelogović i Velić, 1992). Prapor i barske naslage prekrivaju Dravsku potolinu (Galović et al., 1989).

Za opis geoloških naslaga koje se nalaze na području istraživanja korišteni su listovi Osnovne geološke karte (M 1:100 000) zajedno s pripadajućim tumačima. Korišteni su sljedeći listovi: Vinkovci (Brkić et al., 1989), Slavonski Brod (Šparica et al., 1986), Brčko (Buzaljko et al., 1985), Bijeljina (Vrhovčić et al., 1984), Osijek (Magaš, 1987) i Bačka Palanka (Čičulić-Trifunović i Galović, 1984).

Na području istraživanja nalaze se kvartarni sedimenti koji se dijele na pleistocenske i holocenske naslage. Na slici 3.3. prikazano je područje istraživanja na Osnovnim geološkim kartama i položaji rasjeda na Geološkoj karti M 1:300 000 (HGI, 2009). Vidljiva je neusklađenost u klasifikaciji litofacijskih jedinica između različitih listova Osnovne geološke karte. Područje istraživanja i geološke jedinice na kojima se nalaze zdenci se nalaze u najvećoj mjeri na Osnovnoj geološkoj karti, list Vinkovci (Brkić et al., 1989). Za opis litofacijskih jedinica korišten je tumač za osnovnu geološku kartu, list Vinkovci (Galović et al., 1989):

- Sedimenti korita – ade, plaže (a), holocenske starosti, taloženi su u zonama korita rijeke Save te na bokovima bez strmih obronaka. Čine ih šljunci, pijesci i siltovi u horizontalnoj i vertikalnoj izmjeni. Debljina ovisi o nanosu rijeke Save i iznosi od 1 m na više.
- Sedimenti mrtvaja (am), holocenske starosti, izdvojeni su uz rijeku Savu. To su sedimenti završne faze aluvijalnih naslaga, napuštenih tokova rijeka. Varijabilne debljine od 1 do 3 m.
- Sedimenti poplavnih područja (ap), holocenske starosti, nalaze se na obje strane rijeke Save. Obično su to siltozno-pjeskoviti, rjeđe šljunkoviti, a češće glinoviti sedimenti. Debljina može biti od 2 do 2,5 m na više.
- Organogeno-barski sedimenti (ob), holocenske starosti, koji se sastoje od humusnih-tresetnih, slabo pjeskovitih, glinovitih siltova, te siltoznih glina. Debljina im se kreće do 2 m.
- Mlađi barski sedimenti (b'), holocenske starosti, prostiru se južno od lesnog ravnjaka, čine blage depresije. Po sastavu su to plavičastosmeđe tamne, sivocrne, siltozne gline, često tresetnog tipa. Debljina im varira od 0,5 do 2 m.
- Stariji barski sedimenti (b), pleistocenske starosti, taloženi su južno od lesnog ravnjaka sve do rijeke Save i djelomično su pokriveni barskim močvarnim holocenskim naslagama. Čine ih svijetlosmeđi, šareni, glinoviti siltovi često u nepravilnoj izmjeni s tamnosivim organskim siltom. Debljina je pretpostavljena i može biti od 5 do 8 m.
- Barsko-kopneni les (l_{bk}), pleistocenske starosti, nalazi se na dijelu Vukovarsko-vinkovačkog i Đakovačkog ravnjaka te na dijelu struktura Otok-Komletinci i Gradište. Litološku građu predstavljaju šarene i smeđe glinovite siltove u izmjeni, često s ulomcima sive gline. Debljina im iznosi oko 15 m.
- Les (l), pleistocenske starosti, izgrađuje lesni ravnjak Đakovo-Vinkovci i Vukovar. Predstavlja žutosmeđi prah (silt) donesen vjetrom, koji je slabo vezan, mjestimično porozan s cjevastim šupljinama od istrunulog bilja. Debljina mu se mijenja od 6 do 18 m.



Slika 3.3. Prostorni položaj zdenaca na Osnovnoj geološkoj karti, listovi: Vinkovci (Brkić et al., 1989), Bačka Palanka (Čičulić-Trifunović i Galović, 1984), Bijeljina (Vrhovčić et al., 1984), Brčko (Buzaljko et al., 1985), Osijek (Magaš, 1987), Slavonski Brod (Šparica et al., 1986) i rasjeda na Geološkoj karti (HGI, 2009).

3.3. Hidrogeološke značajke istraživanog područja

Propusne naslage koje su pogodne za vodoopskrbu nalaze se u prvih 150, najviše 200 m dubine na području istočne Slavonije (Bačani, 1997). Na području sjeverne Hrvatske granica između propusnih i nepropusnih naslaga se definira s obzirom na propusnost stijena i fizikalno-kemijske karakteristike vode. Izdvojen je kvartarni vodonosni kompleks kao najzanimljiviji koji zaliježe između površine terena i elektrokarotažnog repera Q' (Urumović et al., 1976, 1978). Iznad repera prevladavaju propusne naslage, a ispod njega slabopropusne do nepropusne naslage. Prema Hemitzu (1983) reper se nalazi na dubinama između 100 i 300 metara na području istočne Slavonije.

Istočna Slavonija podijeljena je na dvije hidrogeološke zone s obzirom na fizikalno-kemijske karakteristike vode (Miletić et al., 1975, 1975a). Dubina granice zona u Dravskom području je između 71 i 262 m, u Savskom području je između 63,5 i 295 m, a na području Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka između 90 i 148 m (Bačani, 1997).

3.3.1. Hidrogeološke značajke Dravske potoline

Na jugu Dravske potoline, uz rub Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka debljina kvartarnog vodonosnog kompleksa se smanjuje na 150 m. Debljine vodonosnih naslaga od sjeverozapada, gdje prelaze 100 m, se smanjuju idući prema južnom dijelu potoline, prema Đakovačko-vinkovačkom ravnjaku gdje iznose manje od 50 m. Dravska potolina je izgrađena od pijesaka, rijetko šljunaka, dok slabopropusne slojeve izgrađuju prah i glina. Krovinske naslage na sjeverozapadu iznose oko 5 m, a u ostalim dijelovima potoline su uglavnom od 10 do 30 metara. Krovinu izgrađuju prahovite gline do glinoviti prahovi, mogu se naći leće ili prosljoci pijesaka (Bačani, 1997).

Infiltracijom oborina se obnavljaju podzemne vode, a procjeđivanje se iz površinskih vodotoka može zanemariti (Bačani, 1997). Efektivna infiltracija iznosila je od 7 do 30% godišnjih oborina za period 1970.-1973. godine (Urumović et al., 1981), dok je u razdoblju 1971.-1975. godine iznosila otprilike 16% središnjih godišnjih oborina (Urumović, 1982).

Po tipu, vodonosni slojevi su poluzatvoreni do zatvoreni. Iz pokusnog crpljenja zdenaca koji su zahvatili dubine do maksimalno 180 m određeni su hidrogeološki parametri. Prosječne vrijednosti hidrauličke vodljivosti kreću se od 10 do 20 m/dan, transmisivnost može iznositi od ispod 70 do preko 1000 m²/dan. Uskladištenje iznosi od 4×10^{-5} do 3×10^{-3} , faktor procjeđivanja iznosi od 250 do 5000 m, dok koeficijent procjeđivanja može iznositi od 3×10^{-5} do $3,5 \times 10^{-3}$ dana⁻¹ (Bačani, 1997).

3.3.2. Hidrogeološke značajke Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka

Debljina kvartarnog vodonosnog kompleksa na području Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka manja je od 150 m, što se podudara s granicom hidrogeoloških zona koje se kreću na dubini od 90 do 148 m (Miletić et al., 1975).

Ukupne debljine propusnih slojeva ne idu preko 50 m. Debljine propusnih slojeva su u rasponu od 20 do 46 m do dubine od 120 m. Do dubine od 120 m, probušeno je tri do osam vodonosnih slojeva čija debljina može iznositi od 3 do 30 m. Litološki sastav slojeva čini sitno- do krupnozrnati pijesci, čija se veličina zrna smanjuje s dubinom. Prah često dolazi uz sitnozrnati pijesak (Bačani, 1997).

Krovinske naslage mogu biti između 20 i 30 m, osim na zapadnom dijelu ravnjaka gdje debljina može biti manja od 20 m. Krovina je izgrađena od kopnenog lesa (prapora) prema Osnovnoj geološkoj karti, list Vinkovci (Brkić et al., 1989).

Procjeđivanje oborine, time i obnavljanje zaliha podzemnih voda, odvija se zahvaljujući značajnoj vertikalnoj hidrauličkoj vodljivosti prapora. Smjer kretanja vode je od ravnjaka prema sjeveroistoku, odnosno jugoistoku. Vrijednosti hidrogeoloških parametara su izračunate na temelju pokusnog crpljenja pojedinih zdenaca koji su zahvaćali dubine do 107 m. Transmisivnost ima vrijednosti od 52 do 413 m²/dan, hidraulička vrijednost od 4,9 do 30,7 m/dan, uskladištenje iznosi $1,9 \times 10^{-4}$ do

$4,4 \times 10^{-3}$, faktor procjeđivanja iznosi oko 278 m, dok koeficijent procjeđivanja varira od $1,3 \times 10^{-4}$ do $4,3 \times 10^{-4} \text{ dan}^{-1}$ (Bačani, 1997).

3.3.3. Hidrogeološke značajke Savske potoline

Hidrogeološkim istraživanjima na području Savske depresije, provedenim 1974. i 1975. godine, istražen je kvartarni vodonosni kompleks do dubine od oko 200 m, čime je istražena prva hidrogeološka zona. Rezultati su ukazali kako se naslage najpogodnije za vodoopskrbu nalaze na dubinama od 100 do 150 m. Uz rijeku Savu nalazi se najveća debljina propusnih naslaga koja premašuje 100 m na nekim dijelovima. Idući prema sjeveru, odnosno istoku, debljina se postepeno smanjuje ispod 50 m čime se, hidrogeološki gledano, razdvajaju dva sloja, jedan uz rijeku Savu i drugi koji se nalazi sjeverno i istočno od Save (Bačani, 1997).

3.3.3.1. Šljunkoviti vodonosni sloj

Šljunkoviti vodonosni sloj nalazi se između Save i linije Vrpolje-Cerna te može imati debljinu i preko 90 m. Litološki sastav čini sitno do srednjezrnati šljunak, s nešto pijeska. Najpovoljnije hidrogeološke karakteristike ima sloj na području između Velike Kopanice, Gundinaca i Kruševica (Bačani, 1997). Miletić et al. (1986, 1992) i Capar (1992) su nazvali taj sloj „Velika Kopanica“.

Uz rijeku Savu debljina krovine (izgrađena od prašinsto glinovitih i pjeskovitih naslaga) iznosi oko 10 m. Idući prema sjeveru debljina raste do maksimalnih 40 m te se zato mogućnost infiltracije oborina do vodonosnih slojeva smanjuje. Zbog različitosti u litološkom sastavu i debljini naslaga, hidrogeološki parametri imaju različite vrijednosti. Tako na zapadnom dijelu zbog krupnijih zrna i većih debljina propusnih naslaga, iznosi transmisivnosti i hidrauličke vodljivosti su veći. Transmisivnost varira od 423 do 7344 m^2/dan , hidraulička vodljivost je u rasponu od 30,27 do 211,7 m/dan , uskladištenje iznosi od $1,71 \times 10^{-4}$ do $8,25 \times 10^{-3}$, dok koeficijent procjeđivanja iznosi $2,47 \times 10^{-4}$ – $4,32 \times 10^{-3} \text{ dan}^{-1}$. Infiltracija oborine i dotok rijeke Save obnavljaju podzemne vode. Postoji hidraulička veza između rijeke Save i šljunkovitog vodonosnog sloja. U niskim vodama, rijeka drenira sloj, dok ga u visokim napaja (Bačani, 1997).

3.3.3.2. Pjeskoviti vodonosni sloj

Sjeverno i istočno od šljunkovitog vodonosnog sloja nalazi se pjeskoviti vodonosni sloj. Ukupna debljina propusnih slojeva se smanjuje sa 100 m na manje od 50 m idući sjeverno i istočno od rijeke Save. Hidrogeološki najpovoljnije zone nalaze se između Đakova, Mikanovaca i Strizivojne (debljina je oko 40-50 m), zatim između Vinkovaca, Mirkovaca i Đeletovaca (debljina je preko 40 m) te na području oko Lipovca (debljina premašuje 50 m). Debljina ispod 30 m se nalazi na području između Vinkovaca i Ivankova, te između Privlake i Otoka. Broj vodonosnih slojeva je od dva do jedanaest. Grupiranjem slojeva nastala su dva do tri vodonosna horizonta s debljim slabopropusnim

međuslojevima. Miletić et al. (1986, 1992) i Capar (1992) izdvajaju tri pjeskovita vodonosna sloja (idući od površine): „Vinkovci“, „Nijemci“ i „Strizivojna“ Podzemni dotok i infiltracija oborina prihranjuje prvi od površine pjeskoviti sloj. Zahvaljujući velikoj vertikalnoj hidrauličkoj vodljivosti prapora, na području Đakovačko-vinkovačkog ravnjaka zasigurno se odvija infiltracija (Bačani, 1997).

Sitno do srednjezrnati, mjestimično krupnozrnati pijesci izgrađuju vodonosne slojeve. Prvi (plići) vodonosni sloj ima krupnija zrna nego dublji. Prah se često može naći u dubljim vodonosnim slojevima. U istočnom dijelu područja može se naći šljunak ako su veće debljine vodonosnih slojeva. Slabopropusne naslage izgrađene su od praha i gline Krovina ima debljinu između 30 i 40 m, s time da može biti ispod 10 m na području Retkovaca ili preko 60 m na području Strizivojne. Izgrađena je od gline i praha s lećama pijeska i proslojcima pijeska i gline. Hidrogeološki parametri dobiveni su na temelju pokusnog crpljenja u zdencima koji su zahvatili dubine do maksimalno 120 m. Transimisivnost ima vrijednosti 52–706 m²/dan, hidraulička vodljivost iznosi 5,5–37,1 m/dan, uskladištenje varira od $1,3 \times 10^{-4}$ do $4,39 \times 10^{-3}$, koeficijent procjeđivanja je $1,3 \times 10^{-5}$ – $7,4 \times 10^{-4}$ dan⁻¹ (Bačani, 1997).

4. Metodologija

4.1. Stabilni izotopi vode

U prirodi se kemijski elementi nalaze kao smjese više izotopa. Izotopi su atomi istog kemijskog elementa s različitim brojem neutrona u jezgri. Kemijski element određen je brojem protona u jezgri, dok je masa kemijskog elementa zbroj protona i neutrona u jezgri. S obzirom na stabilnost jezgre postoje stabilni i nestabilni (radioaktivni) izotopi. Kod stabilnih izotopa jezgra se ne mijenja s vremenom, dok kod radioaktivnih izotopa jezgra doživi spontanu promjenu koja se naziva radioaktivni raspad (radioaktivnost). Za definiranje geokemijskih značajki podzemne vode od stabilnih izotopa su važni izotopi vodika (^1H -procij i ^2H -deuterij) i kisika (^{16}O i ^{18}O) (Bačani i Vlahović, 2012).

Vodik ima tri izotopa koja se javljaju u prirodi od kojih su dva stabilna, ^1H -procij (zastupljenost: 99,985%) i ^2H -deuterij (zastupljenost: 0,0115%), dok je ^3H -trcij radioaktivan (zastupljenost: u tragovima). Izotopi kisika su ^{16}O (zastupljenost: 99,76%), ^{17}O (zastupljenost: 0,035%) i ^{18}O (zastupljenost: 0,2%).

Koncentracija stabilnih izotopa u vodi izražava se kao omjer rjeđeg i zastupljenijeg izotopa, $^2\text{H}/^1\text{H}$ i $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Najčešće se upotrebljava veličina δ ($\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$), izražena u promilima, koja predstavlja relativno odstupanje omjera danih izotopa u nekom uzorku vode od omjera izotopnog sastava standardnog uzorka vode, nazvanog VSMOW (engl. *Vienna Standard Mean Ocean Water*). Uzorci vode koji sadržavaju više težeg izotopa imaju pozitivne δ vrijednosti, dok one koje imaju manjak težeg izotopa imaju negativne δ vrijednosti. U hidrogeološkim istraživanjima, omjeri stabilnih izotopa kisika ($\delta^{18}\text{O}$) i vodika ($\delta^2\text{H}$) koriste se za određivanje porijekla vode, starosti vode, područja prihranjivanja i ispitivanja hidrodinamičkih uvjeta koji vladaju u vodonosnicima te hidrauličke povezanosti između pojedinih slojeva (Bačani i Vlahović, 2012).

U prirodi se omjeri izotopa mijenjaju u vodenom mediju prilikom prijelaza između faza što se naziva izotopno odjeljivanje (frakcioniranje). Proces izotopnog frakcioniranja može se matematički opisati uspoređivanjem omjera izotopa dviju tvari koje su u kemijskoj ravnoteži ili usporedbom tvari prije i poslije fizikalnog ili kemijskog tranzicijskog procesa (Mook, 2000).

Frakcioniranje kod stabilnih izotopa kisika i vodika najviše ovisi o temperaturi faznog prijelaza, tlaku i o izotopnom sastavu vode. Tijekom evaporacije, iz vodene otopine se u većoj mjeri izdvajaju lakši izotopi, dok voda ostaje obogaćena težima. Što je temperatura faznog prijelaza niža to je veći efekt frakcionacije. U oborinama udio lakših izotopa raste s udaljenošću od mora u odnosu na teže (Bačani i Vlahović, 2012).

Craig (1961) je pronašao linearnu korelaciju između vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u oborinama iz različitih dijelova svijeta koja se naziva GMWL (engl. *Global Meteoric Water Line*):

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \quad (4.1.)$$

GMWL je karakterizirana koeficijentom smjera pravca koji iznosi 8 i odsječkom na ^2H osi (gdje je $\delta^{18}\text{O}$ vrijednost = 0‰). Reorganizacijom parametara iz prethodne jednadžbe (4.1.) dobije se:

$$d = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O} \quad (4.2.)$$

gdje je d parametar drugog reda i predstavlja višak deuterija (engl. *d-excess, deuterium excess*). Matematički predstavlja koliko daleko se uzorak ucrta na iznad ili ispod pravca nagiba 8 (Sharp, 2017). Vrijednost d -excessa varira na regionalnoj razini (od <10‰ do >20‰). Relativna vlažnost najvećim dijelom utječe na vrijednosti d -excessa.

Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. *International Atomic Energy Agency, IAEA*) i Svjetska meteorološka organizacija (engl. *World Meteorological Organization, WMO*) prikuplja podatke o vrijednostima $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u mjesečnim oborinama u suradnji s drugim institucijama od 1961. godine čime je stvoren GNIP (engl. *Global Network of Isotopes in Precipitation*). Svako područje ima svoju lokalnu meteorsku liniju vode, LMWL (engl. *Local Meteoric Water Line*).

U Laboratoriju za spektroskopiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta laserskom apsorpcijskom spektroskopijom (engl. *Laser Absorption Spectroscopy – LAS*) određeni su stabilni izotopi vodika i kisika u podzemnoj vodi. Korišten je uređaj tvrtke LGR (engl. *Los Gatos Research*). Informacijski sustav za upravljanje laboratorijskim podacima LIMS (engl. *Laboratory Information Management System*) korišten je za pripremu, obradu i interpretaciju podataka (Coplen i Wassenaar, 2015), dok su za normalizaciju podataka u odnosu na VSMOW korišteni službeni standardni tvrtke LGR.

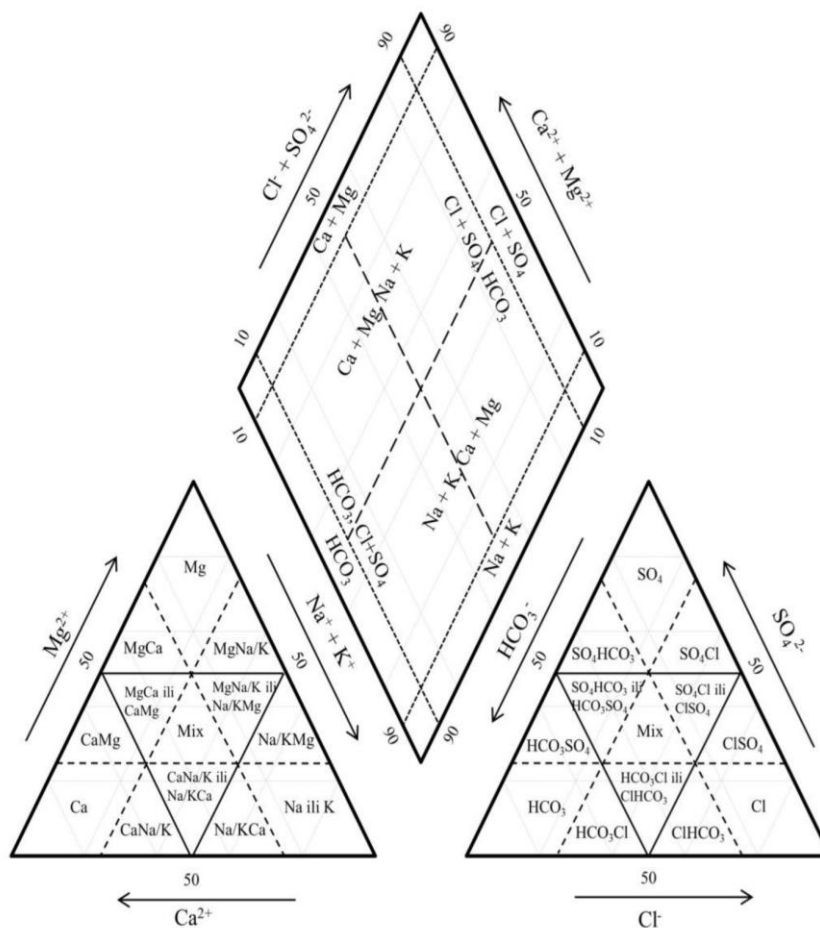
4.2. Piperov dijagram

Kvalitativna i kvantitativna analiza podzemne vode osnova je vrednovanja vode jer uporabna vrijednost i kakvoća vode ovise o njezinom sastavu. Analiza vode podrazumijeva određivanje kemijskog, plinskog, radioaktivnog i mikrobiološkog sastava te fizikalnih osobina. Rezultati analize vode mogu se prikazivati na različite načine, tablično, grafički ili s pomoću formula (Bačani i Vlahović, 2012).

Piperov dijagram (slika 4.1.) poseban je oblik trokutnog dijagrama te se najčešće koristi kod prikazivanja kemizma podzemne vode. Čini ga četverostrani centralni graf (romb) i dva istostranična trokuta s njegove lijeve i desne strane. Na lijevi trokut se unose postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih kationa (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+), a na desni postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih aniona (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- i CO_3^{2-}). Na romb su nanesene sume postotnih udjela ekvivalenata grupe aniona i

kationa. Sastav vode određen je pomoću dvije točke, jedna u trokutu kationa, druga u trokutu aniona (Halle, 2004). Prema položaju točaka u lijevom i desnom trokutu određuje hidrogeokemijski facijes. Ime hidrogeokemijskog facijesa određuje se po dominantnom kationu/anionu.

Određivanje hidrogeokemijskog facijesa pomoću Piperovih dijagrama odrađeno je korištenjem Visual Basic (nevada.usgs.gov) makroa u Microsoft Excel programu.



Slika 4.1. Određivanje hidrogeokemijskog sastava podzemne vode pomoću Piperovog dijagrama (Freeze, 1977; Buškulić, 2019).

4.3. Statističke analize

Za svako crpilište napravljen je proračun osnovnih statističkih parametara (srednja vrijednost, medijan, minimum, maksimum, standardna devijacija i koeficijent varijacije) što je prikazano u prilogima 3-12. Standardna devijacija je mjera širine raspršenosti podataka u odnosu na prosječnu vrijednost (aritmetičku sredinu). Matematički predstavlja drugi korijen iz varijance. Koeficijent varijacije je mjera relativne varijabilnosti podataka s obzirom na srednju vrijednost. Predstavlja omjer standardne devijacije i srednje vrijednosti. Za crpilište Stari Mikanovci postojali su podaci

samo za jednu godinu, 2021., stoga srednje vrijednosti predstavljaju izmjerene vrijednosti, a ostali statistički parametri se nisu mogli izračunati.

Najčešće korištena tehnika za grupiranja skupove objekata tako da su međusobno slični objekti grupirani u istu skupinu (klaster) je klaster analiza. Objekti grupirani u isti klaster su međusobno više slični jedan drugome nego što su objektima u drugom klasteru. Smisao klaster analize jest maksimiziranje homogenosti objekata unutar klastera te istovremeno maksimiziranje heterogenosti između klastera (Hair Jr. et al., 2019).

Postoje dva pristupa unutar klaster analize, hijerarhijska i nehijerarhijska procedura. Nehijerarhijska procedura nije korištena u radu stoga ona nije objašnjena. Hijerarhijska procedura podrazumijeva spajanje (ili razdvajanje) objekata u klastere. Postoje aglomerativne i divizijske metode. Aglomerativna metoda počinje tako da je svaki objekt zaseban klaster i u svakom idućem koraku se međusobno slični klasteri grupiraju. Procedura se ponavlja dok nisu svi objekti u jednom klasteru. Divizijska metoda je suprotna aglomerativnoj, jedan klaster (unutar kojeg su svi objekti) se dijeli u dva nova koji sadrže najviše različite objekte. Procedura se ponavlja dok nisu svi objekti zasebni klasteri. Rezultat hijerarhijske metode je dendrogram (slika 4.2). Dendrogram je grafički prikaz klastera u obliku stabla koje je povezano na aglomerativni ili divizijski način (Hair Jr. et al., 2019). Bitno je napomenuti kako isprekidane crvene linije na dendrogramima i dijagramima veznih udaljenosti korištenih pri određivanju klastera predstavljaju engl. *dendrogram cut points*, mjesta gdje se dendrogram presijeca i određuje broj konačnih klastera u analizi. Mjesto „reznja“ dendrograma nije jednoznačno određeno već istraživač sam određuje gdje je konačan broj klastera s obzirom da klaster analiza nije egzaktna metoda, već ima više istraživački pristup.

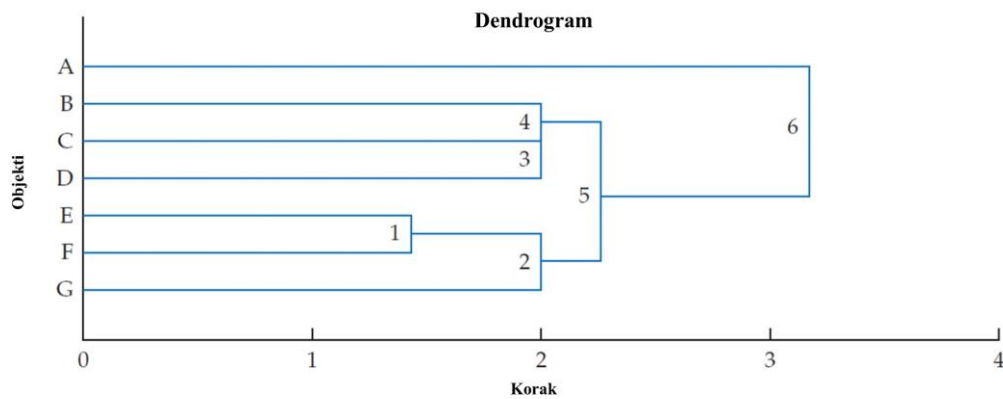
Klaster analiza je korištena kako bi se crpilišta povezala na temelju više parametara (izotopni sastav i kemijski parametri). Cilj je bio grupirati crpilišta sličnog izotopnog i kemijskog sastava kako bi se dobio uvid u glavne hidrogeokemijske procese koji prevladavaju u istraživanim dijelovima vodonosnika.

Korištene su različite metode klasterizacije u ovom radu. Opisane su samo one odabrane prikazane u poglavlju 5. Nakon unošenja podataka u program Tibco Statistica 14.0.1.25 podaci su standardizirani za Z-vrijednost (minimalna vrijednost u setu podataka podijeljena je sa standardnom devijacijom istog seta podataka). Odabrane metode su: engl. *single linkage*, *complete linkage*, *unweighted pair-group average* i *euclidean distance*.

Engl. *single linkage* je hijerarhijski algoritam klasteriranja gdje je sličnost definirana kao minimalna udaljenost između bilo kojeg pojedinačnog objekta u jednom klasteru i bilo kojeg pojedinačnog objekta u drugom klasteru. Engl. *complete linkage* je hijerarhijski algoritam klasteriranja gdje se međusobna sličnost objekata zasniva na maksimalnoj udaljenosti između objekata u dva klastera

(udaljenost između najnesličnijih članova svakog klastera) Engl. *euclidean distance* je najčešće korištena mjera sličnosti između dva objekta. To je mjera udaljenosti ravne linije nacrtane između dva objekta kada se oni grafički prikažu (Hair Jr. et al., 2019). Engl. *unweighted pair-group average* je metoda klasteriranja koja koristi (neponderirane) aritmetičke prosjeke mjera različitosti (Borem i Fritsche-Neto, 2014).

Općenito, ako je klasifikacija uspješna, objekti unutar klastera bit će geometrijski bliže zajedno, dok će različiti klasteri biti međusobno udaljeni. Važno je naglasiti kako klaster analiza služi više kao koncept nego empirijska metoda zbog svojih nedostataka jer ne grupira podatke na temelju statističkih metoda, nego uvijek kreira klastere čiji bi se dobiveni rezultati trebali koristiti samo za taj specifičan problem. Korištenje klaster analize treba biti opravdano od strane istraživača jer postoji doza subjektivnosti u razlogu korištenja metode te samoj interpretaciji dobivenih rezultata (Hair Jr. et al., 2019).



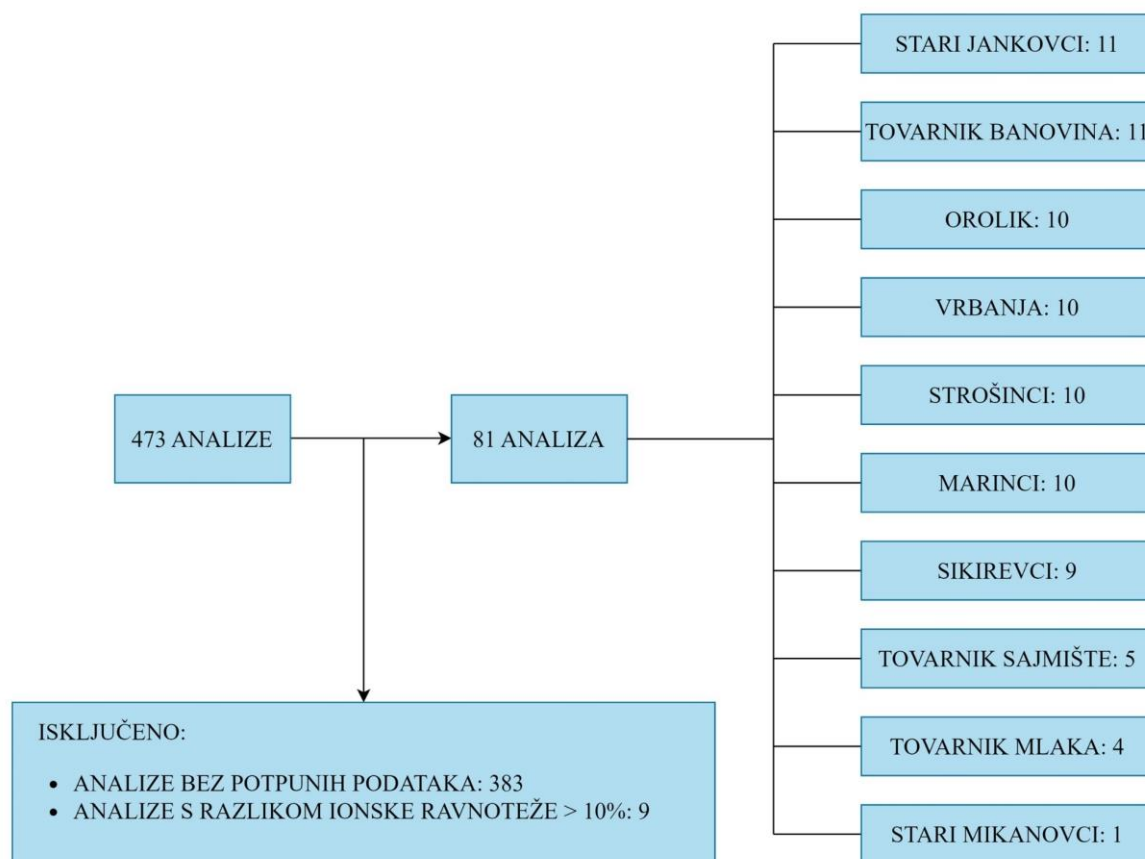
Slika 4.2. Dendrogram (modificirano prema Hair Jr. et al., 2019).

5. Rezultati i diskusija

Podaci o kakvoći vode korišteni u diplomskom radu dobiveni su od strane Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o., dok je određeni dio podataka preuzet sa stranice Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o. Crpilište Sikirevci ima četiri zdenca koja su grupirana kao jedan zbog toga što sva četiri pripadaju jednom crpilištu i radi se o miješanoj vodi, dok na području Tovarnika postoje tri različita crpilišta, svaki zdenac je imao podatke te su zato odvojena. Na kraju se radilo o osam crpilišta s deset zdenaca.

Djelatnici Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o. su uzorkovali rijeku Savu i podzemnu vode u svrhu određivanja stabilnih izotopa vodika i kisika, dok su izmjerene vrijednosti dobivene u Laboratoriju za spektroskopiju na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Uzorkovanja su se vršila jednom mjesečno u razdoblju od kolovoza 2020. do srpnja 2021. godine. Za crpilište Sikirevci nedostaje mjerenje za zdenac Z2 u travnju 2021. godine, za zdenac MrNB-1/1 u Marincima nedostaju četiri mjerenja u 2021. godini (od travnja do srpnja), zdencu StMN-1Z (Stari Mikanovci) nedostaje mjerenje u ožujku 2021. godine, dok zdencu B-2 (Stari Jankovci) nedostaje mjerenje u siječnju 2021. godine. Za crpilište Orolik uklonjeno je jedno mjerenje (u studenom 2020. godine) zbog iznimno malih δ vrijednosti što nije karakteristično te upućuje na vjerojatnu pogrešku prilikom mjerenja i/ili transporta uzorka. Rijeka Sava je uzorkovana i mjerena, no nedostaju joj tri mjerenja u razdoblju od veljače do travnja 2021. godine. Tehnički problemi na zdencima i epidemiološka situacija koja je vladala u razdoblju uzorkovanja su razlozi zašto neki podaci nedostaju.

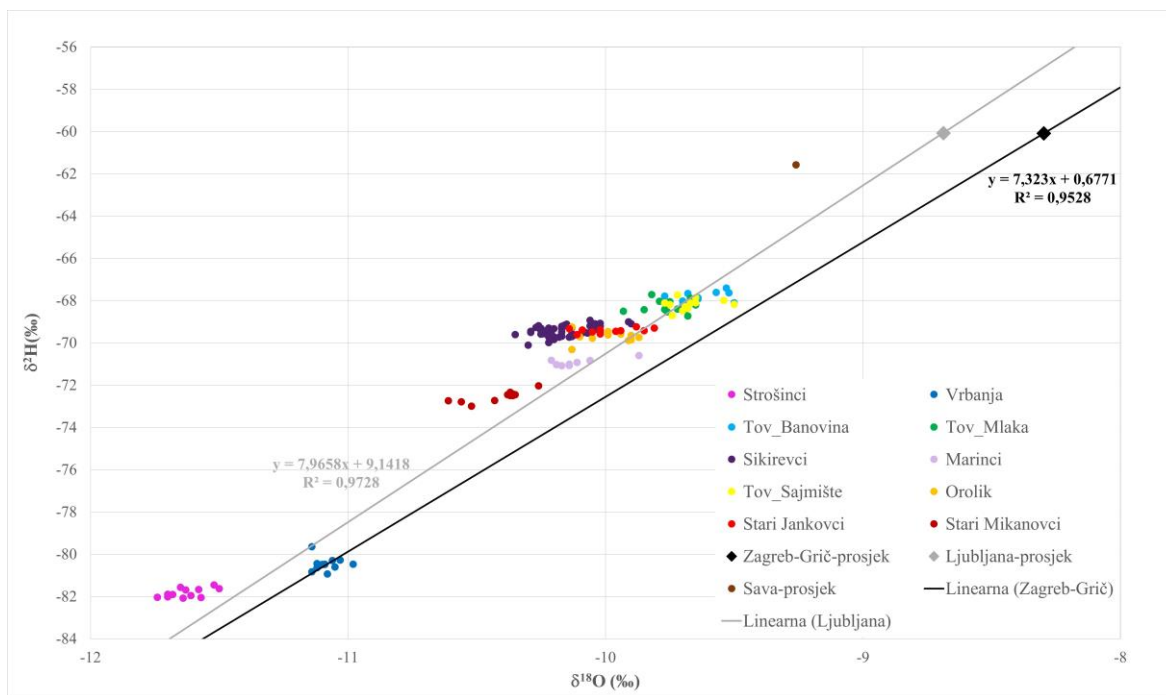
Analize vode na pojedinim crpilištima nisu bile potpune stoga se dio podataka odbacio. Kriteriji po kojima su se podaci o kemiji crpilišta odbacili bili su: nepotpuni podaci (nepoznati podaci o glavnim kationima i anionima potrebnih za izradu Piper dijagrama) i kontrola ekvivalencije kationa i aniona (zbroj mmol ekvivalenata kationa i aniona mora biti jednak, a odabrana prihvatljiva greška bila je ionska razlika manja od 10%). Prema tim kriterijima, od 473 analize o kemiji podzemne vode, isključeno je 383 analize čiji su podaci nepotpuni i 9 analiza čija je razlika ionske ravnoteže iznosila preko 10%. Slika 5.1. prikazuje konačan broj analiza korištenih za izradu Piper dijagrama. Nakon odbacivanja podataka prema spomenutom kriteriju dostupne analize bile su: za crpilište Sikirevci u razdoblju 2012.-2021. (nedostaje razdoblje 2014.-2018.), za crpilišta Stari Jankovci, Orolik, Tovarnik Banovina i Vrbanja u razdoblju 2011.-2021. (nedostaje razdoblje 2014.-2015.), za crpilište Tovarnik Sajmište u razdoblje 2018.-2021., za crpilište Tovarnik Mlaka u razdoblju 2019.-2021., za crpilište Marinci u razdoblju 2011.-2020. (nedostaje razdoblje 2014.-2015.), za crpilište Strošinci u razdoblju 2011.-2021. (nedostaju analize u 2014. i 2016. godini). Crpilište u Starim Mikanovcima nije imalo podatke o kakvoći vode iz prethodnih godina jer je pričuvno crpilište. Na stranicama Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o. preuzeti su dostupni podaci samo za 2021. godinu te je zato samo jedna analiza korištena za izradu Piper dijagrama.



Slika 5.1. Konačan broj analiza korištenih u daljnjem radu.

5.1. Izotopni sastav crpilišta

Na slici 5.2. prikazan je izotopni sastav svakog crpilišta te LMWL Ljubljane i Zagreba s odgovarajućim jednadžbama pravaca (Ljubljana – sivo, Zagreb – crno) te prosjecima oborina za Ljubljanu (sivi romb) i Zagreb (crni romb). Podaci o izotopnom sastavu oborina na području Ljubljane i Zagreba preuzeti su iz GNIP-a. Količina podataka za crpilišta je mala u odnosu na podatke izotopnih sastava oborina Ljubljane i Zagreba, stoga je graf prikazan uvećano radi veće preglednosti.



Slika 5.2. Izotopni sastav crpilišta i LMWL Ljubljane i Zagreba.

Na slici 5.2. crpilišta Strošinci (ružičasta boja) i Vrbanja (tamnoplava boja) su najudaljenija po izotopnom sastavu od ostalih crpilišta te imaju najnegativnije δ vrijednosti. Stari Mikanovci (tamnocrvena boja) imaju negativnije δ vrijednosti u odnosu na preostala crpilišta. Crpilišta Tovarnik Banovina (svijetloplava boja), Tovarnik Sajmište (žuta boja) i Tovarnik Mlaka (zelena boja) imaju veoma sličan izotopni sastav što je i očekivano s obzirom da su geografski vrlo blizu (slika 3.1.). Crpilišta Stari Jankovci (crvena boja) i Orolik (narančasta boja) međusobno su sličnog izotopnog sastava, te su slični Sikirevcima (ljubičasta boja) koji su blago pomaknuti u odnosu na Stare Jankovce i Orolik. Crpilište Marinci (boja lavande) se po izotopnom sastavu smjestilo između Starih Mikanovaca te ostalih crpilišta (izuzev Strošince i Vrbanju). Sava (smeđa boja) je udaljena od svih crpilišta, a i od LMWL Ljubljane i Zagreba.

Može se uočiti kako je većina crpilišta iznad LMWL Ljubljane i LMWL Zagreba, osim Vrbanje čiji izotopni sastav pada na LMWL Zagreb te crpilišta u Tovarniku čiji je sastav sličan LMWL Ljubljane. Bez obzira na navedeno, rezultati upućuju na to da podzemna voda nije u kontaktu s recentnom oborinom iz razloga što je izotopni sastav svih crpilišta vrlo udaljen od prosjeka oborina Ljubljane (sivi romb) i Zagreb-Grič (crni romb). Prosjek izmjerenih vrijednosti za rijeku Savu je bliži prosjecima izotopnog sastava oborina mjerenih u Zagrebu i Ljubljani nego izotopnom sastavu promatranih crpilišta.

U tablici 5.1. prikazane su jednadžbe pravaca i koeficijenti determinacije za svako crpilište. Sva crpilišta imaju vrlo male koeficijente determinacije, osim uzoraka uzetih iz rijeke Save.

Tablica 5.1. Jednadžba pravca i koeficijent determinacije za svako crpilište.

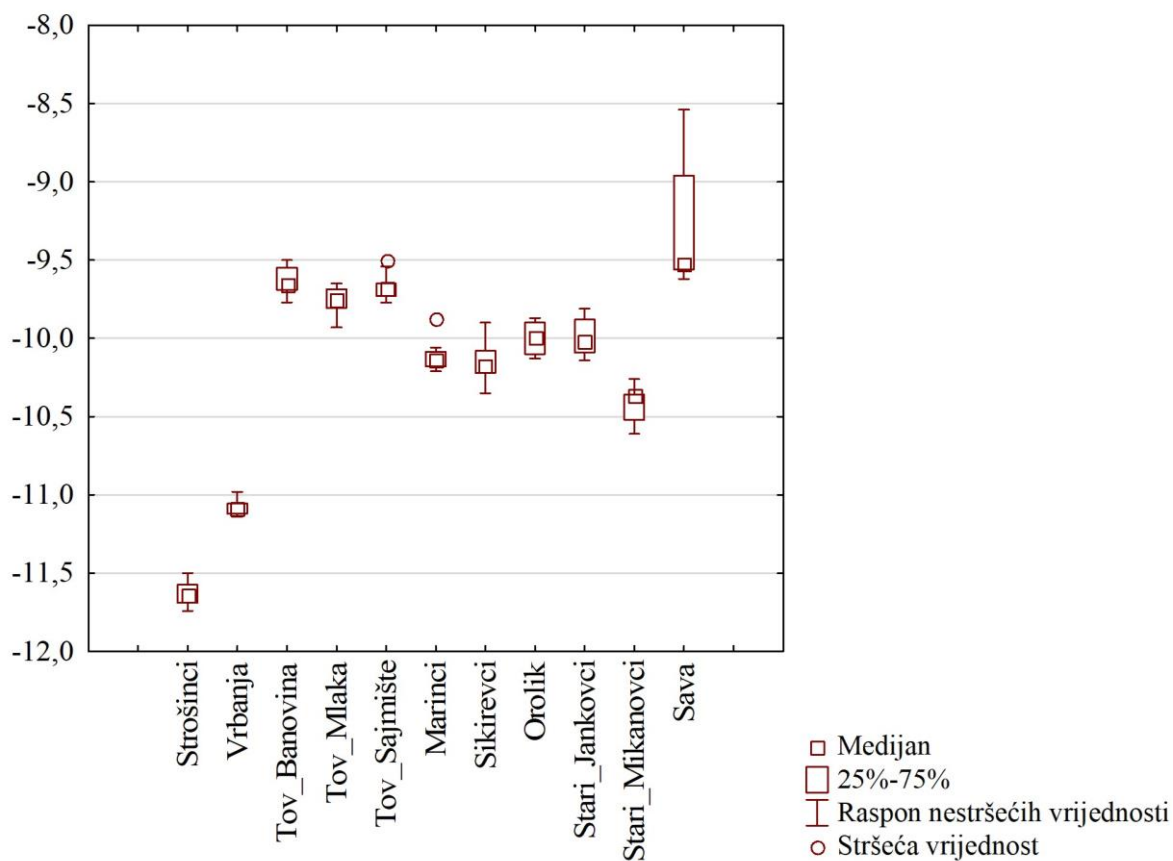
Crpilište	Jednadžba pravca	Koeficijent determinacije (R ²)
Strošinci	$y = 1,6853x - 62,237$	0,3363
Vrbanja	$y = -0,5135x - 86,158$	0,0057
Stari Mikanovci	$y = 2,1302x - 50,354$	0,7288
Marinci	$y = 1,189x - 58,902$	0,6251
Sikirevci	$y = 1,1976x - 57,28$	0,2166
Orolik	$y = 0,0525x - 69,193$	0,0004
Stari Jankovci	$y = 0,449x - 64,939$	0,194
Tovarnik Mlaka	$y = 0,1165x - 67,141$	0,001
Tovarnik Sajmište	$y = 0,7722x - 60,711$	0,0563
Tovarnik Banovina	$y = 1,1771x - 56,535$	0,1504
Sava	$y = 6,5124x - 1,2709$	0,9402

Tablica 5.2. prikazuje prosjeke izmjerenih izotopa kisika i vodika za svako pojedino crpilište i izračunat d-excess prema jednadžbi 4.2.

Tablica 5.2. Prosjeci mjerenih izotopa kisika i vodika te izračunati d-excess.

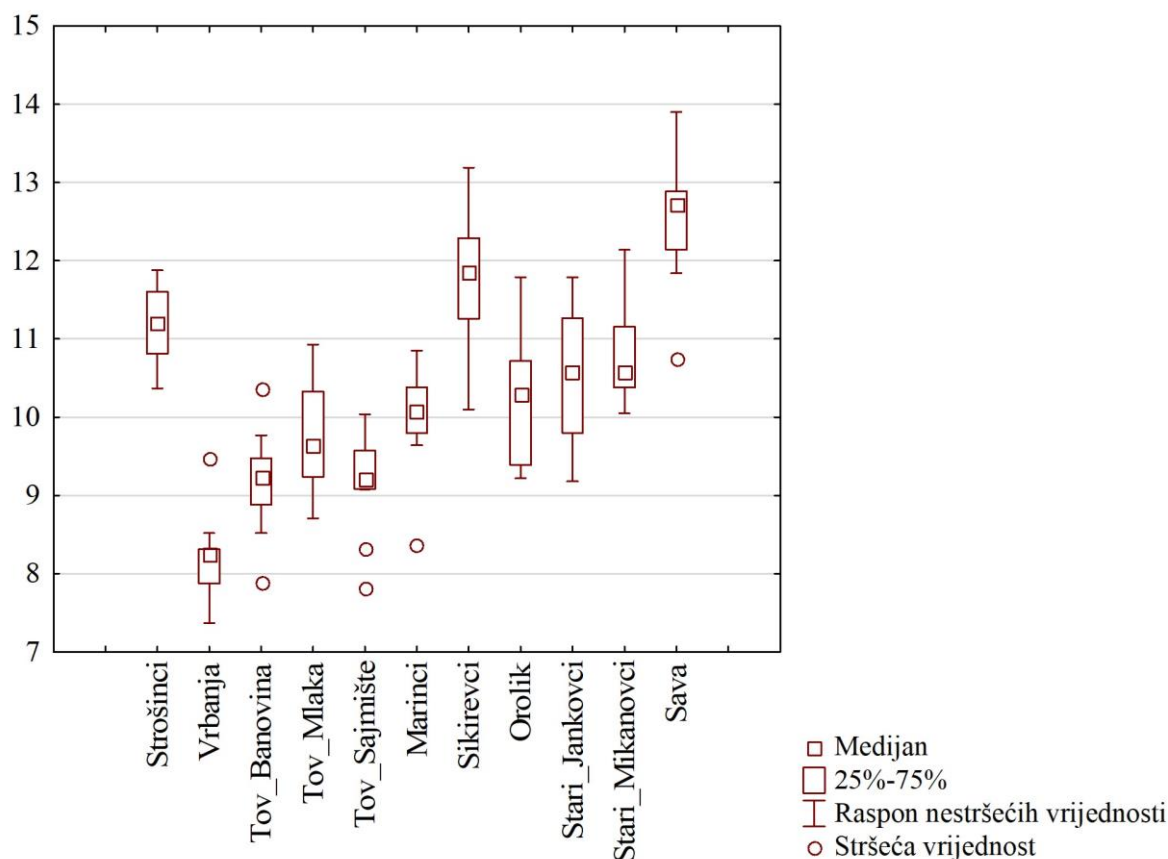
Crpilište	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	d-excess (‰)
Strošinci	-81,83	-11,63	11,18
Vrbanja	-80,47	-11,08	8,20
Stari Mikanovci	-72,54	-10,42	10,78
Marinci	-70,92	-10,11	9,97
Sikirevci	-69,44	-10,15	11,80
Orolik	-69,72	-9,99	10,22
Stari Jankovci	-69,42	-9,99	10,48
Tovarnik Mlaka	-68,28	-9,76	9,78
Tovarnik Sajmište	-68,18	-9,67	9,19
Tovarnik Banovina	-67,88	-9,63	9,19

Slika 5.3. prikazuje box plotove za δ vrijednost kisika. Maksimalna δ vrijednost iznosi -8,54‰ za rijeku Savu, a minimalna vrijednost iznosi -11,74‰ za crpilište Strošinci. Crpilište Strošinci ima najmanje δ vrijednosti, dok rijeka Sava ima najveće δ vrijednosti. Medijani za crpilišta u Tovarniku su slični, za crpilišta Marince i Sikirevce međusobno su slični i medijani za crpilišta Orolik i Stari Jankovci su slični. Stršeće vrijednosti imaju crpilišta Tovarnik Sajmište i Marinci. Najveći interkvartilni raspon ima rijeka Sava, a najmanji ima crpilište Vrbanja.



Slika 5.3. Box plot za $\delta^{18}O$.

Slika 5.4. prikazuje box plotove napravljene za parametar d-excess. Maksimalna vrijednost je za rijeku Save i iznosi 13,9%, dok minimalna vrijednost iznosi 7,37% za crpilište Vrbanja. Crpilište Vrbanja ima najmanje iznose d-excessa ukoliko se izuzme stršeća vrijednost, a rijeka Sava ima najveće vrijednosti d-excessa. Medijani za crpilišta Orolik, Stari Jankovci i Stari Mikanovci su bliskih vrijednosti. Najveći interkvartilni raspon imaju crpilišta Orolik i Stari Jankovci čiji podaci variraju. Najmanji interkvartilni raspon imaju crpilišta Vrbanja i Tovarnik Sajmište (ne uzimanje u obzir stršeće vrijednosti), te podaci ne osciliraju toliko. Stršeće vrijednosti se pojavljuju kod crpilišta Vrbanja, Tovarnik Banovina, Tovarnik Sajmište i Marinci te kod rijeke Save.



Slika 5.4. Box plot za d-excess.

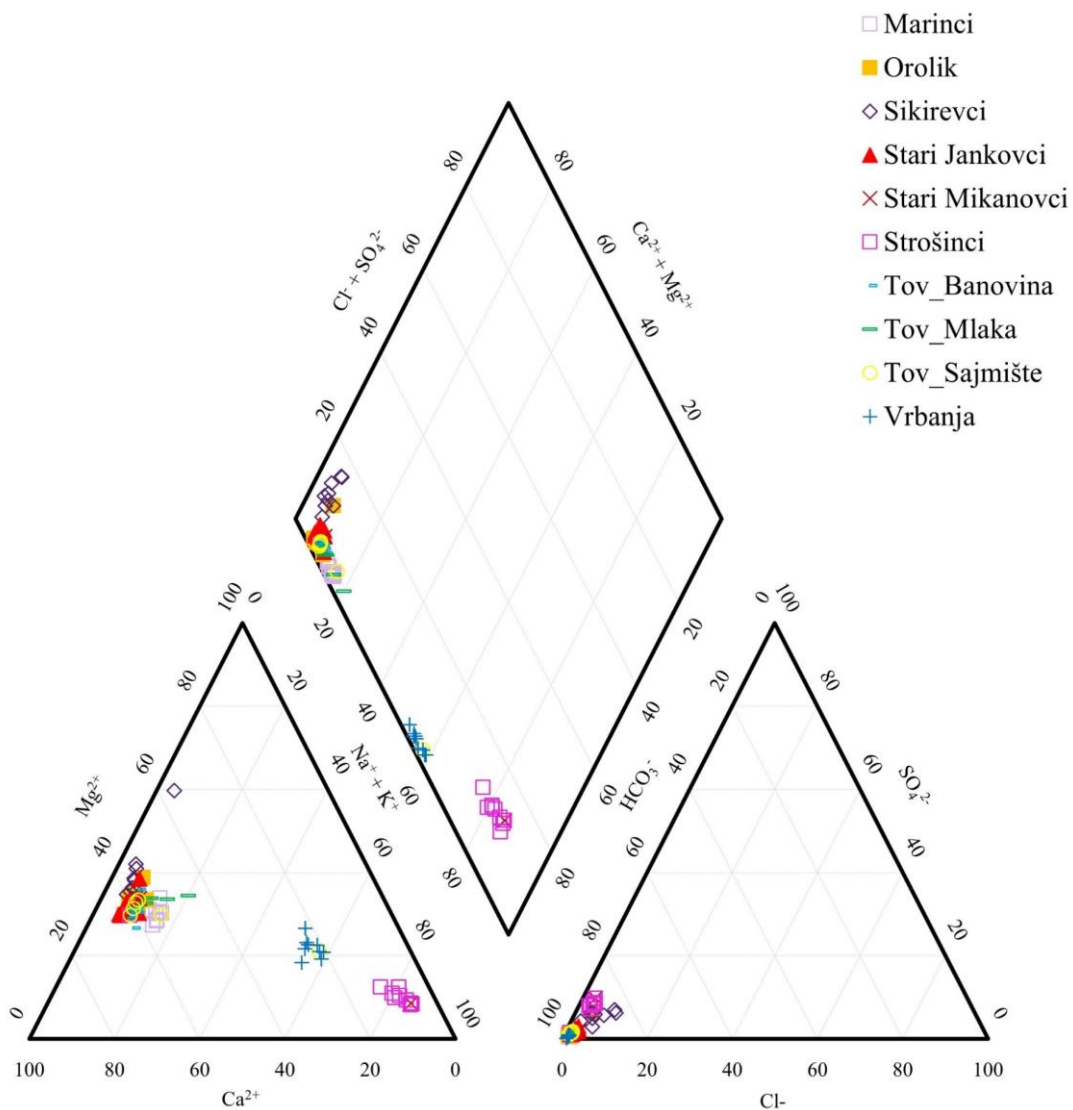
Izrađeni box plotovi (slike 5.3. i 5.4.) ukazuju na to kako su manje uočljive razlike između crpilišta i rijeke Save kad je u pitanju d-excess u odnosu na $\delta^{18}\text{O}$. Zato je grupiranje crpilišta s obzirom na sličnost u izotopnim parametrima više uočljivo na slici 5.3. nego na slici 5.4. Može se izdvojiti pet ili šest različitih geokemijskih sredina (rijeka Sava nije uzeta u obzir). Primjerice, crpilišta Strošinci i Vrbanja su međusobno različita, ali i jasno različita od ostalih crpilišta. Crpilišta u Tovarniku imaju slične δ vrijednosti te čine izdvojenu grupu. Crpilišta Marinci i Sikirevci su zasebna grupa, kao što su i crpilišta Orolik i Stari Jankovci, te je crpilište Stari Mikanovci odvojeno.

5.2. Hidrogeokemijski facijes

Pomoću već spomenutog programa korištenjem Visual Basic makroa u Microsoft Excel programu izrađeni su Piper dijagrami. U prilogima 1 i 2 prikazani su Piper dijagrami za sva crpilišta pojedinačno, a na slici 5.5. prikazan je Piper dijagram za sva crpilišta.

Crpilišta Marinci, Orolik, Sikirevci, Stari Jankovci, Stari Mikanovci, crpilišta u Tovarniku (Mlaka, Banovina i Sajmište) pripadaju CaMg-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu. Crpilišta Strošinci i Vrbanja pripadaju Na ili K-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu. Iznimka je kod Sikirevaca, jedan

uzorak pripada MgCa-HCO₃ hidrogeokemijskom facijesu, zatim kod crpilišta Mlaka jedan uzorak pripada ili MgCa-HCO₃ ili CaMg-HCO₃ hidrogeokemijskom facijesu (nema dominantan tip), te kod crpilišta Vrbanja jedan uzorak je Na/KMg-HCO₃ hidrogeokemijski facijes, a drugi Na/KCa-HCO₃ hidrogeokemijski facijes.



Slika 5.5. Piper dijagram za sva crpilišta.

Na području Vinkovačkog ravnjaka zastupljen je visok sadržaj CaCO₃ u formi kalcita i dolomita (Nakić i Žugaj, 2008). Zbog reduktivnih uvjeta taloženja alumosilikati se alteriraju u minerale glina te kationskom zamjenom Ca²⁺ i Mg²⁺ s Na⁺ u kristalnim rešetkama minerala glina oslobađaju se Na⁺ ioni u vodenoj otopini. Prema tome i prema prethodnim istraživanjima (Nakić i Kovač, 2017) crpilište Vrbanja ima Na-HCO₃ hidrogeokemijski facijes, što potvrđuju i visoke koncentracije natrija u uzorcima vode. Visoke koncentracije natrija kod crpilišta Strošinci također ukazuju da se radi o

Na-HCO₃ hidrogeokemijskom facijesu. Kod crpilišta Mlaka, Sajmište, Banovina, Stari Mikanovci, Marinci, Orolik, Stari Jankovci i Sikirevci opisani proces je manje zastupljen te pripadaju CaMg-HCO₃ hidrogeokemijskom facijesu.

5.3. Klaster analiza

Prije napravljene klaster analize, izračunati su osnovni statistički parametri (srednja vrijednost, medijan, minimum, maksimum, standardna devijacija i koeficijent varijacije) za kemijske parametre za svako crpilište prikazano u prilogima 3-12. Srednje vrijednosti izotopnog sastava i kemijskih parametara korištene su u klaster analizi. U tablici 5.3. prikazane su izračunate srednje vrijednosti izotopnog sastava i kemijskih parametara.

Tablica 5.3. Srednje vrijednosti parametara korištenih u klaster analizi.

Parametri	Strošinci	Vrbanja	Banovina	Sajmište	Mlaka	Orolik	Stari Jankovci	Stari Mikanovci	Marinci	Sikirevci
$\delta^2\text{H}$	-81,83	-80,47	-67,88	-68,18	-68,28	-69,72	-69,42	-72,54	-70,92	-69,44
$\delta^{18}\text{O}$	-11,63	-11,08	-9,63	-9,67	-9,76	-9,99	-9,99	-10,42	-10,11	-10,15
D-excess	11,18	8,20	9,19	9,19	9,78	10,22	10,48	10,78	9,97	11,80
Amonijak	0,30	0,42	0,12	0,08	0,09	0,07	0,08	0,01	0,33	0,08
Arsen	10,24	8,49	0,65	0,45	0,27	0,71	0,97	0,32	1,09	1,88
Fluoridi	0,48	0,52	0,11	0,14	0,17	0,10	0,09	0,20	0,11	0,07
Fosfati	99,80	104,70	26,55	29,00	30,00	27,50	39,09	36,00	56,10	38,67
Kalcij	14,40	49,10	81,73	79,80	77,25	93,40	100,73	81,00	96,80	50,22
Kalij	1,09	0,97	1,18	1,04	1,28	1,04	1,26	1,00	1,24	1,02
Kloridi	10,19	3,75	3,44	3,34	2,93	3,77	5,62	6,40	4,19	10,12
Konc. vodikovih iona	8,12	7,73	7,42	7,30	7,40	7,39	7,30	7,30	7,59	7,82
Magnezij	11,67	29,30	25,91	26,00	30,50	33,10	33,27	29,00	32,10	23,89
Mangan	52,25	201,34	9,61	2,11	0,24	16,27	28,91	0,10	64,53	9,05
Natrij	174,70	135,90	13,36	15,72	24,75	14,46	13,18	14,00	29,10	5,11
Nitrati	2,05	2,03	15,64	15,00	16,00	13,40	16,82	21,00	2,33	3,19
Nitriti	0,05	0,08	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,10	0,05	0,07
Sulfati	39,60	3,64	3,92	4,24	4,73	3,83	7,35	5,00	3,84	13,23
Temperatura	22,05	14,93	13,55	14,26	13,73	14,77	14,37	15,90	16,06	13,32
TOC	1,15	1,84	1,38	1,06	1,08	1,24	1,29	1,00	1,15	1,01
Utrošak KMnO ₄	1,30	1,57	1,18	1,24	1,50	1,33	1,50	0,97	1,25	1,11
Vodljivost	855,70	901,70	597,36	594,20	663,25	680,00	737,27	548,00	733,80	393,44
Željezo	109,67	724,05	19,26	10,90	3,38	60,44	143,84	3,38	502,62	46,47
Hidrogenkarbonat	527,20	653,40	395,91	382,00	437,75	459,90	485,00	360,00	556,60	273,67

Rezultati do sada vezani za izotopni sastav i hidrogeokemijski facijes ukazuju na to da su neka crpilišta međusobno slična, dok su neka različita. Svrha klaster analize bilo je povezivanje (klasteriranje) crpilišta s više parametara (na temelju izotopnog sastava i kemijskih analiza vode).

Klaster analiza provedena je u programu Tibco Statistica 14.0.1.25. U programu je potrebno odrediti slučajeve koje u ovom radu predstavljaju crpilišta (njih 10), a varijabli je bilo različitih. Napravljeno je 10 dendrograma koristeći različite metode klasteriranja za svaku kombinaciju parametara. Prva kombinacija ima 23 parametra ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, d-excess, NH₄⁺, As, F, P, Ca, K, Cl⁻, pH, Mg, Mn, Na, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, temperatura, ukupni organski ugljik – TOC, utrošak KMnO₄, vodljivost, Fe, HCO₃⁻). Druga kombinacija ima 15 parametara ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, d-excess, NH₄⁺, F, P, Ca, K, Cl⁻, Mg, Na,

NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Treća kombinacija ima 8 parametara ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, d-excess, pH, temperatura, ukupni organski ugljik – TOC, utrošak KMnO_4 , vodljivost.). Četvrta kombinacija ima 6 parametara ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, d-excess, As, Mn, Fe). Ukupno je dobiveno 40 dendrograma od kojih su u ovom poglavlju odabrana četiri (po jedan za svaku kombinaciju) za koje se smatra da su najreprezentativniji. Ostali dendrogrami zajedno s njihovim promjenama veznih udaljenosti korištenih pri određivanju klastera prikazani su priložima 13-16.

Na slici 5.6. prikazan je dendrogram za 23 parametra, dok slika 5.7. prikazuje promjenu veznih udaljenosti korištenih pri određivanju klastera. Kao najreprezentativniji rezultati odabrani su oni koji su dobiveni korištenjem metoda engl. *Single Linkage* i engl. *Euclidean distances*. Na petom koraku određen je konačan broj klastera (šest).

Prvi klaster čini crpilište Strošinci. U odnosu su na druge klasterne ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$, najviše koncentracije As, Cl, Na i SO_4^{2-} , najvišu temperaturu te najniže koncentracije Ca i Mg.

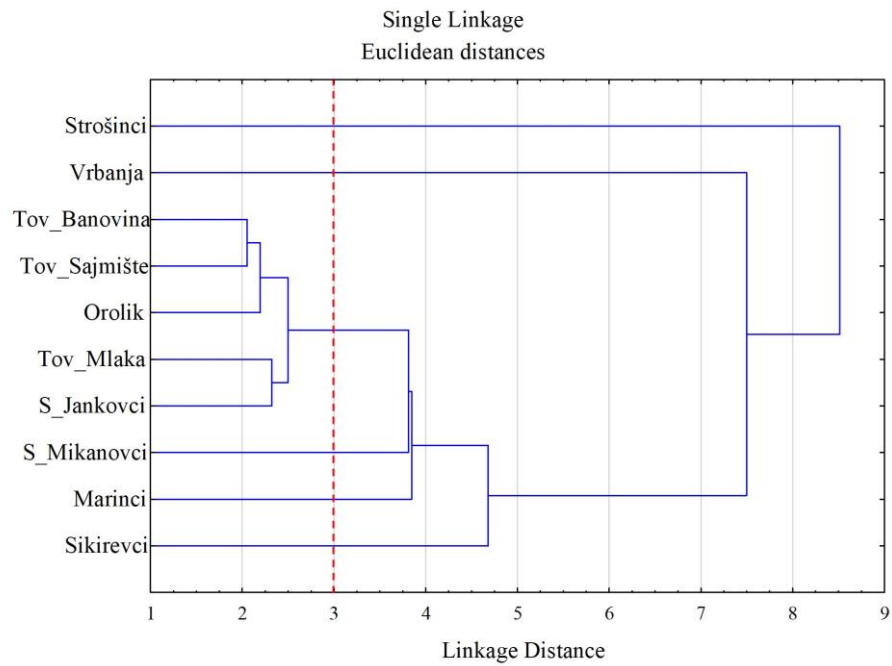
Drugi klaster čini crpilište Vrbanja. Uz prvi klaster, ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ i najniži d-excess u usporedbi s ostalim klasterima. Specifičnosti ovog klastera su najviše koncentracije NH_4^+ , F, P, Mn, Fe i HCO_3^- , najveća vodljivost te najniže koncentracije NO_3^- i SO_4^{2-} .

Trećem klasteru pripadaju crpilišta Banovina, Sajmište, Orolik, Mlaka i Stari Jankovci. U klasteru koncentracije Fe i Mn variraju, dok ostali parametri imaju slične vrijednosti koncentracija. Crpilište Stari Jankovci ima najviše koncentracije Fe i Mn te najveću vodljivost, a crpilište Mlaka ima najniže koncentracije Fe i Mn u odnosu na ostala crpilišta unutar klastera. Karakteristično je da klaster ima najveće vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, a za $\delta^2\text{H}$ vrijedi isto osim u slučaju usporedbe crpilišta Orolik i Sikirevci (Sikirevci imaju veći $\delta^2\text{H}$). Klaster ima najviše koncentracije NO_3^- u odnosu na ostale klasterne izuzevši četvrti klaster.

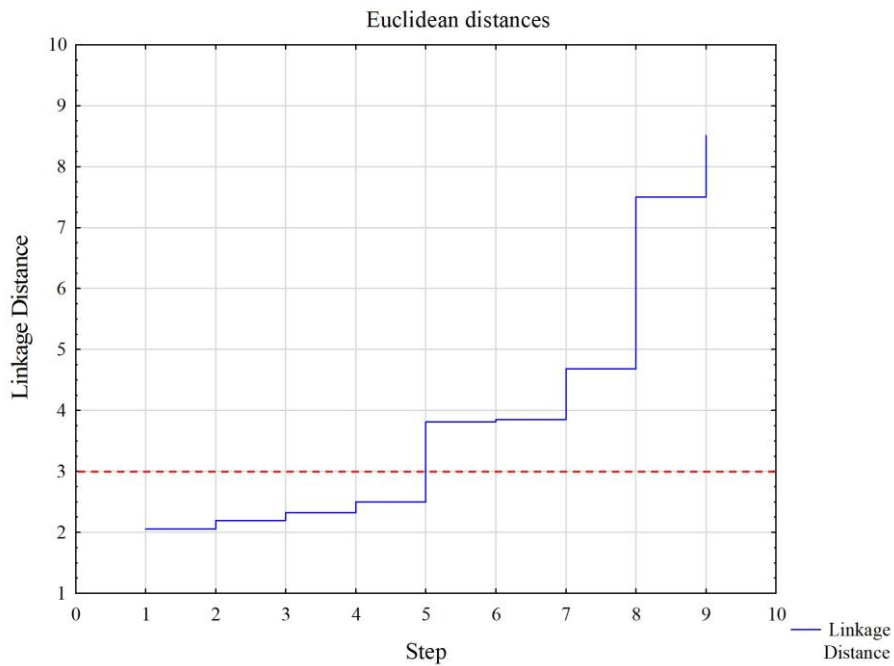
Četvrti klaster čini crpilište Stari Mikanovci. Klaster ima negativnije δ vrijednosti od svih ostalih klastera osim prvog i drugog. Najviše koncentracije NO_3^- i NO_2^- , a najniže koncentracije NH_4^+ , Mn i Fe su u ovom klasteru.

Petom klasteru pripada crpilište Marinci. Izdvajaju se koncentracije P i Na jer su više nego kod svih klastera osim u prvom i drugom. Također koncentracije NH_4^+ , Mn, Fe i HCO_3^- su više od svih klastera osim u drugom.

Šesti klaster čini crpilište Sikirevci. Ovaj klaster ima najveću vrijednost d-excessa, najnižu koncentraciju F, Na i HCO_3^- , najnižu temperaturu i vodljivost u odnosu na ostala crpilišta. Nakon prvog klastera, ima najvišu koncentraciju Cl i SO_4^{2-} .



Slika 5.6. Klaster analiza za 23 varijable.



Slika 5.7. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 23 parametra.

Na slici 5.8. prikazan je dendrogram za 15 parametra, dok slika 5.9. prikazuje promjenu veznih udaljenosti korištenih pri određivanju klastera. Kao najreprezentativniji rezultati odabrani su oni koji

su dobiveni korištenjem metoda metoda engl. *Single Linkage* i engl. *Euclidean distances*. Na petom koraku određen je konačan broj klastera (šest).

Prvi klaster čini crpilište Strošinci. U odnosu su na druge klastere ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$, najviše koncentracije Cl^- , Na i SO_4^{2-} te najniže koncentracije Ca i Mg.

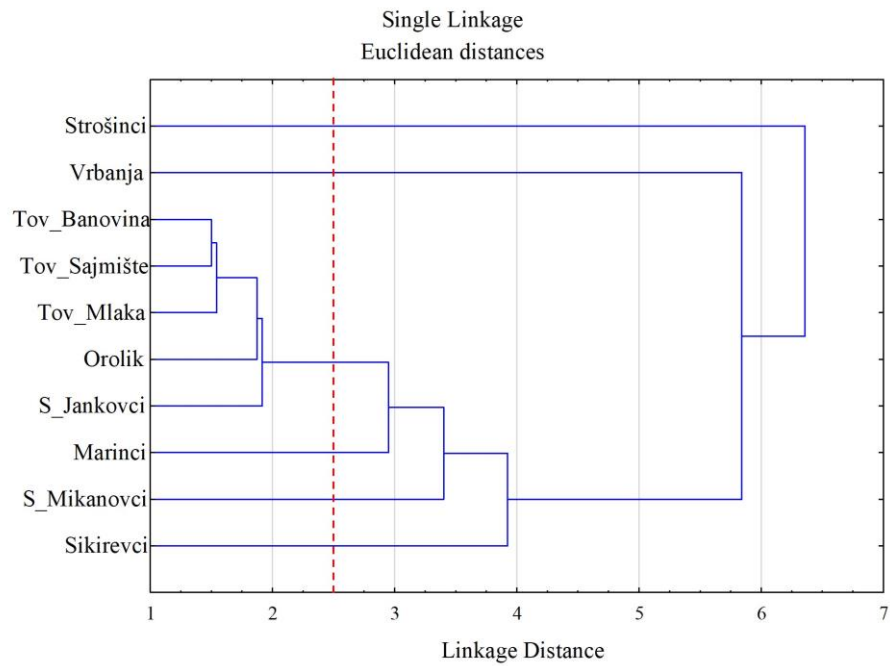
Drugi klaster čini crpilište Vrbanja. Nakon prvog klastera, ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ i najniži d-excess u usporedbi s ostalim klasterima. Specifičnosti klastera su najviše koncentracije NH_4^+ , F, P i HCO_3^- i najniže koncentracije NO_3^- i SO_4^{2-} .

Trećem klasteru pripadaju crpilišta Banovina, Sajmište, Mlaka, Orolik, i Stari Jankovci. U klasteru su parametri bliskih vrijednosti. Jedino crpilište Mlaka ima najviše koncentracije Na unutar klastera. Karakteristično je da ovaj klaster ima najveće vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, a za $\delta^2\text{H}$ vrijedi isto osim u slučaju usporedbe crpilišta Orolik i Sikirevci (Sikirevci imaju veći $\delta^2\text{H}$). Ovaj klaster ima najviše koncentracije NO_3^- u odnosu na ostale klastere izuzevši peti klaster.

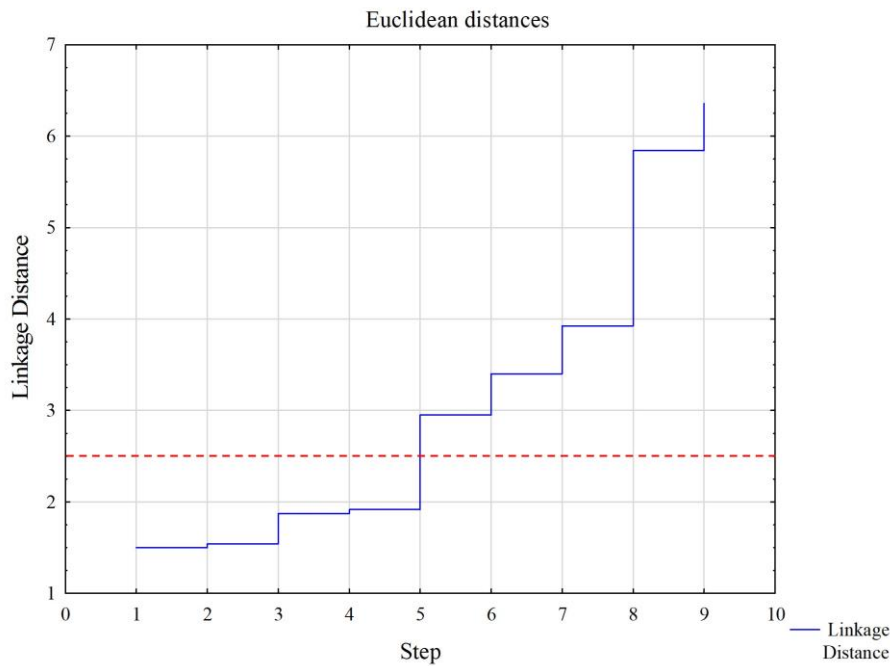
Četvrtom klasteru pripada crpilište Marinci. Izdvaja se koncentracija P jer je viša nego kod svih klastera osim u prvom i drugom. Isto tako koncentracije NH_4^+ i HCO_3^- su više od svih klastera osim u drugom. Koncentracija NO_3^- je, nakon prvog i drugog klastera, najniža.

Peti klaster čini crpilište Stari Mikanovci. Ovaj klaster ima negativnije δ vrijednosti od svih ostalih klastera osim prvog i drugog. Specifično za ovaj klaster su najviše koncentracije NO_3^- i NO_2^- , a najniže koncentracije NH_4^+ .

Šesti klaster čini crpilište Sikirevci. Klaster ima najveću vrijednost d-excessa, najnižu koncentraciju F, Na i HCO_3^- u odnosu na ostala crpilišta. Nakon prvog klastera, ovaj klaster ima najvišu koncentraciju Cl^- i SO_4^{2-} .



Slika 5.8. Klaster analiza za 15 parametara.



Slika 5.9. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 15 parametra.

Na slici 5.10. prikazan je dendrogram za 8 parametra, slika 5.11. prikazuje promjenu veznih udaljenosti korištenih pri određivanju klastera. Kao najreprezentativniji rezultati odabrani su oni koji

su dobiveni korištenjem metoda engl. *Complete Linkage* i engl. *Euclidean distances*. Na četvrtom koraku određen je konačan broj klastera (sedam).

Prvi klaster čini crpilište Strošinci. U odnosu su na druge klastere ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ i najvišu temperaturu. Nakon drugog klastera, ima najveću vodljivost.

Drugi klaster čini crpilište Vrbanja. Nakon prvog klastera, ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ i najniži d-excess u usporedbi s ostalim klasterima. Specifičnost ovog klastera je najveća vodljivost.

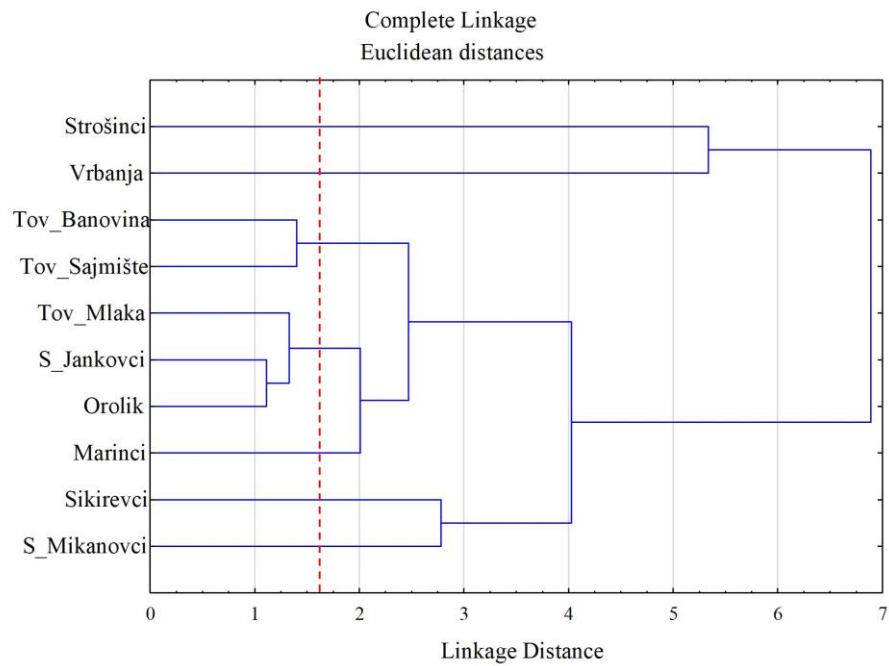
Trećem klasteru pripadaju crpilišta Banovina i Sajmište čije su vrijednosti parametara vrlo slične. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ su najveće u klasteru u odnosu na druge klastere. D-excess im je istog iznosa.

Četvrti klaster čine crpilišta Mlaka, Stari Jankovci i Orolik. Vrijednosti parametara su slične, $\delta^{18}\text{O}$ je istog iznosa za crpilišta Stari Jankovci i Orolik. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ su veće u odnosu na ostale klastere osim od onih u trećem klasteru. Svi ostali parametri su sličnih vrijednosti, jedino je vodljivost crpilišta Stari Jankovci nešto veća u odnosu na ostala crpilišta u klasteru.

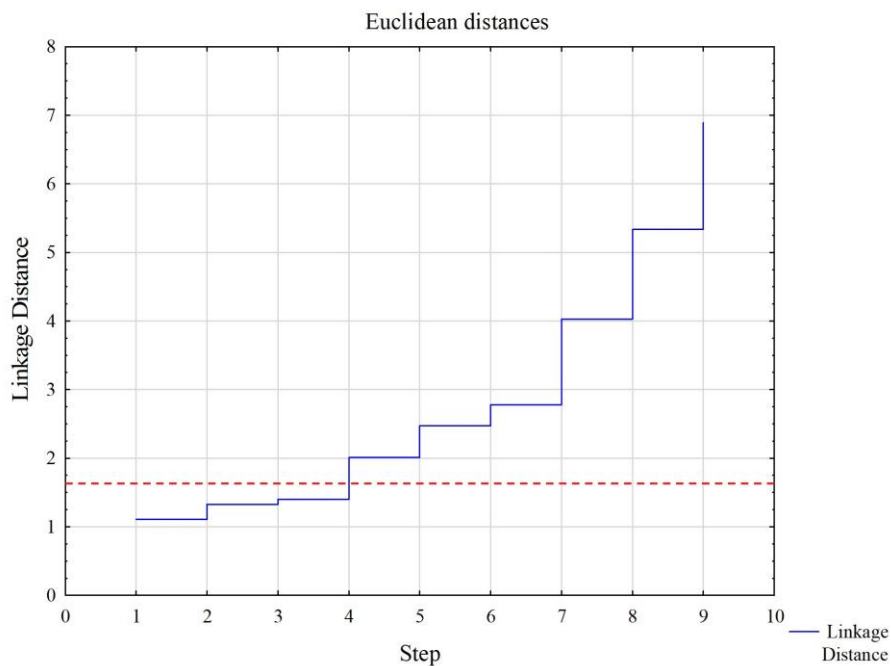
Petom klasteru pripada crpilište Marinci. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ su veće od prvog, drugog i sedmog klastera, ali manje od trećeg, četvrtog i šestog (iznimka je šesti klaster, Sikirevci ima $\delta^{18}\text{O}$ manji od crpilišta Marinci). Temperatura je nešto veća u odnosu na ostale klastere, ali manja u usporedbi s prvim klasterom.

Šesti klaster čini crpilište Sikirevci. Klaster ima najveću vrijednost d-excessa, najnižu temperaturu i vodljivost u odnosu na ostale klastere.

Sedmi klaster čini crpilište Stari Mikanovci. Klaster ima negativnije δ vrijednosti od svih ostalih klastera osim prvog i drugog. U odnosu na ostale klastere ima veći iznos d-excessa ne uzimajući u obzir prvi i šesti klaster. Temperatura je nešto veća u usporedbi s drugim klasterima, no manja od one u prvom i petom klasteru.



Slika 5.10. Klaster analiza za 8 parametara.



Slika 5.11. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 8 parametra.

Na slici 5.12. prikazan je dendrogram za 6 parametra, slika 5.13. prikazuje promjenu veznih udaljenosti korištenih pri određivanju klastera. Kao najreprezentativniji rezultati odabrani su oni koji

su dobiveni korištenjem metoda engl. *Unweighted pair-group average* i engl. *Euclidean distances*. Na četvrtom koraku određen je konačan broj klastera (sedam).

Prvi klaster čini crpilište Strošinci. U odnosu su na druge klastere ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Ima najvišu koncentraciju As u odnosu na ostale klastere. Koncentracija Mn je viša nego kod ostalih klastera, ali niža nego u sedmom klasteru. Koncentracija Fe je nešto viša u usporedbi s trećim, četvrtim i šestim klasterom te samo za crpilište Orolik u petom klasteru.

Drugi klaster čini crpilište Vrbanja. Nakon prvog klastera, ima najnegativnije vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ i najniži d-excess u usporedbi s ostalim klasterima. Nakon prvog klastera, ima najvišu koncentraciju As. Najviše koncentracije Mn i Fe su u ovom klasteru.

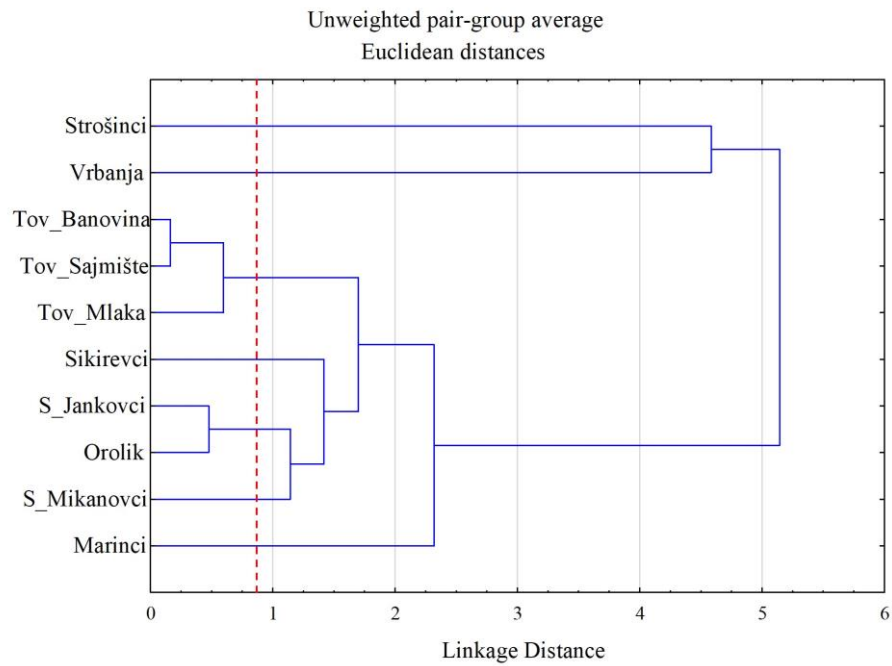
Trećem klasteru pripadaju crpilišta Banovina, Sajmište i Mlaka čije su vrijednosti parametara vrlo slične. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ su najveće, a d-excessa najmanje u ovom klasteru u odnosu na druge klastere. Ostali parametri su međusobno sličnih vrijednosti, no koncentracije Mn i Fe su niže u usporedbi s drugim klasterima osim koncentracija u četvrtom i šestom klasteru.

Četvrti klaster čini crpilište Sikirevci. Ovaj klaster ima najveću vrijednost d-excessa, vrijednosti $\delta^2\text{H}$ je veća u odnosu na sve klastere osim za treći (iznimka je crpilište Stari Jankovci u petom klasteru čija je vrijednost $\delta^2\text{H}$ veća od vrijednosti $\delta^2\text{H}$ za crpilište Sikirevci). Koncentracije As su najviše ako se izuzmu prvi i drugi klaster.

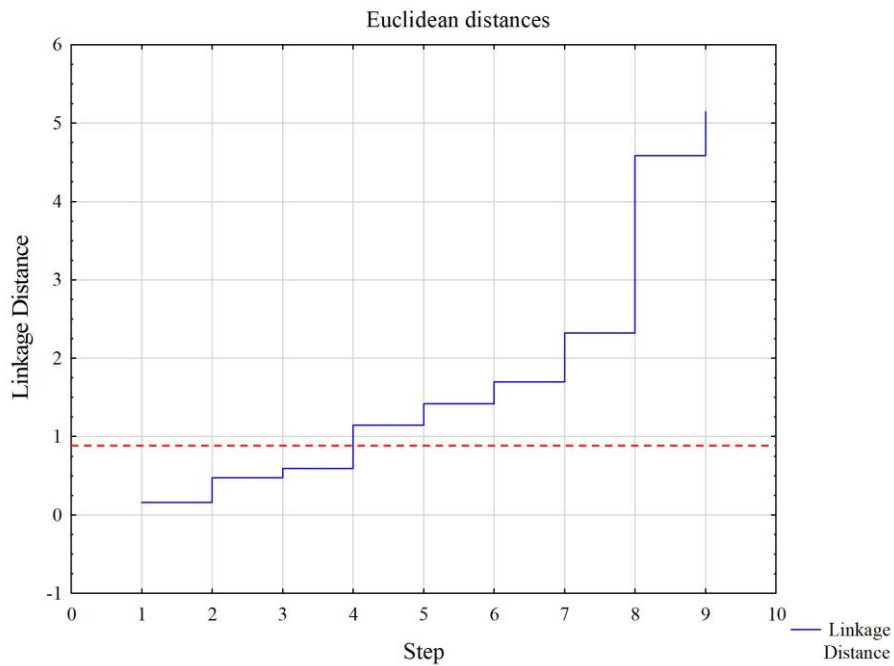
Peti klaster čine crpilišta Stari Jankovci i Orolik. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ su veće od prvog, drugog, četvrtog, šestog i sedmog klastera (iznimno crpilište Orolik ima manju vrijednost $\delta^2\text{H}$ nego crpilište Sikirevci u četvrtom klasteru). Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ su istih iznosa. Koncentracije Mn i Fe su više u odnosu na treći, četvrti i šesti klaster, no niže u odnosu na prvi, drugi i sedmi klaster. Iznimka je u prvom klasteru čija koncentracija Fe je niža nego za crpilište Stare Jankovce u ovom klasteru.

Šesti klaster čini crpilište Stari Mikanovci. Klaster ima negativnije δ vrijednosti od svih ostalih klastera osim prvog i drugog. U odnosu na ostale klastere ima veći iznos d-excessa ne uzimajući u obzir prvi i četvrti klaster. Najniže koncentracije Mn i Fe su u ovom klasteru.

Sedmom klasteru pripada crpilište Marinci. Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ su veće od prvog, drugog i šestog klastera, ali manje od trećeg, četvrtog i petog (iznimka je četvrti klaster, crpilište Sikirevci čija vrijednost $\delta^{18}\text{O}$ manja od crpilišta Marinci). Nakon drugog klastera, ovaj klaster ima najvišu koncentraciju Mn i Fe.



Slika 5.12. Klaster analiza za 6 parametara.



Slika 5.13. Promjena vezne udaljenosti prilikom određivanja klastera za 6 parametra.

Bez obzira koja je metoda korištena i koliko je parametara uključeno u klaster analizu, jasno je kako na području istraživanja postoji šest ili sedam klastera. U svakoj su kombinaciji kao klasteri izdvajani

crpilišta Strošinci, Vrbanja, Stari Mikanovci, Marinci i Sikirevci, dok su se različito grupirala crpilišta u Tovarniku (Banovina, Sajmište i Mlaka) s crpilištima Orolik i Stari Jankovci.

Prema slici 3.1. i tablici 3.1. vidljivo je kako su lokacije crpilišta Sajmište, Banovina i Mlaka geografski jako blizu. Prema prethodnim istraživanjima (Rečić, 2022) na tom području nalazi se dva do tri vodonosna sloja što odgovara i broju filtera u zdencima (dva do tri). Za očekivati je da su sličnog izotopnog i kemijskog sastava na što i upućuju dobiveni rezultati.

Iako geografske udaljenosti crpilišta u Oroliku, Starim Jankovcima i Marincima nisu jako velike (zračna udaljenost Marinci-Stari Jankovci manja od 10 km, Stari Jankovci-Orolik manja od 8 km, Marinci-Orolik manja od 16 km), postoje razlike u izotopnom sastavu između nabrojanih crpilišta. Na području Marinaca nalazi se prema GK M 1:100 000 (HGI, 2009) rasjed te barem pet ili šest vodonosnih slojeva (Rečić, 2022) što odgovara broju filtera (pet). Broj vodonosnih slojeva idući prema Starim Jankovcima i Oroliku se smanjuje na dva. Miješanje vode iz dubljih slojeva bi moglo objasniti zašto crpilište Marinci ima nešto negativnije δ vrijednosti od crpilišta u Starim Jankovcima i Oroliku. Na području crpilišta Orolik pojavljuje se rasjed vidljiv na GK M 1:100 000 (HGI, 2009), dok prema Rečić 2022, između crpilišta Stari Jankovci i Orolik postoji dva do tri vodonosna sloja pri čemu plići slojevi nisu kontinuirani. Broj filtera (dva) se podudara s pretpostavljenim brojem vodonosnih slojeva, a zahvaćanje istog dubljeg sloja bi moglo objasniti sličnosti u izotopnom sastavu spomenutih crpilišta.

Crpilište Stari Mikanovci je geografski udaljeno od ostalih crpilišta, a na tom području pretpostavljena su dva vodonosna sloja (Rečić, 2022) koji po broju ostaju jednaki idući prema istoku (Stari Jankovci), ali nisu kontinuirani. Prema GK M 1:100 000 (HGI, 2009) na ovom području postoji rasjed. Broj filtera (dva) odgovara pretpostavljenom broju slojeva. Pretpostavlja se kako rasjed i diskontinuiranost sloja uzrokuju razlike u izotopnom sastavu u odnosu na ostala crpilišta.

Izrazito negativne vrijednosti izotopnog sastava na području crpilišta Vrbanja u usporedbi s ostalim crpilištima bi se mogle objasniti zahvaćanjem dubokog sloja. Na tom području (Rečić, 2022) postoje dva sloja s time da je jedan vrlo plitki, a drugi duboki. Filter zdenca zahvaća dublji sloj.

Iako se crpilište Sikirevci nalazi najbliže rijeci Savi, različit je izotopni sastav rijeke Save i podzemne vode u Sikirevcima (slika 4.2.). Prema prethodnim istraživanjima (Kopić, 2016) Sikirevci pripadaju aluvijalnim naslagama rijeke Bosne te se zbog toga pretpostavlja kako veći utjecaj na crpilište ima rijeka Bosna što bi svakako trebao biti predmet budućih istraživanja. Broj filtera na ovom području je četiri ili pet, a prema Rečić (2022) ovdje se nalaze četiri glavna vodonosna sloja.

Crpilište Strošinci (dva filtera) se poprilično razlikuje od ostalih crpilišta (najviše koncentracije As, Cl, Na, SO_4^{2-} i najviša temperatura, najnegativnije δ vrijednosti, a najniže koncentracije Ca i Mg). Potrebna su detaljna buduća istraživanja koja će objasniti zašto se Strošinci toliko razlikuju.

6. Zaključak

Rezultati izotopnog sastava na području istraživanja ukazuju na to da crpilišta Strošinci i Vrbanja imaju najnegativnije δ vrijednosti u odnosu na ostala crpilišta. Crpilišta u Tovarniku imaju međusobno sličan izotopni sastav zbog geografske blizine. Prosjek rijeke Save je udaljen od svih crpilišta, te je udaljen od LMWL Ljubljane i Zagreba. Većina crpilišta je iznad LMWL Ljubljane i Zagreba, osim Vrbanje čiji izotopni sastav pada na LMWL Zagreb te crpilišta u Tovarniku koja su po sastavu slična LMWL Ljubljane. Unatoč navedenom, vidljivo je kako podzemna voda nije u izravnom kontaktu s oborinom zato što su sva crpilišta vrlo udaljena od prosjeka oborina Ljubljane i Zagreb-Grič. Jedino su prosječne vrijednosti izotopa za rijeku Savu bliže prosjecima izotopnog sastava oborina mjerenih u Ljubljani i Zagrebu.

Izradom box plotova za d-excess i $\delta^{18}\text{O}$ vidljivo je kako postoje manje uočljive razlike između crpilišta i rijeke Save kad u pitanje d-excess nego $\delta^{18}\text{O}$. Crpilišta su se mogla okvirno grupirati u pet ili šest različitih geokemijskih sredina ukoliko se gleda $\delta^{18}\text{O}$.

Na području istraživanja zastupljen je visok sadržaj CaCO_3 u formi kalcita i dolomita. Zahvaljujući reduktivnim uvjetima taloženja alumosilikati se alteriraju u minerale glina te se kationskom zamjenom Ca^{2+} i Mg^{2+} s Na^+ u kristalnim rešetkama minerala glina oslobađaju se Na^+ ioni u vodenoj otopini. Kod crpilišta Vrbanja i Strošinci ovaj proces je izražen što rezultira Na-HCO_3 hidrogeokemijskim facijesom. Kod ostalih crpilišta (Mlaka, Sajmište, Banovina, Stari Mikanovci, Marinci, Orolik, Sikirevci i Stari Jankovci) ovaj proces nije dominantan te imaju CaMg-HCO_3 hidrogeokemijski facijes.

Navedeni rezultati upućuju na grupiranje crpilišta s obzirom na izotopni sastav, hidrogeokemijske facijese i ostale kemijske parametre. Klaster analizom je zaključeno kako postoji šest ili sedam različitih klastera na području istraživanja.

Crpilišta u Tovarniku (Sajmište, Banovina i Mlaka) su prema izotopnom i kemijskom sastavu međusobno slična zbog njihove geografske blizine. Pretpostavlja se da crpilišta Stari Jankovci i Orolik zahvaćaju isti dublji, drugi vodonosni sloj te zato imaju sličan izotopni sastav. Crpilište Orolik je slično crpilištima Stari Jankovci i Orolik po kemijskom sastavu, no na tom se području nalazi veći broj vodonosnih slojeva što upućuje na vjerojatno miješanje vode iz dubljih slojeva koja uvjetuje razlike u izotopnom sastavu. Crpilište Stari Mikanovci u odnosu na ostala crpilišta imaju drukčiji izotopni sastav zbog pretpostavljene diskontinuiranosti vodonosnih slojeva. Zahvaćanje dubokog sloja na području crpilišta Vrbanja bi moglo objasniti izrazito negativne δ vrijednosti. Pretpostavlja se da na crpilište Sikirevci veći utjecaj ima rijeka Bosna koja uzrokuje razlike u izotopnom sastavu. Crpilište Strošinci je izdvojeno, jer izotopni i kemijski sastav odstupa u odnosu na ostala crpilišta.

Budući predmeti istraživanja trebali bi biti utjecaj rijeke Bosne i podzemne vode s desne obale rijeke Save na kakvoću podzemne vode na lokaciji crpilišta u Sikirevcima te crpilište Strošinci koje se, s obzirom na promatrane značajke, uvelike razlikuje od ostalih crpilišta na području istraživanja. Za točnije pretpostavke o sličnostima i različitostima pojedinih crpilišta potrebno je imati duži i kontinuirani niz podataka o izotopnom sastavu i kemijskim parametrima, ali ne samo podzemne vode, već i svih rijeka koje protječu kroz istraživano područje, kao i oborini koja pada na tom području.

7. Popis literature

Bačani, A. (1997): Značajke hidrauličkih granica vodonosnih slojeva na vododjelnici savskog i dravskog porječja u istočnoj Slavoniji. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Bačani, A. i Vlahović, T. (2012): Hidrogeologija: primjena u graditeljstvu. Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Sveučilišta u Splitu.

Borem, A. i Fritsche-Neto, R. (2014): Biotechnology and Plant Breeding. Applications and Approaches for Developing Improved Cultivars.

Briški, M., Brkić, Ž. i Urumović, K. (2013): Konceptualni model vodonosnog sustava na širem području Sikirevaca, Zbornik radova, V savjetovanje geologa Bosne i Hercegovine, 77-78, Pale.

Brkić, M., Galović, I., Buzaljko, R., Prtoljan, B., Jagačić, T., Kovačić, M., Magaš, N., Šparica, M., Hećimović, I., Oštrić, N., Pavelić, D., Vrhovčić, J., Magaš, M. i Šparica, M. (1989): Osnovna geološka karta, list Vinkovci, 1:100.000. Geološki zavod, Zagreb i Geoinženjering, Sarajevo.

Buškulčić, P. (2019): Hidrogeokemijske značajke podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Diplomski rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Buzaljko, R., Vujnović, L., Olujić, J. i Marković, S. (1985): Osnovna geološka karta, list Brčko, 1:100.000. RO Geoinženjering, OOUR Geoinstitut, Sarajevo i Geološki zavod, Zagreb.

Capar A. (1992): Poznavanje i istraženost hidrogeologije savskog sliva Istočne Slavonije. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 4, 23-35, Zagreb.

Coplen, T. B. i Wassenaar, L. I. (2015): LIMS for Lasers 2015 for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^2\text{H}$, $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of waters using laser absorption spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 29 (22), pp. 2122-2130.

Craig, H., (1961): Isotopic variations in meteoric waters, Science 133, 1702-1703.

Čičulić-Trifunović, M. i Galović, I. (1984): Osnovna geološka karta, list Bačka Palanka, 1:100.000. RO Geološki institut, Beograd i Geološki zavod, Zagreb.

Filipović, V. (2021): Podrijetlo i kakvoća vode na izvorištu Sikirevci. Završni rad. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Freeze, R. A. (1977): Groundwater, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs.

Galović, I., Brkić, M. i Buzaljko, R. (1989): Tumač za list Vinkovci, L 34-98, Osnovna geološka karta SFRJ 1:100.000, Institut geoloških istraživanja, Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Gorjanović-Kramberger, D. (1922): Morfolojske i hidrografijske prilike prapornih predjela u Srijemu te pograničnih česti županije virovitičke. Glasnik Hrv. prir. društva, 34/2, 111-164, Zagreb.

Grgić, S., Horvatinčić, N. i Miletić, P. (1992): Radiocharbon and tritium measurment of groundwaters in Eastern Slavonia, Geol. vjesnik, 44, 309-312, Zagreb.

Hair Jr. F. J., Black, C. W., Babin, J. B. i Anderson, E. R. (2019): Multivariate Data Analysis, Eighth Edition.

Halle, R. (2004): Kemizam i obrada vode, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Hernitz, Z. (1983): Dubinski strukturno-tektonski odnosu u području istočne Slavonije. Disertacija. Jugosl. Komitet svjet. kogr. za naftu, „Nafta“, 1-221, Zagreb.

Hrvatski geološki institut (2009): Geološka karta Republike Hrvatske M 1:300.000. – Hrvatski geološki institut, Zavod za geologiju, Zagreb.

Kopić, J. (2016): Određivanje specifične ranjivosti vodonosnika u priljevnom području regionalnog crpilišta „Istočna Slavonija“ : doktorski rad. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Kopić, J., Loborec, J. i Nakić, Z. (2016): Hydrogeological and hydrogeochemical characteristics of a wider area of the regional well field Eastern Slavonia – Sikirevci, Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 31(3), pp. 47–66. doi: 10.17794/rgn.2016.3.4.

Magaš, N., Mamužić, P., Matičec, D., Prtoljan, B., Galović, I., Sarkotić Šlat, M., Glovacki Jernej, Ž. i Jagaćić, T. (1987): Osnovna geološka karta, list Osijek, 1:100.000. Geološki zavod, Zagreb.

Miletić, P., Bačani, A., Mayer, D. i Capar, A. (1986): Prilog poznavanju hidrogeoloških značajki prve hidrogeološke zone na području Istočne Slavonije. Geol. vjesnik, 39, 137-150, Zagreb.

Miletić, P., Capar, A., Heinrich-Miletić, M., Gjetvaj, G., Shewaje, T., Grgić, S., Blažević, Z. i Bačani, A. (1992): Evidencija i gospodarenje rezervama podzemne vode Republike Hrvatske. Izvještaj o izvršenim radovima 1991. god. Fond dokumentacije Hrvatske vodoprivrede, Zagreb.

Miletić, P., Nowinski, A. i Urumović, K. (1975): O drugoj hidrogeološkoj zoni sjeverne Hrvatske. Zbornik radova Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, 97-100, Zagreb.

Miletić, P., Urumović, K. i Blašković, V. (1975a): Regionalna hidrogeološka istraživanja i hidrogeološka rajonizacija sjeverne Hrvatske, Zbornik radova Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, 93-95, Zagreb.

Mook, G., W. (2000): Enviromental Isotopes in the Hydrological Cycle Vol. 1, Principles and Applications. UNESCO/IAEA Series.

Nakić Z. i Kovač Z. (2017): Elaborat zona sanitarne zaštite izvorišta „Topolik“ – Privlaka i „Sojara“ – Vrbanja. Stručna studija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Nakić, Z. i Žugaj, R. (2008): Elaborat zaštitnih zona izvorišta „Ilača” - Ilača, „Banovina” - Tovarnik, „Stara Cigłana” – Nijemci i „Barbine” – Lipovac. Stručna studija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Narodne novine br. 91/2008. *Strategija upravljanja vodama*. Zagreb: Narodne novine d.d.

Pavelić, D. i Kovačić, M. (2018): Sedimentology and stratigraphy of the Neogene rift-type North Croatian Basin (Pannonian Basin System, Croatia) : A review. *Marine and petroleum geology*, 91, 455-469.

Prelogović, E. i Velić, J. (1992): Correlation of Quaternary Sediments and Tectonic Activity of the Eastern 55art of the Drava River Depression. *Geologia Croatica* 45, 151-162, Zagreb.

Rečić, A. (2022): 3D hidrogeološki model šireg vinkovačkog područja. Individualni znanstveni rad za rektorovu nagradu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

Sharp, Z. D. (2017): *Principles of Stable Isotope Geochemistry* 2nd Edition.

Šparica, M., Marinčić, S., Sikirica, V., Galović, I., Marković, S., Mamužić, P., Oštrić, N., Avanić, R., Buzaljko, R. i Mojićević, M. (1986): Osnovna geološka karta, list Slavonski Brod, 1:100.000. Geološki zavod, Zagreb i „Geoinženjering“-OOUR institut za geologiju, Sarajevo.

Urumović, K. (1982): Hidrogeološke značajke istočnog dijela Dravske potoline. Disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Univerziteta u Beogradu, 1-138, Beograd.

Urumović, K., Hernitz, Z. i Šimon, J. (1978): O kvartarnim naslagama istočne Posavine (SR Hrvatska). *Geološki vjesnik* 30/1, 297-308, Zagreb.

Urumović, K., Hernitz, Z., Šimon, J. i Velić, J. (1976): O propusnim mediju kvartarnih te gornjo i srednjopliocenskih naslaga sjeverne Hrvatske. *Zbrnik radova 4. jugoslavenskog simpozija o hidrogeologiji i inženjerskoj geologiji*, 1, 395-410, Skoplje.

Urumović, K., Šarin, A. i Donadini, K. (1981): Bilanca zaliha podzemnih voda u vodnom području „Drava-Dunav“ za 1979./1980. godinu. Fond dokumentacije Instituta za geološka istraživanja, Zagreb.

Vrhovčić, J., Mojićević, M., Anđelković, J., Marković, B., Pavlović, Z., Rajčević, D., Prtoljan, B. i Galović, I. (1984): Osnovna geološka karta, list Bijeljina, 1:100.000. OOUR Geoinstitut, Sarajevo, RO Geološki institut, Beograd i RO Geološki zavod, Zagreb.

Web izvori:

DHMZ oborine – (25.11.2021.)

https://meteo.hr/klima.php?section=klima_podaci¶m=k2_1&Godina=2021

Piper dijagram – (29.02.2019.)

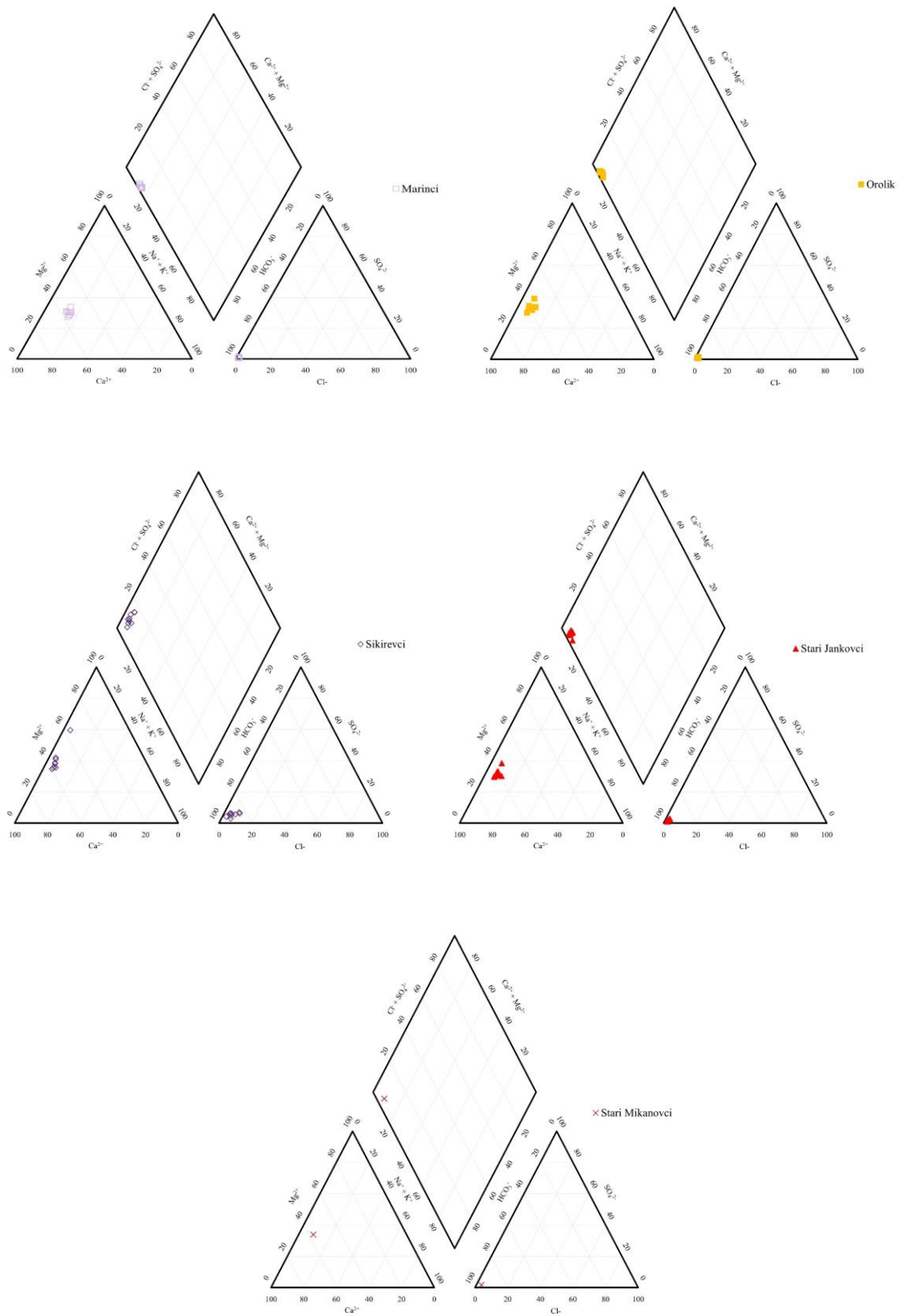
<https://nevada.usgs.gov/tech/excelforhydrology/WaterQualityTools/PiperPlot-QW.XLS>

Vinkovački vodovod i kanalizacija d.o.o. – (12.12.2022.)

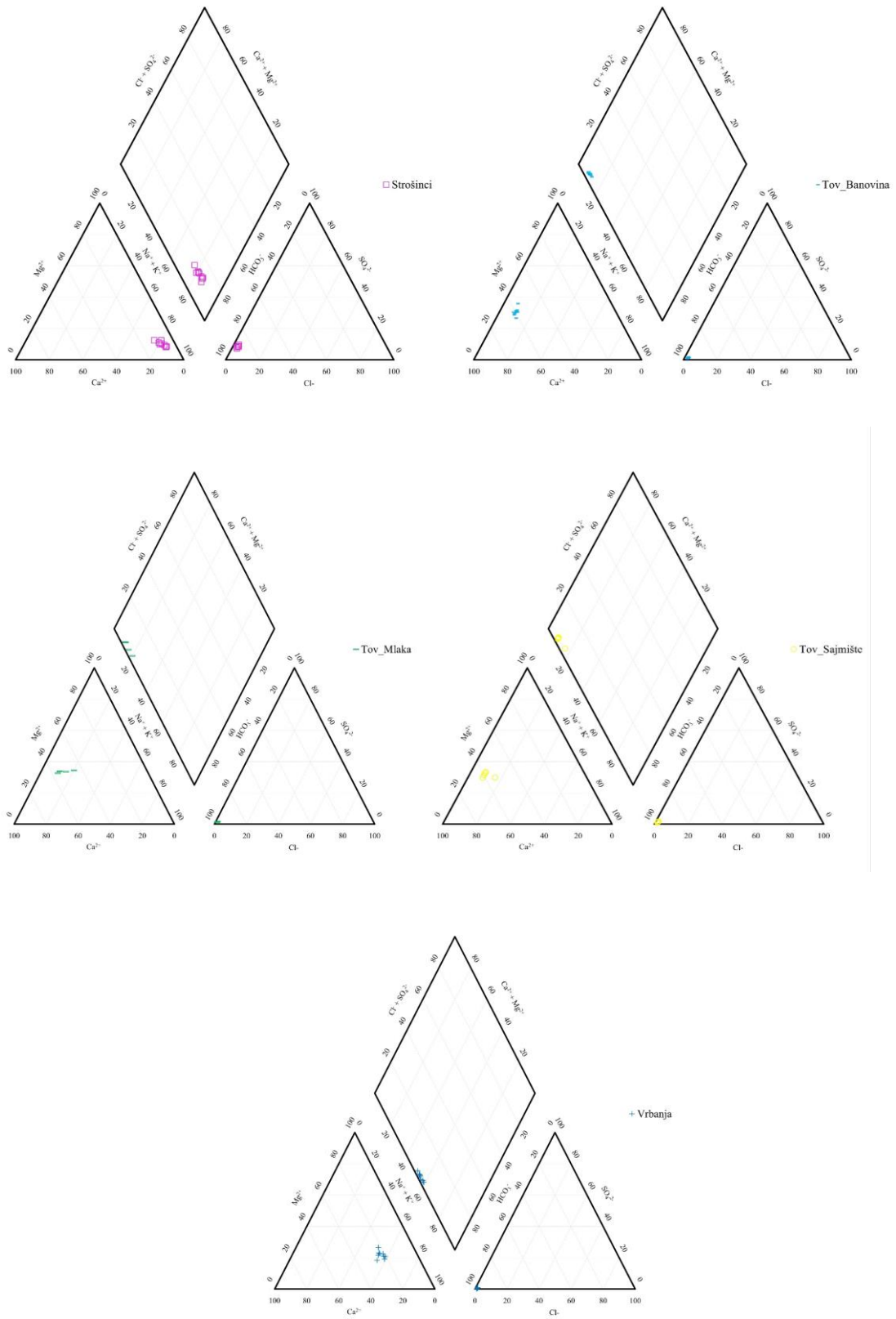
<https://vvk.hr/usluge/kvaliteta-vode/>

PRILOZI

Prilog 1. Hidrogeokemijski facijes za crpilišta Marinci, Orolik, Sikirevci, Stari Jankovci i Stari Mikanovci.



Prilog 2. Hidrogeokemijski facijes za crpilišta Strošinci, Tovarnik Banovina, Tovarnik Mlaka, Tovarnik Sajmište i Vrbanja.



Prilog 3. Osnovni statistički parametri za crpilište Sikirevci.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,079	0,090	0,036	0,098	0,020	0,258
Arsen (µg/l)	1,884	1,860	1,300	2,470	0,402	0,213
Fluoridi (mg/l)	0,072	0,059	0,024	0,130	0,040	0,561
Fosfati (µg/l)	38,667	30,000	22,000	80,000	22,085	0,571
Kalcij (mg/l)	50,222	49,000	45,000	56,000	4,055	0,081
Kalij (mg/l)	1,020	0,840	0,550	2,300	0,523	0,512
Kloridi (mg/l)	10,122	8,400	3,900	18,000	4,945	0,489
Konc. vodikovih iona (pH)	7,820	7,800	7,720	7,950	0,087	0,011
Magnezij (mg/l)	23,889	20,000	17,000	54,000	11,581	0,485
Mangan (µg/l)	9,047	3,000	1,000	39,000	12,214	1,350
Natrij (mg/l)	5,111	5,000	4,000	6,500	0,912	0,178
Nitrati (mg/l)	3,189	2,900	2,100	7,300	1,607	0,504
Nitriti (mg/l)	0,074	0,034	0,022	0,330	0,097	1,312
Sulfati (mg/l)	13,233	14,000	7,100	19,000	3,397	0,257
Temperatura (°C)	13,322	13,200	12,600	14,000	0,552	0,041
TOC (mg/l)	1,012	1,085	0,360	1,470	0,327	0,323
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,113	1,090	0,870	1,480	0,216	0,194
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	393,444	384,000	363,000	442,000	26,292	0,067
Željezo (µg/l)	46,473	30,660	1,000	164,700	51,191	1,102
Hidrogenkarbonat (mg/l)	273,667	275,000	214,000	370,000	42,143	0,154

Prilog 4. Osnovni statistički parametri za crpilište Stari Jankovci.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,077	0,071	0,054	0,098	0,016	0,209
Arsen (µg/l)	0,971	1,000	0,550	1,420	0,248	0,256
Fluoridi (mg/l)	0,092	0,088	0,053	0,130	0,029	0,317
Fosfati (µg/l)	39,091	27,000	10,000	190,000	50,477	1,291
Kalcij (mg/l)	100,727	100,000	87,000	113,000	6,198	0,062
Kalij (mg/l)	1,262	1,200	0,810	3,300	0,703	0,557
Kloridi (mg/l)	5,618	5,200	3,900	8,000	1,320	0,235
Konc. vodikovih iona (pH)	7,297	7,300	7,100	7,520	0,133	0,018
Magnezij (mg/l)	33,273	32,000	27,000	42,000	4,901	0,147
Mangan (µg/l)	28,909	32,700	11,000	39,000	8,110	0,281
Natrij (mg/l)	13,182	13,000	11,000	16,000	1,471	0,112
Nitrati (mg/l)	16,818	17,000	13,000	20,000	2,228	0,132
Nitriti (mg/l)	0,048	0,035	0,024	0,085	0,020	0,411
Sulfati (mg/l)	7,345	7,400	4,100	12,000	2,363	0,322
Temperatura (°C)	14,373	14,300	13,100	15,800	0,694	0,048
TOC (mg/l)	1,290	1,060	0,680	2,700	0,738	0,572
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,503	1,340	0,500	2,840	0,696	0,463
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	737,273	741,000	713,000	757,000	13,697	0,019
Željezo (µg/l)	143,843	123,000	97,800	232,670	45,755	0,318
Hidrogenkarbonat (mg/l)	485,000	476,000	415,000	588,000	57,465	0,118

Prilog 5. Osnovni statistički parametri za crpilište Strošinci.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,305	0,320	0,069	0,440	0,125	0,412
Arsen (µg/l)	10,242	10,005	8,150	12,600	1,810	0,177
Fluoridi (mg/l)	0,478	0,500	0,340	0,560	0,072	0,150
Fosfati (µg/l)	99,800	107,500	61,000	140,000	26,067	0,261
Kalcij (mg/l)	14,400	14,000	10,000	21,000	3,239	0,225
Kalij (mg/l)	1,086	1,100	0,420	1,500	0,335	0,308
Kloridi (mg/l)	10,190	10,000	8,400	11,000	0,846	0,083
Konc. vodikovih iona (pH)	8,115	8,110	8,000	8,200	0,061	0,008
Magnezij (mg/l)	11,670	11,500	8,600	15,000	2,354	0,202
Mangan (µg/l)	52,250	58,750	17,300	75,000	20,380	0,390
Natrij (mg/l)	174,700	174,000	162,000	189,000	9,056	0,052
Nitrati (mg/l)	2,053	2,200	0,580	3,100	1,071	0,522
Nitriti (mg/l)	0,049	0,047	0,024	0,085	0,020	0,412
Sulfati (mg/l)	39,600	39,000	33,000	45,000	4,142	0,105
Temperatura (°C)	22,050	21,950	19,100	23,500	1,339	0,061
TOC (mg/l)	1,148	0,920	0,680	2,230	0,570	0,496
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,296	1,105	0,850	2,160	0,498	0,384
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	855,700	858,500	833,000	883,000	21,151	0,025
Željezo (µg/l)	109,670	111,000	88,200	130,000	16,171	0,147
Hidrogenkarbonat (mg/l)	527,200	515,500	488,000	588,000	37,871	0,072

Prilog 6. Osnovni statistički parametri za crpilište Orolik.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,071	0,068	0,010	0,098	0,026	0,373
Arsen (µg/l)	0,714	0,765	0,280	1,150	0,341	0,478
Fluoridi (mg/l)	0,098	0,105	0,023	0,130	0,030	0,311
Fosfati (µg/l)	27,500	26,000	16,000	50,000	9,277	0,337
Kalcij (mg/l)	93,400	94,000	88,000	97,000	2,547	0,027
Kalij (mg/l)	1,042	1,050	0,660	1,300	0,194	0,186
Kloridi (mg/l)	3,770	3,750	3,100	5,000	0,531	0,141
Konc. vodikovih iona (pH)	7,394	7,400	7,200	7,520	0,106	0,014
Magnezij (mg/l)	33,100	32,000	27,000	41,000	4,483	0,135
Mangan (µg/l)	16,266	14,950	0,100	46,000	14,212	0,874
Natrij (mg/l)	14,460	14,000	11,000	19,000	2,344	0,162
Nitrati (mg/l)	13,400	13,000	10,000	16,000	2,119	0,158
Nitriti (mg/l)	0,057	0,060	0,024	0,100	0,025	0,444
Sulfati (mg/l)	3,830	4,300	2,000	5,000	1,047	0,273
Temperatura (°C)	14,770	14,600	13,900	17,100	0,913	0,062
TOC (mg/l)	1,235	1,250	0,340	2,000	0,590	0,478
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,331	1,010	0,770	2,820	0,683	0,513
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	680,000	684,000	624,000	700,000	22,156	0,033
Željezo (µg/l)	60,444	67,650	3,380	151,000	55,032	0,910
Hidrogenkarbonat (mg/l)	459,900	467,000	380,000	538,000	58,035	0,126

Prilog 7. Osnovni statistički parametri za crpilište Marinci.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,326	0,340	0,120	0,500	0,114	0,348
Arsen ($\mu\text{g/l}$)	1,092	1,000	0,360	2,050	0,486	0,445
Fluoridi (mg/l)	0,114	0,125	0,023	0,180	0,041	0,363
Fosfati ($\mu\text{g/l}$)	56,100	38,000	25,000	160,000	39,951	0,712
Kalcij (mg/l)	96,800	96,500	88,000	106,000	5,391	0,056
Kalij (mg/l)	1,239	0,980	0,650	3,500	0,814	0,657
Kloridi (mg/l)	4,190	3,900	3,000	6,300	1,067	0,255
Konc. vodikovih iona (pH)	7,590	7,600	7,430	7,830	0,110	0,015
Magnezij (mg/l)	32,100	32,000	28,000	40,000	3,315	0,103
Mangan ($\mu\text{g/l}$)	64,526	60,500	50,660	104,000	14,780	0,229
Natrij (mg/l)	29,100	29,000	26,000	34,000	2,283	0,078
Nitrati (mg/l)	2,334	2,500	0,580	5,100	1,407	0,603
Nitriti (mg/l)	0,047	0,036	0,024	0,085	0,020	0,426
Sulfati (mg/l)	3,840	4,300	2,000	4,700	0,981	0,256
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	16,060	16,300	14,800	16,600	0,615	0,038
TOC (mg/l)	1,152	1,000	0,950	1,700	0,312	0,271
Utrošak KMnO_4 (mg/l) O_2	1,249	1,150	0,530	2,130	0,446	0,357
Vodljivost ($\mu\text{S/cm}$) pri 20°C	733,800	736,000	701,000	765,000	18,317	0,025
Željezo ($\mu\text{g/l}$)	502,620	515,950	375,000	623,000	84,292	0,168
Hidrogenkarbonat (mg/l)	556,600	576,000	445,000	626,000	52,107	0,094

Prilog 8. Osnovni statistički parametri za crpilište Tovarnik Banovina.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,121	0,090	0,060	0,540	0,140	1,149
Arsen (µg/l)	0,650	0,400	0,330	1,000	0,336	0,516
Fluoridi (mg/l)	0,108	0,100	0,051	0,150	0,029	0,268
Fosfati (µg/l)	26,546	27,000	0,010	58,000	14,065	0,530
Kalcij (mg/l)	81,727	81,000	71,000	88,000	4,860	0,059
Kalij (mg/l)	1,185	1,100	0,680	3,200	0,691	0,583
Kloridi (mg/l)	3,436	3,400	2,700	4,300	0,535	0,156
Konc. vodikovih iona (pH)	7,421	7,410	7,200	7,550	0,094	0,013
Magnezij (mg/l)	25,909	25,000	21,000	34,000	4,300	0,166
Mangan (µg/l)	9,611	9,330	0,100	23,300	9,328	0,971
Natrij (mg/l)	13,364	13,000	12,000	16,000	1,120	0,084
Nitrati (mg/l)	15,636	16,000	14,000	17,000	1,206	0,077
Nitriti (mg/l)	0,048	0,040	0,024	0,085	0,019	0,401
Sulfati (mg/l)	3,918	4,100	2,000	4,700	0,902	0,230
Temperatura (°C)	13,545	14,100	8,300	14,800	1,780	0,131
TOC (mg/l)	1,378	1,200	0,280	3,100	0,940	0,682
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,180	1,160	0,630	2,520	0,579	0,491
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	597,364	604,000	557,000	614,000	17,368	0,029
Željezo (µg/l)	19,260	10,000	3,380	96,000	26,856	1,394
Hidrogenkarbonat (mg/l)	395,909	397,000	339,000	446,000	32,648	0,082

Prilog 9. Osnovni statistički parametri za crpilište Tovarnik Sajmište.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,077	0,090	0,055	0,090	0,018	0,232
Arsen ($\mu\text{g/l}$)	0,450	0,340	0,270	1,000	0,310	0,689
Fluoridi (mg/l)	0,141	0,130	0,097	0,180	0,034	0,238
Fosfati ($\mu\text{g/l}$)	29,000	30,000	25,000	33,000	3,082	0,106
Kalcij (mg/l)	79,800	80,000	78,000	82,000	1,483	0,019
Kalij (mg/l)	1,044	1,100	0,820	1,100	0,125	0,120
Kloridi (mg/l)	3,340	3,200	2,900	3,800	0,391	0,117
Konc. vodikovih iona (pH)	7,300	7,300	7,300	7,300	0,000	0,000
Magnezij (mg/l)	26,000	26,000	24,000	28,000	1,581	0,061
Mangan ($\mu\text{g/l}$)	2,114	0,160	0,100	10,000	4,409	2,085
Natrij (mg/l)	15,720	13,000	13,000	26,000	5,753	0,366
Nitrati (mg/l)	15,000	15,000	14,000	16,000	1,000	0,067
Nitriti (mg/l)	0,062	0,060	0,060	0,069	0,004	0,065
Sulfati (mg/l)	4,240	4,100	3,300	5,600	0,835	0,197
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	14,260	14,200	13,600	15,000	0,508	0,036
TOC (mg/l)	1,062	1,000	0,930	1,430	0,208	0,196
Utrošak KMnO_4 (mg/l) O_2	1,236	1,340	0,770	1,500	0,279	0,226
Vodljivost ($\mu\text{S/cm}$) pri 20°C	594,200	599,000	547,000	623,000	28,595	0,048
Željezo ($\mu\text{g/l}$)	10,904	3,380	3,380	41,000	16,824	1,543
Hidrogenkarbonat (mg/l)	382,000	384,000	336,000	415,000	29,368	0,077

Prilog 10. Osnovni statistički parametri za crpilište Tovarnik Mlaka.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,090	0,090	0,090	0,090	0,000	0,000
Arsen (µg/l)	0,268	0,265	0,250	0,290	0,021	0,077
Fluoridi (mg/l)	0,168	0,180	0,120	0,190	0,033	0,197
Fosfati (µg/l)	30,000	30,000	30,000	30,000	0,000	0,000
Kalcij (mg/l)	77,250	77,500	74,000	80,000	3,202	0,041
Kalij (mg/l)	1,275	1,100	1,100	1,800	0,350	0,275
Kloridi (mg/l)	2,925	2,900	2,900	3,000	0,050	0,017
Konc. vodikovih iona (pH)	7,400	7,400	7,300	7,500	0,115	0,016
Magnezij (mg/l)	30,500	30,000	28,000	34,000	2,517	0,083
Mangan (µg/l)	0,238	0,195	0,170	0,390	0,102	0,431
Natrij (mg/l)	24,750	22,500	17,000	37,000	9,032	0,365
Nitrati (mg/l)	16,000	16,000	15,000	17,000	0,816	0,051
Nitriti (mg/l)	0,060	0,060	0,060	0,060	0,000	0,000
Sulfati (mg/l)	4,725	4,650	4,100	5,500	0,732	0,155
Temperatura (°C)	13,725	14,850	9,300	15,900	3,014	0,220
TOC (mg/l)	1,083	1,100	0,930	1,200	0,139	0,128
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,503	1,310	0,860	2,530	0,732	0,487
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	663,250	665,500	643,000	679,000	15,370	0,023
Željezo (µg/l)	3,380	3,380	3,380	3,380	0,000	0,000
Hidrogenkarbonat (mg/l)	437,750	436,000	421,000	458,000	16,919	0,039

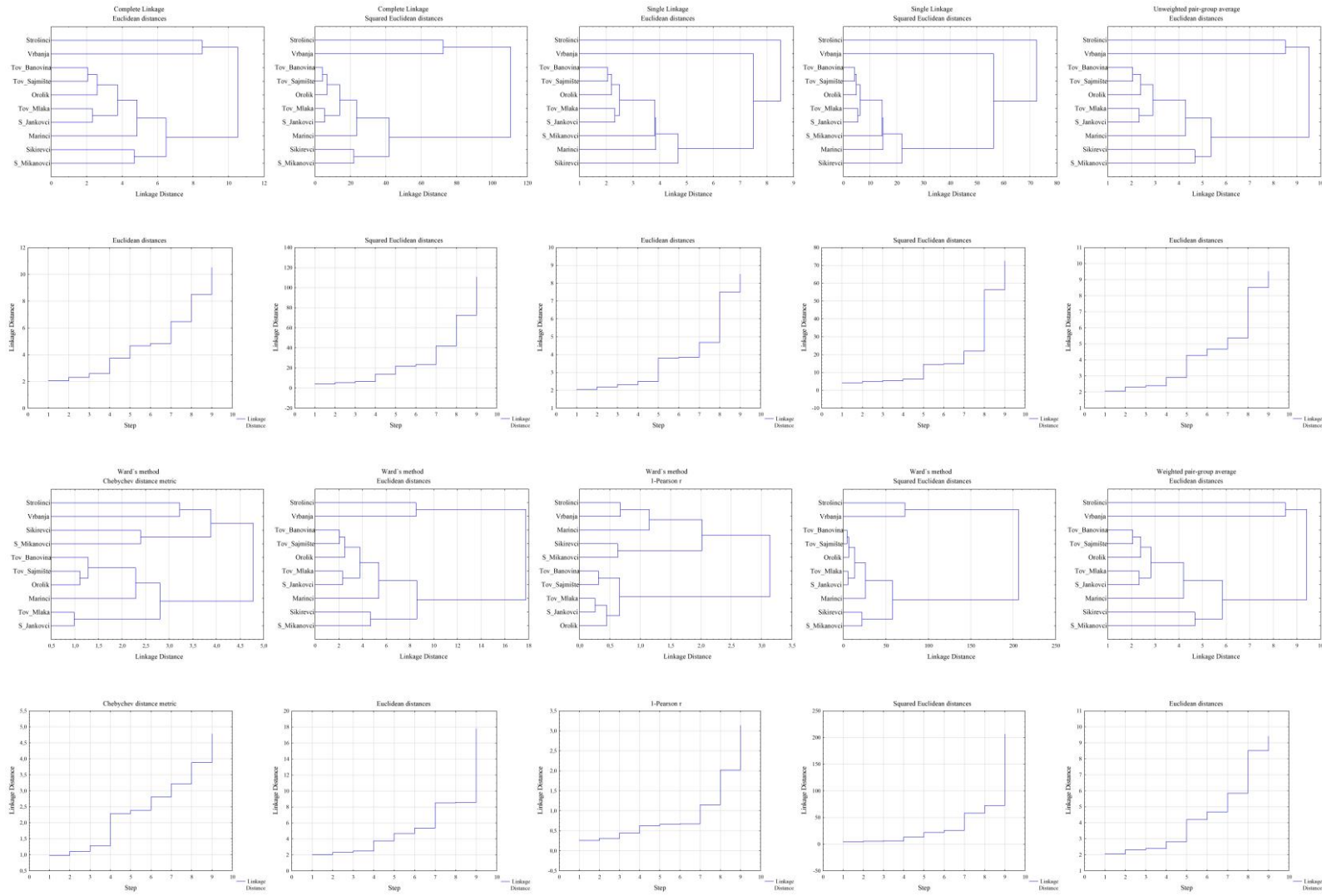
Prilog 11. Osnovni statistički parametri za crpilište Vrbanja.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,416	0,435	0,190	0,590	0,159	0,382
Arsen (µg/l)	8,491	8,390	7,650	10,000	0,638	0,075
Fluoridi (mg/l)	0,516	0,550	0,370	0,600	0,088	0,170
Fosfati (µg/l)	104,700	110,500	55,000	138,000	26,953	0,257
Kalcij (mg/l)	49,100	49,500	39,000	58,000	5,384	0,110
Kalij (mg/l)	0,965	0,960	0,500	1,600	0,309	0,320
Kloridi (mg/l)	3,750	3,800	3,300	4,100	0,255	0,068
Konc. vodikovih iona (pH)	7,732	7,750	7,600	7,900	0,110	0,014
Magnezij (mg/l)	29,300	29,000	24,000	38,000	5,143	0,176
Mangan (µg/l)	201,340	200,500	186,200	220,500	11,487	0,057
Natrij (mg/l)	135,900	136,500	127,000	145,000	5,174	0,038
Nitrati (mg/l)	2,033	2,100	0,580	3,100	1,068	0,525
Nitriti (mg/l)	0,079	0,060	0,024	0,330	0,090	1,147
Sulfati (mg/l)	3,640	4,100	0,600	4,700	1,334	0,367
Temperatura (°C)	14,930	15,200	12,300	16,000	1,150	0,077
TOC (mg/l)	1,843	1,765	0,850	3,240	0,874	0,474
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	1,574	1,540	0,880	2,470	0,422	0,268
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	901,700	903,500	846,000	956,000	31,889	0,035
Željezo (µg/l)	724,050	673,000	546,200	982,000	154,026	0,213
Hidrogenkarbonat (mg/l)	653,400	647,000	598,000	689,000	28,033	0,043

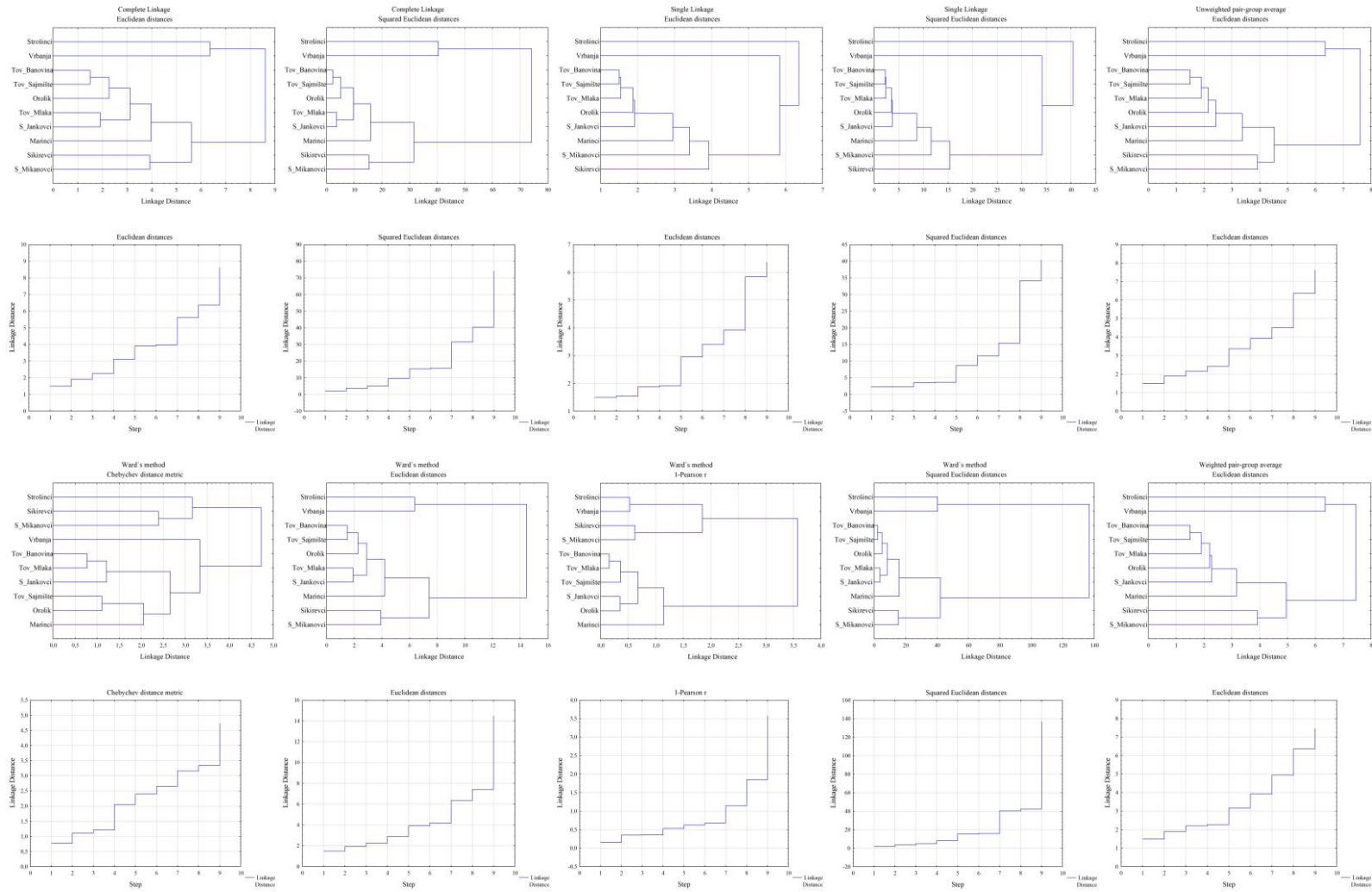
Prilog 12. Osnovni statistički parametri za crpilište Stari Mikanovci.

Kemijski parametar	Srednja vrijednost	Medijan	Minimum	Maksimum	Standardna devijacija	Koeficijent varijacije
Amonijak (mg/l)	0,005	/	/	/	/	/
Arsen (µg/l)	0,320	/	/	/	/	/
Fluoridi (mg/l)	0,200	/	/	/	/	/
Fosfati (µg/l)	36,000	/	/	/	/	/
Kalcij (mg/l)	81,000	/	/	/	/	/
Kalij (mg/l)	1,000	/	/	/	/	/
Kloridi (mg/l)	6,400	/	/	/	/	/
Konc. vodikovih iona (pH)	7,300	/	/	/	/	/
Magnezij (mg/l)	29,000	/	/	/	/	/
Mangan (µg/l)	0,100	/	/	/	/	/
Natrij (mg/l)	14,000	/	/	/	/	/
Nitrati (mg/l)	21,000	/	/	/	/	/
Nitriti (mg/l)	0,100	/	/	/	/	/
Sulfati (mg/l)	5,000	/	/	/	/	/
Temperatura (°C)	15,900	/	/	/	/	/
TOC (mg/l)	1,000	/	/	/	/	/
Utrošak KMnO ₄ (mg/l) O ₂	0,970	/	/	/	/	/
Vodljivost (µS/cm) pri 20°C	548,000	/	/	/	/	/
Željezo (µg/l)	3,380	/	/	/	/	/
Hidrogenkarbonat (mg/l)	360,000	/	/	/	/	/

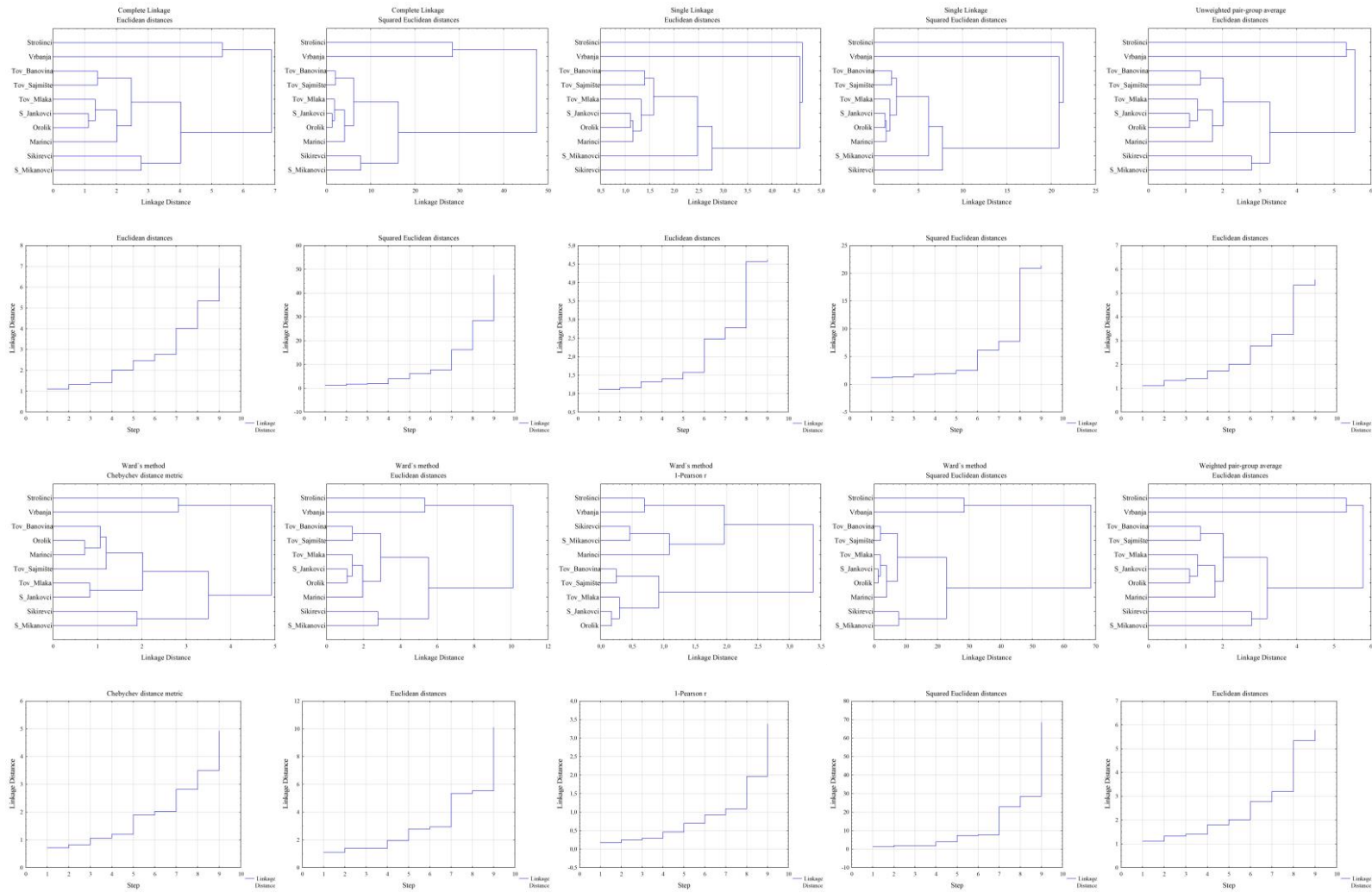
Prilog 13. Klaster analize za 23 varijable.



Prilog 14. Klaster analize za 15 varijabli.



Prilog 15. Klaster analize za 8 varijabli.



Prilog 16. Klaster analize za 6 varijabli.

