Hidrogeološke značajke gornjeg toka rijeke Zeline

Matoković, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:169:464195

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij geološkog inženjerstva

HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE GORNJEG TOKA RIJEKE ZELINE

Diplomski rad

Marko Matoković

GI 300

Zagreb, 2018.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

HIDROGEOLOŠKE ZNAČAJKE GORNJEG TOKA RIJEKE ZELINE

Marko Matoković

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

Sažetak

U ovom diplomskom radu definirana su osnovna kemijska i fizikalna svojstva vode izvora u slivu gornjeg toka rijeke Zeline. Istraživano područje se nalazi na jugoistočnim padinama Medvednice, te je dominantno izgrađeno od naslaga gornjobadenske starosti. Pomoću Piperovih dijagrama prikazani su hidrogeokemijski facijesi. Kvaliteta vode određena je prema Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine br. 125/2017). Također, izrađena je hidrogeološka karta istraživanog područja.

Ključne riječi: hidrogeologija, Mala Reka, Velika Reka, hidrogeokemijski facijesi, hidrogeološka karta
Završni rad sadrži: 43 stranice, 15 tablica, 19 slika i 20 referenci.
Jezik izvornika: hrvatski
Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb
Mentori: Dr.sc. Jelena Parlov, izvanredni profesor RGNF
Ocjenjivači: Dr.sc. Jelena Parlov, izvanredni profesor RGNF
Dr.sc. Željko Duić, izvanredni profesor RGNF
Dr.sc. Dario Perković, docent RGNF

Datum obrane: 28. rujan 2018., Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Master's Thesis

HYDROGEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF RIVER ZELINA UPPER COURSE

Marko Matoković

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

In this thesis the basic physical and chemical properties of water from sources in Zelina river upper basin are defined. Studied area is located in the southeast slopes of Medvednica, and is predominantly made of upper baden deposits. Using Piper diagrams hydrogeochemical facies are presented. Water quality is defined by Ordinance on conformity parameters, analytical methods, monitoring and drinking water safety plans, and keeping register of legal entities which provide public water supply („Official Gazette“, No. 125/17). Also, hydrogeological map of examined area is made.

Keywords: hydrogeology, Mala Reka, Velika Reka, hydrogeochemical facies, hydrogeological map
Thesis contains: 43 pages, 15 tables, 19 figures and 20 references.
Original in: Croatian
Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb
Supervisors: PhD Jelena Parlov, Associate Professor
Reviewers: PhD Jelena Parlov, Associate Professor
PhD Željko Duić, Associate Professor
PhD Dario Perković, Assistent Professor

Defence date: September 28, 2018, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA 2
2.1. Geografske značajke 2
2.2. Geološke značajke 5
2.3. Hidrogeološke značajke 8
3. METODE ISTRAŽIVANJA 11
3.1. Uzimanje uzorka 11
3.2. In situ ispitivanja 12
3.3. Laboratorijska ispitivanja 15
3.3.1. Alkalitet vode 15
3.3.2. Ionska kromatografija 18
3.3.3. Piperovi dijagrami 20
3.3.5. Elektrovodljivost 22
3.3.6. Otopljeni kisik 24
4. REZULTATI 25
4.1. In situ ispitivanja 25
4.2. Laboratorijskih ispitivanja 27
4.2.1. Alkalitet vode 27
4.2.2. Ionska kromatogarafija 28
4.2.3. Hidrokemijski facijesi 32
4.2.4. Elektrovodljivost 33
4.2.5. Otopljeni kisik 33
4.3. Kakvoća podzemne vode 34
5. ZAŠTITA SLIVA GORNJEG TOKA RIJEKE ZELINE 37
6. ZAKLJUČAK 41
7. LITERATURA 42

POPIS SLIKA

Slika 2-1 Geografski smještaj sliva gornjeg toka rijeke Zeline 2
Slika 2-2 Karta vodoopskrbnog sustava Grada Sv. I. Zeline (plava linija – postojeće stanje) (Erdelez, 2016) 3

Slika 2-3 Prikaz geologije sliva na isječku Osnovne geološke karte SFRJ 1:100000, list Ivanić-Grad. Perm (P_1?-sa šrafurom) – masivni mramori, perm (P_1?-bez šrafure) – slejtovi, siltiti, šejlovi, filtiti, donji baden ($_1M_2^2$) – konglomerati, pješčenjaci, vapnenci, lapori, tufovi, gornji baden ($_2M_2^2$) – breče, konglomerati, pješčenjaci, lapori, vapnenci (Basch, 1981) 7
Slika 2-4 Hidrogeološka karta istraživanog područja s ucrtanim istraživanim izvorima i vodozahvatima (prema Basch, 1981) 8
Slika 2-5 Vodozahvat Zelinska Glava – izvor izbija iz špilje u mramoriziranim vapnencima perma (Slišković, 2006) 9
Slika 2-6 Izvori: a – Šumerčec II, b – Šumerčec, c – Žlebica, d – površinski vodozahvat Mala Reka, e – izvor Zelinska glava 10
Slika 3-1 Pojedinačni cjevovodi s izvora u crpnoj stanici 11
Slika 3-2 Mjerni uređaj HI 98121 (Hanna Instruments, Inc., 2018 a) 12
Slika 3-3 Ispitivani uzorak vode nakon dodavanja metiloranža (žuto), te nakon dodavanja standard otopine (ružičasto) 17
Slika 3-4 Ionski kromatograf ICS – 900 19
Slika 3-5 Prikaz vodnih facijesa prema Piperovu dijagramu (Kapor, 2015) 21
Slika 3-6 Uređaj za mjerenje elektrovodljivosti, ph, temperature te koncentracije kisika na ispitivanim uzorcima 23
Slika 4-1 Temperatura i pH mjereni in situ i u laboratoriju 26
Slika 4-2 Izgled kromatograma aniona za prvi uzorak 28
Slika 4-3 Grafički prikaz koncentracije aniona u svim uzorcima vode 29
Slika 4-4 Grafički prikaz koncentracije kationa u svim uzorcima vode 30
Slika 4-5 Piperov dijagram svih šest ispitivanih uzoraka vode 32
Slika 5-1 Zone sanitarne zaštite istraživanog područja (prema Slišković, 2006) 38
Slika 5-2 Prijedlog zona sanitarne zaštite istraživanog područja prema Pravilniku (NN 66/11, 47/13) 40

POPIS TABLICA

Tablica 2-1 Prikaz postojećeg stanja preuzeto iz Erdelez (2016) 4
Tablica 2-2 Kapaciteti izvora (Slišković, 2006) 9
Tablica 3-1 Ovisnost broja koliformnih bakterija o ORP razini (http://agrologistika.hr/hr_HR/blog/sto-je-orp-oksidacijsko-redukcijski-potencijal-i-zbog-cega-je-vazan, 2018.) 14

Tablica 3-2 Vrste vode prema elektrovodljivosti (Dadić, 2003) 22
Tablica 3-3 Topljivost kisika u vodi u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 750 mm Hg (modificirano prema Matoničkin Kepčija, 2018) 24
Tablica 4-1 Rezultati in situ ispitivanja 25
Tablica 4-2 Rezultati temperature i pH mjereni uređajem WTW Multi 3630 IDS u laboratoriju 25
Tablica 4-3 Utrošak HCl i koncentracija HCO_3^- za svaki ispitivani uzorak vode 27
Tablica 4-4 Koncentracija aniona 29
Tablica 4-5 Koncentracija kationa 30
Tablica 4-6 Provjera rezultata ispitivanja na temelju dobivenih koncentracija u miliekvivalentima po litri 31
Tablica 4-7 Rezultati elektrovodljivosti za svih šest uzoraka 33
Tablica 4-8 Koncentracije otopljenog kisika po lokacijama u mg/l 33
Tablica 4-9 Mikrobiološki pokazatelji (Zavod za javno zdravstvo Zagrebačke županije, 2014, 2017, 2018) 34
Tablica 4-10 Fizikalno-kemijska svojstva vode (Zavod za javno zdravstvo Zagrebačke županije, 2014, 2017, 2018) 35

1. UVOD

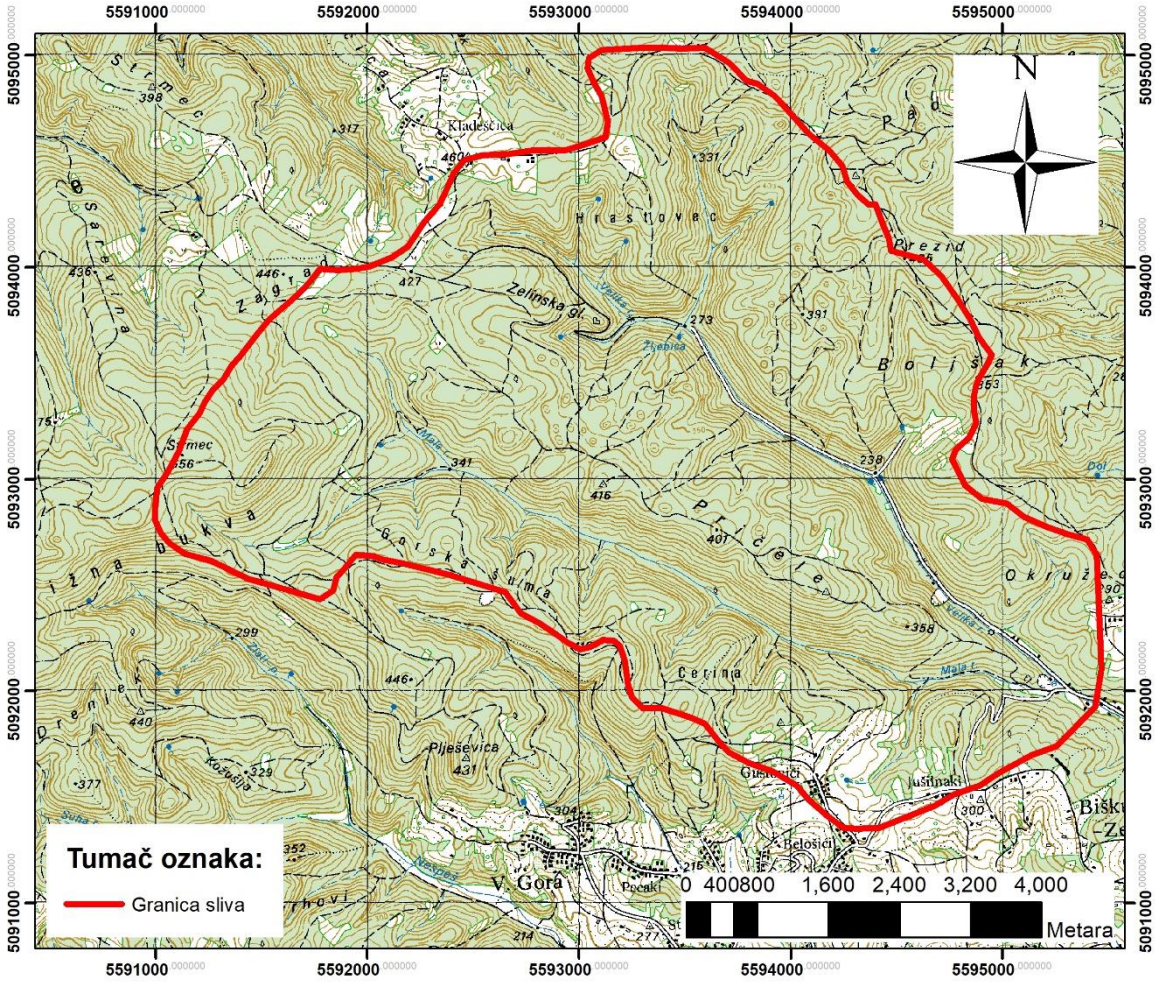
U sklopu ovog diplomskog rada istraživani su izvori sliva gornjeg toka rijeke Zeline, kojeg čine potoci Velika i Mala Reka. Sliv se nalazi na jugoistočnim padinama Medvednice, sjeverozapadno od grada Svetog Ivana Zeline. Unutar sliva se nalaze mnogobrojni stalni i povremeni izvori. Neki od tih izvora su kaptirani za potrebe vodoopskrbe grada Sv. I. Zeline. To su: Zelinska Glava, Šumerčec, Zvirišće i Bazgovica. Osim kaptiranim izvorima za vodoopskrbu grada se koriste i otvoreni površinski zahvati s Velike i Male Reke. Na taj način u vodoopskrbi grada sudjeluju i nekaptirani izvori koji se izlijevaju u navedene potoke. To su primjerice Bolšak, Grabovik, Žlebica i Šumerčec II. Instalirani kapacitet ovih izvorišta odnosno mogućnost crpljenja je 25 l/s. Voda s vodozahvata cjevovodima se vodi do crpne stanice gdje se nalaze uređaji za kondicioniranje sirove vode. Izvorišta koja će biti podvrgnuta detaljnijim ispitivanjima su: Šumerčec, Zelinska Glava, Bazgovica (sva tri su kaptirana izvora), te Žlebica i Šumerčec II (nekaptirani izvori). Također, za potrebe laboratorijskih ispitivanja uzet je uzorak vode s površinskog zahvata Male Reke budući da se u nju ne izlijeva niti jedan značajni povremeni ili stalni izvor.

Cilj ovog diplomskog rada bio je odrediti kemijske i fizikalne značajke vode na kaptiranim izvorima, te utvrditi postoje li razlike u njihovom hidrokemijskom facijesu. One su određene na temelju terenskih in situ ispitivanja i laboratorijskih ispitivanja. Na temelju osnovnog ionskog sastava izrađeni su Piperovi dijagrami pomoću kojih su određeni hidrokemijski facijesi vode. Oni pokazuju kojem tipu prema ionskom sastavu pripada voda te mogu sugerirati na različito podrijetlo. S obzirom na tendenciju rasta broja stanovnika na području grada Svetog Ivana Zeline (trenutni broj stanovnika je oko 16000) očite su sve veće potrebe za vodom u budućnosti. Zbog toga je potrebno zaštititi postojeća izvorišta koja predstavljaju važan resurs grada te je stoga i napisan kratak osvrt na procjenu vrijednosti zaliha podzemne vode, odnosno ugroženosti od vanjskih utjecaja.

2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

2.1. Geografske značajke

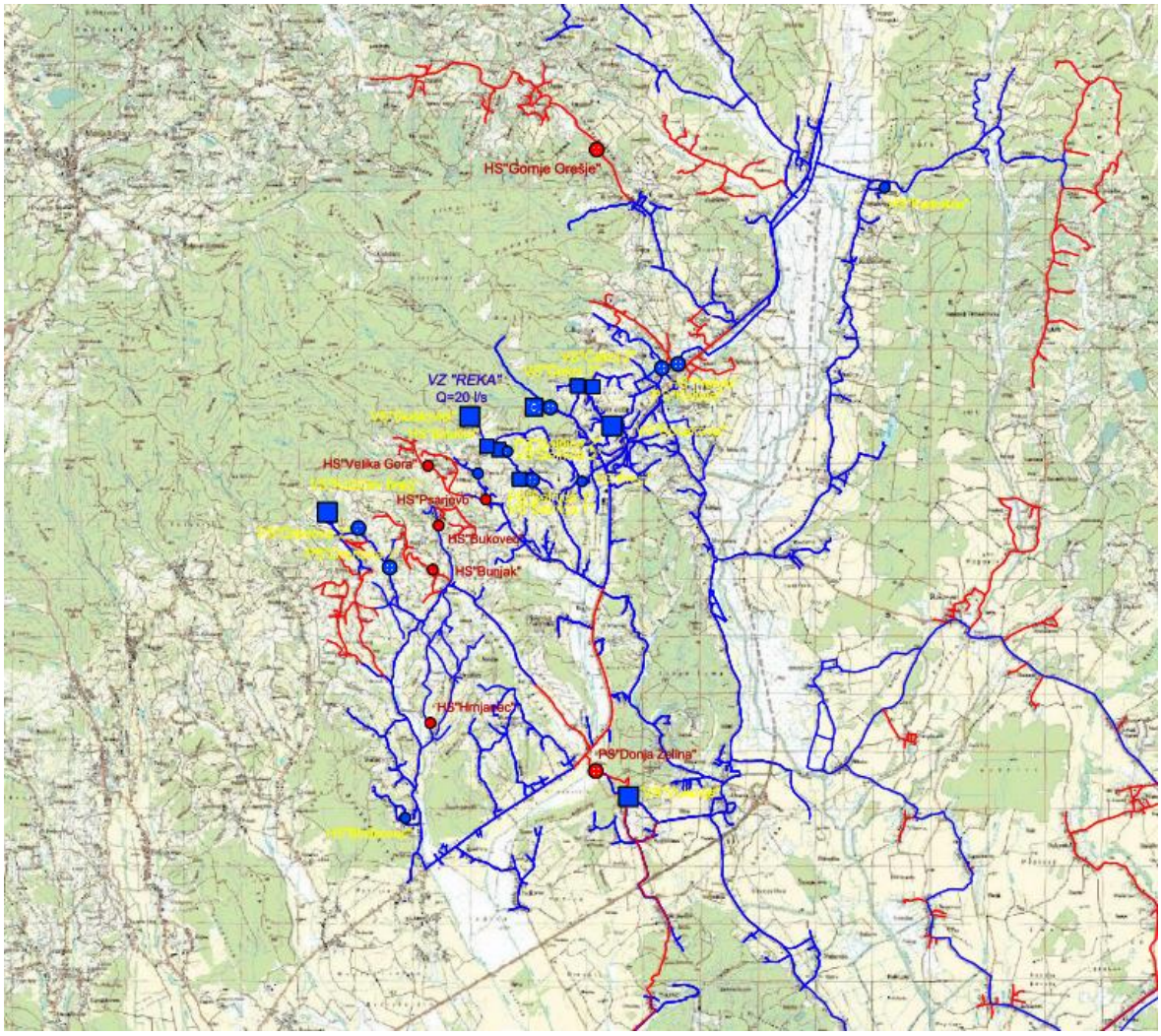
Sliv potoka Velika i Mala Reka nalazi se na jugoistočnim padinama Medvednice, sjeverozapadno od Sv. Ivana Zeline. Teren je uglavnom obrastao šumom s izuzetkom livada napuštenog sela Kladeščica u gornjem dijelu sliva Velike Reke. Površina sliva iznosi 9,5 km^2 (Slišković, 2006). Mala i Velika Reka kod Biškupca Zelinskog formiraju rijeku Zelinu (Slika 2-1).



Slika 2-1 Geografski smještaj sliva gornjeg toka rijeke Zeline

Vodoopskrbni sustav Sv. I. Zelina većim dijelom zasnovan je na kaptažama izvora i otvorenom zahvatu vodotoka Velika i Mala Reka. Površinski zahvat Velika Reka sastoji se od starog vodozahvata koji se i danas ponekad koristi, te od uzvodnog novog vodozahvata. Prema Štrbenac i Vacek (2007) iz smjera kaptaža, voda se s jedne strane otprema u osnovnu vodoopskrbnu mrežu koja je povezana s vodospremnikom "Bocakova", koji predstavlja središnju točku za daljnju distribuciju vode po području Grada Sv. I. Zeline, te s druge strane, do vodospremnika "Čegci", na koji je priključena mreža gravitirajuće visinske zone. Pored

zahvata na vodotoku Velika i Mala Reka, već danas se dobava vode na razmatrani prostor osigurava putem uspostavljenih veza sa susjednim sustavima vodoopskrbe. Naime kod pojave prekomjerne mutnoće na vodozahvatu Mala i Velika Reka, te kod dugotrajnog sušnog razdoblja koristi se voda iz Regionalnog vodovoda "Varaždin". Voda se iz Regionalnog sustava "Varaždin" od naselja Komin preko precrpne stanice "Pretoki" doprema do vodospremnika "Bocakova". Uspostavljena je i veza s vodoopskrbnim sustavom Grada Zagreba, tj. s podsustavom "Popovec – Cerje – Adamovec", a čime se osigurava vodoopskrba krajnjih južnih dijelova Grada Sveti Ivan Zelina (naselja Blaškovec, Goričica Paukovec, Laktec i Banje Selo). Ostvarena je i veza s vodoopskrbnim sustavom "Dugo Selo", a čime se osigurava vodoopskrba naselja Majkovec. Slika 2-2 prikazuje kartu vodoopskrbnog sustava Grada Sv. I. Zeline.



Slika 2-2 Karta vodoopskrbnog sustava Grada Sv. I. Zeline (plava linija – postojeće stanje) (Erdelez, 2016)

Pogonski kapacitet vodozahvata Velika i Mala Reka iznosi 25 l/s (Erdelez, 2016). Prema broju stanovništva iz 2011. godine Grad Sv. I. Zelina ima 15 959 stanovnika. Iz toga

slijedi da je potrošnja vode po stanovniku 87 l/dan. Iz tablice 2-1 vidljivo je da je ukupna godišnja potrošnja (stanovništvo i gospodarstvo zajedno) ispod ukupne godišnje moguće proizvodnje. Ovaj zaključak ima smisla samo u idealnim uvjetima funkcioniranja cijelog vodoopskrbnog sustava. Problemi koji negativno utječu na kapacitete ali i cijeli sustav su sljedeći. Dolazi do gubitaka u sustavu koji su procijenjeni na oko 25%, što je posljedica neodržavanja, odnosno starih cijevi. Izvori ne istječu maksimalnim kapacitetom tokom cijele godine, te u periodu najveće potrošnje su obično najmanjeg kapaciteta. Za vrijeme intenzivnih oborina dolazi do pojave prekomjerne mutnoće vode, zbog čega se neki vodozahvati moraju isključiti iz sustava. Svi navedeni problemi ali i polagani rast stanovništva te razvoj gospodarstva ukazuju na to da će potrebe za vodom biti sve veće u budućnosti te da je potrebna modernizacija cijelog vodoopskrbnog sustava, odnosno nova rješenja (npr. regionalizacija vodoopskrbnog sustava-izvorište Kosnica).

Tablica 2-1 Prikaz postojećeg stanja preuzeto iz Erdelez (2016)

Potrošnja vode - kućanstva (m^3 /god) / (l/st/dan)	**Potrošnja vode - privredne djelatnosti (m^3 /god)**	**Mogući kapacitet (l/s)/ (m^3 /god)**
360 444 / 87	161 584	25 / 788 400

2.2. **Geološke značajke**

Geološke značajke područja istraživanja su opisane prema Tumaču osnovne geološke karte SFRJ 1:100000, list Ivanić-Grad (Basch, 1983). Područje istraživanja se nalazi na sjevernom dijelu lista Ivanić-Grad Osnovne geološke karte Hrvatske (Basch, 1981), odnosno jugoistočnim padinama Medvednice. Područje unutar sliva izgrađeno je od naslaga donjeg perma (P_1?) i od badenskih (torton) sedimenata $_1M_2^2$ i $_2M_2^2$ (slika 2-3).

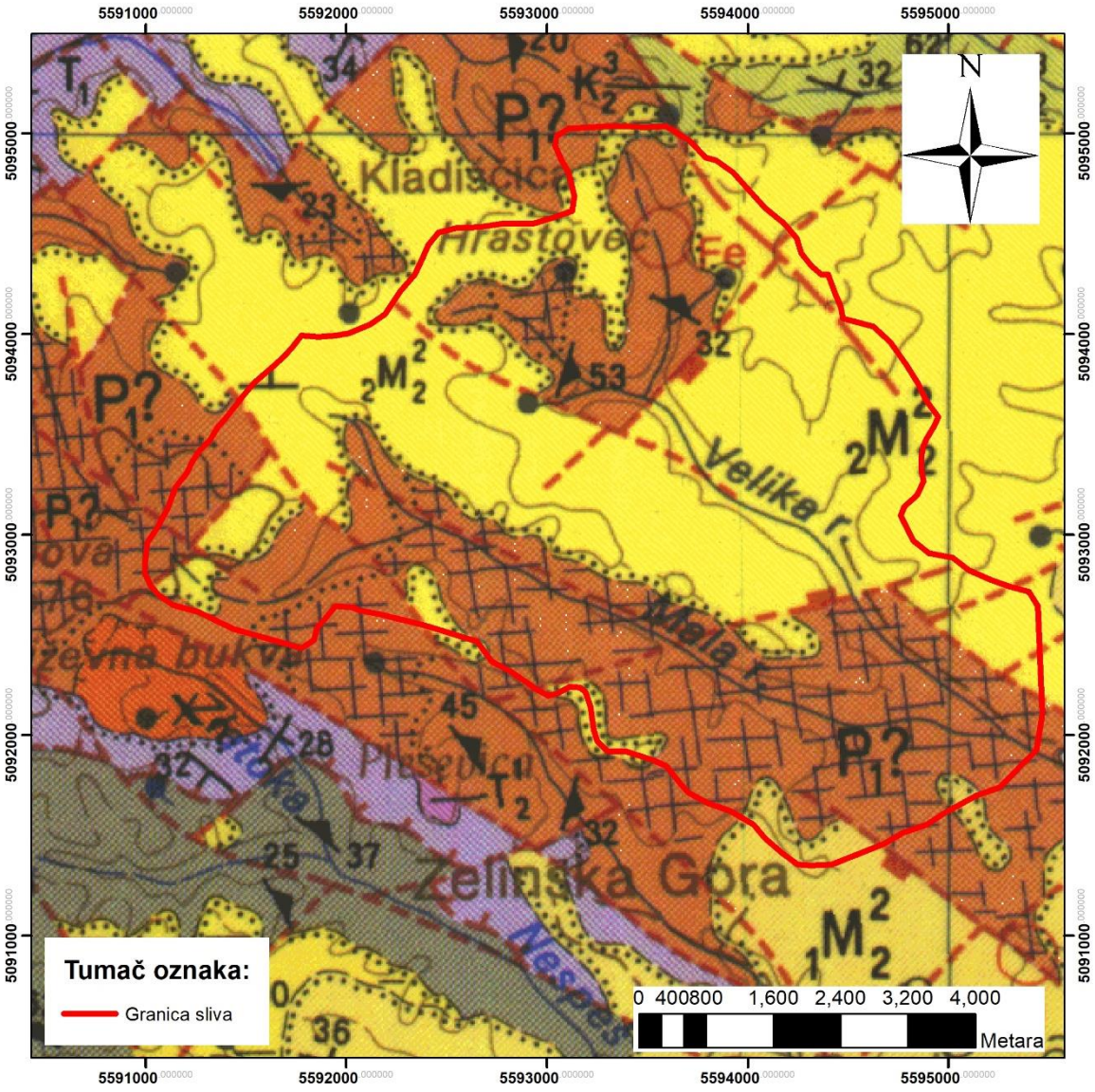
Naslage donjeg perma (P_1?) izgrađuju gornji tok Velike Reke od Zelinske Glave pa u smjeru sjeveroistoka, te cijelo područje oko Male Reke. Na širem području istraživanja mogu se pronaći ove naslage prekrivene transgresivnim sedimentima gornjeg badena. Donjopermske naslage izgrađuju parametamorfiti koji su nastali od paleozojskog, vulkanogeno-sedimentnog kompleksa stijena, koji je bio podvrgnut metamorfizmu PT-uvjeta facijesa zelenih škriljavaca. Unutar serije parametamorfita postoje prijelazi od slabo izlomljenih ili rjeđe neizmijenjenih sedimenata do parametamorfita facijesa zelenih škriljavaca. Glavna im je značajka prisustvo velikih količina metamorfoziranih, karbonatnih stijena. To su monomineralne stijene svijetlosive do tamnosive boje, ili žućkastosmeđe od fino disperzirane limonitne supstance. Prema teksturi su homogene, rijetko škriljave ili kataklastične, a prema strukturi granoblastične, rjeđe lepidoblastične. Dominante stijene s ovim svojstvima su: mramori, mramorizirani vapnenci i mramorizirani škriljavci. Donjopermske stijene sa slabo izraženim metamorfnim promjenama su: slejtovi, siltiti, škriljave subgrauvake i kvarcni pješčenjaci. Ove razlike u naslagama unutar perma na geološkoj karti su prikazane na način da naslage sa slabo izraženim metamorfnim promjenama nemaju šrafuru, dok naslage s izraženim promjenama imaju (slika 2-3).

Donjobadenske naslage ($_1M_2^2$) pronalaze se na krajnjem jugu sliva, na desnoj obali Mala Reke. Sastoje se pretežno od vapnenačkih stijena (izmjena vapnenačkih pješčenjaka, litavaca, laporovitih vapnenaca i lapora). Ove naslage leže transgresivno na starijim naslaga što je i vidljivo na slici 2-3. Najzastupljeniji član donjobadenskih naslaga su različiti lapori, unutar kojih se, u odnosu na sadržaj karbonatne komponente, mogu pratiti prijelazi od lapora, preko vapnenačkih lapora i laporovitih vapnenaca sve do vapnenaca. To su sitnozrne, neuslojene ili mjestimično centimetarski do decimetarski uslojene stijene, žućkaste ili svijetlosive boje, koje mjestimično postupno prelaze u krupnozrnije biolkalkarenite.

Gornjobadenske naslage ($_2M_2^2$) izgrađuju najveći dio područja oko Velike Reke kao i vršne dijelove sliva i jugozapadno područje Male Reke. Ove naslage izgrađene su najčešće od sedimenata u čijem sastavu izrazito dominira karbonatna komponenta. Pretežito su to

stijene taložene u plitkom, priobalnom području, gdje su se stvarali različiti klastični i organoklastični sedimenti, predstavljeni brečama, konglomeratima, vapnencima, pješčenjacima i laporima. Najrasprostranjeniji od njih su gromadasti, organogeni, litotamnijski vapnenci koje karakterizira bijela do svjetlo žućkasta boja. Manje rasprostranjeni su litavci. To su vapnenci s brojnim ljušturama mikrofosila. U izmjeni s vapnencima česte su pojave proslojaka svijetlosivih i žućkastih, organoklastičnih pješčenjaka ili sivih kalcit-kvarcnih pješčenjaka.

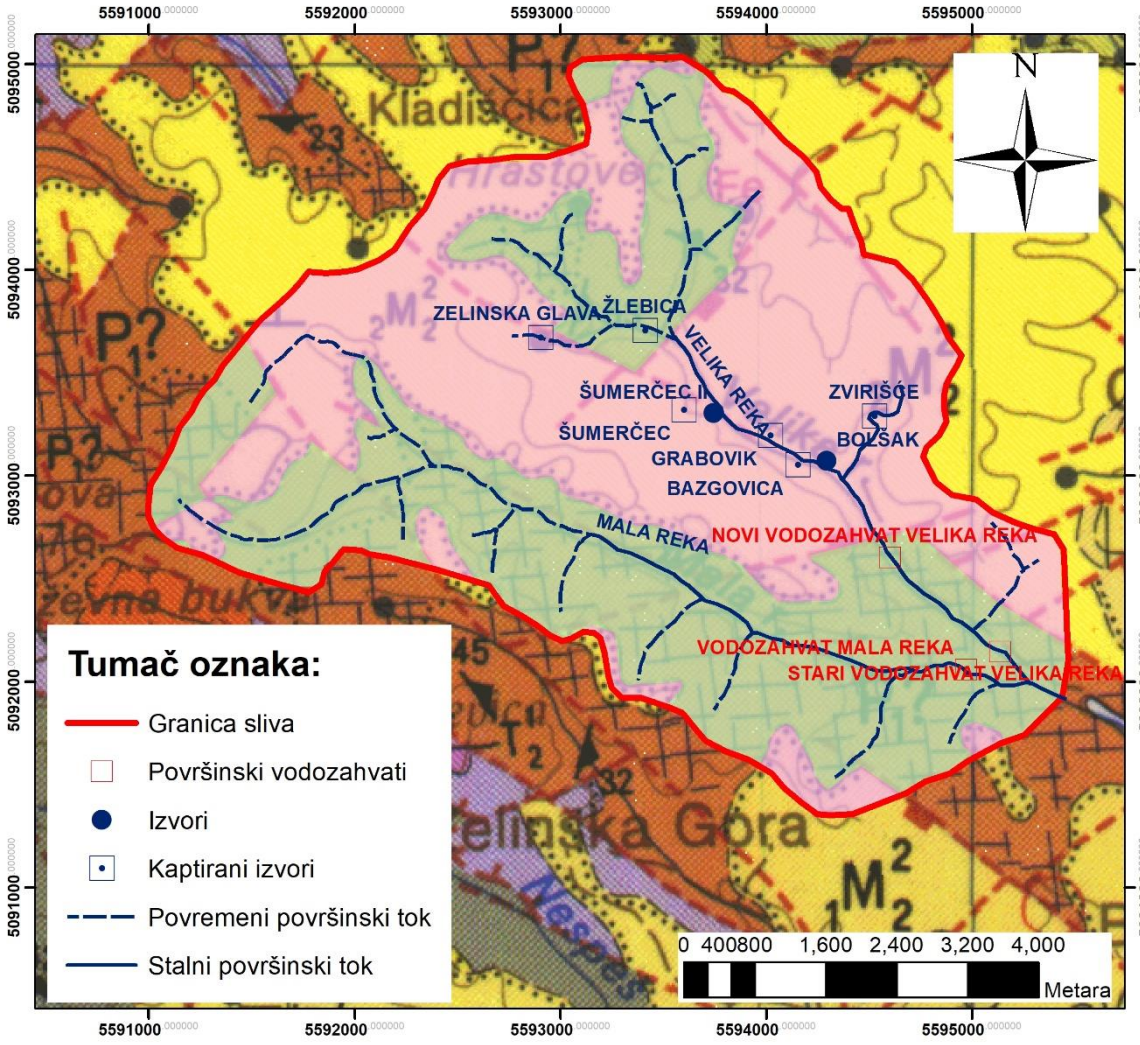
Strukturni sklop i tektoniku lokacije istraživanja treba promatrati u okviru šireg područja Medvednice. U njegovom oblikovanju sudjelovali su rasjedi koji se svojom orijentacijom u prostoru i aktivnošću u vremenu mogu svrstati u tri osnovna sustava. Najstariji od njih iz razdoblja devon-karbon je sustav strmih ili vertikalnih, gravitacijskih rasjeda generalnog pružanja jugozapad-sjeveroistok. Drugi sustav je sustav vertikalnih ili strmih rasjeda prostorne orijentacije sjeverozapad-jugoistok (dinarsko pružanje) koji se odvijao krajem sarmata. Oba navedena sustava obnavljala su aktivnost nekoliko puta posebice u toku tercijara i kvartara. Najmlađi sustav rasjeda orijentacije sjever-jug nastao je krajem pleistocena ili početkom holocena. Značajan faktor u konačnom geomorfološkom oblikovanju današnjeg reljefa uz već spomenute tektonske pokrete na rasjedima imali su erozijski i akumulacijski procesi koji su se odvijali tokom mlađeg holocena. Pri tome se misli na probijanje Medvedničko-Žumberačke barijere kao posljedice aktivnosti rasjeda dinarskog pružanja, što je omogućilo prodor riječnog toka u prostor savskog tercijarnog bazena. Tada je počeo donos klastičnog materijala koji se odlagao u ogromnim količinama zbog pada energije reljefa.



Slika 2-3 Prikaz geologije sliva na isječku Osnovne geološke karte SFRJ 1:100000, list Ivanić-Grad. Perm (P_1?-sa šrafurom) – masivni mramori, perm (P_1?-bez šrafure) – slejtovi, siltiti, šejlovi, filtiti, donji baden ($_1M_2^2$) – konglomerati, pješčenjaci, vapnenci, lapori, tufovi, gornji baden ($_2M_2^2$) – breče, konglomerati, pješčenjaci, lapori, vapnenci (Basch, 1981)

2.3. **Hidrogeološke značajke**

Na temelju litoloških značajki i strukturno-tektonskih odnosa određene su hidrogeološke funkcije pojedinih naslaga u sklopu istraživanog područja, te su u hidrogeološkom smislu izdvojene dobro i srednje propusne naslage. Naslage badena (donjeg i gornjeg) pukotinske poroznosti koje čine dominantno vapnenci, breče, konglomerati, pješčenjaci, litavci svrstane su u naslage dobre propusnosti. Badenski litotamnijski vapnenci su mjestimično dobro okršeni i iz njih se izlijevaju značajne količine podzemne vode, uz iznimku nepropusnih glinovito-pjeskovitih lapora. Srednje propusne su naslage donjeg perma pukotinske poroznosti u kojima se pojavljuju mramori, kalcit-kvarc-sericit-kloritski škriljavci, filiti, šejlovi, slejtovi. Na slici 2-4 prikazana je hidrogeološka karta istraživanog područja.



Slika 2-4 Hidrogeološka karta istraživanog područja s ucrtanim istraživanim izvorima i vodozahvatima (prema Basch, 1981)

Najznačajniji izvori unutar sliva su: Zelinska Glava za koju je Slišković (2006) utvrdio da izvire iz špilje u permskim mramorima (slike 2-5 i 2-6e). Izvor Žlebica koji se nalazi s desne strane Velike Reke te izvire iz litotamnijskih vapnenaca (slika 2-6c). Na desnoj strani se nalaze i kaptirani Šumerčec i nekaptirani Šumerčec II, jedan od drugog udaljeni oko 200 m, te izvor Bazgovica. Sva tri izviru iz badenskih vapnenaca. S lijeve strane korita Velike Reke valja spomenuti stalne izvore Grabovik, Bolšak i Zvirišće, sva tri se također nalaze u badenskim vapnencima. Područje oko Male Reke izgrađeno je od permskih naslaga koje su slabije propusne. Stoga u tom područje nema stalnih izvora već cijeli niz malih povremenih izvora i pištevina (izvori difuznog istjecanja) iz kojih se onda i formira Mala Reka. S površinskog vodozahvata Mala Reka se može pridobiti kapacitet od 10 do 15 l/s. Kapaciteti svih stalnih izvora unutar sliva dani su u tablici 2-2.

Tablica 2-2 Kapaciteti izvora (Slišković, 2006)

Izvor	**Kapacitet (l/s)**
Zelinska Glava	2,0
Šumerčec	1,0
Bazgovica	1,0
Zvirišće	1,9
Bolšak	0,5
Grabovik	1,5
Šumerčec II	3,2
Žlebica	2,2



Slika 2-5 Vodozahvat Zelinska Glava – izvor izbija iz špilje u mramoriziranim vapnencima perma (Slišković, 2006)



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Slika 2-6 Izvori: a – Šumerčec II, b – Šumerčec, c – Žlebica, d – površinski vodozahvat Mala Reka, e – izvor Zelinska glava

3. METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Uzimanje uzorka

Voda koja se uzima za kemijsku analizu puni se u čiste boce, koje se prije punjenja isperu dva do tri puta ispitivanom vodom. Uz svaku bocu moraju se nalaziti podaci o mjestu gdje je uzet uzorak, vremenu kada je uzet te podaci o temperaturi zraka i vode. Uzorci su uzimani 26. 5. 2018. između 14-15 h, kada je temperatura zraka bila oko 27 °C. Uzorci s izvora Šumerčec, Bazgovica, Zelinska glava, te s površinskog zahvata Mala Reka uzeti su na crpnoj stanici budući da do svakog od njih, od crpne stanice vodi pojedinačni cjevovod (slike 2-6 i 3-1). Ostala dva uzorka su uzeta s nekaptiranih izvora Žlebica i Šumerčec II (slika 2-6).



Slika 3-1 Pojedinačni cjevovodi s izvora u crpnoj stanici

3.2. **In situ ispitivanja**

In situ ispitivanjima obuhvaćeno je mjerenje pH, temperature, te oksidacijsko-redukcijskog potencijala (ORP). Za ta ispitivanja korišten je jedan mjerni uređaj, koji ima mogućnost mjerenja sve tri veličine istovremeno, HI 98121 proizvođača Hanna Instruments (slika 3-2). Glavne karakteristike su mu što je vodootporan, jednostavan za uporabu i ekonomičan.



Slika 3-2 Mjerni uređaj HI 98121 (Hanna Instruments, Inc., 2018 a)

Temperatura

Temperatura vode ukazuje na količinu topline apsorbirane u vodi. Postoji više mjernih jedinica za temperaturu, najčešće korištena je Celzijev stupanj (°C). Što je insolacija veća, temperatura vode se povećava. Temperatura vode može se povećati i utjecajem čovjeka, kada se voda korištena za rashlađivanje (elektrane, industrija) ispušta u vodotoke. O njoj ovisi količina i raznolikost flore i faune. Optimalna temperatura vode za piće je između 8-12 °C. Maksimalna dopuštena temperatura vode prema Pravilniku (Narodne Novine, br. 125/17) iznosi 25 °C.

pH vode

pH je mjera kojom se definira stupanj kiselosti ili bazičnosti određene otopine. pH predstavlja negativni logaritam aktivnosti vodikovog iona H^+. Iz te definicije potječe kratica pH, gdje p označava matematičku funkciju negativnog logaritma, a H je kemijski simbol vodika. Otopine dijelimo na kisele (pH <7), neutralne (pH=7) i bazične (pH >7). U čistoj vodi i u neutralnim vodenim otopinama pH iznosi 7 jer je koncentracija vodikovih iona (H^+) i hidroksidnih iona (OH^-) jednaka (10^{-7} mol/dm^3). Prirodna nezagađena kišnica ima pH između 5-6, što bi značilo da je blago kisela. Ta prirodna kiselost nastaje otapanjem ugljičnog dioksida iz zraka u kapljicama kiše. "Kisela kiša" ima pH oko 4. Većina jezera i tekućica ima pH između 6,5 do 8,5, a to su optimalni uvjeti za život većine biljnih i životinjskih vrsta. Prirodne vode s nižim pH vezane su za područja s određenom podlogom (npr. sulfidi), dok su vode na podlogama od vapnenca prirodno bazične (Matoničkin Kepčija, 2018). Voda za piće mora biti neutralna do slabo bazna (pH od 7 do 7,4). Kisele vode nagrizaju vodovodne cijevi, a bazne stvaraju taloge. Mjerenje pH podzemne vode važno je, jer mnogi procesi u otopini: kompleksiranje, interakcija između vode i stijene, topljivost minerala i svojstva adsorpcije, topljivost plinova i biokemijske reakcije - ovise o pH.

Oksidacijsko-redukcijski potencijal (ORP)

Oksidacijsko-redukcijski potencijal (skraćeno redoks potencijal ili ORP) je mjera čistoće vode i njezine sposobnosti da razgrađuje kontaminante. Mjerna jedinica je milivolt (mV). ORP je veoma važan parametar, koji se mora kontrolirati. Tako na primjer, kako bismo uklonili nečistoće iz vode bazena dodajemo jedan oksidans poput klora. ORP senzori mjere otopljeni kisik. Više zagađivača u vodi rezultira manjom količinom otopljenog kisika jer organski spojevi konzumiraju kisik, stoga je razina ORP-a niža. Što je razina ORP vrijednosti viša, veća je sposobnost vode da uništi onečišćenje stranih zagađivača kao što su mikroorganizmi ili kontaminanti na bazi ugljika. Podzemna voda je općenito manje oksidativna od površinske, jer nema izvora molekularnog kisika, a ima krutina koje u vodonosniku djeluju reducirajuće (organska tvar i sulfidni minerali). Zato će uzorak podzemne vode otapati kisik na zraku i pri tome će mu porasti redoks potencijal (Kapor, 2015). ORP razina također se može promatrati kao razina bakterijske aktivnosti vode jer postoji izravna veza između ORP razine i broja koliformnih bakterija u vodi. Tablica 3-1 prikazuje vezu između ORP razine i relativnog broja koliformnih bakterija. Redoks potencijal vode za piće se kreće u rasponu od 200 do 600 mV, obično oko 300 mV. Flaširana voda ima redoks potencijal veći od 200 mV.

Tablica 3-1 Ovisnost broja koliformnih bakterija o ORP razini (**http://agrologistika.hr/hr_HR/blog/sto-je-orp-oksidacijsko-redukcijski-potencijal-i-zbog-cega-je-vazan**, 2018.)

ORP razina (mV)	**Broj koliformnih bakterija u 100 ml vode**
200	300
300	36
400	3
600	0

3.3. **Laboratorijska ispitivanja**

3.3.1. Alkalitet vode

Alkalitet je mjera pH puferskog kapaciteta neke otopine. Drugim riječima on predstavlja njezinu kvantitativnu sposobnost reakcije s jakim kiselinama pri određenoj pH vrijednosti sredine. Budući da je prvenstveno funkcija sadržaja karbonata, bikarbonata i hidroksida, alkalitet se može promatrati kao pokazatelj koncentracija ovih tvari. Izražava se u ppm $CaCO_3$. Kiseline dolaze u vodu kišnicom ili snijegom, rjeđe kroz tlo. Primjerice ukoliko jezero ili tekućica imaju nizak alkalitet (ispod 100 mg/l), veliki dotok kiseline (npr. snažne i dugotrajne oborine) može privremeno potrošiti sav alkalitet te dovesti do pada pH vode. Nizak pH štetan je za većinu životinjskih organizama u vodi. Zbog toga je alkalitet pokazatelj kakvoće vode. Alkalitet se određuje titracijom ispitivane vode sa standard otopinom kloridne kiseline, c(HCl) = 0.1 mol/dm^3, ili sa standard otopinom sulfatne kiseline, c(H_2SO_4) = 0.05 mol/dm^3, uz indikatore fenolftalein (pH prijelaza od 8,0 do 9,8) i metiloranž (pH prijelaza od 3,0 do 4,4) (Generalić i Krka, 2012). Ukoliko je pH iznad 8,3, alkalitet potječe od soli karbonata (CO_3^{2-}) i hidroksida (OH^-). Ukoliko je pH između 4,5 i 8,3, alkalitet potječe od soli hidrogenkarbonata (HCO_3^-). Pri pH 4,5, puferski kapacitet soli je istrošen, i sve forme su uglavnom prevedene u ugljičnu kiselinu (H_2CO^3) (Hanna Instruments, Inc., 2018 b). Za ispitivane uzorke određen je alkalitet prema metiloranžu čiji rezultati će biti prikazani u poglavlju 4.2.1.

Alkalitet prema metiloranžu je volumen standard otopine kloridne kiseline, c(HCl) = 0.1 mol/dm^3, potreban za neutralizaciju 1 dm^3 vode, te se određuje titriranjem. Za titraciju se koristi Erlenmeyerova tikvica jer oblik tikvice smanjuje opasnost od gubljenja otopine uslijed prskanja tijekom titracije. Prijenosnom pipetom se prenese 0,1 l ispitivane vode u Erlenmeyerovu tikvicu te se doda metiloranž. Tikvicu se vrti kružnim pokretom ručnog zgloba pri čemu će se dodani reagens (metiloranž) potpuno izmiješati s ispitivanom vodom koja požuti. Ako voda požuti, u njoj ima hidroksida, karbonata ili hidrogenkarbonata. Titrira se sa standardnom otopinom HCl, c(HCl) = 0.1 mol/dm^3, koja se pažljivo dodaje iz birete u otopinu uzorka. Jednom rukom drži se pipac i regulira istjecanje standard otopine, a drugom kružno vrti Erlenmeyerova tikvica, tako da se otopina neprestano miješa do promjene boje. Titracija završava u trenutku kad jedna kap standard otopine izazove prvu, jasno uočljivu, promjenu boje otopine u Erlenmeyerovoj tikvici u ružičastu (slika 3-3).

Pripremanje otopine s točno određenom koncentracijom (npr. 0.1 M) je teško zbog toga se redovito pripremaju otopine kojima je nazivna (realna) koncentracija 0.1 M, dok je prava koncentracija nešto veća ili manja od nazivne koncentracije. Tako je i u ovom slučaju gdje je standard otopine kloridne kiseline, c(HCl) = 0.1 mol/l pomnožen s faktorom otopine (f) kako bi se dobila nazivna koncentracija otopine:

$$c_{realna} = c(HCl) \cdot f = \frac{0{,}1 mol}{l} \cdot 1.02297 = 0{,}102297\ mol/l \quad (4\text{-}1)$$

Iz kemijske reakcije hidrogenkarbonata s klorovodničnom kiselinom (jednadžba 4-2) izvodi se jednadžba za izračunavanje koncentracije hidrogenkarbonata odnosno alkaliteta (mg/l HCO_3^-) u ispitivanim uzorcima vode (jednadžba 4-6).

$$HCO_3^- + HCl \rightarrow Cl^- + H_2CO_3 \quad (4\text{-}2)$$

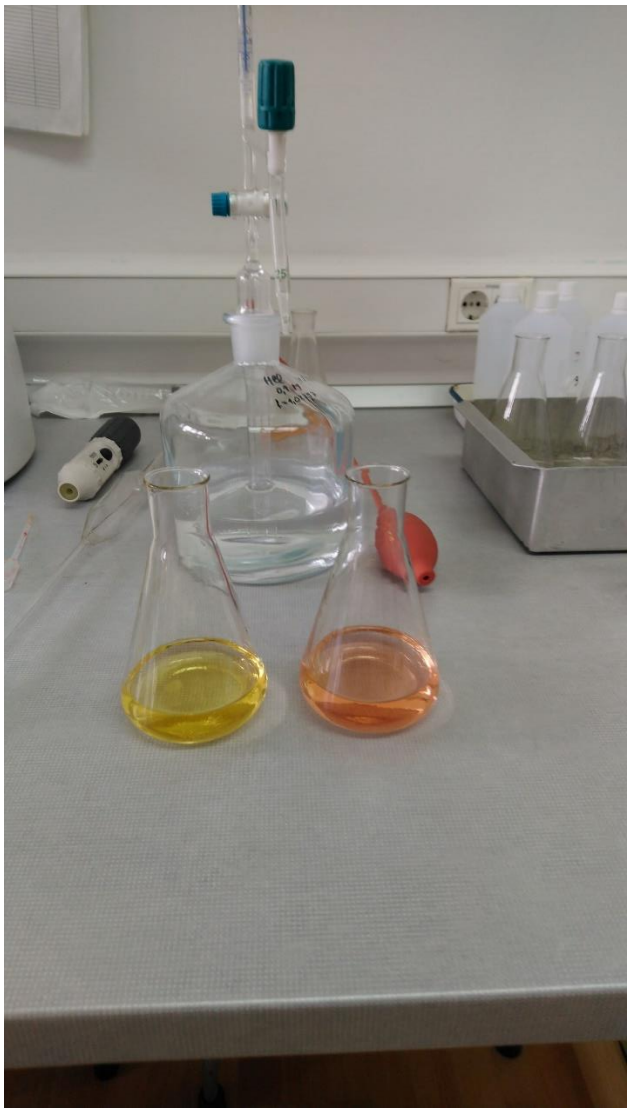
$$n(HCO_3) = n(HCl) \quad (4\text{-}3)$$

$$n(HCl) = c_{realna} \cdot V(HCl)\ [mol] \quad (4\text{-}4)$$

$$m(HCO_3) = n \cdot M\ [mg] \quad (4\text{-}5)$$

$$\gamma = \frac{m(HCO_3)}{V(uzorka)}\ \left[\frac{mg}{l}\right] \quad (4\text{-}6)$$

Pri čemu je n množina tvari, c (HCl) koncentracija korištene klorovodične kiseline, c=0,1 mol/l, V (HCl) je volumen utrošene HCl, M molna masa, V(uzorka) predstavlja volumen uzorka, a γ masenu koncentraciju.



Slika 3-3 Ispitivani uzorak vode nakon dodavanja metiloranža (žuto), te nakon dodavanja standard otopine (ružičasto)

3.3.2. Ionska kromatografija

Kromatografija je fizikalno-kemijska metoda separacije u kojoj se sastojci razdjeljuju između dviju faza, od kojih je jedna nepokretna, dok se druga kreće u određenom smjeru (pokretna faza). Nepokretna faza može biti čvrsta i tekuća, a ako je tekuća može biti raspoređena na čvrstoj fazi, koja može, ali ne mora sudjelovati u separacijskom procesu. Tekuća faza može biti kemijski vezana na čvrstu fazu kovalentnom vezom ili imobilizirana na nju, primjerice in situ polimerizacijom nakon nanošenja (Bolanča i Ukić, 2015).

Prema obliku kromatografske podloge kromatografija može biti kolonska (nepokretna faza se nalazi unutar cijevi, odnosno kolone) i plošna (nepokretna faza je ploha ili se nanosi na plohu). Dok se prema fizikalnom stanju pokretne faze dijeli na plinsku, tekućinsku i fluidnu kromatografiju pri superkritičnim uvjetima.

Ionska kromatografija omogućava razdvajanje iona ili nabijenih molekula. Metoda se temelji na razdvajanju komponenti smjese zbog djelovanja kulonovih (ionskih) sila. Stacionarna faza ima ionske funkcionalne grupe koje reagiraju s ionima iz analizirane smjese suprotnog naboja. Metoda se dijeli na:

- kromatografiju kationske izmjene (cation exchange chromatography) - stacionarna faza ima neg. nabijene funkcionalne grupe
- kromatografiju anionske izmjene (anion exchange chromatography) – stacionarna faza ima poz. nabijene funkcionalne grupe

Za određivanje ionskog sastava uzoraka korišten je ionski kromatograf ICS – 900 proizvođača Dionex (SAD) (slika 3-4). U ovom slučaju radi se o tekućinskoj kromatografiji u koloni. Ovaj uređaj ima mogućnost detekcije sljedećih aniona: fluorida, klorida, nitrita, bromida, nitrata, fosfata, i sulfata, te kationa: litij, natrij, amonij, magnezij, kalij, kalcij. Detekcija iona se provodi konduktometrijski, prilikom čega se mjeri signal (vodljivost iona) koji se pojavljuje kao pik na kromatogramu. Drugim riječima, identifikacija iona utvrđena je vremenom zadržavanja iona u koloni odnosno usporedbom vremena zadržavanja kationa (ili aniona) u uzorku s vremenom zadržavanja odgovarajućih ion standarda. Primjerice kod aniona prvi se javlja fluor nakon otprilike 4 minute, a kod kationa prvi se javlja litij nakon 3,9 minuta. Nakon analize podaci su prikupljeni i obrađeni računalnim sustavom s instaliranim softwareom Chromeleon Chromatography Workstation, te se iz površine ispod grafa, pomoću računala, može dobiti koncentracija svakog iona u uzorku.



Slika 3-4 Ionski kromatograf ICS – 900

Provjera ispravnosti rezultata dobivenih ionskom kromatografijom, te titracijom (koncentracija hidrogenkarbonata) određena je uspoređivanjem ukupnog zbroja aniona (me/l) s ukupnim zbrojem kationa (me/l), gdje je dozvoljeno odstupanje u njihovim koncentracijama ±10% (tablica 4-6). Formula za računanje odstupanja:

$$\%\, razlike = 100\frac{\Sigma\,\text{kationa} - \Sigma\,\text{aniona}}{\Sigma\, kationa + \Sigma\, aniona} \qquad (4\text{-}7)$$

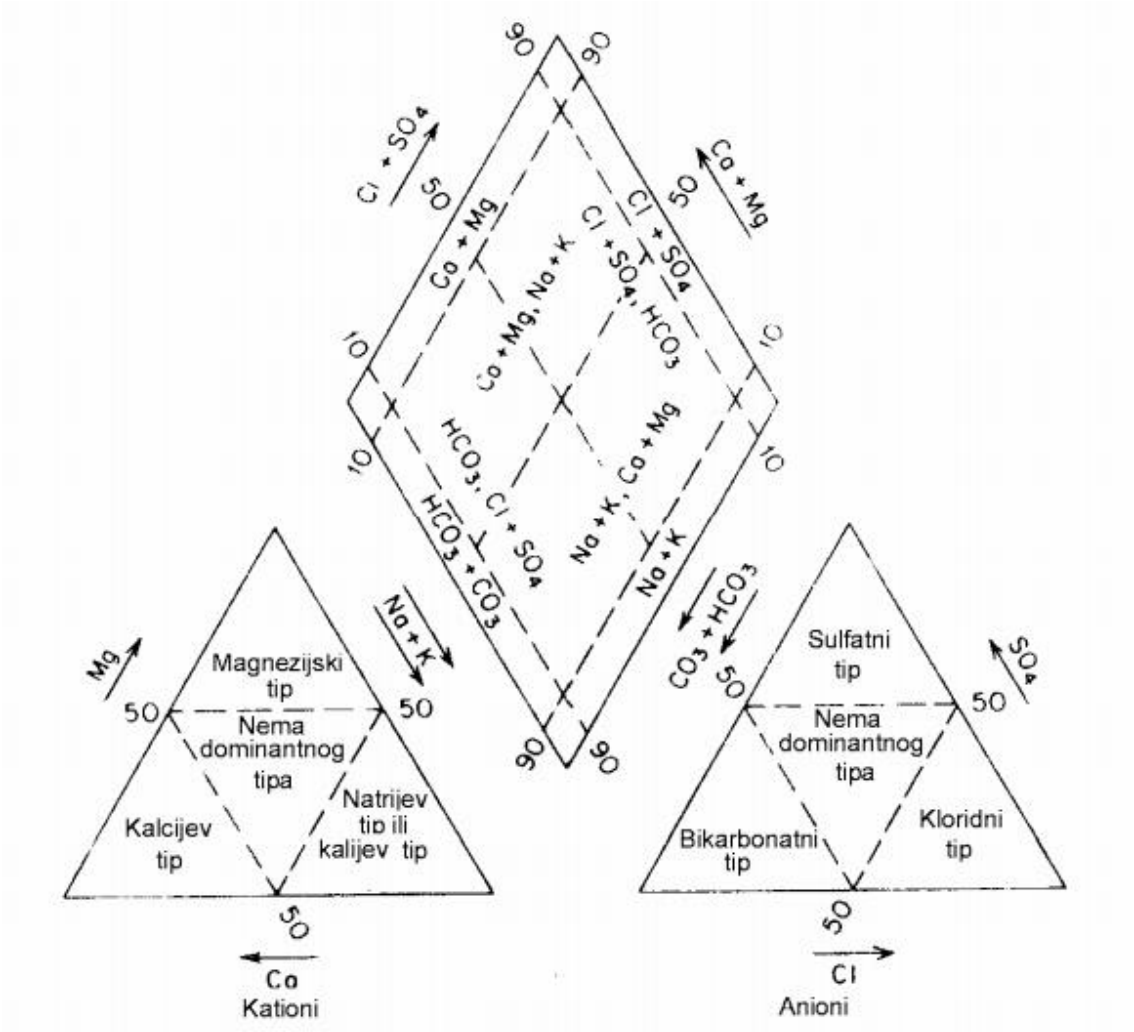
3.3.3. Piperovi dijagrami

Za definiranje hidrokemijskih facijesa i izradu Piperovih dijagrama korišten je softver Groundwater chart (USGS). Piperovi dijagrami su najčešći način prikazivanja koncentracije iona u podzemnim vodama. Za dobivanje dijagrama u program je potrebno unijeti koncentracije sljedećih kemijskih elemenata: kalcija, magnezija, natrija, kalija, hidrogenkarbonata, te sulfata. Ti podaci dani su tablicama 4-3, 4-4 i 4-5. Piperov dijagram predstavlja kombinaciju dvaju trokuta ili jednog četverokuta (slika 3-5). U jednom trokutu se unose vrijednosti ionskog ekvivalenta kationa, a u drugom aniona. Ovaj dijagram je najprikladniji za prikaz rezultata više analiza na istom grafu, što može otkriti grupiranje određenih uzoraka te pokazati različito porijeklo podzemnih voda (Kralj, 2017). Također može se procijeniti koliko dugo se voda zadržava u vodonosniku kao i koji je sastav stijenske mase kroz koji voda teče (Parlov, 2017). Sastav nekog uzorka vode određuju dvije točke. Jedna u trokutu kationa i druga u trokutu aniona. Te točke određuju kationski i anionski facijes vode. Sjecište dvaju pravaca u četverokutu označuje ukupan sastav vode. Prema kationima voda se dijeli na:

- kalcijsku
- magnezijsku
- natrijsku (ili kalijsku)

Prema anionima se dijeli na:

- sulfatnu
- hidrogenkarbonatnu (bikarbonatnu)
- kloridnu



Slika 3-5 Prikaz vodnih facijesa prema Piperovu dijagramu (Kapor, 2015)

3.3.5. Elektrovodljivost

Elektrovodljivost je sposobnost vode da provodi električnu energiju. Ta sposobnost ovisi o prisutnosti iona, njihovoj ukupnoj koncentraciji, pokretljivosti i valenciji iona, te temperaturi mjerenja. Elektrovodljivost se izražava u mikroSimens-ima po centimetru (µS/cm). Destilirana voda je slab vodič električne struje. Povećanjem primjesa (totalno otopljenih tvari) u vodi povećava se električna vodljivost. Prirodne vode imaju veću elektrovodljivost ukoliko se nalaze na podlozi od topljivih stijena (npr. vapnencu), a sukladno tome nižu elektrovodljivost imaju vode na granitnoj podlozi (Matoničkin Kepčija, 2018). Podjela voda prema elektrovodljivosti dana je u tablici 3-2.

Tablica 3-2 Vrste vode prema elektrovodljivosti (Dadić, 2003)

Vrsta vode	**Elektrovodljivost (µS/cm)**
Jako čista voda (demineralizirana voda)	< 0,05
Pitka	< 1000
Mineralna	1000 - 3000
Bočata	> 1000
Morska	> 50 000

Za određivanje elektrovodljivosti korišten je uređaj WTW Multi 3630 IDS. Glavna karakteristika uređaja je što ima mogućnost mjerenja četiri parametra istodobno: pH, otopljenog kisika, temperature i elektrovodljivosti. Slika 3-6 prikazuje navedeni uređaj tijekom upotrebe.



Slika 3-6 Uređaj za mjerenje elektrovodljivosti, ph, temperature te koncentracije kisika u ispitivanim uzorcima

3.3.6. Otopljeni kisik

Otopljeni kisik je jedini plin koji se rutinski mjeri u uzorcima vode. To je parametar kojim određujemo koliko se kisika otopi u sustavu. Mjerna jedinica kojom se izražava koncentracija otopljenog kisika je mg/l. On u vodu dospijeva ili kao proizvod fotosinteze kod razmnožavanja algi ili apsorpcijom iz zraka. Koncentracija kisika u vodi važna je zbog njegova utjecaja na redoks reakcije. Pad koncentracije kisika, ukazuje na zagađenost vode što je posljedica raspadanja organskih tvari u vodi ili antropogenog unosa (npr. kanalizacija). Topljivost kisika kao i ostalih plinova u vodi ovisi o parcijalnom tlaku zraka i smanjuje se pri padu tlaka, porastu temperature i saliniteta. Također s porastom nadmorske visine kisik je manje topiv. Količina otopljenog kisika ispod 3 mg/l je opasna za većinu vodenih organizama jer bez dovoljno kisika život u vodi nije moguć. Promjena koncentracije otopljenog kisika s temperaturom prikazana je u tablici 3-3. Za određivanje otopljenog kisika korišten je uređaj WTW Multi 3630 IDS opisan u poglavlju 3.3.5.

Tablica 3-3 Topljivost kisika u vodi u ovisnosti o temperaturi pri tlaku od 750 mm Hg (modificirano prema Matoničkin Kepčija, 2018)

Temperatura vode °C	**Kisik mg/l**	**Temperatura vode °C**	**Kisik mg/l**
0	14,6	15	10,1
2	13,8	17	9,7
4	13,1	20	9,1
8	11,9	25	8,3
10	11,3	27	8
12	10,8	30	7,6

4. REZULTATI

4.1. In situ ispitivanja

Rezultati in situ ispitivanja prikazani su u tablici 4-1.

Tablica 4-1 Rezultati in situ ispitivanja

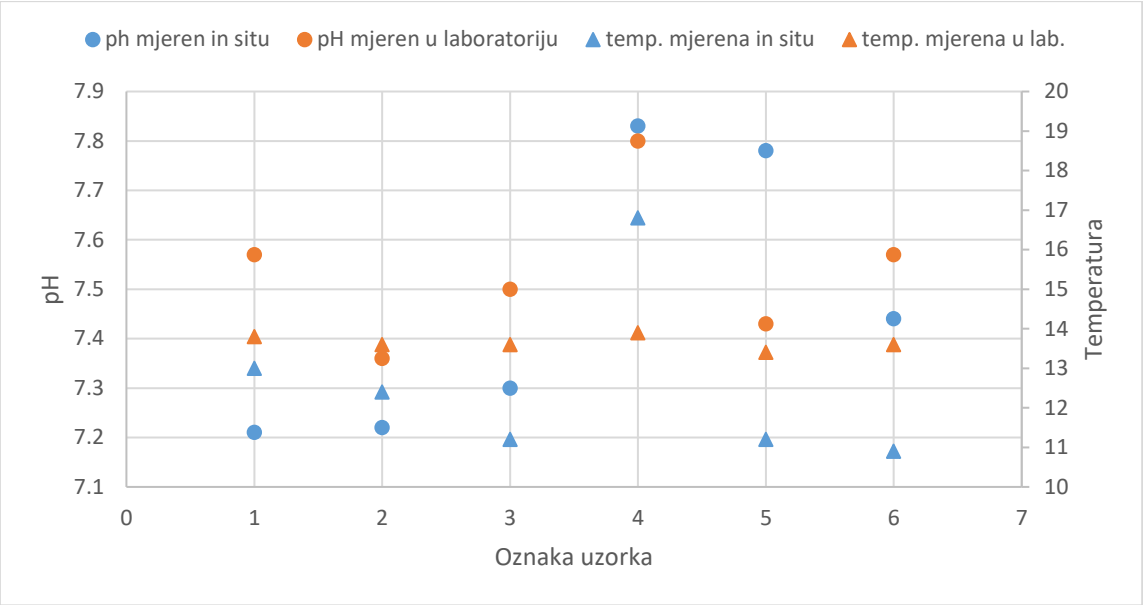
Uzorak	Lokacija	Temp. (°C)	pH	ORP (mV)
1	Šumerčec	13,00	7,21	343
2	Bazgovica	12,40	7,22	341
3	Zelinska glava	11,20	7,30	337
4	Mala Reka	16,80	7,83	316
5	Žlebica	11,20	7,78	325
6	Šumerčec II	10,90	7,44	321

Temperatura vode

Iz tablice 4-1 je vidljivo kako je pet od šest uzoraka unutar optimalnog područja vode za piće (8-12 °C) ili malo iznad njega. Uzorak koji odstupa je Mala Reka što je očekivano budući da je on uzet direktno s otvorenog vodotoka (26.5. između 14 – 15 sati kada je temperatura zraka iznosila oko 27°C). Temperature određene u laboratoriju pokazuju mala odstupanja što je posljedica djelovanja hladnjaka u kojem su se uzorci nalazi do ispitivanja (tablica 4-2). Slika 4-1 prikazuje odnos između temperatura određenih in situ i onih određenih u laboratoriju.

Tablica 4-2 Rezultati temperature i pH mjereni uređajem WTW Multi 3630 IDS u laboratoriju

Uzorak	Lokacija	Temperatura	pH
1	Šumerčec	13,8	7,57
2	Bazgovica	13,6	7,36
3	Zelinska glava	13,6	7,50
4	Mala Reka	13,9	7,8
5	Žlebica	13,4	7,43
6	Šumerčec II	13,6	7,57



Slika 4-1 Temperatura i pH mjereni in situ i u laboratoriju

pH vode

Osim mjerenjem in situ, pH je izmjeren naknadno i u laboratoriju pomoću uređaja WTW Multi 3630 IDS (slika 3-6), opisanog u poglavlju 3.3.5. Rezultati mjerenja pH dani su u tablicama 4-1 i 4-2, te na slici 4-1. Svi rezultati kreću se u rasponu od 7,2 do 7,8 što znači da su vode blago bazične što pak ukazuje na karbonatnu podlogu kroz koju teku vode s izvora. Nepodudaranje rezultata mjerenja može biti posljedica slabije kvalitete ili "potrošenost″ nekog od uređaja. Elektrode za mjerenje pH su osjetljive na promjenu temperature, stoga se veći značaj pridaje rezultatima dobivenima in situ mjerenjima.

Oksidacijsko redukcijski potencijal

Iz tablice 4-1 se da očitati da se oksidacijsko redukcijski potencijal kreće u rasponu od 316 do 343 mV. Prema tablici 3-1 danoj u poglavlju 3.2. dalo bi se zaključiti da se u ispitivanim uzorcima nalazi oko 36 koliformnih bakterija. Uobičajeni ORP vode za piće se kreće u rasponu od 200 do 600 mV što zadovoljavaju svi ispitivani uzorci.

4.2. **Laboratorijskih ispitivanja**

4.2.1. Alkalitet vode

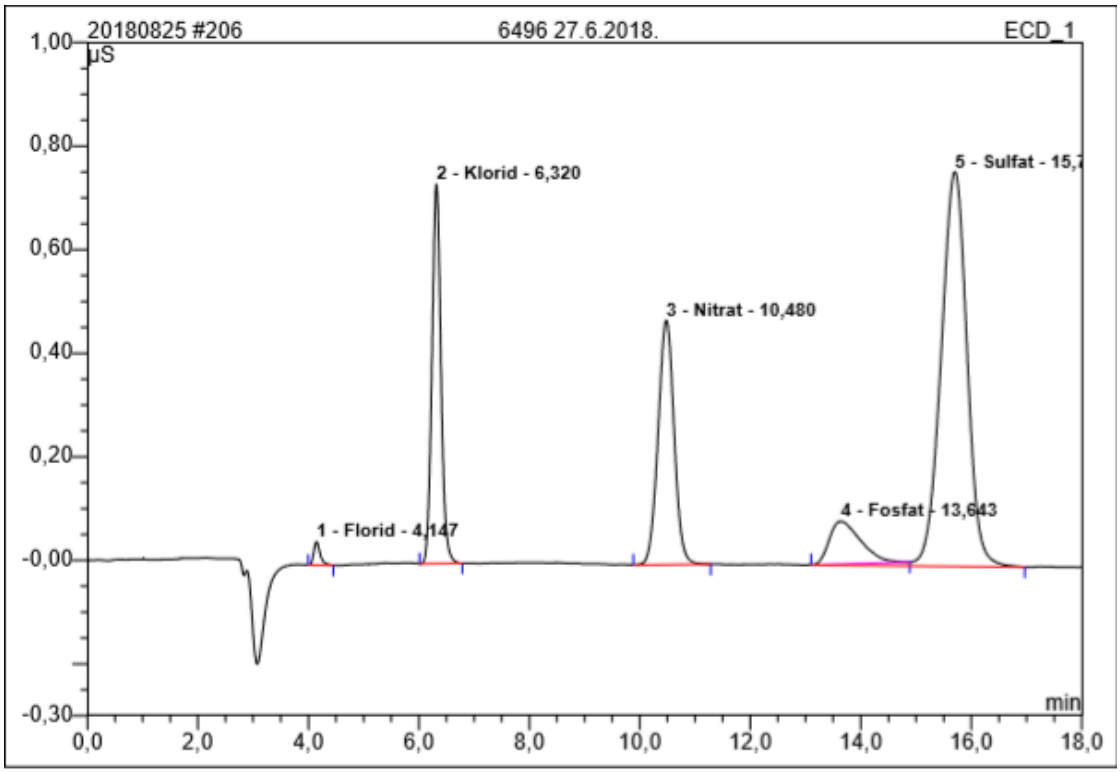
Alkalitet vode napravljen je u laboratoriju prema uputama opisanim u poglavlju 3.3.1. Za svaki ispitivani uzorak se očita utrošak standard otopine kloridne kiseline u trenutku kada je došlo do promjene boje iz žute u ružičastu, te se rezultat zapiše u ml (tablica 4-3). Ovi podaci korišteni su za prikaz hidrogeokemijskog facijesa pomoću Piperovog dijagrama.

Tablica 4-3 Utrošak HCl i koncentracija HCO_3^- za svaki ispitivani uzorak vode

Uzorak	**Lokacija**	**Utrošak HCl (ml)**	**Koncentracija HCO_3^- (mg/l)**
1	Šumerčec	5,8	362
2	Bazgovica	5,05	315,2
3	Zelinska glava	5,8	362
4	Mala Reka	4,55	284
5	Žlebica	4,85	302,73
6	Šumerčec II	5,4	337,1

4.2.2. Ionska kromatogarafija

Primjer izgleda jednog kromatograma obrađenog pomoću programa Chromeleon Chromatography Workstation dan je na slici 4-2.



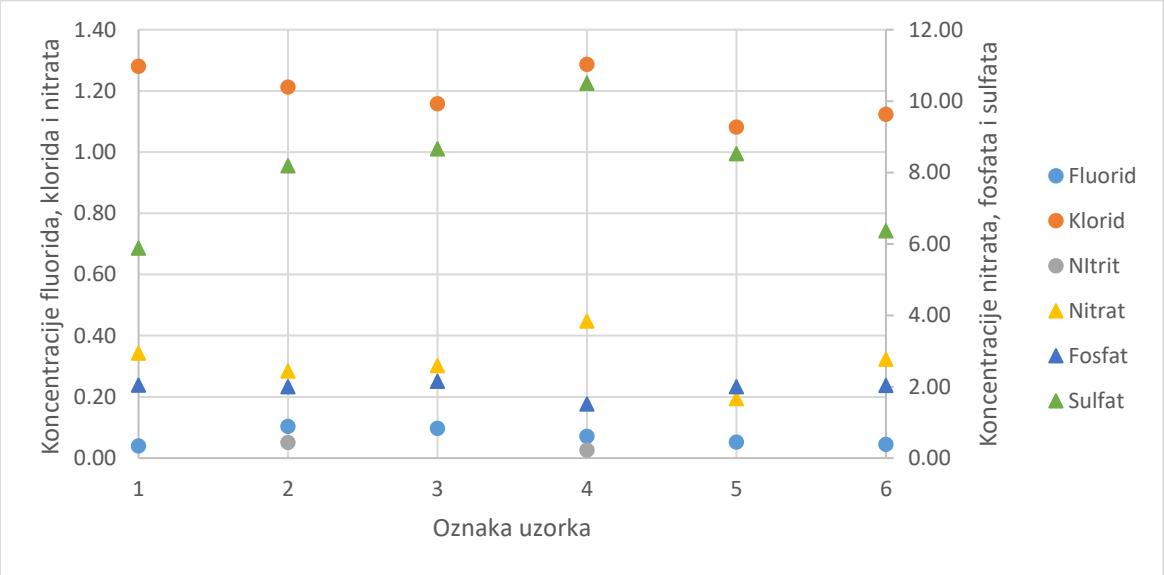
No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	4,15	Florid	0,045	0,006	0,78	0,040	BMB
2	6,32	Klorid	0,732	0,138	17,82	1,280	BMB
3	10,48	Nitrat	0,472	0,159	20,44	2,941	BMB
4	13,64	Fosfat	0,083	0,054	7,00	2,039	Ru
5	15,70	Sulfat	0,762	0,419	53,96	5,877	BMB
Total:			2,093	0,776	100,00	12,176	

Slika 4-2 Izgled kromatograma aniona za prvi uzorak

Dobivene koncentracije aniona i kationa za svaki uzorak dane su u tablici 4-4 i 4-5, te na slikama 4-3 i 4-4. Iz tablica je vidljivo kako se pet skupina aniona (fluor, klor, nitrati, fosfati i sulfati) i četiri skupine kationa (natrij, magnezij, kalij, kalcij) pojavljuju u svim uzorcima dok se nitriti , litij, amonij pojavljuju u svega nekoliko njih i to u tragovima. Osim toga rezultati pokazuju da ne postoji značajnije odstupanje u ionskom sastavu osim u sadržaju kalcija.

Tablica 4-4 Koncentracija aniona

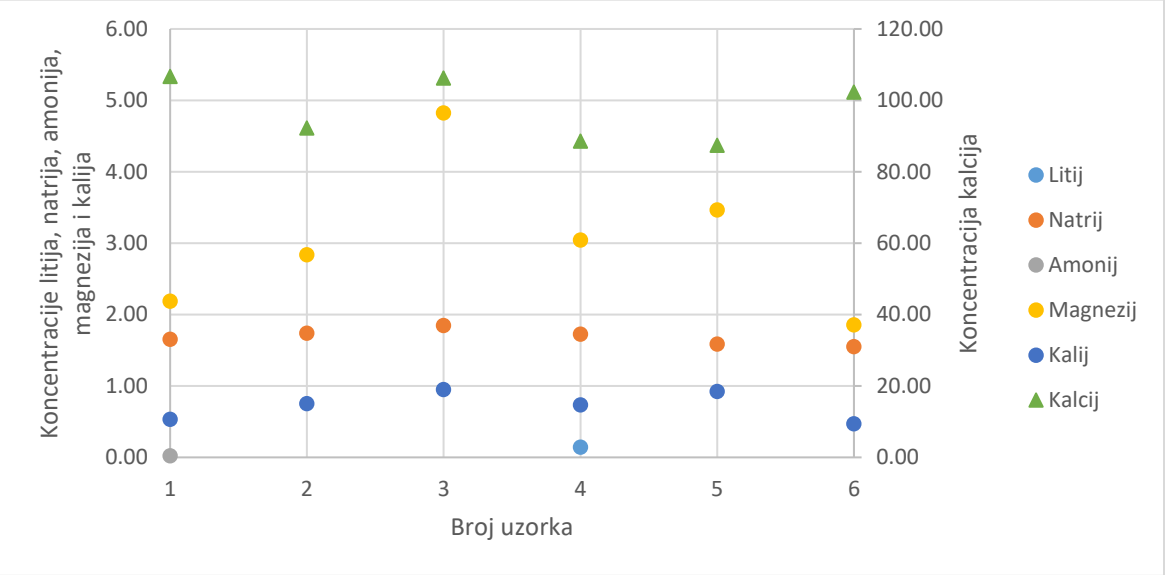
ANIONI (mg/l)							
Uzorak	**Lokacija**	**Fluorid (F^-)**	**Klorid (Cl^-)**	**Nitrit (NO_2^-)**	**Nitrat (NO_3^-)**	**Fosfat (PO_4^{3-})**	**Sulfat (SO_4^{2-})**
1	Šumerčec	0,04	1,28	-	2,94	2,04	5,88
2	Bazgovica	0,10	1,21	0,05	2,44	2,00	8,18
3	Zelinska glava	0,10	1,16	-	2,59	2,15	8,66
4	Mala Reka	0,07	1,29	0,03	3,84	1,52	10,50
5	Žlebica	0,05	1,08	-	1,67	2,00	8,53
6	Šumerčec II	0,05	1,12	-	2,77	2,03	6,36



Slika 4-3 Grafički prikaz koncentracije aniona u svim uzorcima vode

Tablica 4-5 Koncentracija kationa

KATIONI (mg/l)							
Uzorak	**Lokacija**	**Litij (Li^+)**	**Natrij (Na^+)**	**Amonij (NH_4^+)**	**Magnezij (Mg^+)**	**Kalij (K^+)**	**Kalcij (Ca^+)**
1	Šumerčec	-	1,65	0,02	2,19	0,54	106,74
2	Bazgovica	-	1,74	-	2,84	0,75	92,28
3	Zelinska glava	-	1,85	-	4,82	0,95	106,25
4	Mala Reka	0,14	1,73	-	3,04	0,73	88,60
5	Žlebica	-	1,59	-	3,47	0,93	87,41
6	Šumerčec II	-	1,55	-	1,86	0,47	102,29



Slika 4-4 Grafički prikaz koncentracije kationa u svim uzorcima vode

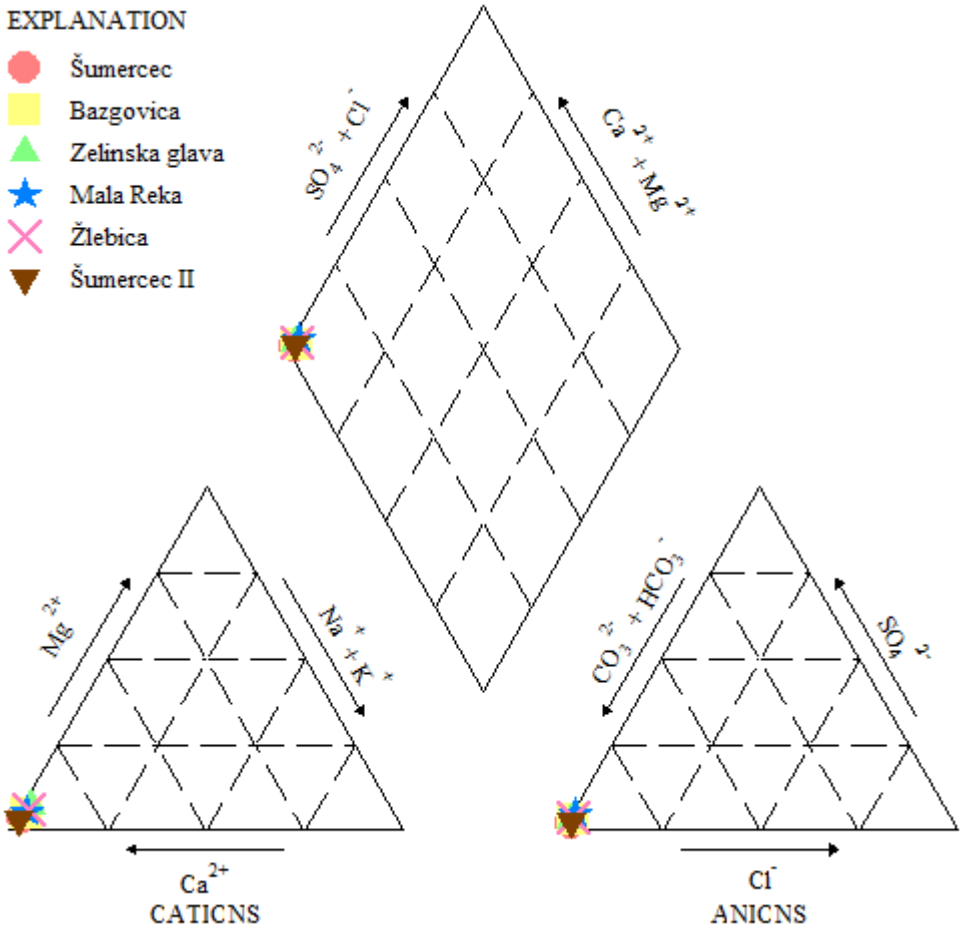
Provjera rezultata izvedena je prema formuli 4-7 danoj u poglavlju 3.3.2. Svi rezultati se nalaze unutar ±10% što znači da su laboratorijska ispitivanja uspješno izvršena.

Tablica 4-6 Provjera rezultata ispitivanja na temelju dobivenih koncentracija u miliekvivalentima po litri

Uzorak	**Lokacija**	**Ukupno aniona (me/l)**	**Ukupno kationa (me/l)**	**Odstupanje (%)**
1	Šumerčec	6,2	5,6	-5,19
2	Bazgovica	5,5	4,9	-5,24
3	Zelinska glava	6,2	5,8	-3,79
4	Mala Reka	5,0	4,8	-2,42
5	Žlebica	5,3	4,7	-5,22
6	Šumerčec II	5,8	5,3	-4,15

4.2.3. Hidrokemijski facijesi

Koncentracije aniona i kationa sa svih šest izvora dane su na jednom dijagramu (slika 4-5). Usporedbom tog dijagrama s dijagramom sa slike 3-5 može se zaključiti da voda sa svih obrađenih izvorišta pripada prema kationima kalcijevom tipu facijesa, a prema anionima bikarbonatnom tipu facijesa.



Slika 4-5 Piperov dijagram svih šest ispitivanih uzoraka vode

4.2.4. Elektrovodljivost

Rezultati elektrovodljivosti mjerene u laboratoriju dani su u tablici 4-7. Elektrovodljivosti se kreću u rasponu od 468 do 528 (µS/cm). Iz toga se da zaključiti kako vode sa svih izvora spadaju prema tablici 3-2 u pitke vode.

Tablica 4-7 Rezultati elektrovodljivosti za svih šest uzoraka

Lokacija uzorka	Elektrovodljivost (µS/cm)
Šumerčec	528
Bazgovica	468
Zelinska glava	568
Mala Reka	448
Žlebica	457
Šumerčec II	505

4.2.5. Otopljeni kisik

Temperatura uzoraka tijekom mjerenja koncentracija otopljenog kisika se kretala između 13,6 i 14 °C. Malo kolebanje u temperaturi odrazilo se i na vrijednosti otopljenog kisika koje se kreću u rasponu od svega 9,97 do 11,47 (tablica 4-8). Za preciznije podatke i kvalitetniju ocjenu izvorišta prema sadržaju otopljenog kisika potrebno ga je mjeriti in situ. S obzirom da podatke o koncentracijama kisika imamo samo za jedan dan nije moguće donijeti ocjenu je li došlo do onečišćenja vode odnosno smanjena količine kisika na istraživanim lokacijama.

Tablica 4-8 Koncentracije otopljenog kisika po lokacijama u mg/l

Lokacija uzorka	Otopljeni kisik (mg/l)
Šumerčec	9,97
Bazgovica	10,60
Zelinska glava	10,65
Mala Reka	10,50
Žlebica	11,08
Šumerčec II	11,47

4.3. **Kakvoća podzemne vode**

Prethodno opisani, kaptirani izvori prvenstveno se koriste za javnu vodoopskrbu te se njihova kakvoća uglavnom ocjenjuje prema pokazateljima definiranim Pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017). Budući da ne postoji sustav kontinuiranog praćenja kakvoće podzemne vode s pojedinog izvora, ocjena o kakvoći vode u okviru ovog rada dana je na temelju podataka ispitivanja sirove vode koje provodi Zavod za javno zdravstvo Zagrebačke županije (tablica 4-9 i 4-10) te vlastitih laboratorijskih ispitivanja (rezultati prikazani u ranijim poglavljima). Zavod za javno zdravstvo Zagrebačke županije uzorke vode uzima na crpnoj stanici Biškupec iz bazena gdje su vode s različitih izvora pomiješane, ali prije kondicioniranja, te je nemoguće dati ocjenu kakvoće vode s pojedinog izvora, odnosno odrediti koji su izvori potencijalno problematični.

Tablica 4-9 Mikrobiološki pokazatelji (Zavod za javno zdravstvo Zagrebačke županije, 2014, 2017, 2018)

Pokazatelj	**11.11.2014.**	**12.7.2017.**	**27.3.2018.**	**MDK**
Ukupni koliformi cfu/100ml	24	511	127	0
Eschericia coli cfu/100ml	10	107	13	0
Enterokoki cfu/100ml	5	128	<1	0
Aerobni bakt. - 36°C/48h	70	288	38	20
Aerobni bakt. - 22°C/72h	>300	360	249	100

Tablica 4-10 Fizikalno-kemijska svojstva vode (Zavod za javno zdravstvo Zagrebačke županije, 2014, 2017, 2018)

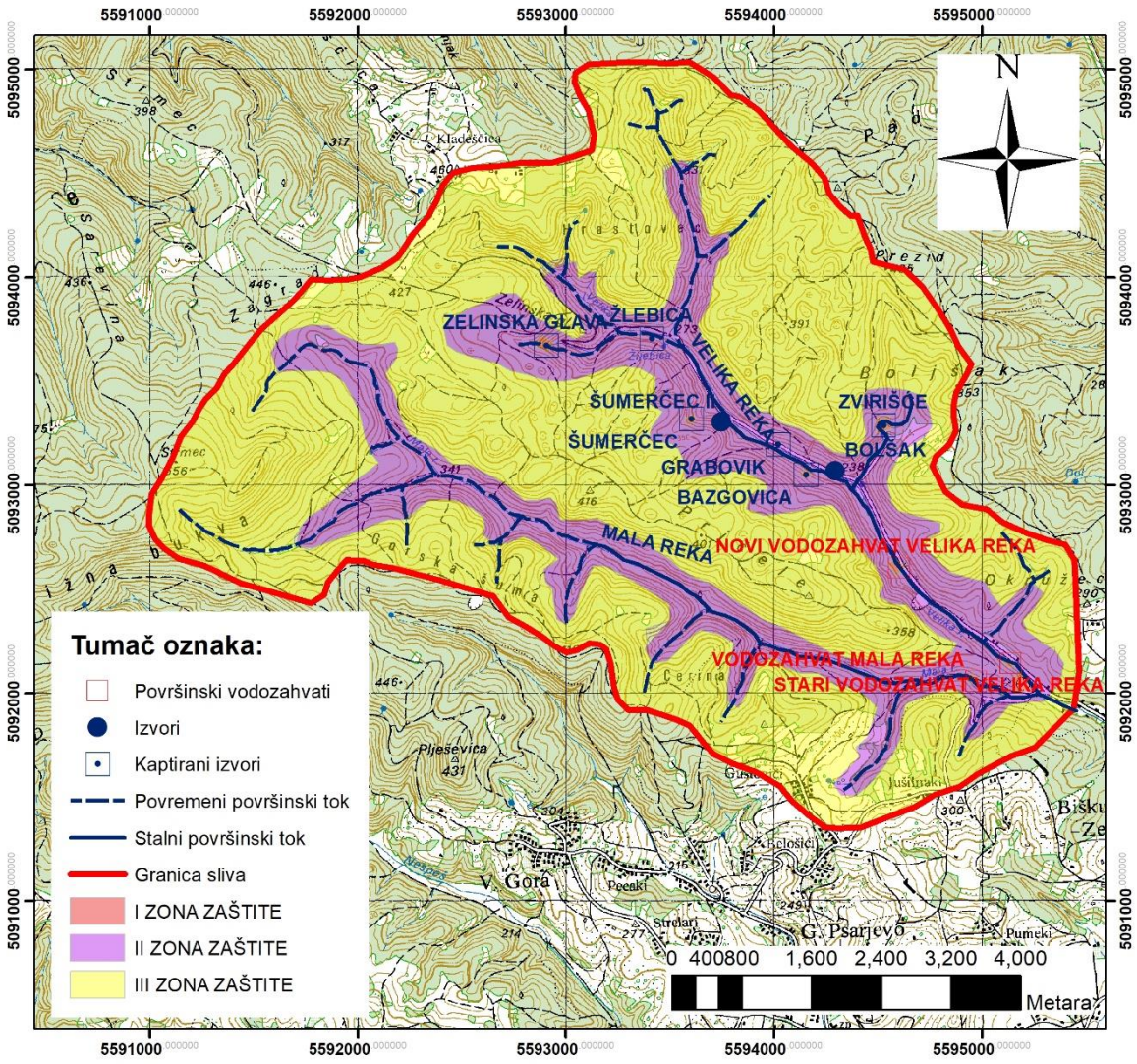
Pokazatelj	**11.11.2014.**	**12.7.2017.**	**27.3.2018.**	**MDK**
Uk. tvrdoća (mg/l $CaCO_3$)	276	267	305	
Fluoridi (mg/l)	0,12	0,08	0,08	1,5
Kalcij mg/l	102	101	110	
Magnezij (mg/l)	5	3,5	8	
Detergenti anionski (µg/l)	-	-	56	200
Temperatura (°C)	10	13,6	7,0	25
Boja (Pt/Co skala)	< 5	< 5	< 5	20
Mutnoća (NTU)	1,3	1,9	1,9	4
Miris	bez	bez	bez	bez
Okus	-	-	bez	bez
pH (pri 25°C)	7,2	7,4	7,6	6,5-9,5
Temp. pri određivanju pH (°C)	15,8	21,6	12,8	
Elektrovodljivost (µS/cm)	466	418	438	2500
Utrošak $KMnO_4$ (mg/l O_2)	0,8	0,9	0,8	5
Kloridi (mg/l)	2,5	3,3	3,3	250
Nitriti (mg/l)	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,5
Nitrati (mg/l)	4,1	2,6	5,7	50
o-fosfati otopljeni (µg/l)	< 40	< 40	< 40	300
Sulfati (mg/l)	8,6	6,6	12	250
Amonij (mg/l)	< 0,02	< 0,02	< 0,05	0,5
Željezo (µg/l)	-	-	19	200
Mangan (µg/l)	-	-	< 5	50

U fizikalno-kemijskom pogledu „miješana“ voda je dobre kakvoće, odnosno koncentracije pojedinih elemenata su ispod razine maksimalne dopuštene koncentracije (MDK) određene prema Pravilniku i to za sve tri godine za koje postoje podaci kao i za vlastita mjerenja provedena u laboratoriju. Rezultati mikrobioloških ispitivanja ukazuju na konstantno onečišćenje fekalnog porijekla što je očekivano s obzirom na naseljenost rubnih dijelova

sliva i nepostojanje kanalizacijske infrastrukture. S obzirom na slabu raspoloživost podataka o kakvoći podzemne vode, pouzdanu ocjenu kakvoće nije moguće dati.

5. ZAŠTITA SLIVA GORNJEG TOKA RIJEKE ZELINE

Obilaskom terena čija površina iznosi 9,5 km^2, ustanovljeno je nekoliko potencijalnih onečišćivača. Kuća i gospodarskih zgrada nema puno u bližoj okolini vodocrpilišta, no problem je što one nemaju riješenu odvodnju fekalnih i oborinskih voda, što ima za posljedicu negativne rezultate mikrobioloških ispitivanja. Poljoprivrednih površina je malo te su u funkciji livada/pašnjaka zbog čega se ne očekuje utjecaj pesticida. Učestalo je izvlačenje balvana preko potoka, što može imati za posljedicu izlijevanje ulja, te povećanje mutnoće vode. Prometnica koja vodi na Kladešćicu (vikend naselje), a prolazi duž toka Velike Reke zbog neriješene odvodnje i neuređenosti cesta predstavlja potencijalni izvor onečišćenja površinskog vodotoka fenolima, uljima, mastima, ugljikovodicima, olovom i kloridima. Slika 5-1 prikazuje zone sanitarne zaštite izvorišta izrađene prema Pravilniku o zonama sanitarne zaštite (Narodne Novine, br. 55/2002). Tijekom 2011. godine stupio je na snagu novi Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (Narodne novine, br. 66/11), a tijekom 2013. godine Pravilnik o izmjenama pravilnika o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (Narodne Novine, br. 47/2013), koji su sva crpilišta za javnu vodoopskrbu u Hrvatskoj dužna primijeniti do konca 2014. godine.

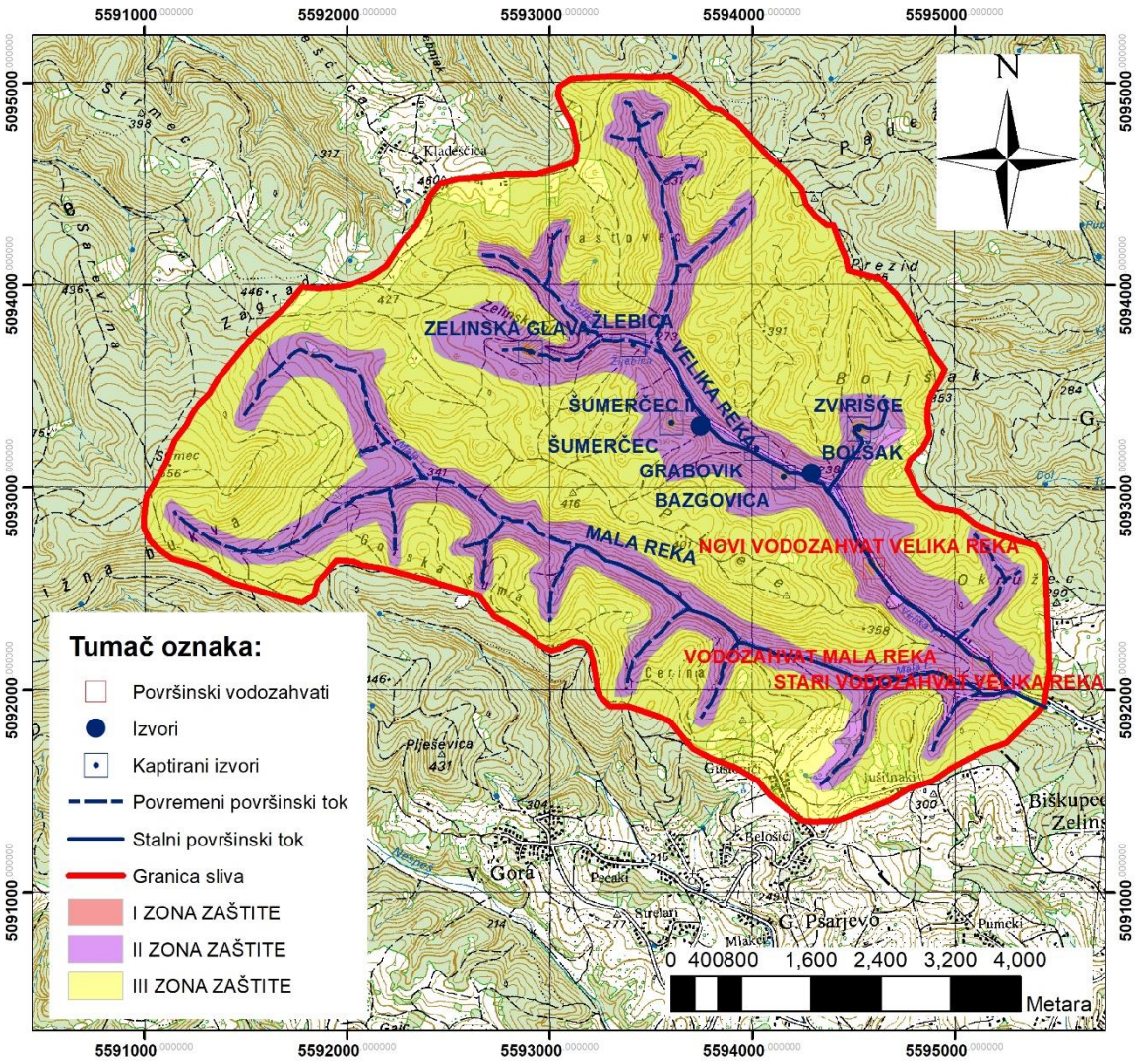


Slika 5-1 Zone sanitarne zaštite istraživanog područja (prema Slišković, 2006)

U skladu s člankom 33. Pravilnika o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta, u slučaju zahvata vode iz otvorenog vodotoka utvrđuje se samo I zona sanitarne zaštite (Narodne Novine br. 66/2011). No, s obzirom na postojanje više izvora u slivu Velike i Male Reke i ocjednih povremenih izvora i pištevina, a sigurnosti radi i jer sliv ima relativno malu površinu i slabu naseljenost u rubnim dijelovima sliva, izraditi će se I, II i III zona sanitarne zaštite. Na taj način se ujedno zaštićuju i ostali izvori perspektivni za naknadno uključivanje u sustav vodoopskrbe kao što su Žlebica, Šumerčec II, Grabovik i Bolšak. Zaštićeni su II zonom zaštite, a I zona bi se primijenila po istom principu nakon istražnih radova i njihovog uključivanja u vodoopskrbni sustav. U okviru ovog rada izrađena je novelacija zaštitnih zona, a do najveće izmjene, u odnosu na stare zone, došlo je kroz proširenje II zone zaštite, na način da obuhvaća neposredna slivna područja svih

povremenih, bujičnih potoka (Slika 5-2). Površina II zone zaštite prema Slišković (2006) iznosi 2,47 km^2, a površina II zone zaštite nakon proširenja iznosi 2,97 km^2. Nadalje, do ozbiljne novelacije zaštitnih zona, a u skladu s novim Pravilnikom, mora doći u vidu prikaza kakvoće podzemne vode, katastra onečišćivača, prijedloga mjera zaštite izvorišta te načelnog prijedloga sanacijskih zahvata na postojećim objektima unutar zona zaštite izvorišta (Bačani i Posavec, 2014).

Iz svega navedenog, zaključuje se da ima još puno prostora za napredak. Prije svega kroz izradu novog Prijedloga zona sanitarne zaštite (na snazi je još uvijek stari iz 2006. godine), te realizacijom svih mjera zaštite izrečenih u njima. Također i kroz detaljnija hidrogeološka istraživanja u svrhu pridobivanja informacija o dodatnim količinama podzemne vode, uspostavom kontinuiranog monitoringa količina i kakvoće vode svakog izvorišta zasebno.



Slika 5-2 Prijedlog zona sanitarne zaštite istraživanog područja prema Pravilniku (NN 66/11, 47/13)

6. **ZAKLJUČAK**

Nakon provedenih istraživanja na terenu, te laboratorijskih ispitivanja utvrđeno je da istraživani izvori izviru iz badenskih litotamnijskih vapnenaca, izuzev jednoga. Ta iznimka je izvor Zelinska Glava koji izvire iz permskih mramoriziranih vapnenaca. Upravo tu bi trebalo usmjeriti buduća istraživanja jer je moguće da se u ovim naslagama kriju potencijalni vodonosnici. Ovu pretpostavku potvrđuju i brojni povremeni izvori i pištevine na području oko Male Reke izgrađenom od permskih naslaga. Pomoću Piperovih dijagrama određeno je da vode s ovih izvorišta pripadaju Ca-HCO_3 hidrokemijskom facijesu. Laboratorijskim ispitivanjima fizikalno-kemijskih svojstva vode ustanovljeno je da voda sa svih izvora zadovoljava nužne zahtjeve određene pravilnikom o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (Narodne novine br. 125/2017). Istraživani izvori su skromnog kapaciteta, do 2 l/s. No na cijelom području se nalazi još mnogo neistraženih, nekaptiranih izvora koji bi potencijalno mogli povećati kapacitete vodocrpilišta. Područje oko izvora je slabo naseljeno, te u smislu onečišćenja najveći problem predstavljaju rubna naselja, odnosno onečišćenja fekalnog porijekla.

Slaba hidrogeološka istraženost područja istraživanja kao i potreba za sve većim i sigurnijim zalihama vode uvjetuju buduća istraživanja na ovom području.

7. **LITERATURA**

BAČANI, A., POSAVEC, K., 2014. Elaborat o zonama zaštite izvorišta Strmec, Šibice i Bregana. Zagreb: Rudarsko geološko naftni fakultet, Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo

BASCH, O.,1981. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, list Ivanić-Grad L 33-81. Geološki zavod, Zagreb: Savezni geološki zavod, Beograd.

BASCH, O.,1983. Osnovna geološka karta SFRJ 1: 100000, Tumač za list Ivanić-Grad L 33- 81. Geološki zavod, Zagreb: Savezni geološki zavod, Beograd.

BOLANČA T., UKIĆ Š., 2015. Ionska kromatografija. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

DADIĆ Ž., 2003. Priručnik o temeljnoj kakvoći vode u Hrvatskoj. Zagreb: Hrvatski zavod za javno zdravstvo

ERDELEZ, A. 2016. Studija o utjecaju na okoliš regionalnog vodoopskrbnog sustava Zagrebačke županije-Zagreb istok: netehnički sažetak. Split: Institut IGH d.d., Regionalni centar Split, Odjel za ekologiju

GENERALIĆ, E., KRKA, S., 2012. Analiza realnih uzoraka – vježbe. Split: Kemijsko-Tehnološki fakultet u Splitu, Zavod za analitičku kemiju

KAPOR, F., 2015. Kemizam i obradba vode. Interna skripta. Zagreb: Rudarsko geološko naftni fakultet

KRALJ, E., 2017. Pokazatelji i indeksi kakvoće podzemnih i površinskih voda istočne Hrvatske. Doktorska disertacija. Osijek: Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

PARLOV J., 2017. Hidrogeologija krša. Interna skripta za 2017/2018. godinu. Zagreb: Rudarsko geološko-naftni fakultet

NARODNE NOVINE br. 66/11. Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta. Zagreb: Narodne novine d.d.

NARODNE NOVINE br. 47/13. Pravilnik o izmjenama pravilnika o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta. Zagreb: Narodne novine d.d.

NARODNE NOVINE br. 125/17. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe. Zagreb: Narodne novine d.d.

SLIŠKOVIĆ, I., 2006. Prijedlog zona sanitarne zaštite crpilišta Velika i Mala Reka. Zagreb: Hrvatski geološki institut, 3536/06.

ŠTRBENAC D., VACEK D., 2007. Osnovne postavke koncepcije razvitka vodoopskrbe na području Zagrebačke županije. Novelacija studije. Brezovica: Dippold & Gerold – HIDROPROJET 91 d.o.o. za projektiranje, 2542

ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO ZAGREBAČKE ŽUPANIJE (2014., 2017., 2018.). Ispitno izvješće. Rakitje

Web izvori:

AGROLOGISTIKA.HR, 2018. Što je ORP (Oksidacijsko Redukcijski Potencijal) i zbog čega je važan. URL: http://agrologistika.hr/hr_HR/blog/sto-je-orp-oksidacijsko-redukcijski-potencijal-i-zbog-cega-je-vazan (1.7.2018.)

HANNA INSTRUMENTS, INC., 2018 a. HI98121- pH/ORP/Temperature Combo Tester. URL: https://hannainst.com/hi98121-orp-ph-temperature-tester.html (30.6.218.)

HANNA INSTRUMENTS, INC., 2018 b. Određivanje ukupne alkalnosti vode. URL: http://hannainst.hr/odredivanje-ukupne-alkalnosti-vode/ (27.6.2018.)

MATONIČKIN KEPČIJA, R., Istraživanje vode. URL: http://globe.pomsk.hr/prirucnik/voda.PDF (1.7.2018)