

# Hidrogeokemijske značajke na vodocrpilištu Velika Gorica

---

**Vukadin, Iva**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

*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:169:502064>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**



*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 NA VODOCRPILIŠTU VELIKA GORICA  
DIPLOMSKI RAD

Iva Vukadin

GI 386

Zagreb, 2020.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem se svojem mentoru doc.dr.sc. Zoranu Kovaču na predloženoj temi, bezuvjetnoj pomoći, strpljenju i savjetima oko izrade ovog diplomskog rada.*

*Hvala na pomoći kem. teh. Vinku Baranašiću koji mi je pomagao u laboratoriju tijekom laboratorijskih istraživanja.*

*Zahvaljujem se asistentici mag. ing. geol. Lauri Bačani i tehničaru zavoda za geologiju i geološko inženjerstvo Jurici Rašiću na pomoći tijekom terenskih istraživanja.*

*Veliko hvala mojoj obitelji na potpori, ljubavi i strpljenju tijekom studiranja.*

## HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE NA VODOCRPILIŠTU VELIKA GORICA

Iva Vukadin

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

## Sažetak

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada bili su uzorci vode iz četiriju horizonata tla, podzemne vode te oborine s područja vodocrpilišta Velika Gorica. Istraživanja su provedena tijekom veljače, travnja, svibnja i lipnja 2020. godine. Na uzorcima su određene koncentracije osnovnih iona, dok je na uzorcima podzemne vode pomoću Piperova dijagrama određen hidrogeokemijski facijes. Dobiveni rezultati ukazuju na povišene vrijednosti dušikovih spojeva u četvrtom horizontu istraživanog tla te snižene koncentracije iona u podzemnoj vodi. Razlog tome je proces nitrifikacije koji se odvija pri prijelazu u podzemnu vodu. Podzemna voda određena je kao kalcijsko – magnezijsko – hidrogenkarbonatni tip vode ( $\text{CaMgHCO}_3$ ). Analiza oborine pokazala je snižene koncentracije iona u odnosu na koncentracije iona iz uzoraka horizonata tla i podzemne vode. Također, analizirana je i povezanost količine oborine i vlažnosti tla. Povećanjem količine oborine udio vlažnosti u tlu raste do dubine od 160 cm.

Ključne riječi: hidrogeokemijski facijes, Piperov dijagram, nitrifikacija, molarni odnosi

Diplomski rad sadrži: 56 stranica, 41 sliku, 9 tablica i 30 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Voditelj: Doc. dr. sc. Zoran Kovač

Pomoć pri izradi: Laura Bačani, mag. ing. geol.

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Zoran Kovač  
Prof. dr. sc. Kristijan Posavec  
Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

Datum obrane: 27. studeni, 2020.

University of Zagreb

Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Hydrogeochemical characteristics at Velika Gorica well field

Iva Vukadin

Thesis completed in: 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 this thesis were water samples from four soil horizons, groundwater and precipitation from the area at Velika Gorica well field. The surveys were conducted during February, April, May and June 2020. The concentrations of basic ions were determined on the samples, while the hydrogeochemical facies was determined on the groundwater sample using the Piper diagram. The obtained results indicate elevated values of nitrogen compounds in the fourth horizon of the studied soil and reduced ion concentrations in groundwater. This is caused by the nitrification process that takes place during the transition to groundwater. Groundwater was determined as the calcium - magnesium - hydrogen carbonate type of water ( $\text{CaMgHCO}_3$ ). Precipitation analysis showed reduced ion concentrations relative to ion concentrations from soil horizon and groundwater samples. The relationship between precipitation and soil moisture was also determined. As the amount of precipitation increases, the moisture content of the soil increases up to a depth of 160 cm.

Keywords: Hydrogeochemical facies, Piper diagram, nitrification, molar relations

Thesis contains: 56 pages, 41 figures, 9 tables, 30 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,

Supervisor: PhD Zoran Kovač, Assistant Professor

Technical assistance: Laura Bačani, mag. ing. geol

Reviewers : PhD Zoran Kovač, Assistant Professor

PhD Kristijan Posavec, Full Professor

PhD Stanko Ružičić, Associate Professor

Date of defense: November 27<sup>th</sup>, 2020

# Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| 1. UVOD.....   | 1  |
| 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA .....   | 2  |
| 2.1. Geografske značajke područja istraživanja.....                                  | 2  |
| 2.2. Geološke značajke područja istraživanja .....                                   | 5  |
| 2.3. Hidrogeološke značajke područja istraživanja.....                               | 7  |
| 2.4. Pedološke značajke područja istraživanja.....                                   | 9  |
| 3. METODE ISTRAŽIVANJA .....   | 11 |
| 3.1. Terensko istraživanje .....   | 11 |
| 3.2. Laboratorijsko istraživanje.....  | 13 |
| 3.2.1. Metoda ionske kromatografije .....  | 14 |
| 3.2.2. Metoda titracije .....  | 18 |
| 3.2.3. Piper – ov dijagram .....   | 22 |
| 3.3. Određivanje potencijalnih izvora onečišćenja .....                              | 24 |
| 3.3.1. Molarni odnosi $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ i $\text{NO}_3^-/\text{K}^+$ ..... | 24 |
| 3.3.2. Onečišćenje dušikovim spojevima .....   | 26 |
| 4. REZULTATI I DISKUSIJA.....  | 28 |
| 4.1. Terenska mjerenja .....   | 28 |
| 4.1.1. Rezultati pH vrijednosti .....  | 28 |
| 4.1.2. Rezultati električne vodljivosti.....   | 29 |
| 4.1.3. Rezultati temperature .....   | 30 |
| 4.1.4. Rezultati sadržaja otopljenog kisika.....                                     | 31 |
| 4.2. Laboratorijska mjerenja .....   | 32 |
| 4.2.1. Koncentracije osnovnih iona.....  | 32 |
| 4.2.2. Analiza povezanosti oborine i vlažnosti tla.....                              | 46 |
| 4.3. Hidrogeokemijske značajke i potencijalni izvori onečišćenja .....               | 48 |
| 4.3.1. Hidrogeokemijske značajke .....   | 48 |
| 4.3.2. Rezultati određivanja potencijalnih izvora onečišćenja .....                  | 50 |
| 5. ZAKLJUČAK.....  | 52 |
| 6. POPIS LITERATURE.....   | 54 |

## Popis slika

|   |    |
|---|----|
| Slika 2.1. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika ( Kukolja i Plazonić, 2018). .....   | 2  |
| Slika 2.2. Prostorni smještaj vodocrpilišta Velika Gorica (Kojundžić, 2017). .....  | 3  |
| Slika 2.3. Područje istraživanja vodocrpilišta Velika Gorica.....   | 4  |
| Slika 2.4. Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001).....  | 6  |
| Slika 2.5. Shematski profil zagrebačkog vodonosnika (Posavec, 2006).....  | 6  |
| Slika 2.6. Trodimenzionalni model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec,2009).....   | 8  |
| Slika 2.7. Rubne granice modela i granice otjecanja/ dotjecanja (Bačani i Posavec, 2009) .....  | 8  |
| Slika 2.8. Pedološka karta područja istraživanja (Majhen, 2020) .....   | 9  |
| Slika 2.9. Horizonti označeni po profilu tla (Salamun, 2020).....   | 10 |
| Slika 3.1. Unutrašnjost istražne jame .....   | 12 |
| Slika 3.2. Meteorološka stanica i kišomjer .....  | 12 |
| Slika 3.3. Uzimanje uzorka podzemne vode iz piezometra P-61 .....   | 13 |
| Slika 3.4. Ionski kromatograf u laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta.....  | 16 |
| Slika 3.5. Kationski kromatogram za uzorak podzemne vode .....  | 17 |
| Slika 3.6. Titracija – rezultat u promjeni boje nakon titracije (uzorak podzemne vode) .....  | 19 |
| Slika 3.7. Prikaz vodnih facijesa u Piperovu dijagramu (Freeze & Cherry, 1979; modificirala Buškulić, 2019) .....   | 23 |
| Slika 3.8. Prikaz molarnih odnosa NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup> u usporedbi s koncentracijama Cl <sup>-</sup> na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li et al., 2010) ..... | 25 |
| Slika 3.9. Prikaz molarnih omjera NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> i K <sup>+</sup> na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li et al., 2010) .....   | 25 |
| Slika 3.10. Shematski prikaz kruženja dušika u prirodi (Hruška , 2015; modificirano prema Almasri, 2007) .....  | 26 |
| Slika 4.1. Grafički prikaz pH vrijednosti po datumima uzorkovanja.....  | 28 |
| Slika 4.2. Grafički prikaz vrijednosti električne vodljivosti po datumima uzorkovanja.....  | 29 |
| Slika 4.3. Grafički prikaz vrijednosti temperature po datumima uzorkovanja.....   | 30 |
| Slika 4.4. Grafički prikaz vrijednosti otopljenog kisika po datumima uzorkovanja .....  | 31 |
| Slika 4.5. Koncentracije iona fluorida (F <sup>-</sup> ) .....  | 33 |
| Slika 4.6. Koncentracije iona klorida (Cl <sup>-</sup> ).....   | 34 |
| Slika 4.7. Koncentracije iona nitrata (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....  | 35 |
| Slika 4.8. Koncentracije iona nitrita (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) .....   | 36 |
| Slika 4.9. Koncentracije iona sulfata (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ).....   | 37 |
| Slika 4.10. Koncentracije iona natrija (Na <sup>+</sup> ) .....   | 38 |
| Slika 4.11. Koncentracije amonij iona (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ).....  | 39 |
| Slika 4.12. Koncentracije iona kalija (K <sup>+</sup> ).....  | 40 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 4.13. Koncentracije iona magnezija ( $Mg^{2+}$ ) .....  | 41 |
| Slika 4.14. Koncentracije iona kalcija ( $Ca^{2+}$ ) .....  | 42 |
| Slika 4.15. Koncentracije hidrogenkarbonatnog iona ( $HCO_3^-$ ) .....  | 43 |
| Slika 4.16. Grafički prikaz koncentracije iona oborinske vode.....  | 45 |
| Slika 4.17. Ovisnost ukupne dnevne količine oborina i srednje dnevne vlažnosti pojedine sonde za svibanj. ....                      | 46 |
| Slika 4.18. Ovisnost količine oborine i vlažnosti za najkišnji dan u svibnju (20.5.2020) i dan poslije (21.5.2020) .....            | 47 |
| Slika 4.19. Sučelje programa GW_Chart (USGS, 2000) .....  | 48 |
| Slika 4.20. Piperov dijagram podzemne vode na području vodocrpilišta Velika Gorica.....   | 49 |
| Slika 4.21. Prikaz molarnih odnosa $NO_3^-/Cl^-$ u usporedbi s koncentracijama $Cl^-$ na području vodocrpilišta Velika Gorica ..... | 50 |
| Slika 4.22. Prikaz molarnih omjera $NO_3^-$ i $K^+$ na području vodocrpilišta Velika Gorica .....                                   | 51 |

## Popis tablica

|  |    |
|--|----|
| Tablica 2.1. Podaci o dubini i klasifikaciji horizonata .....                                      | 10 |
| Tablica 3.1. Primjer izračuna ionske ravnoteže na uzorku podzemne vode uzorkovanog 30.4.2020. .... | 21 |
| Tablica 4.1. Izmjerene pH vrijednosti podzemne vode.....   | 28 |
| Tablica 4.2. Izmjerene vrijednosti električne vodljivosti podzemne vode.....                       | 29 |
| Tablica 4.3. Izmjerene vrijednosti temperature podzemne vode.....                                  | 30 |
| Tablica 4.4. Izmjerene vrijednosti sadržaja otopljenog kisika u podzemnoj vodi .....               | 31 |
| Tablica 4.5. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju .....            | 32 |
| Tablica 4.6. Koncentracije izmjerenih iona u oborinskoj vodi .....                                 | 45 |
| Tablica 4.7. Rezultati ionske ravnoteže u uzorcima podzemne vode.....                              | 48 |



## 1. UVOD

U današnjem svijetu sve su veće potrebe za pitkom vodom i očuvanjem njezine zaštite. Zbog nagle urbanizacije Grada Zagreba i njegova širenja na područje grada Velike Gorice dolazi i do većih potreba za vodoopskrbom samog stanovništva te industrije.

Vodocrpilište Velika Gorica kao jedno od sastavnih vodocrpilišta zagrebačke županije svojim radom opskrbljuje već desetljećima stanovnike grada Velike Gorice i okolnih naselja. Upravo zbog svoje važnosti za vodoopskrbu iznimno je bitno pratiti kvalitetu podzemne vode na vodocrpilištu te ne dopustiti bilo kakve aktivnosti na obližnjim područjima koje bi potencijalno mogle narušiti rad samog vodocrpilišta te tako ugroziti vodoopskrbu cijelog velikogoričkog kraja. Na samom području vodocrpilišta unutar I. zone sanitarne zaštite izgrađena je pedološka (istražna) jama u koju su postavljene sonde i mjerni uređaji koji kontinuirano bilježe podatke o matričnom potencijalu, sadržaju vlage, električnoj vodljivosti i temperaturi tla, te omogućuju uzorkovanje vode iz četiriju horizonata tla.

Predmet istraživanja ovog diplomskog rada je proučavanje kvalitete perkolirajuće i podzemne vode te njena veza s oborinskom vodom na području vodocrpilišta Velika Gorica.

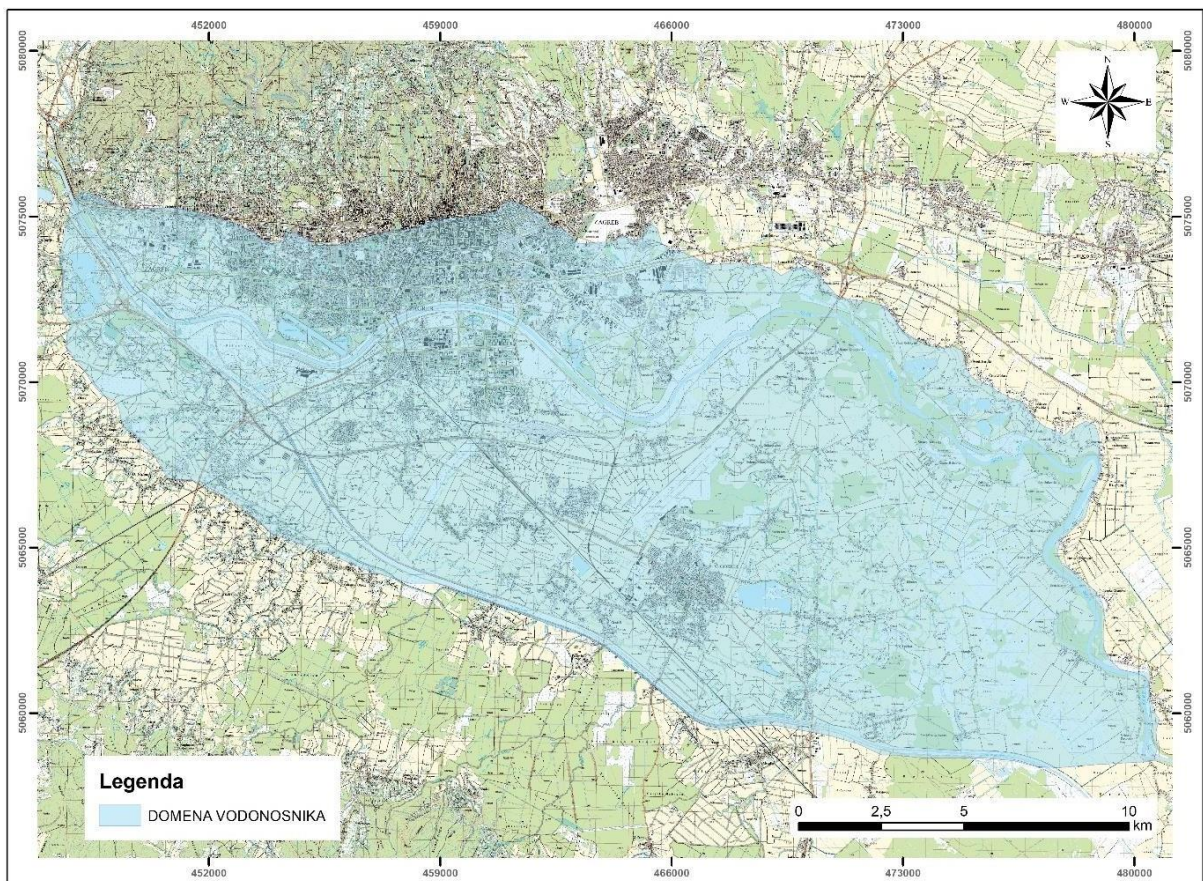
Uzorkovanja perkolirajuće vode provedena su u razdoblju od veljače do lipnja 2020. godine u istražnoj jami na vodocrpilištu Velika Gorica te podzemne vode na okolnom piezometru. Laboratorijska istraživanja rađena su kontinuirano nakon terenskih istraživanja za svaki mjesec posebno u laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

## 2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

### 2.1. Geografske značajke područja istraživanja

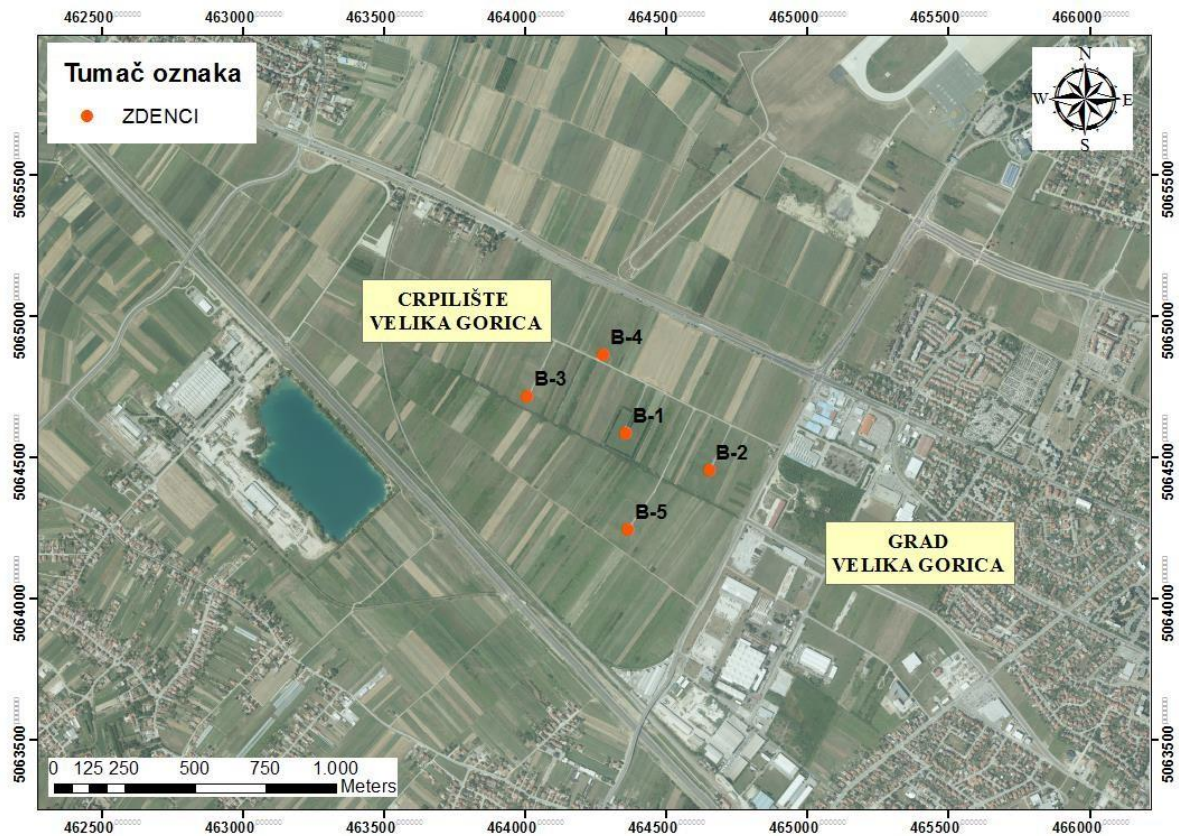
Područje Grada Velike Gorice prostire se na površini od 552 km<sup>2</sup> te zahvaća Turopoljsku nizinu, dio Posavine i Vukomeričkih gorica

Zagrebački vodonosnik prostire se duž rijeke Save, pravcem sjeverozapad – jugoistok u dužini od oko 30 km, s prosječnom širinom od 10 do 15 km (Slika 2.1). Vodonosnik prostorno obuhvaća područje od Medvednice na sjeveru do Vukomeričkih Gorica na jugu, te područje od Podsuseda na zapadu do Rugvice na istoku. Rijeka Sava dijeli vodonosnik na lijevo i desno zaobalje, a samo vodocrpilište Velika Gorica nalazi se u istočnom dijelu desnog zaobalja (Bačani i Posavec, 2009).



*Slika 2.1. Prostorni položaj zagrebačkog vodonosnika (Kukulja i Plazonić, 2018).*

Vodocrpilište Velika Gorica pripada zagrebačkom vodonosniku i sastoji se od pet zdenaca koji su smješteni na zapadnom dijelu grada Velike Gorice (Slika 2.2). Uzorci vode koji su analizirani prilikom izrade ovog diplomskog rada uzimani su iz istražne jame koja se nalazi unutar I. zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Velika Gorica (Slika 2.3).



*Slika 2.2. Prostorni smještaj vodocrpilišta Velika Gorica (Kojundžić, 2017).*



Slika 2.3. Područje istraživanja vodocrpilišta Velika Gorica

## 2.2. Geološke značajke područja istraživanja

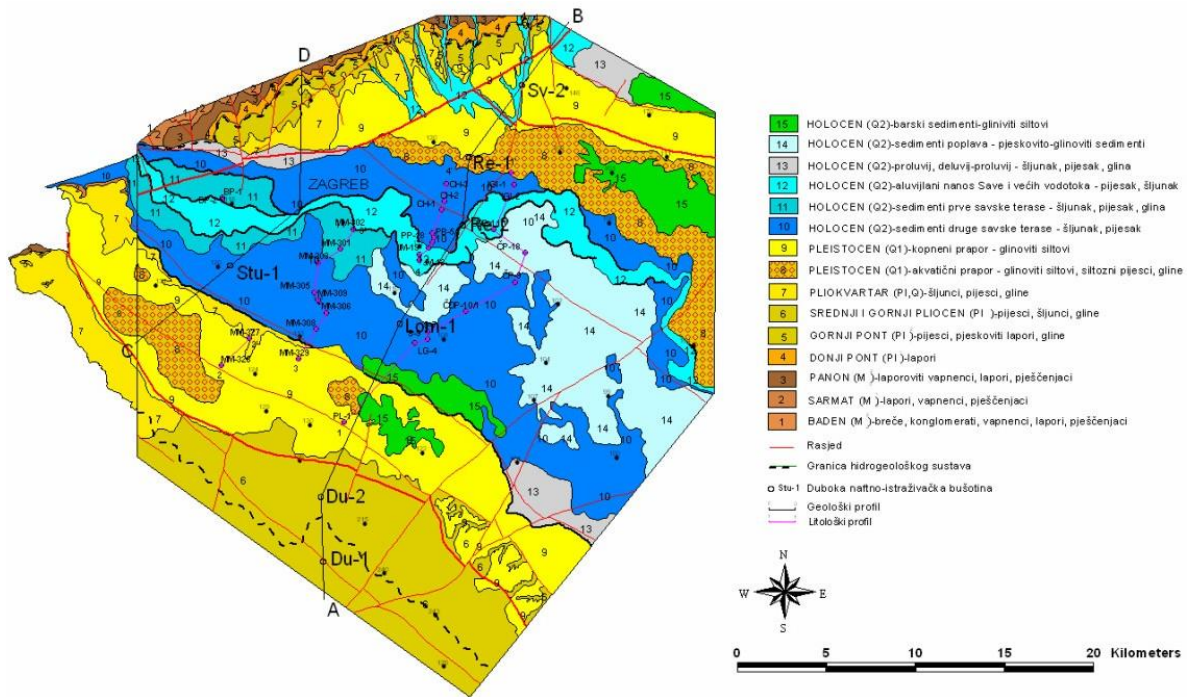
Zagrebački vodonosnik izgrađen je od srednje i gornje pleistocenskih te holocenskih naslaga (Slika 2.4). Tijekom srednjeg i gornjeg pleistocena područje zagrebačkog vodonosnika bilo je jezersko i močvarno dok su okolna gorja Medvednica, Marijagorička brda i Žumberačko gorje bila kopna podložna intenzivnoj eroziji i denudaciji (Velić i Saftić, 1991).

Početak holocena, klimatski i tektonski procesi omogućili su prodor rijeke Save čime je započeo transport materijala s područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Česte klimatske promjene i tektonski procesi utjecali su na intenzitet transporta, a time i na procese taloženja. Posljedica takvih uvjeta taloženja izrazita je heterogenost i anizotropija vodonosnika te neujednačena debljina naslaga (Velić i dr., 1999). Rezultatima analize litoloških podataka bušotina izdvojena su tri osnovna genetska tipa litofacijesa (Blašković i Dragičević, 1989):

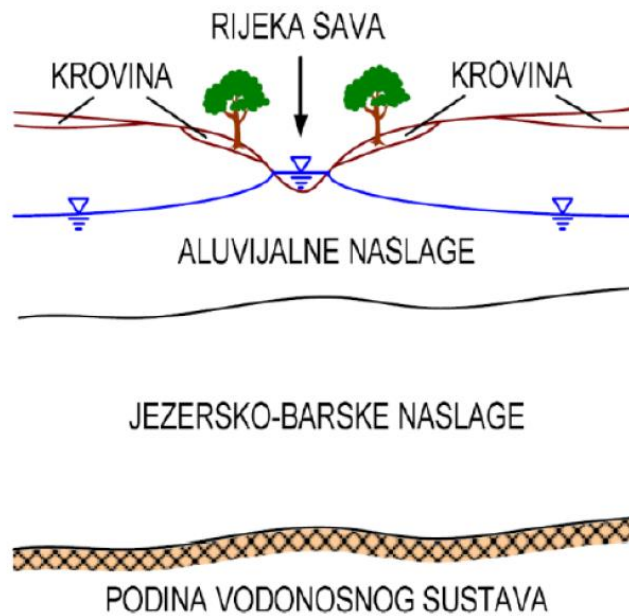
(1) *proluvijalni litofacijes* kojeg čini česta izmjena šljunka i gline; (2) *aluvijalni litofacijes* kojeg čini široko rasprostranjeni slijed klastičnih sedimenata formiran meandriranjem toka rijeke Save, između kojih je dominantan šljunak, a sadržani su i pijesci različitih granulacija sve do veličine praha; (3) *jezersko – barski litofacijes* kojeg čini učestala pojava siltozno-glinovitih sedimenata, praha, treseta, leće šljunka, šljunka-pijeska-praha, šljunak-pijesak, s većim ili manjim primjesama gline.

Shematski profil vodonosnog sustava (Slika 2.5) prikazuje troslojni sustav: krovinske naslage, prvi vodonosni sloj s dominantno aluvijalnim naslagama rijeke Save i drugi vodonosni sloj s dominantno jezersko-barskim naslagama. Proluvijalni krupnoklastični sedimenti nisu prikazani na slici 2.5 jer se pojavljuju diskontinuirano u uskom pojasu uz najjužnije obronke Medvednice (Posavec, 2006).

Uže područje istraživanja izgrađeno je od kvartarnih naslaga zastupljenih pleistocenskim beskarbonatnim praporima, holocenskim aluvijem, sedimentom poplava te aluvijem mrtvaja. Zdenci zahvaćaju aluvijalni šljunčano-pjeskoviti vodonosni sloj, koji je bušenjem ustanovljen na dubinskom intervalu od približno 4 do 44 m. Vodonosni horizont izgrađen je od sitnozrnog do krupnozrnog šljunka s većim udjelom krupnozrnog pijeska. U krovini je prahovita, polupropusna glina. Podina je razvijena nejednoliko. Neke od bušotina bušile su glinu na dubini od 79 m, dok je na drugima u podini nabušen prahoviti pijesak (Bačani i Posavec, 2009).



Slika 2.4. Geološka karta zagrebačkog područja (Bačani i Šparica, 2001)



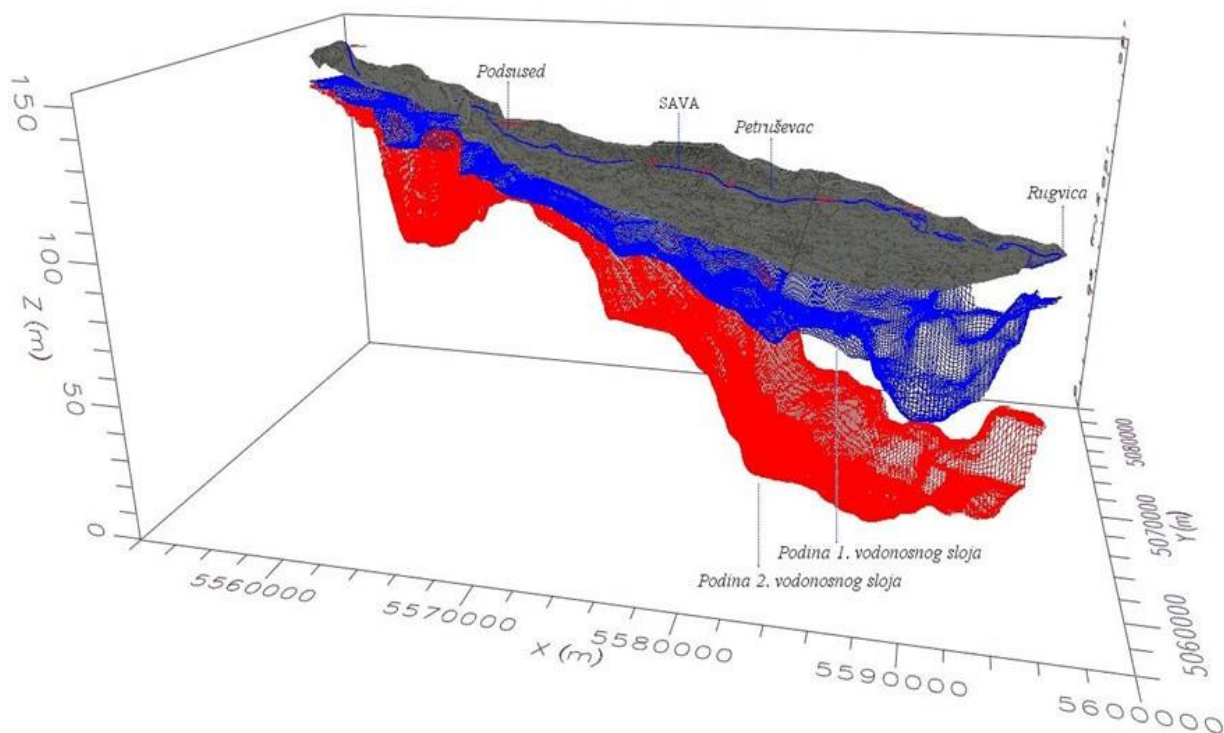
Slika 2.5. Shematski profil zagrebačkog vodonosnika (Posavec, 2006)

### 2.3. Hidrogeološke značajke područja istraživanja

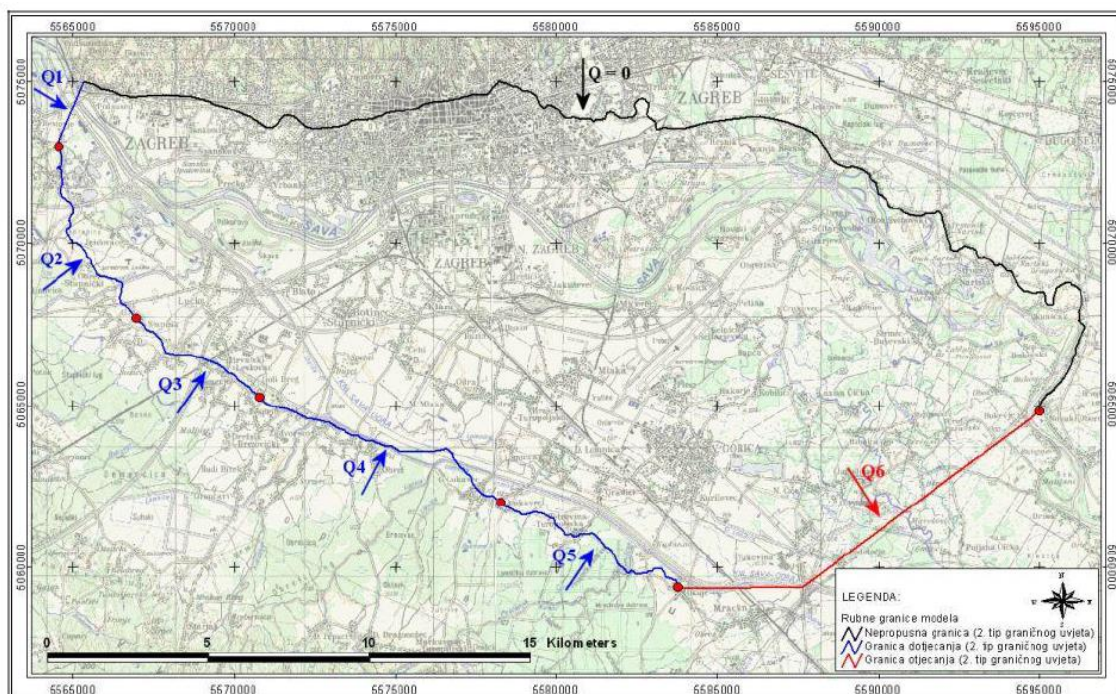
Zagrebački vodonosnik je vodonosnik otvorenog tipa što znači da mu gornju granicu saturacije čini vodna ploha pod atmosferskim tlakom. Na slici 2.6 prikazan je trodimenzionalni model zagrebačkog vodonosnika na kojoj se može uočiti da debljine naslaga rastu od zapada prema istoku. Rubne granice vodonosnika čine u hidrauličkom smislu nepropusna granica na sjeveru, granica dotjecanja na zapadu, granica dotjecanja na jugu te granica otjecanja na istoku (Slika 2.7). Generalni smjer toka podzemne vode je od zapada prema istoku/jugoistoku. Napajanje vodonosnika se u najvećoj mjeri ostvaruje: (1) infiltracijom iz rijeke Save; (2) infiltracijom oborina; (3) infiltracijom iz propusne vodoopskrbne i kanalizacijske mreže; (4) dotjecanjem po zapadnoj granici iz susjednog samoborskog vodonosnika, te dotjecanjem po južnoj granici vodonosnika s područja Vukomeričkih Gorica. Analizom karata ekvipotencijala utvrđeno je da Sava za vrijeme visokih voda napaja vodonosnik duž cijelog toka, dok za vrijeme srednjih i niskih voda na pojedinim dijelovima toka dolazi do dreniranja vodonosnika što nepovoljno utječe na razine podzemne vode (Bačani i Posavec, 2009).

U zapadnim predjelima vodonosnika hidraulička vodljivost je vrlo visoka i premašuje 3000 m/dan, dok dalje prema istoku opada kod Črnkovca iznosi oko 2000 m/dan, a nešto istočnije i manje od 1000 m/dan (Urumović i Mihelčić, 2000). Transmisivnost vodonosnika doseže najveće vrijednosti na području Črnkovca (50000 m<sup>2</sup>/dan) zbog visokih iznosa kako hidrauličke vodljivosti tako i debljine vodonosnog sloja (Brkić i Biondić, 2000).

Istraživanja stabilnih izotopa podzemne vode, oborina i rijeke Save potvrdila su snažnu povezanost između aluvijalnog dijela zagrebačkog vodonosnika i rijeke Save. Rijeka Sava predstavlja glavni izvor napajanja zagrebačkog vodonosnika. Općenito, više od 70% napajanja zagrebačkog vodonosnika povezano je s rijekom Savom (Parlov i dr., 2019).



Slika 2.6. Trodimenzionalni model zagrebačkog vodonosnog sustava (Bačani i Posavec, 2009)

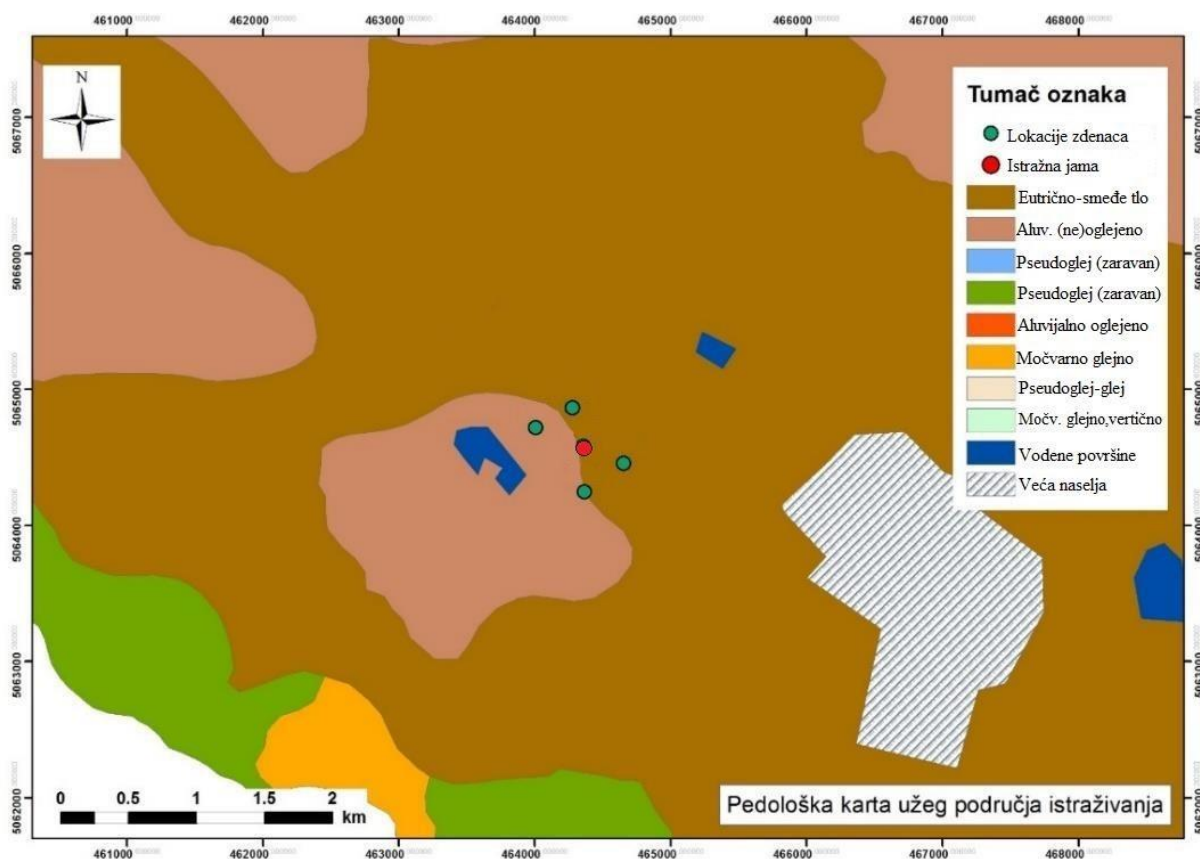


Slika 2.7. Rubne granice modela i granice otjecanja/ dotjecanja (Bačani i Posavec, 2009)



## 2.4. Pedološke značajke područja istraživanja

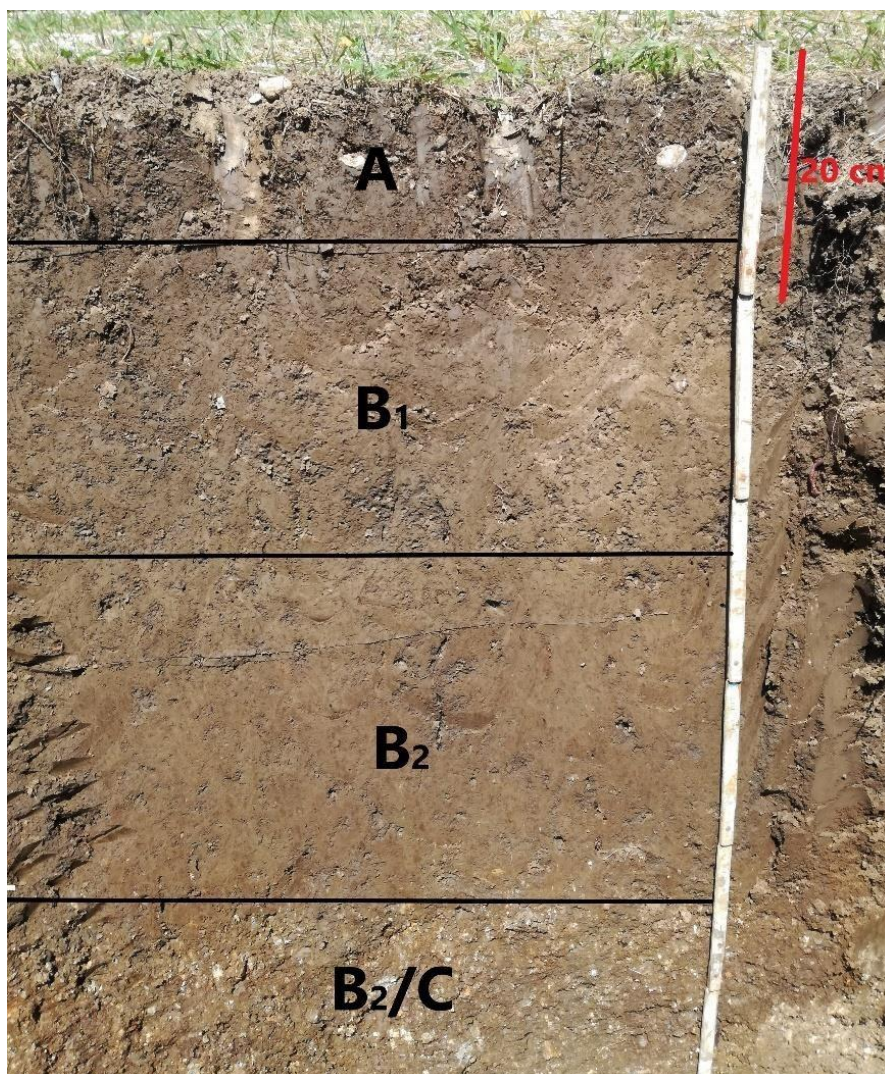
Područje istraživanja nalazi se na euterično smeđem tlu na holocenskim nanosima koje graniči s obližnjim aluvijalnim tlom te ujedno prekriva 31% zagrebačkog vodonosnika (Ružičić i dr., 2019). Na slici 2.8 prikazana je pedološka karta šireg područja istraživanja.



Slika 2.8. Pedološka karta područja istraživanja (Majhen, 2020)

Eutrično smeđe tlo pripada skupini automorfni tala, čiju genezu i evoluciju karakterizira vlaženje isključivo oborinama bez stagniranja vode (Husnjak, 2014). Zbog svojeg visokog proizvodnog potencijala, poželjno je za poljoprivredne djelatnosti. Na području zagrebačkog vodonosnika eutrično smeđe tlo razvijeno je na aluvijalnim ilovastim nanosima, a podzemna voda dopire do 1 m dubine. Karakterizirano je dobrim vodozračnim odnosima i slabom kiselom reakcijom tla (Ružičić, 2013).

U pedološkoj jami određena su četiri horizonta tla: horizont A na dubini od 0 do 15 cm, B<sub>1</sub> na dubini od 15 do 55 cm, B<sub>2</sub> na dubini od 55 do 90 cm te horizont B<sub>2</sub>/C na dubini od 90 do 117 cm (Salamun, 2020; Slika 2.9). U tablici 2.1 navedeni su horizonti tla, dubine te klasifikacija tala s obzirom na granulometrijski sastav.



Slika 2.9. Horizonti označeni po profilu tla (Salamun, 2020)

Tablica 2.1. Podaci o dubini i klasifikaciji horizonata

| Horizont tla      | Dubina uzorkovanja (cm) | Klasifikacija tla            |
|-------------------|-------------------------|------------------------------|
| A                 | 0 – 15                  | Praškasto – glinasta ilovača |
| B <sub>1</sub>    | 15 – 55                 | Praškasto – glinasta ilovača |
| B <sub>2</sub>    | 55 – 90                 | Praškasto – glinasta ilovača |
| B <sub>2</sub> /C | 90 - 117                | Šljunkoviti prah             |

### 3. METODE ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Terensko istraživanje

Terenska istraživanja provedena su u razdoblju od veljače do lipnja 2020. godine na istražnom poligonu vodocrpilišta Velika Gorica (Slika 2.3). Uzorkovanja su provedena: 27.2.2020, 30.4.2020, 29.5.2020 te 1.7.2020. Na slici 3.1 prikazana je istražna jama iz koje su uzimani uzorci eluata (tla) iz četiriju horizonata tla. Prilikom terenskog rada korišteni su: uređaj za mjerenje pH vrijednosti, sonde za određivanje sadržaja otopljenog kisika i električne vodljivosti, dok su pomoću meteorološke stanice na istraživanom području prikupljeni podaci o oborini (Slika 3.2). Uzorci podzemne vode uzimani su pomoću pumpe za ispušavanje podzemne vode iz piezometra P-61 (Slika 3.3). S ciljem dobivanja što reprezentativnijeg uzorak podzemne vode, iz piezometra se prvo crpilo određeno vrijeme kako bi se iscrpila voda koja stoji u bušotini, te je nakon toga uziman uzorak podzemne vode koji je stavljen u bočice koje su prethodno ispirane nekoliko puta vodom iz piezometra. Prilikom terenskog mjerenja iz istražne jame uzimani su podaci o količini vlažnosti pojedinih horizonata tla dobiveni pomoću sonde *Trime Pico 64 (IMKO)*. Sonde *Trime Pico 64 (IMKO)* su TDR (*engl. Time Domain Reflectometry*) sonde koje spadaju u elektromagnetnu metodu mjerenja sadržaja vode. Uz sadržaj vode sonde mjere i temperaturu i električnu vodljivost. U istražnoj jami na vodocrpilištu Velika Gorica postavljeno je šest takvih sondi pri čemu su prve četiri sonde smještene u horizontima tla i to redom :

TP1 – dubina 10 cm – prvi horizont;

TP2 – dubina 35 cm – drugi horizont;

TP3 – dubina 74 cm – treći horizont;

TP4 – dubina 100 cm – četvrti horizont;

TP5 – dubina 160 cm;

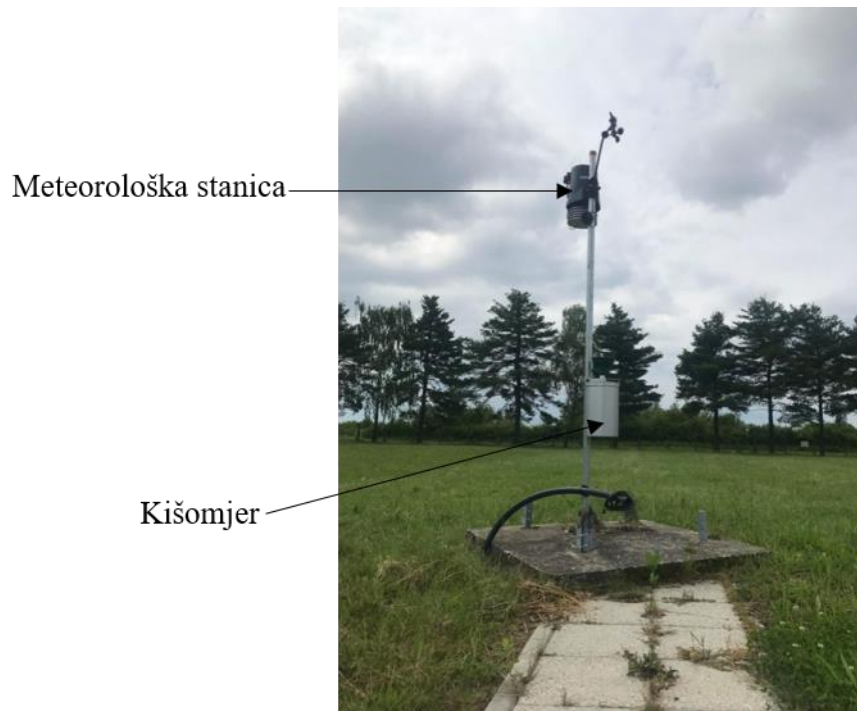
TP6 – dubina 200 cm;

TP7 – dubina 230 cm;.

Za izradu ovog rada od podataka prikupljenih pomoću TDR sondi korišteni su podaci o sadržaju vlažnosti iz prvih šest sondi.



*Slika 3.1. Unutrašnjost istražne jame*



*Slika 3.2. Meteorološka stanica i kišomjer*



*Slika 3.3. Uzimanje uzorka podzemne vode iz piezometra P-61*

### **3.2. Laboratorijsko istraživanje**

Laboratorijska istraživanja provedena su u laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Od laboratorijskih ispitivanja korištena je metoda ionske kromatografije na uzorcima podzemne vode, oborine i uzorcima vode (eluat tla) iz istražne jame, dok je postupak titracije proveden samo na uzorcima podzemne vode. Zbog male količine volumena uzoraka postupak titracije nije proveden na uzorcima vode iz istražne jame.

### 3.2.1. Metoda ionske kromatografije

Za određivanje koncentracija osnovnih aniona i kationa korišten je ionski kromatograf (*engl. Ion Chromatography System 90*).

Ionska kromatografija (*engl. Ion Chromatography*) predstavlja metodu fizikalno-kemijskog odjeljivanja u kojoj se sastojci raspodjeljuju između dviju faza. Pritom je jedna faza nepokretna (stacionarna) dok je druga pokretna i kreće se u određenom smjeru.

Metoda ionske kromatografije koristi se za određivanje sastava vode, odnosno iona prisutnih u uzorku vode. Ionski kromatograf sastoji se od dva pojedinačna uređaja spojena u jedan sustav. Pomoću jednog uređaja mjere se koncentracije aniona, a pomoću drugog koncentracije kationa. Analize se mogu provoditi istovremeno, što znači da postoje i dva različita eluata. Pomoću ionskog kromatografa moguće je izmjeriti koncentracije sedam aniona ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^-$ ,  $SO_4^-$ ) i šest kationa ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ).

Ionski kromatograf (slika 3.4) sastoji se od: mobilne faze, plina, računala za bilježenje rezultata te samog uređaja.

- **Mobilna faza** – eluat nalazi se u spremnicima volumena 2 L, protok je 1 ml/min. Za anione se koristi karbonatni eluat, a za katione metasulfonska kiselina.
- **Plin (He)** – služi za sprječavanje otapanja  $CO_2$  kod mobilne faze,  $HCO_3^-$  prelazi u  $CO_3^{2-}$ . Stvarajući pritisak na površini mobilne faze plin potiskuje mobilnu fazu u kolonu. Ako sustav radi bez plina dolazi do smanjenja tlakova u pumpi što uzrokuje pomicanje pikova na kromatogramu.

➤ **Uredaj** – sastoji se od niže navedenih elemenata:

- 1.) **Injekcijski ventil i petlja za uzorkovanje** – volumen petlje je 10 $\mu$ L. Petlju je potrebno isprati nakon svakog mjerenja te prije početka novog mjerenja,
  - 2.) **Pretkolona** – štiti kolonu od prljavštine,
  - 3.) **Kolona** – predstavlja stacionarnu fazu koja se sastoji od smole sa funkcijskim grupama. U kationskoj koloni funkcijske grupe su karboksilne grupe (-COO<sup>-</sup>) na koje se prilikom prolaska uzorka vežu kationi uzorka, dok su u anionskoj koloni funkcijske grupe alkanol-kvaterne amonijeve grupe (-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) na koje se vežu anioni uzorka,
  - 4.) **Detektor provodljivosti** – bilježi provodljivost mobilne faze i uzorka. Provodljivost mobilne faze na kromatogramu se prikazuje kao bazna linija i ona mora biti vremenski stabilna. Za stabilnost bazne linije potrebno je otprilike 30 minuta. Mjerenje započinje nakon što bazna linija postane stabilna,
  - 5.) **Supresor** – koristi se za prigušenje pozadinskog šuma i poboljšanje detekcije iona, nalazi se na izlasku iz kolone,
  - 6.) **Pumpa** – koristi se visokotlačna pumpa s prigušivačem pulsova, njome eluens protječe kroz sustav
- **Računalo** – na njemu se nalazi instaliran kromatografski softver Chromeleon 6.8 koji služi za upis uzoraka analize u sekvencu mjerenja, pri čemu softver daje grafički prikaz rezultata mjerenja u obliku pikova.



*Slika 3.4. Ionski kromatograf u laboratoriju za analizu geoloških materijala (LaGEMA) Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta*

Nakon upisa uzoraka analize u sekvencu mjerenja radi se ručno injektiranje uzoraka u uređaj. Pumpa tjera eluat i uzorak kroz kolonu. Kako uzorak i eluat prolaze kroz kolonu dolazi do separacije iona odnosno ionske izmjene. Nakon što eluat i uzorak prođu kroz kolonu, prolaze kroz supresor koji pojačava detekciju iona uzorka te istovremeno potiskuje vodljivost eluata. Stanica za vodljivost mjeri električnu vodljivost iona kako oni izlaze iz supresora te proizvodi signale na temelju kemijskog ili fizikalnog svojstva uzorka i prosljeđuje signal na računalo.

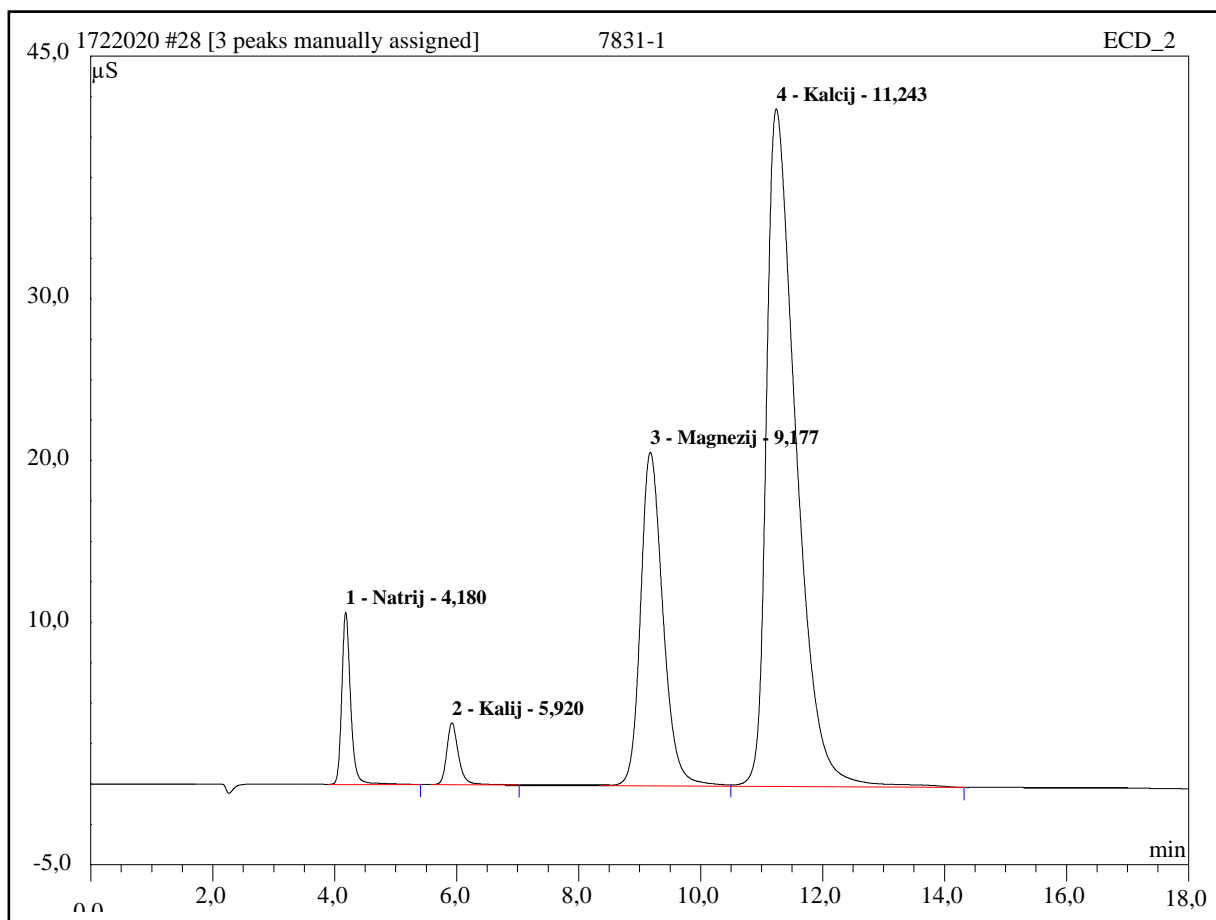
Softverom se podaci analiziraju na način da se uspoređuju pikovi u kromatogramu u odnosu na vrijednosti iz standardnih otopina (Kovač, 2017).

Iz kolone prvo izlaze čestice čija je interakcija s funkcionalnim grupama iz stacionarne faze slaba pa je njihova brzina prolaska najveća. Zadnje iz kolone izlaze čestice čija je interakcija



s funkcionalnim grupama jaka te je i njihova brzina prolaska kolonom najmanja kao npr. K, Ca, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Metodom ionske kromatografije mogu se analizirati uzorci slatke vode bez zamućenja. Zbog visoke osjetljivosti samog uređaja svi uzorci obrađeni u ovom diplomskom radu prije početka postupka injektiranja u ionski kromatograf su filtrirani. Slika 3.5 prikazuje grafički rezultat mjerenja kationa u uzorku podzemne vode.



| No.           | Ret.Time<br>min | Peak Name | Height<br>$\mu\text{S}$ | Area<br>$\mu\text{S}\cdot\text{min}$ | Rel.Area<br>% | Amount  | Type             |
|---------------|-----------------|-----------|-------------------------|--------------------------------------|---------------|---------|------------------|
| 1             | 4,18            | Natrij    | 10,654                  | 1,784                                | 5,09          | 8,362   | BMB <sup>^</sup> |
| 2             | 5,92            | Kalij     | 3,820                   | 0,843                                | 2,41          | 6,501   | BMB              |
| 3             | 9,18            | Magnezij  | 20,623                  | 8,783                                | 25,07         | 23,430  | BM <sup>^</sup>  |
| 4             | 11,24           | Kalcij    | 41,902                  | 23,631                               | 67,44         | 98,293  | MB <sup>^</sup>  |
| <b>Total:</b> |                 |           | 76,999                  | 35,041                               | 100,00        | 136,585 |                  |

Slika 3.5. Kationski kromatogram za uzorak podzemne vode

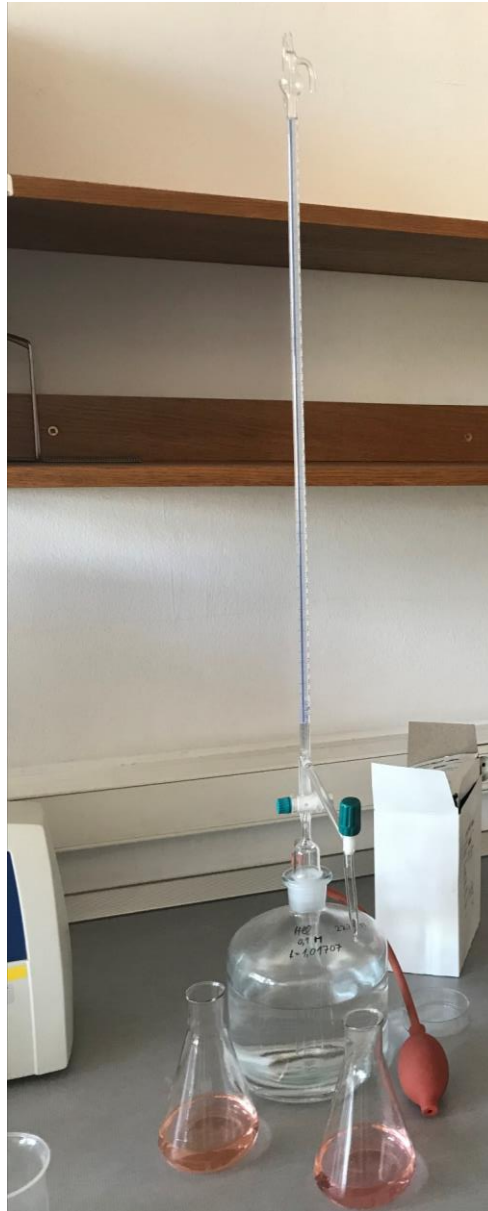
### 3.2.2. Metoda titracije

Metoda titracije je volumetrijska metoda koja se koristi za određivanje udjela hidrogenkarbonatnog iona u uzorcima vode. Postupkom titracije određuje se količina otopljene tvari na način da se mjeri volumen dodanog reagensa. Otopljena tvar reagira s otopinom reagensa poznate koncentracije sve do završetka reakcije. Završetak reakcije označava točka ekvivalencije odnosno stehiometrijska točka. Kod stehiometrijske točke količina dodanog reagensa jednaka je količini analizirane tvari. Kraj titracije vidljiv je u promjeni boje dodanog indikatora.

Količina hidrogenkarbonatnog iona određena je pomoću postupka titracije vodene otopine s otopinom klorovodične kiseline koncentracije 0,1 mol/L. Prilikom provođenja titracije korištena je automatska pipeta, Erlenmeyerova tikvica, kapaljka te indikator metiloranž.

Sami postupak titracije provodi se na slijedeći način:

- 1.) Automatskom pipetom uzima se 100 ml uzorka te ga se odlije u Erlenmeyerovu tikvicu
- 2.) Uz pomoć kapaljke uzmu se 3-4 kapi indikatora metiloranža i dodaju u Erlenmeyerovu tikvicu s prethodno pripremljenim uzorkom. Metiloranž oboja otopinu uzorka u svijetložutu boju.
- 3.) Bireta se napuni do oznake 0 ml kako bi se olakšalo očitavanje volumena.
- 4.) Iz birete se lagano dodaje klorovodičnu kiselinu u Erlenmeyerovu tikvicu s otopinom sve dok otopina ne promijeni boju.
- 5.) Završetak titracije označava promjena boje u otopini. Na slici 3.6 prikazana je promjena boje u otopini podzemne vode uzorka uzetog 30.4.2020. Na bireti se očita volumen utrošene klorovodične kiseline i ide se u daljnji izračun.



*Slika 3.6. Titracija – rezultat u promjeni boje nakon titracije (uzorak podzemne vode)*

Koncentracija hidrogenkarbonatnog iona određuje se računskim postupkom na način da se očitani utrošak otopine klorovodične kiseline zapisuje u mL. Prava koncentracija (c) klorovodične kiseline nešto je niža ili viša od njene realne koncentracije ( $c_{\text{realna}}$ ). Određuje se njena realna koncentracija gdje se standard otopine klorovodične kiseline  $c(\text{HCl}) = 0,1$  mol/L množi s faktorom otopine (f), (3-1):

$$c_{\text{realna}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times f = 0,1 \text{ mol/L} \times 1,01707 = 0,101707 \text{ mol/L} \quad (3-1)$$

Kemijskom reakcijom hidrogenkarbonata s klorovodičnom kiselinom dobiven je izraz pomoću kojeg se izračunavanje masena koncentracija  $\gamma$  hidrogenkarbonata (3-2 do 3-5):



$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}) \quad (3-3)$$

$$n(\text{HCl}) = c_{\text{realna}}(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \quad (3-4)$$

$$m(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCO}_3^-) \times M(\text{HCO}_3^-) \quad (3-5)$$

$$\gamma(\text{HCO}_3^-) = m(\text{HCO}_3^-) / V(\text{uzorak}) \quad (3-6)$$

pri čemu je :

n – množina tvari [mol],

c – množinska koncentracija tvari [mol/dm<sup>3</sup>],

m – masa tvari [mg],

M – molekulska masa kemijskog spoja [g/mol],

$\gamma$  – masena koncentracija [mg/dm<sup>3</sup>],

V – volumen uzorka [ml].

Na uzorcima podzemne vode proveden je i postupak ionske ravnoteže na temelju podataka o koncentracijama glavnih aniona i kationa da bi se provjerila točnost kemijskih analiza. Postupak ionske ravnoteže nije proveden na uzorcima eluata tla zbog nedovoljne količine uzorka. Prihvatljiva razlika u koncentracijama aniona i kationa je  $\pm 10\%$ .

Za izračun ionske ravnoteže korišten je program Microsoft Excel 2016., a primjer izračuna prikazan je u tablici 3.1.

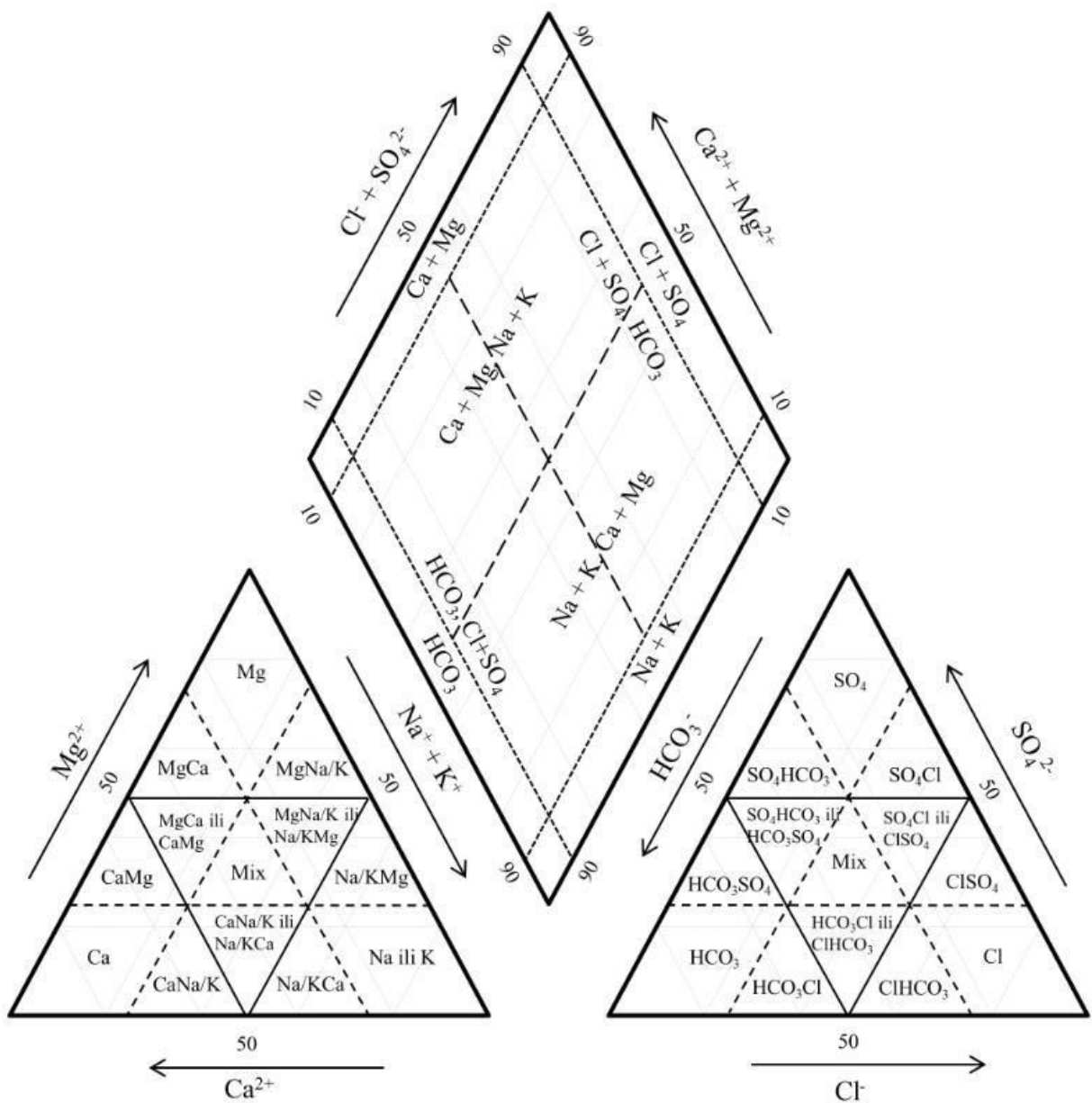
Tablica 3.1 Primjer izračuna ionske ravnoteže na uzorku podzemne vode uzorkovanog 30.4.2020.

| <b>Anioni</b>  | <b>Količina<br/>[mg/L]</b> | <b>Molek.masa<br/>[g/mol]</b> | <b>Valencija</b> | <b>Ekvivalent</b> | <b>Miliekvivalent<br/>[meq/L]</b> | <b>Udio<br/>[%]</b> |
|--|----------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Fluorid (F <sup>-</sup> )                            | 0,078                      | 18,998                        | 1                | 18,998            | 0,004                             | 0,05                |
| Klorid (Cl <sup>-</sup> )                            | 22,156                     | 35,453                        | 1                | 35,453            | 0,625                             | 7,49                |
| Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )               | -                          | 46,005                        | 1                | 46,005            | 0,000                             | 0,00                |
| Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )               | 14,07                      | 62,004                        | 1                | 62,004            | 0,227                             | 2,72                |
| Fosfat (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )              | -                          | 94,971                        | 3                | 31,657            | 0,000                             | 0,00                |
| Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )              | 12,59                      | 96,062                        | 2                | 48,031            | 0,262                             | 3,14                |
| Hidrogenkarbonat<br>(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) | 440,623                    | 61,012                        | 1                | 61,012            | 7,222                             | 86,59               |
|  |                            |                               |                  | <b>SUMAΣ</b>      | <b>8,340</b>                      |                     |
| <b>Kationi</b>                                       | <b>Količina<br/>[mg/L]</b> | <b>Molek.masa<br/>[g/mol]</b> | <b>Valencija</b> | <b>Ekvivalent</b> | <b>Miliekvivalent<br/>[meq/L]</b> | <b>Udio<br/>[%]</b> |
| Natrij (Na <sup>+</sup> )                            | 9,576                      | 22,990                        | 1                | 22,99             | 0,417                             | 4,80                |
| Amonij (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )               | 0,539                      | 18,039                        | 1                | 18,039            | 0,030                             | 0,34                |
| Magnezij (Mg <sup>2+</sup> )                         | 28,161                     | 24,305                        | 2                | 12,1525           | 2,317                             | 26,71               |
| Kalij (K <sup>+</sup> )                              | 2,526                      | 39,098                        | 1                | 39,098            | 0,065                             | 0,74                |
| Kalcij (Ca <sup>2+</sup> )                           | 117,176                    | 40,078                        | 2                | 20,039            | 5,847                             | 67,40               |
|  |                            |                               |                  | <b>SUMAΣ</b>      | <b>8,676</b>                      |                     |
| <b>Ionski balans</b>                                 |                            |                               |                  |                   |                                   |                     |
| Kationi  | 8,676                      |                               |                  |                   |                                   |                     |
| Anioni   | 8,340                      |                               |                  |                   |                                   |                     |
| <b>Razlika (%)</b>                                   | <b>1,97</b>                |                               |                  |                   |                                   |                     |

### 3.2.3. Piper – ov dijagram

Za grafičko prikazivanje osnovnog ionskog sastava vode u hidrogeologiji najčešće se koristi Piperov dijagram (Piper, 1953). U lijevom trokutu (Slika 3.7) nalaze se postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih kationa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), dok se u desnom trokutu nalaze postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih aniona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Između lijevog i desnog trokuta smješten je romb, na suprotnim stranicama romba nanese su sume postotnih udjela ekvivalenata grupe kationa i aniona. Sastav nekog uzorka vode određuju dvije točke. Jedna točka u trokutu kationa i druga točka u trokutu aniona. Te dvije točke određuju kationski i anionski facijes vode. Postoje četiri tipa vode s obzirom na katione: kalcijev tip, magnezijev tip, natrijev ili kalijev tip i miješana voda – voda u kojoj nema dominantnog tipa. Također postoje i četiri tipa vode s obzirom na anione: bikarbonatni tip, kloridni tip, sulfatni tip i miješana voda – voda u kojoj nema dominantnog tipa. Od svake točke se povlači pravac, paralelan s vanjskom stranicom trokuta prema rombu. Ukupan sastav vode određuju sjecišta dvaju pravaca u rombu.

Piperov dijagram omogućuje da anionski i kationski sastav budu prikazani na jednom grafikonu. Prednost prikazivanja sastava vode pomoću Piperovog dijagrama očituje se u tome da on ima mogućnost prikaza velikog broja analiza i pritom se odmah mogu uočiti razlike u njihovom kemizmu. Također lako se može uočiti kojem hidrogeokemijskom facijesu pripada pojedini uzorak podzemne vode, omogućuje brz i jasan uvid u procese koji se odvijaju u vodonosniku, a prikladan je i za prikazivanje miješana dviju voda iz različitih izvora (Halle, 2004).



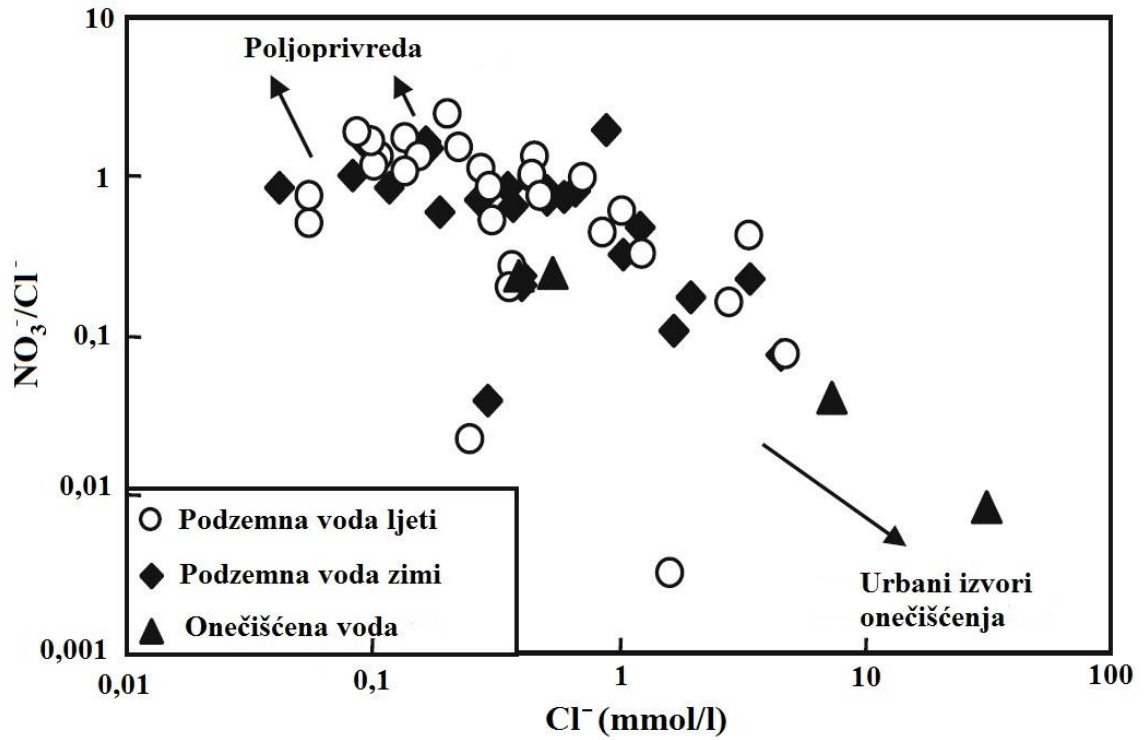
Slika 3.7. Prikaz vodnih facijesa u Piperovu dijagramu (Freeze i Cherry, 1979; modificirala Buškulić, 2019)

### 3.3. Određivanje potencijalnih izvora onečišćenja

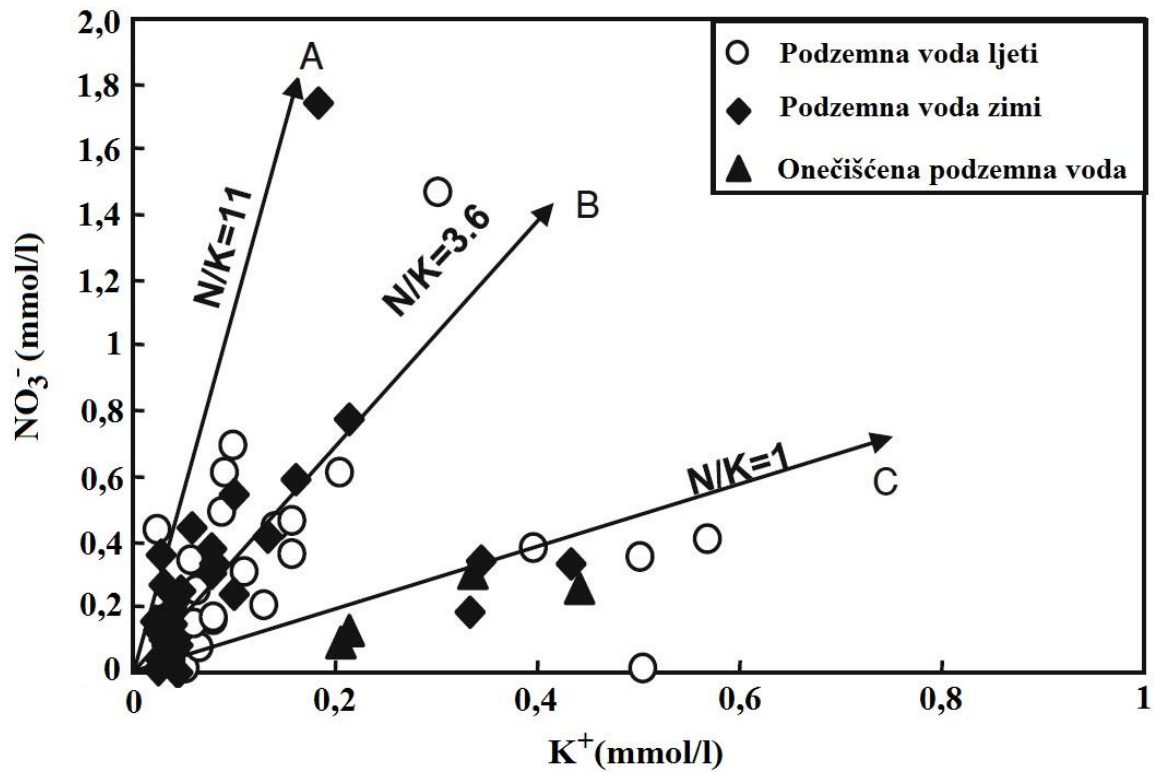
#### 3.3.1. Molarni odnosi $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ i $\text{NO}_3^-/\text{K}^+$

Vodocrpilište Velika Gorica od vitalne je važnosti za vodoopskrbu grada Velike Gorice, okolnih naselja pa i samog grada Zagreba. Li i dr. (2010) u svojem članku detaljno opisuju načine i metode određivanja potencijalnih izvora onečišćenja. Prema Li i dr. (2010) u vodi se mjere koncentracije nitrata, klorida i kalija te se njihove vrijednosti stavljaju na dijagrame. Prvo se na jedan dijagram u logaritamskom mjerilu koncentracije klorida nanose na apcisu (x-os), dok se omjer koncentracije nitrata i klorida nanosi na ordinatu (y-os) u mjernim jedinicama mmol/L. Zatim se dobije raspodjela koncentracija koja upućuje na izvor onečišćenja (Slika 3.8). Na drugi dijagram u linearnom mjerilu nanosi se koncentracija kalija na apcisu (x-os) te koncentracija nitrata na ordinatu (y-os) u mjernim jedinicama mmol/L (Slika 3.9). Razlika u molarnim omjerima nitrata i kalija u mineralnim i organskim gnojivima upućuje na to da bi se proučavanje molarnih omjera moglo koristiti u definiranju izvora onečišćenja nitratima. Vrlo mali molarni odnos (oko 1), zajedno s povišenim koncentracijama kalija, može upućivati na izvore onečišćenja poput propusne kanalizacijske mreže ili septičkih jama (Li i dr., 2010).





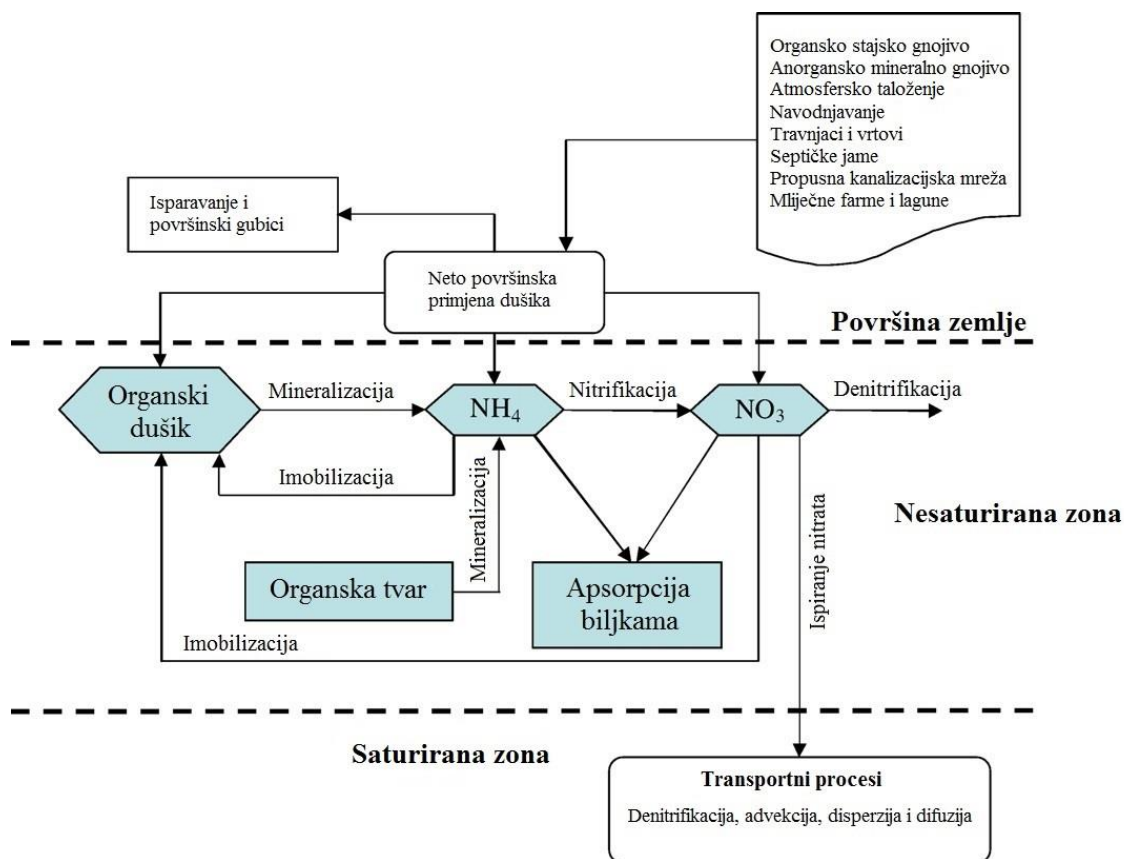
Slika 3.8. Prikaz molarnih odnosa  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  u usporedbi s koncentracijama  $\text{Cl}^-$  na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li i dr., 2010)



Slika 3.9. Prikaz molarnih omjera  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{K}^+$  na području vodonosnika Zunyi, Kina (Li i dr., 2010)

### 3.3.2. Onečišćenje dušikovim spojevima

Dušik i njegovi spojevi predstavljaju sve češće uzročnike onečišćenja podzemne vode posebice u područjima gdje se u blizini vodocrpilišta uzgajaju poljoprivredni usjevi. Ciklus kruženja dušika prikazan je na slici 3.10, a sastoji se od nekoliko značajnijih procesa: mineralizacija, imobilizacija, nitrifikacija, denitrifikacije, volatilizacija amonijaka te fiksacija dušika (Filipović, 2012).



Slika 3.10. Shematski prikaz kruženja dušika u prirodi (Hruška, 2015; modificirano prema Almasri, 2007)

**Mineralizacija** je biološki proces u kojem dolazi do razgradnje organskih tvari od jednostavnijih spojeva do anorganskih (mineralnih) spojeva poput  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{NO}_3^-$ .

Prvi korak mineralizacije organskog dušika je **amonifikacija**. Amonifikacija je proces definiran kao biološko pretvaranje organskog dušika u amonijak (Reddy i Patrick, 1981). Za odvijanje procesa amonifikacije nužna je prisutnost mikroorganizama i njihov izvor energije, poput ostataka biljaka ili organske tvari (Schepers i Mosier, 1991; Hruška, 2015).

**Imobilizacija** je proces biološkog pretvaranja anorganskih supstanci  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{NH}_4^+$  u organsko tkivo. Procesom imobilizacije dušik postaje nedostupan usjevima za korištenje (Schepers i Mosier, 1991; Hruška, 2015).

**Nitrifikacija** je aeroban biološki proces oksidacije amonijevih iona preko nitrita do nitrata. Za proces nitrifikacije nužne su dvije skupine kemoautotrofnih bakterija: *Nitrosomans* bakterije koje oksidiraju amonijak i energiju za rast dobivaju oksidacijom amonijaka do nitrita te *Nitrobacter* bakterije koje energiju potrebnu za rast dobivaju oksidacijom nitrita do nitrata (Filipović i dr., 2013). Suprotan proces od nitrifikacije je **denitrifikacija** odnosno redukcija nitrita u plinovite oblike  $\text{NO}_2$  i  $\text{N}_2$ . Proces **volatilizacije** odvija se kod svih dušičnih gnojiva napravljenih na bazi amonijaka kao što su urea i NPK (Jones, 2006).

Proces u kojem mikroorganizmi pretvaraju manje reaktivan dušik u anorganske dušične spojeve naziva se fiksacija dušika (Canter, 1997; Hruška, 2015).

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Terenska mjerenja

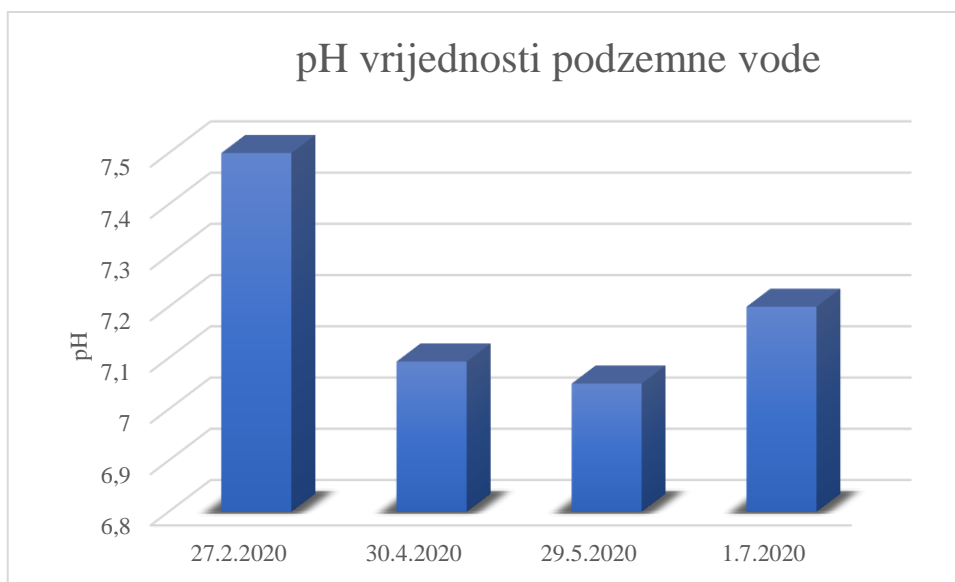
Terenska mjerenja obuhvaćala su in situ određivanje pH vrijednosti, električne vodljivosti, temperature podzemne vode te sadržaj otopljenog kisika. Zbog novonastale epidemiološke situacije terenska i laboratorijska mjerenja nisu provedena tijekom ožujka.

#### 4.1.1. Rezultati pH vrijednosti

U tablici 4.1. prikazane su izmjerene pH vrijednosti podzemne vode za datume uzorkovanja. Grafički prikaz pH vrijednosti prikazan je na slici 4.1. Iz izmjerenih podataka vidi se da se pH vrijednost podzemne vode kreće u rasponu od 7,05 do 7,5. Najmanja pH vrijednost izmjerena je u svibnju.

Tablica 4.1. Izmjerene pH vrijednosti podzemne vode

| Datum mjerenja | 27.2.2020 | 30.4.2020 | 29.5.2020 | 1.7.2020 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| pH vrijednost  | 7,5       | 7,09      | 7,05      | 7,2      |



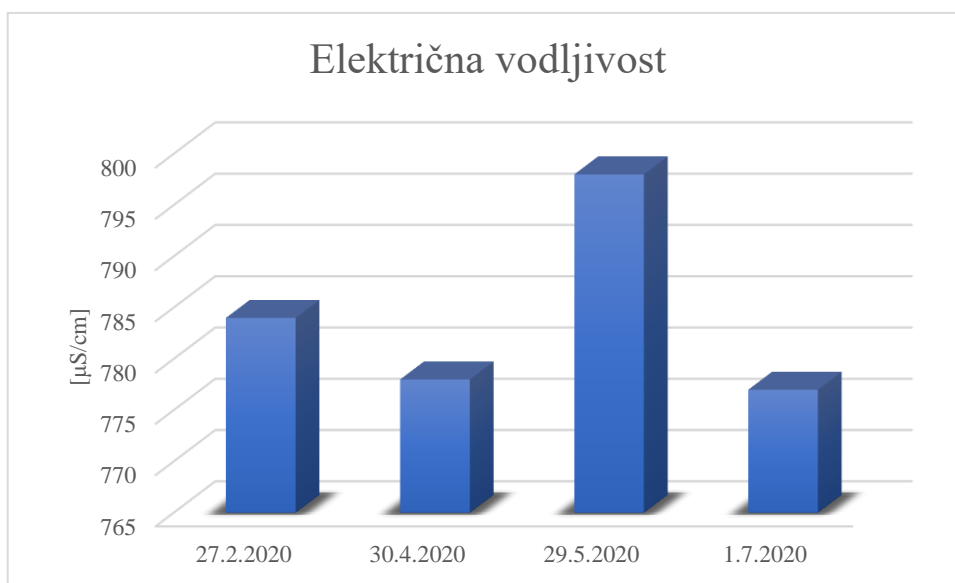
Slika 4.1. Grafički prikaz pH vrijednosti po datumima uzorkovanja

#### 4.1.2. Rezultati električne vodljivosti

U tablici 4.2. prikazane su izmjerene vrijednosti električne vodljivosti podzemne vode za datume uzorkovanja prikazane u mjernoj jedinici  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Grafički prikaz vrijednosti električne vodljivosti prikazan je na slici 4.2. Vrijednosti električne vodljivosti kreću se u rasponu od 777 do 798  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Prema (Dadić, 2003) sve vode čija je električna vodljivost manja od 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  smatraju se pitkim vodama.

Tablica 4.2. Izmjerene vrijednosti električne vodljivosti podzemne vode

| Datum mjerenja                                    | 27.2.2020 | 30.4.2020 | 29.5.2020 | 1.7.2020 |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|
| Električna vodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 784       | 778       | 798       | 777      |



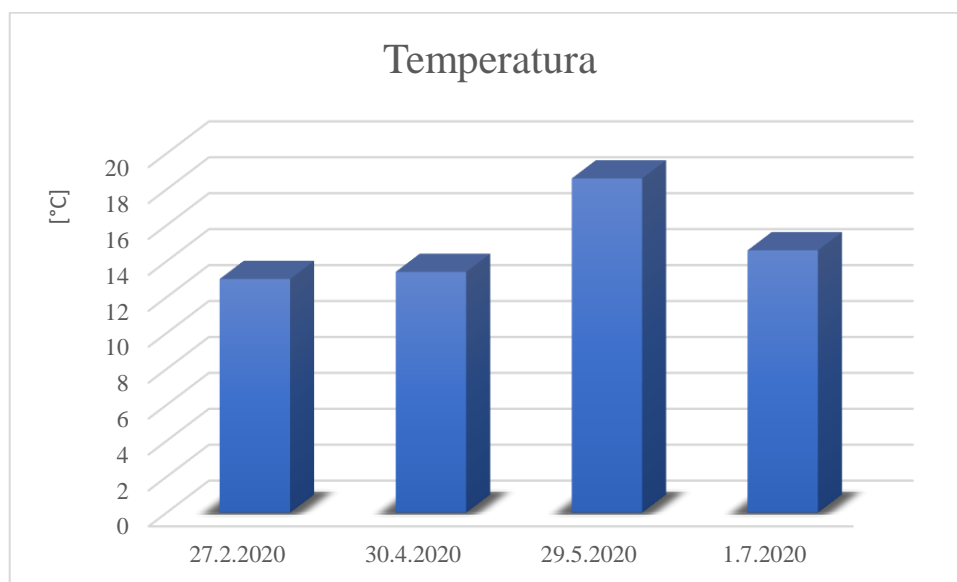
Slika 4.2. Grafički prikaz vrijednosti električne vodljivosti po datumima uzorkovanja

### 4.1.3. Rezultati temperature

U tablici 4.3. prikazane su izmjerene vrijednosti temperature podzemne vode za datume uzorkovanja prikazane u °C. Grafički prikaz vrijednosti temperature prikazan je na slici 4.3. Vrijednosti temperature podzemne vode kreću se u rasponu od 13 do 18,6°C.

Tablica 4.3. Izmjerene vrijednosti temperature podzemne vode

| Datum mjerenja   | 27.2.2020 | 30.4.2020 | 29.5.2020 | 1.7.2020 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Temperatura (°C) | 13        | 13,4      | 18,6      | 14,6     |



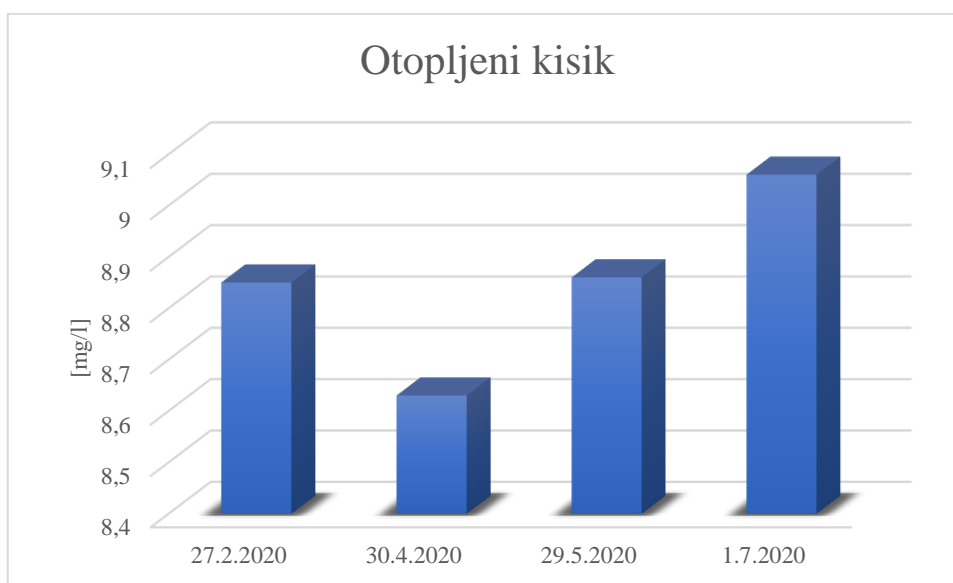
Slika 4.3. Grafički prikaz vrijednosti temperature po datumima uzorkovanja

#### 4.1.4. Rezultati sadržaja otopljenog kisika

Vrijednosti sadržaja otopljenog kisika u podzemnoj vodi prikazane su u tablici 4.4, dok je grafički prikaz vrijednosti otopljenog kisika prikazan na slici 4.4. Otopljeni kisik je masa molekula kisika otopljenih u volumenu vode. Iz dijagrama na slici 4.4 vidljivo je da su najviše vrijednosti otopljenog kisika (9,06 mg/l) zabilježene u uzorku podzemne vode od datuma 1.7.2020. Dobiveni rezultati upućuju na postojanje aerobnih uvjeta u promatranom dijelu vodonosnika.

Tablica 4.4. Izmjerene vrijednosti sadržaja otopljenog kisika u podzemnoj vodi

| Datum mjerenja         | 27.2.2020 | 30.4.2020 | 29.5.2020 | 1.7.2020 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Otopljeni kisik (mg/l) | 8,85      | 8,63      | 8,86      | 9,06     |



Slika 4.4. Grafički prikaz vrijednosti otopljenog kisika po datumima uzorkovanja

## 4.2. Laboratorijska mjerenja

### 4.2.1. Koncentracije osnovnih iona

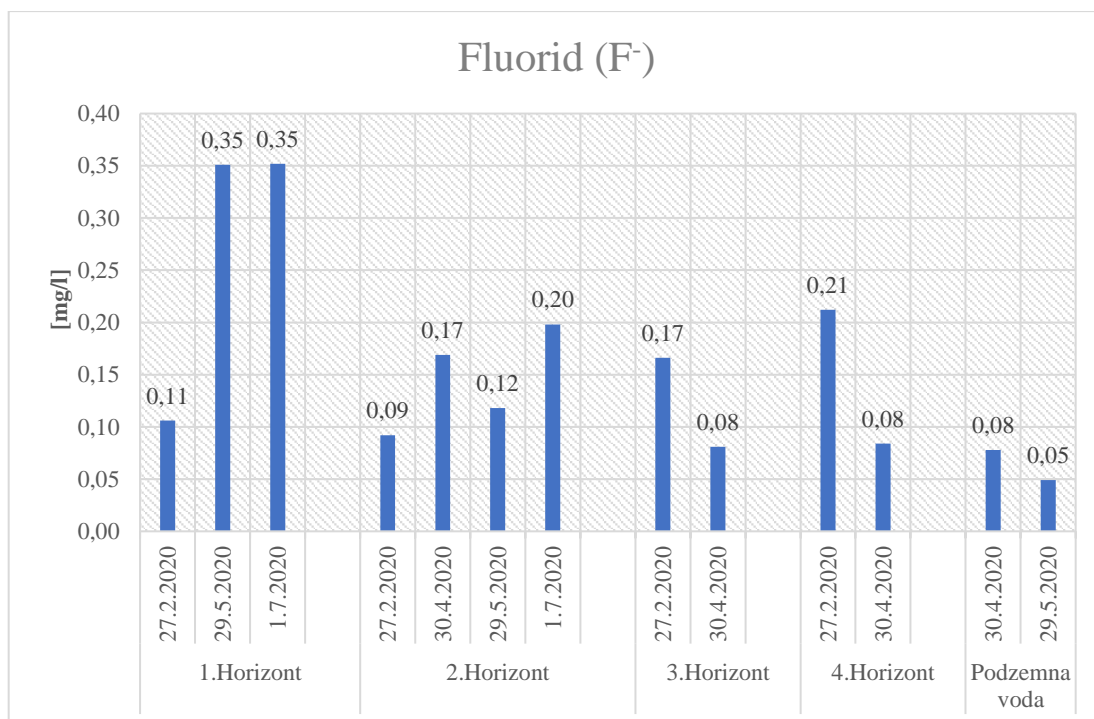
Metoda ionske kromatografije provedena je na uzorcima procjedne vode iz horizonata tla, podzemne vode i oborine. Rezultati ionske kromatografije prikazani su na slikama 4.5 – 4.15 za svaki element posebno, te na slici 4.16 rezultati za oborinu. U tablici 4.5 prikazane su MDK vrijednosti prema *Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/2017)*, u daljnjem tekstu *Pravilnik*. Zbog nedovoljne količine uzoraka prvi horizont nije uzorkovan na datum 30.4.2020, dok treći i četvrti horizonti nisu uzorkovani na datume 29.5.2020 i 1.7.2020.

*Tablica 4.5. Kemijski parametri zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju*

| Pokazatelj | Jedinica | MDK  |
|------------|----------|------|
| Fluorid    | mg/l     | 1,5  |
| Klorid     | mg/l     | 250  |
| Nitrat     | mg/l     | 50   |
| Nitrit     | mg/l     | 0,50 |
| Sulfat     | mg/l     | 250  |
| Natrij     | mg/l     | 200  |
| Amonij     | mg/l     | 0,5  |
| Kalij      | mg/l     | 12   |
| Magnezij   | mg/l     | -    |
| Kalcij     | mg/l     | -    |

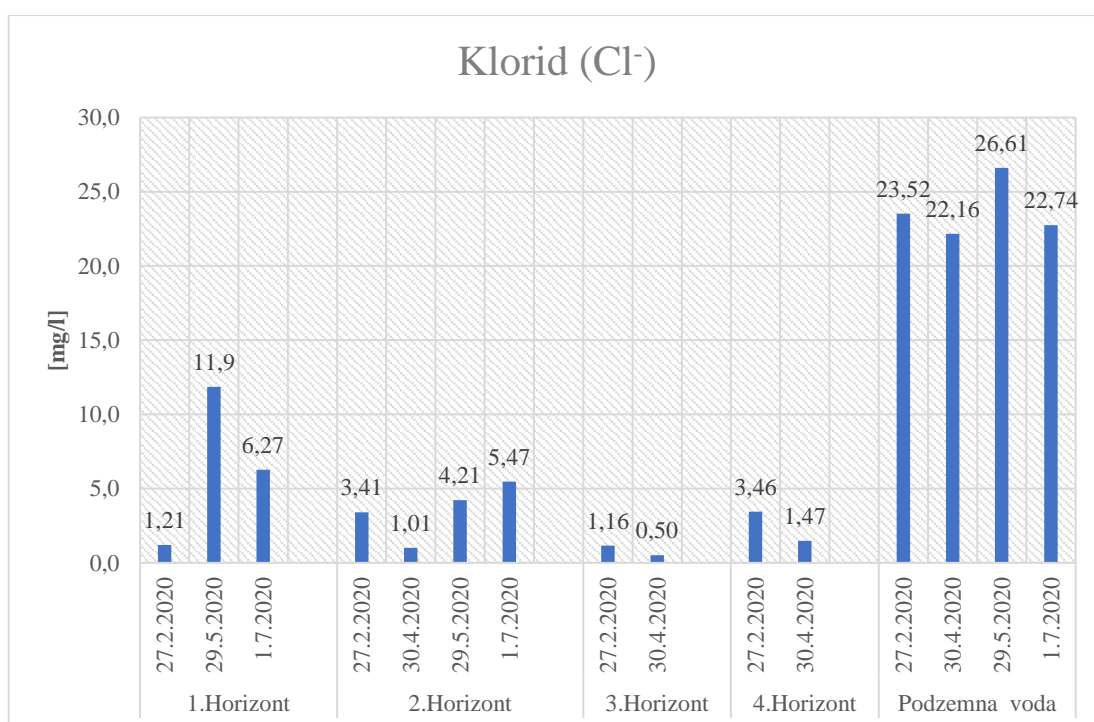


U prvom horizontu koncentracije fluoridnog iona kreću se u rasponu od 0,11 do 0,35 mg/l , u drugom, trećem i četvrtom horizontu vrijednosti koncentracija su gotovo identične i kreću se u rasponu od 0,08 do 0,21 mg/l. Najniže koncentracije fluoridnog iona zabilježene su u podzemnoj vodi 0,05 mg/l i 0,08 mg/l (Slika 4.5). Prema *Pravilniku* vrijednosti koncentracija fluoridnog iona zabilježene u horizontima tla i u podzemnoj vodi ne prelaze MDK.



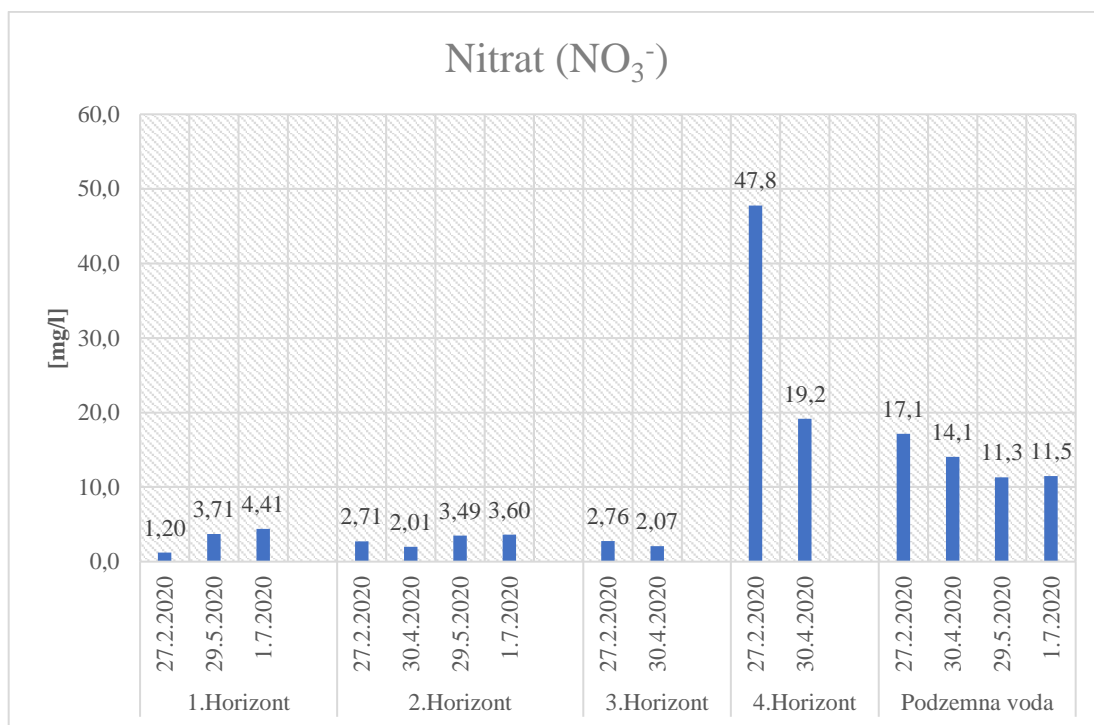
Slika 4.5. Koncentracije iona fluorida ( $F^-$ )

Na slici 4.6 prikazane su izmjerene koncentracije kloridnog iona. Koncentracije kloridnog iona u prvom horizontu kreću se u rasponu od 1,21 do 11,9 mg/l, dok su u drugom horizontu vrijednosti su između 1,01 i 5,47 mg/l. Treći horizont ima koncentracije kloridnog iona od 0,50 do 1,16 mg/l dok četvrti horizont ima povišene koncentracije u odnosu na prethodni horizont u rasponu od 1,47 do 3,46 mg/l. Najviše vrijednosti kloridnog iona zabilježene su u podzemnoj vodi u rasponu od 22,16 do 26,61 mg/l. U odnosu na MDK, izmjerene koncentracije kloridnog iona su daleko niže od maksimalno dopuštene koja iznosi 250 mg/l.



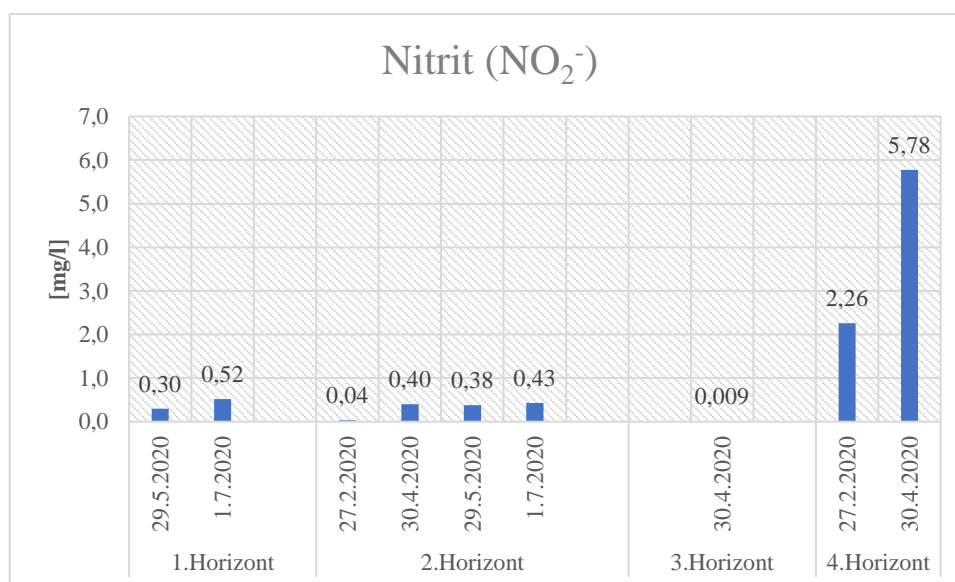
*Slika 4.6. Koncentracije iona klorida (Cl<sup>-</sup>)*

Koncentracije nitrata u prvih triju horizontima variraju u granicama od 1,20 do 4,41 mg/l. Povišene vrijednosti nalaze se u četvrtom horizontu gdje najviša zabilježena koncentracija iznosi 47,8 mg/l što je jako blizu MDK (Tablica 4.5). U podzemnoj vodi koncentracije nitrata niže su nego u četvrtom horizontu i kreću se u rasponu od 11,3 do 17,1 mg/l (Slika 4.7). Prema *Pravilniku* izmjerene vrijednosti nitrata u uzorcima podzemne vode ne prelaze MDK te se voda može smatrati zdravstveno ispravnom za piće.



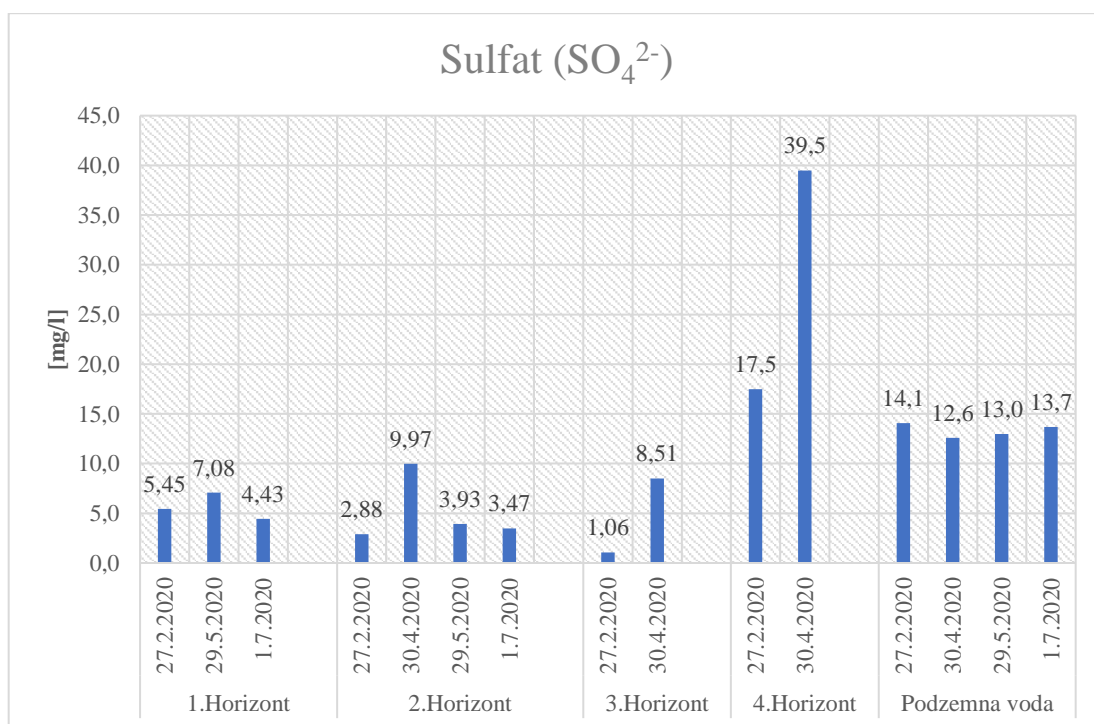
Slika 4.7. Koncentracije iona nitrata ( $NO_3^-$ )

Na slici 4.8 prikazane su koncentracije nitritnog iona. Na datum uzorkovanja 27.2.2020. godine u prvom horizontu nije zabilježena koncentracija nitritnog iona. U prvom horizontu na datum 1.7.2020 zabilježena je koncentracija nitritnog iona od 0,52 mg/l što je za 0,02 mg/l više od MDK (Tablica 4.5). U drugom horizontu vrijednosti koncentracija kreću se od 0,04 do 0,43 mg/l, dok je u trećem horizontu samo na datum 30.4.2020. bilo dovoljno količine uzorka u kojem je određena koncentracija nitritnog iona gotovo zanemariva 0,009 mg/l. U četvrtom horizontu su koncentracije nitritnog iona bile povišene u rasponu od 2,26 do 5,78 mg/l što premašuje dozvoljeni MDK prema tablici 4.5. U uzorcima podzemne vode nisu zabilježene koncentracije nitritnog iona.



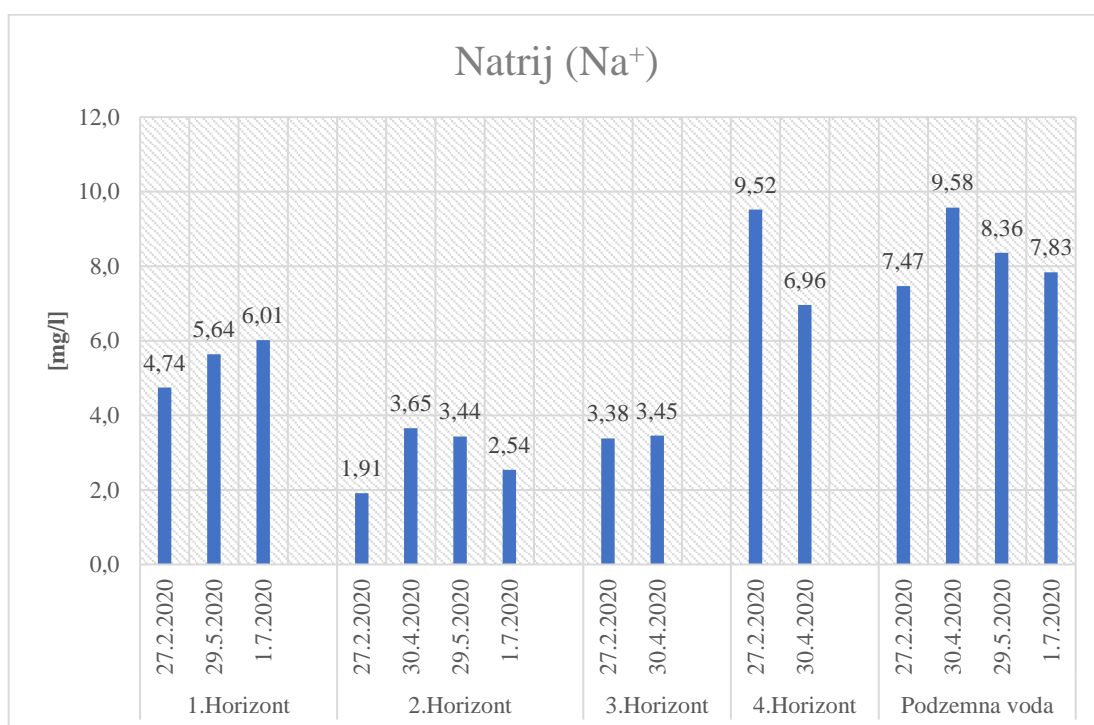
Slika 4.8. Koncentracije iona nitrita ( $NO_2^-$ )

Koncentracije sulfatnog iona prikazane su na slici 4.9. U prvom horizontu vrijednosti se kreću od 4,43 do 7,08 mg/l, u drugom horizontu od 2,88 do 9,97 mg/l, a u trećem horizontu 1,06 do 8,51 mg/l. Najviše vrijednosti koncentracije sulfatnog iona pokazuje četvrti horizont 17,5 mg/l i 39,5 mg/l. U podzemnoj vodi koncentracije sulfatnog iona su niže u odnosu na četvrti horizont i kreću se u rasponu od 12,6 do 14,1 mg/l. Dobivene vrijednosti koncentracija sulfatnog iona ne prelaze MDK. Sulfati se u tlu pojavljuju kao rezultat tretiranja tla mineralnim gnojivima i međudjelovanja sulfidnih ruda s vodom pri čemu dolazi do stvaranja soli sulfatne kiseline. Viša koncentracija otopljenih soli sulfidnog porijekla nalazi se u vodonosnicima koji se nalaze na područjima gdje su stijene bogate sulfidnim rudama (Juričić, 2009).



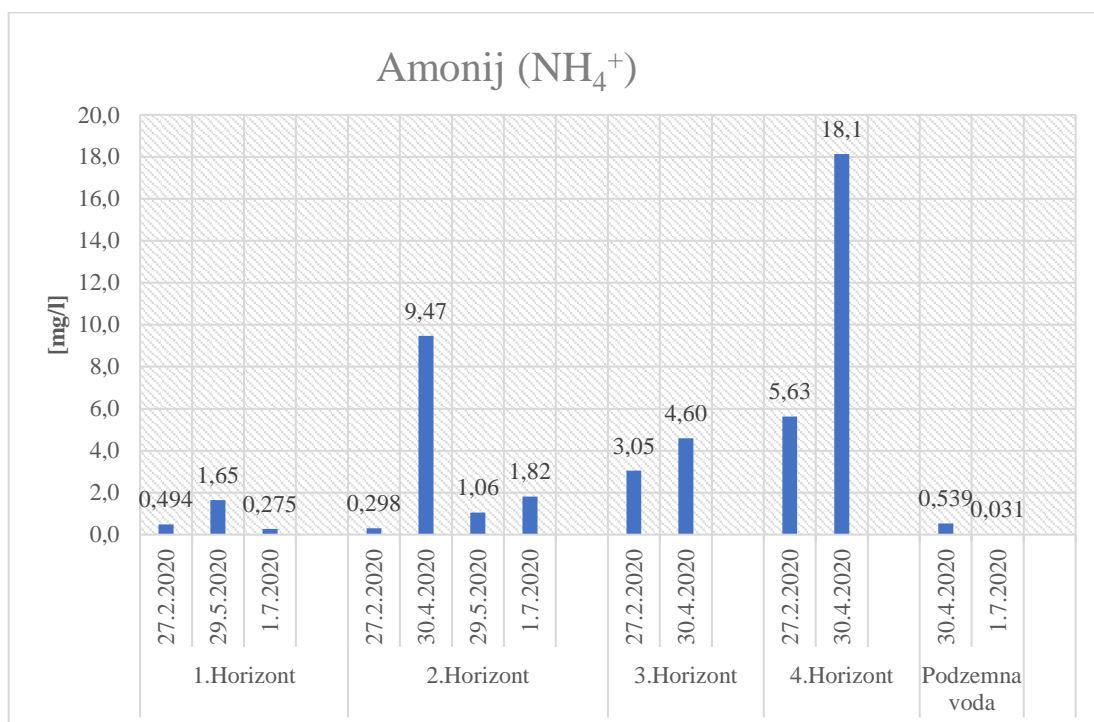
Slika 4.9. Koncentracije iona sulfata ( $SO_4^{2-}$ )

Koncentracije natrijevog iona prikazane su na slici 4.10. U prvom horizontu koncentracije se kreću u rasponu od 4,74 do 6,01 mg/l, u drugom horizontu od 1,91 do 3,65 mg/l, u trećem horizontu iznose 3,38 mg/l i 3,45 mg/l, dok u četvrtom horizontu iznose 9,52 mg/l i 6,96 mg/l. Najviše vrijednosti nalaze se u podzemnoj vodi i kreću se u rasponu od 7,47 do 9,58 mg/l. Prema *Pravilniku* izmjerene koncentracije natrijeva iona ne prelaze MDK.



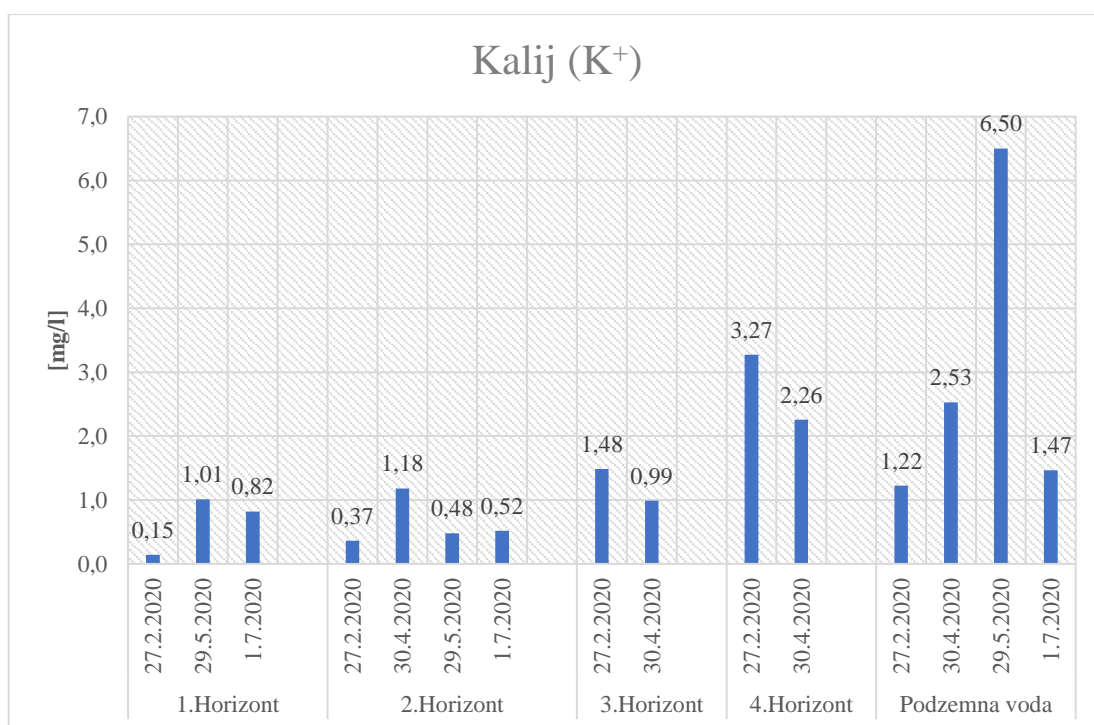
Slika 4.10. Koncentracije iona natrija (Na<sup>+</sup>)

Na slici 4.11 prikazana je koncentracija amonij iona. MDK za amonij iznosi 0,5 mg/l. Izmjerene koncentracije amonij iona u sva četiri horizonta premašuju MDK. Najviše vrijednosti koncentracija zabilježene su u četvrtom horizontu i to 5,63 mg/l te 18,1mg/l, dok su u podzemnoj vodi te vrijednosti značajno niže.



Slika 4.11. Koncentracije amonij iona ( $NH_4^+$ )

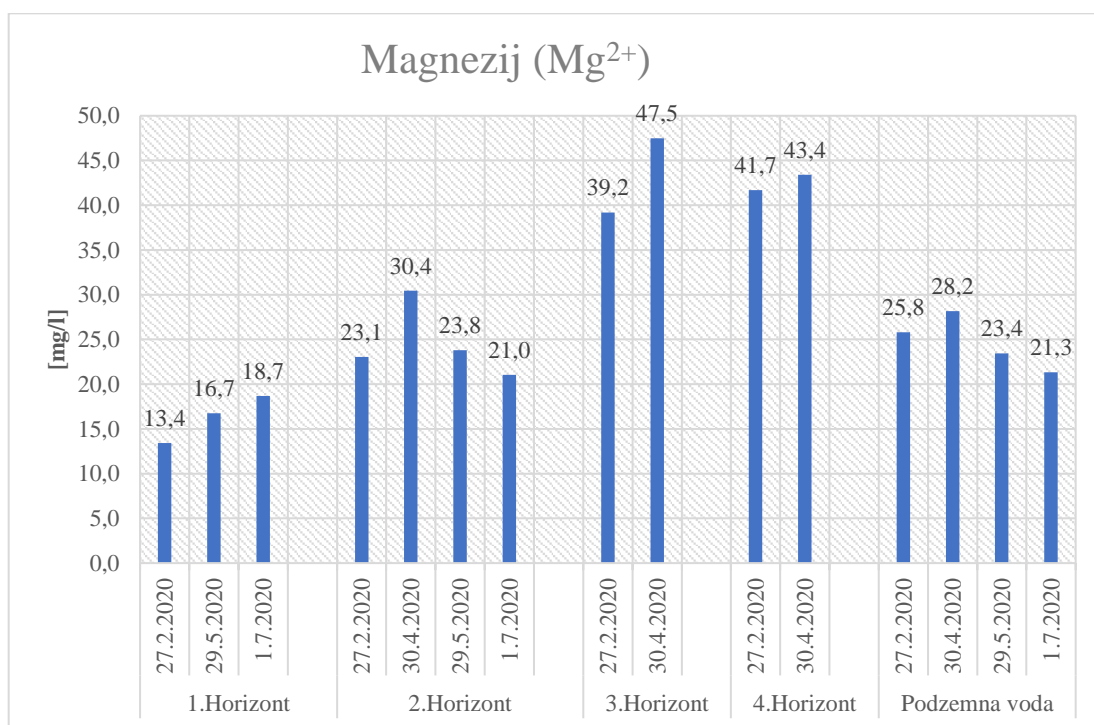
Koncentracije kalijeva iona prikazane su na slici 4.12. U prvom horizontu vrijednosti koncentracija iznose od 0,15 do 0,82 mg/l, u drugom horizontu iznose od 0,37 do 1,18, u trećem horizontu iznose 0,99 i 1,48 mg/l dok u zadnjem horizontu iznose 2,26 mg/l i 3,27 mg/l. U podzemnoj vodi koncentracije kalijeva iona kreću se u rasponu od 1,22 do 6,5 mg/l. Prema *Pravilniku* izmjerene koncentracije kalijeva iona ne premašuju MDK vrijednosti.



Slika 4.12. Koncentracije iona kalija ( $K^+$ )

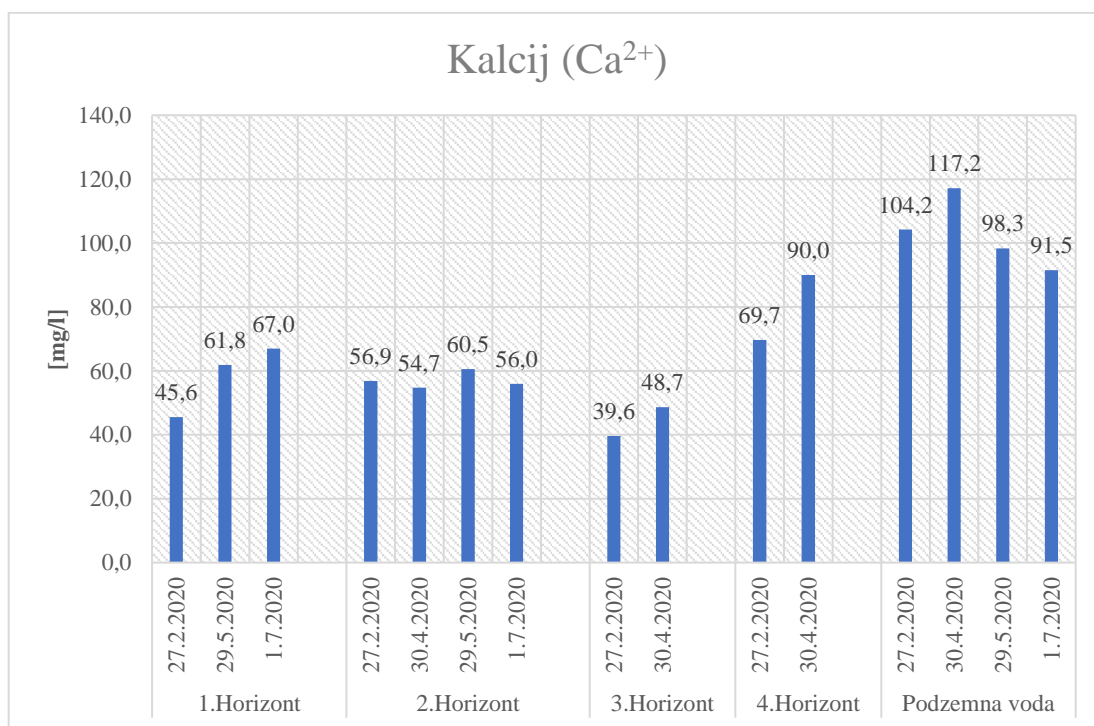


Koncentracije iona magnezija prikazane su na slici 4.13. U prvom horizontu zabilježene su najniže koncentracije iona magnezija u rasponu od 13,4 do 18,7 mg/l. U drugom horizontu vidljiv je porast koncentracija u odnosu na prvi horizont u rasponu od 21,0 do 30,4 mg/l. Treći i četvrti horizont pokazuju najviše vrijednosti koncentracija, a ujedno su i najsličniji po koncentracijama iona magnezija koje se kreću u rasponu od 39,2 do 47,5 mg/l. U podzemnoj vodi postoje snižene koncentracije iona magnezija u odnosu na treći i četvrti horizont. Vrijednosti iona magnezija u podzemnoj vodi kreću se u rasponu od 21,3 do 28,2 mg/l.



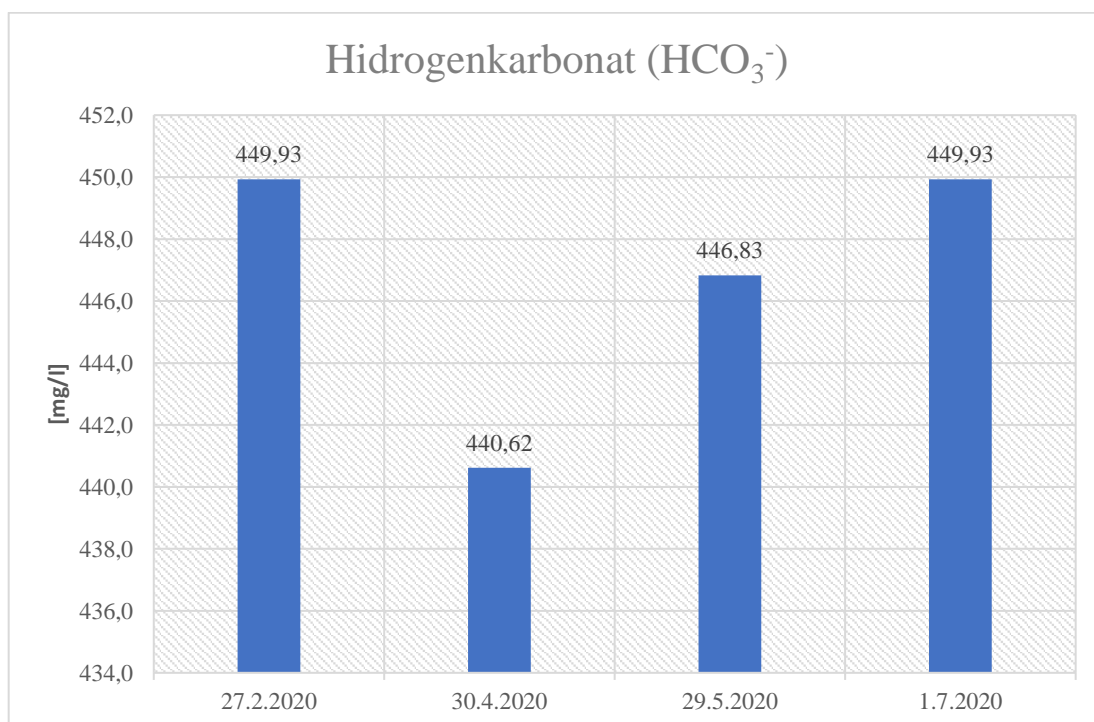
Slika 4.13. Koncentracije iona magnezija ( $Mg^{2+}$ )

Koncentracije iona kalcija prikazane su na slici 4.14. Prvi i drugi horizont pokazuju slične vrijednosti koncentracija iona kalcija koje se kreću u rasponu od 45,6 do 67,0 mg/l. U trećem horizontu vrijednosti koncentracija su snižene na 48,7 mg/l i 39,6 mg/l. U četvrtom horizontu vrijednosti koncentracija iznose 69,7 mg/l i 90,0 mg/l. Najviši porast koncentracija iona kalcija zabilježen je u podzemnoj vodi gdje se koncentracije kreću u rasponu od 91,5 mg/l do 117,2 mg/l. Rezultati koncentracija iona kalcija dobiveni u prva tri horizonta podudaraju se s prijašnjim istraživanjima udjela karbonata. Naime, prema (Ružičić i dr., 2019) sadržaj karbonata u prvom horizontu iznosio je 1,10 %, u drugom horizontu 0,80 % dok su najmanje vrijednosti sadržaja karbonata zabilježene u trećem horizontu (0,75%). Prema tome ovakav trend smanjenja koncentracija iona kalcija kroz prva tri horizonta je očekivan.



Slika 4.14. Koncentracije iona kalcija (Ca<sup>2+</sup>)

Rezultati koncentracije hidrogenkarbonatnog iona prikazani su na slici 4.15. Rezultati su dobiveni metodom titracije koju zbog nedovoljne količine uzoraka nije bilo moguće provesti na uzorcima iz horizontata tla. Koncentracije hidrogenkarbonatnog iona u podzemnoj vodi kreću se u rasponu od 440,62 do 449,93 mg/l.



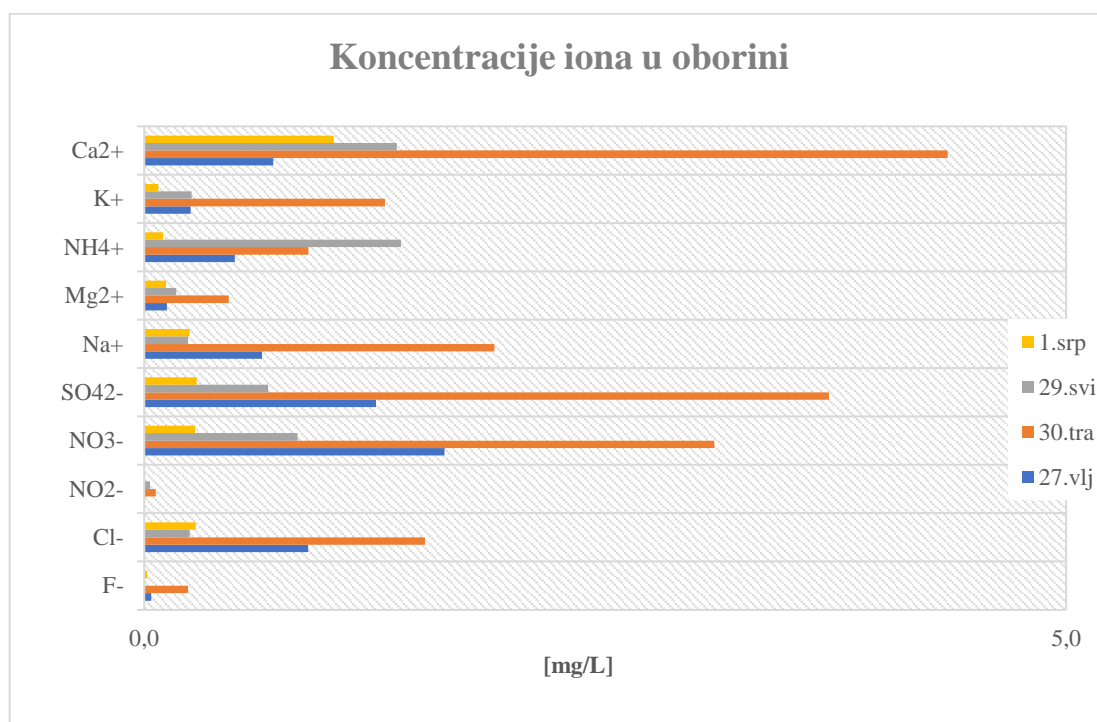
Slika 4.15. Koncentracije hidrogenkarbonatnog iona (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Dobiveni rezultati koncentracija amonija, nitrita i nitrata povezani su s ciklusom kruženja dušika u prirodi (Slika 3.10).

Dobivene vrijednosti koncentracija nitrata, nitrita i amonija pokazuju povišene vrijednosti na dubini od 90-117 cm odnosno u četvrtom horizontu (Slike 4.7, 4.8, 4.11). Na prijelazu u saturiranu zonu odnosno u podzemnu vodu koncentracije navedenih iona su snižene, dok je koncentracija otopljenog kisika u podzemnoj vodi dosta visoka što upućuje na postojanje aerobnih uvjeta u vodonosniku. Razlog tome je proces nitrifikacije koji se odvija uz prisutnost otopljenog kisika. Također, jedan od razloga snižene koncentracije amonij iona u podzemnoj vodi može biti i proces adsorpcije. Naime, u anaerobnim uvjetima u vadoznoj zoni pozitivno nabijeni amonijevski ioni lako se adsorbiraju na negativno nabijene čestice tla. U anaerobnim uvjetima pri odgovarajućoj vrijednosti pH i saturiranosti tla amonijak se može vrlo sporo kretati vadoznom zonom (Slika 4.11). Također jedan od manje važnijih procesa koji može utjecati na smanjenu pokretljivost amonij iona vadoznom zonom je ugradnja mikroorganizama u biomasu. Amonijak može biti oslobođen u atmosferu kao posljedica pH uvjeta na granici tlo/voda. Kod neutralne vrijednosti pH, većina dušika nalazi se u obliku amonijevih iona, a kod bazične vrijednosti pH, amonijev ion prelazi u oblik amonijaka i oslobađa se u atmosferu (Debeljak, 2018).

Usporedbom dobivenih rezultata koncentracija nitrata (Slika 4.7) i sulfata (Slika 4.9) može se zaključiti kako oba elementa imaju slične povišene koncentracije na dubini između 90-117 cm odnosno u četvrtom horizontu. Naime, prisutnost sulfata u tlu utječe na pokretljivost nitrata jer sulfati povećavaju adsorpciju nitrata (Debeljak, 2018). Nitrifikacija amonij iona predstavlja proces koji omogućuje njihovu transformaciju u nitrate, a prisutnost otopljenog kisika, odnosno aerobne sredine, uvjetuje stabilnost nitrata i mogućnost njihova transporta u podzemnu vodu (Kovač, 2017).

Na slici 4.16 prikazani su grafički rezultati ionske kromatografije za oborinu, dok su brojčane vrijednosti koncentracije iona prikazane u tablici 4.6. Koncentracije fluoridnog iona na datum 29.5.2020 bile su ispod razine detekcije, dok su koncentracije nitritnog iona bile na datum 27.2.2020 i 1.7.2020 ispod razine detekcije. Iako istraživanja kemijskog sastava i koncentracija pojedinih iona oborinske vode nisu česta prema prijašnjim istraživanjima (Špoler Čanić, 2008) kemijski sastav i udio koncentracija oborinske vode na meteorološkoj postaji Puntijarka (Medvednica) sličan je dobivenim rezultatima na uzorcima oborinske vode s meteorološke postaje Velika Gorica. Izmjerene koncentracije iona u oborinskoj vodi niže su u odnosu na koncentracije iona dobivene iz uzoraka horizonata tla i podzemne vode.



Slika 4.16. Grafički prikaz koncentracije iona oborinske vode

Tablica 4.6. Koncentracije izmjerenih iona u oborinskoj vodi

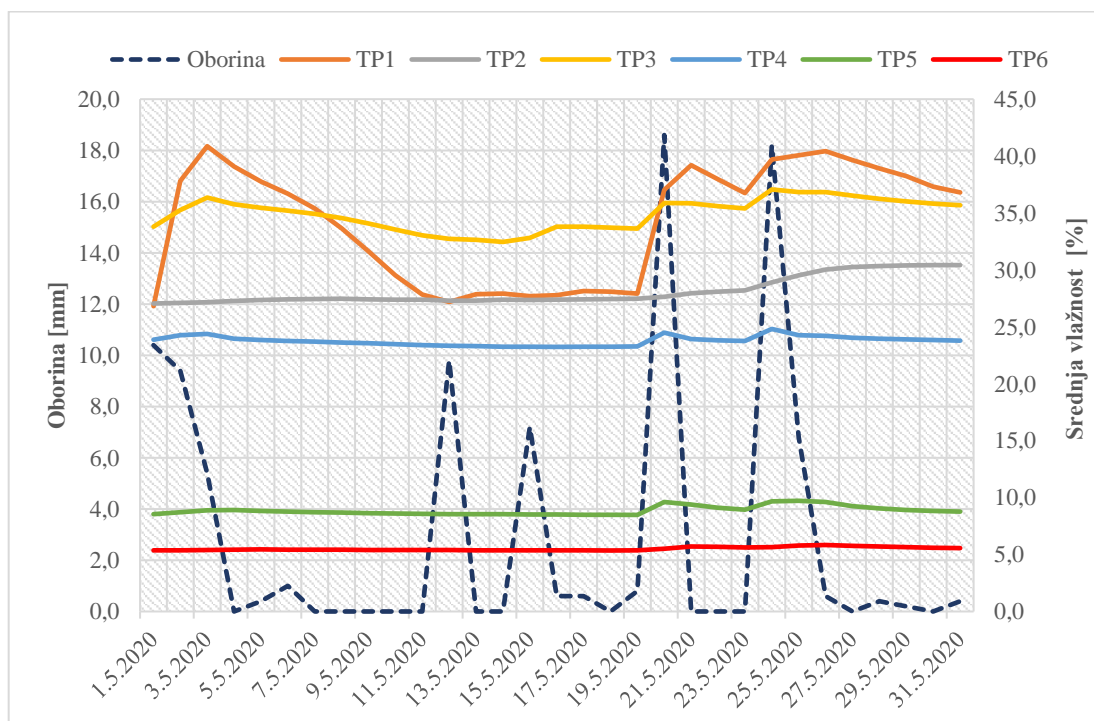
|           | F <sup>-</sup>       | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|-----------|----------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------------------|----------------|------------------|
| Datum     | Koncentracija [mg/l] |                 |                              |                              |                               |                 |                  |                              |                |                  |
| 27.2.2020 | 0,04                 | 0,89            | -                            | 1,63                         | 1,26                          | 0,64            | 0,12             | 0,49                         | 0,25           | 0,70             |
| 30.4.2020 | 0,24                 | 1,52            | 0,06                         | 3,09                         | 3,71                          | 1,90            | 0,46             | 0,89                         | 1,31           | 4,36             |
| 29.5.2020 | -                    | 0,25            | 0,03                         | 0,83                         | 0,67                          | 0,24            | 0,17             | 1,39                         | 0,26           | 1,37             |
| 1.7.2020  | 0,02                 | 0,28            | -                            | 0,28                         | 0,29                          | 0,25            | 0,12             | 0,10                         | 0,08           | 1,03             |

#### 4.2.2. Analiza povezanosti oborine i vlažnosti tla

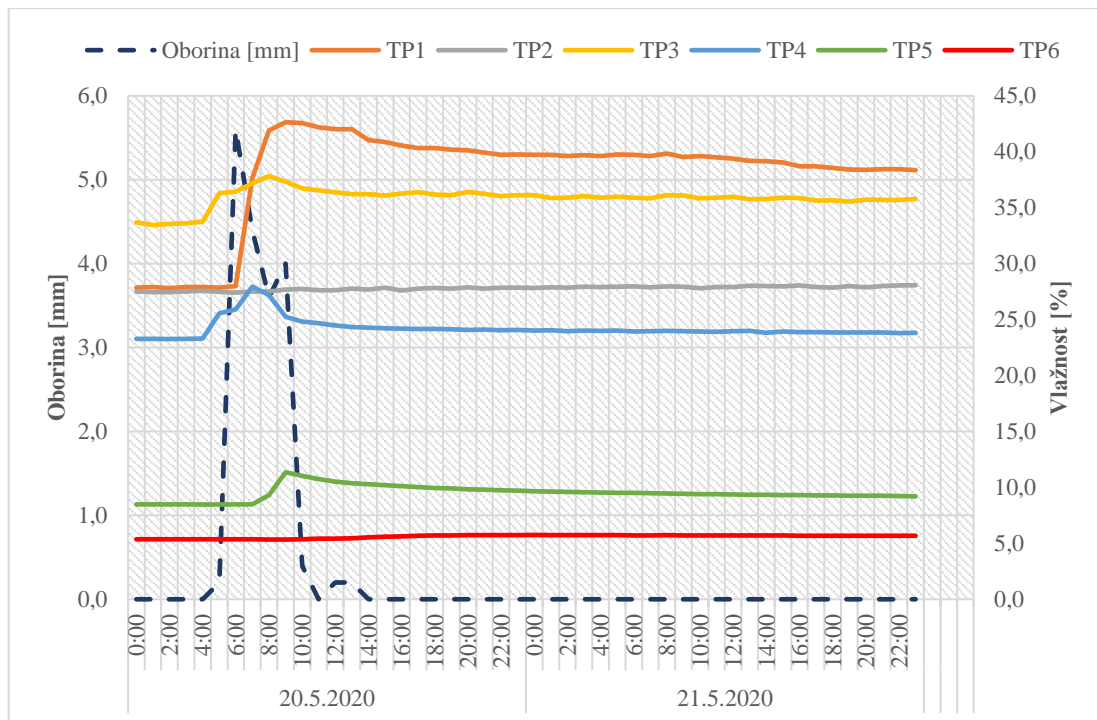
Da bi se moglo odrediti postoji li poveznica između količine oborina koja padne na istraživanom području i udjela vlažnosti u horizontima tla analizirani su podaci dobiveni mjerenjem količine oborine na meteorološkoj postaji Velika Gorica i podaci o postotku vlažnosti izmjereni pomoću sonde smještenih na određenim dubinama (Pog., 3.1). Podaci o vlažnosti prikupljeni su iz šest sonde smještenih po profilu tla u istražnoj jami na vodocrpilištu Velika Gorica. Za analizu su uzeti podaci o količini oborina i postotku vlažnosti za razdoblje mjeseca svibnja budući da su najveće količine oborina zabilježene upravo u svibnju.

Podaci su analizirani na način da je za svaki dan u mjesecu korištena:

- ukupna količina oborina (mm),
- srednja dnevna vlažnost za pojedinu sondu = sonde mjere vlažnost svaki puni sat, srednja dnevna vlažnost je srednja vrijednost vlažnosti koju je izmjerila pojedina sonda taj dan (%).



Slika 4.17. Ovisnost ukupne dnevne količine oborina i srednje dnevne vlažnosti pojedine sonde za svibanj.



Slika 4.18. Ovisnost količine oborine i vlažnosti za najkišnji dan u svibnju (20.5.2020) i dan nakon (21.5.2020)

Prema rezultatima analize uzimajući u obzir svaku sondu zasebno, najveću ovisnost o količini oborina pokazuje sonda TP1 koja se nalazi na dubini od 10 cm, zatim sonda TP3 na dubini od 74 cm, dok sonda TP6 koja je smještena na dubini od 200 cm pokazuje najmanju ovisnost o količini oborina. Sonda TP2 vremenski reagira nakon sonde TP3 što je vrlo vjerojatno posljedica granulometrijskog sastava koji se nalazi u drugom horizontu. Prema istraživanju (Ružičić et al., 2019), u drugom horizontu prisutan je najveći udio gline (39,53%) i praša (55,33%), a najmanji udio pijeska (5,14%) u odnosu na prvi i treći horizont. Za precizniju analizu rezultata kao primjer uzet je najkišoviti dan u svibnju 20.5.2020 i dan nakon 21.5.2020 kako bi se preciznije moglo utvrditi kako količina oborina utječe na porast vlažnosti u tlu. Prema slici 4.18 može se zaključiti kako veće količine oborina u vrlo kratkom vremenskom intervalu uzrokuju porast vlažnosti, dok prestankom oborine vlažnost tla polagano pada. Utjecaj količine oborina na porast vlažnosti vidljiv je do dubine od 160 cm (sonda TP5), dok je nakon te dubine utjecaj oborine na porast vlažnosti gotovo pa i zanemariv o čemu nam svjedoči sonda TP6 čije vrijednosti vlažnosti nalikuju pravcu, a ne krivulji (slika 4.17 i 4.18).

### 4.3. Hidrogeokemijske značajke i potencijalni izvori onečišćenja

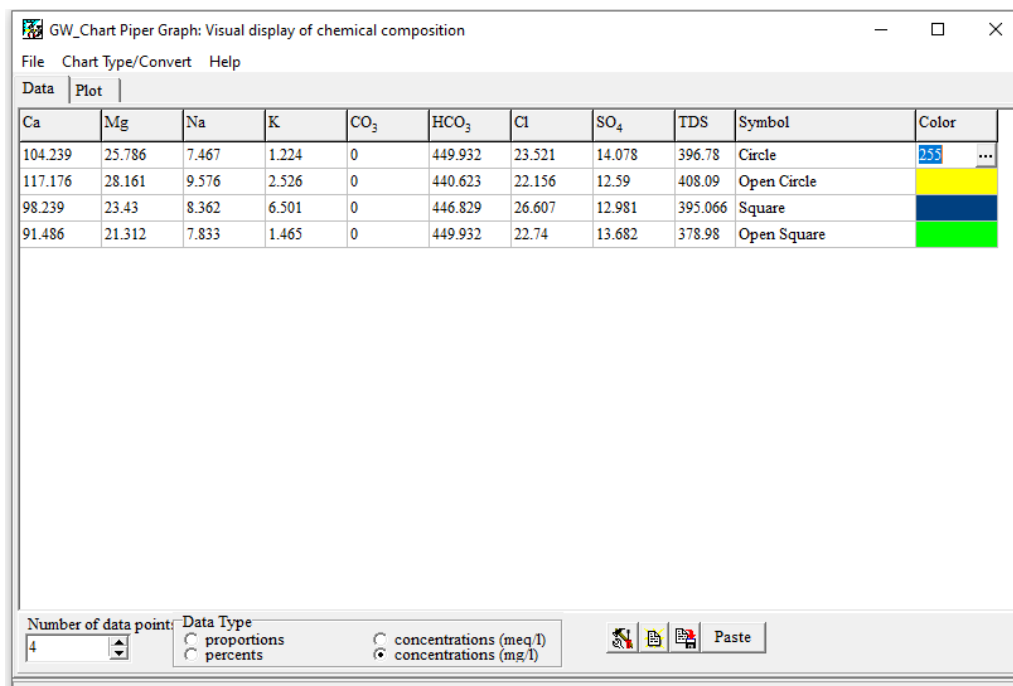
#### 4.3.1. Hidrogeokemijske značajke

Hidrogeokemijski facijes određen je pomoću Piper – ova dijagrama (Piper., 1953) u programu GW\_Chart (USGS,2000); programsko sučelje prikazano je na slici 4.19. Mjerna jedinica korištena u programu je mg/l.

Brojčane vrijednosti koncentracija osnovnih aniona i kationa dobivene su analizom podzemne vode metodama ionske kromatografije i titracije. Razlika ionske ravnoteže u prva tri uzorka bila je u rasponu od -7,34 do 1,97 što je  $\pm 10\%$ , dok je u zadnjem uzorku iznosila -11,64 %, vrlo vjerojatno zbog nepreciznog mjerenja hidrogenkarbonatnog iona (tablica 4.7). Pomoću Piperovog dijagrama na temelju rezultata određen je hidrogeokemijski facijes podzemne vode na području vodocrpilišta Velika Gorica.

Tablica 4.7. Rezultati ionske ravnoteže u uzorcima podzemne vode

| Datum mjerenja       | 27.2.2020 | 30.4.2020 | 29.5.2020 | 1.7.2020 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Ionska ravnoteža [%] | 5,69      | 1,97      | -7,34     | -11,64   |

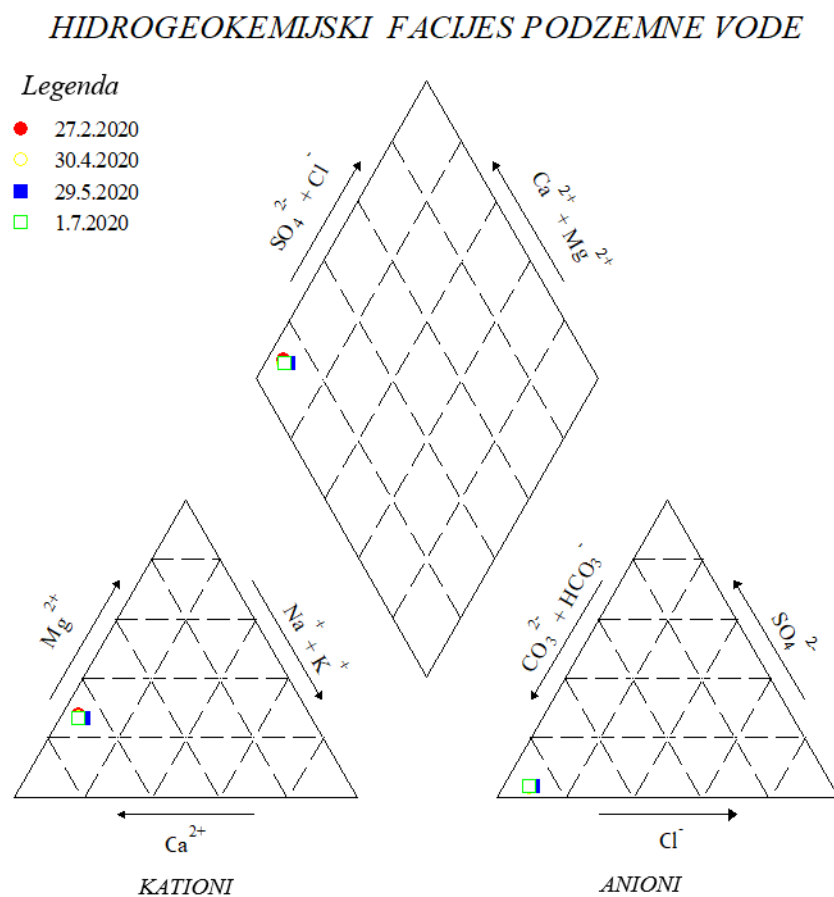


Slika 4.19. Sučelje programa GW\_Chart (USGS, 2000)



Na slici 4.20 prikazan je Piperov dijagram za podzemnu vodu na vodocrpilištu Velika Gorica. Simbolima su prikazani rezultati za odabrane datume uzorkovanja. Na temelju Piperova dijagrama koji je uspoređen s prikazom vodnih facijesa (slika 3.7) vidljivo je kako koncentracije kationa pripadaju kalcijsko – magnezijskom tipu vode, dok koncentracije aniona pripadaju hidrogenkarbonatnom tipu vode. Prema tome analizirana podzemna voda na vodocrpilištu Velika Gorica pripada kalcijsko – magnezijsko – hidrogenkarbonatnom tipu vode ( $\text{CaMgHCO}_3$ ).

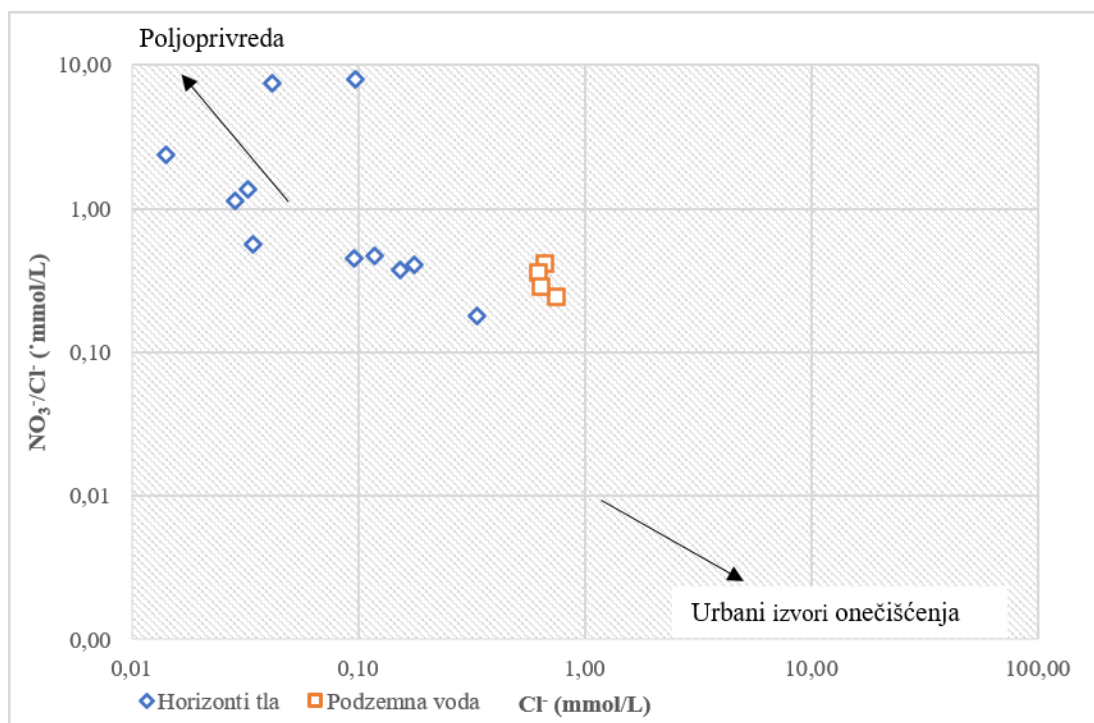
Rezultati ove analize podudaraju se sa rezultatima prethodnih istraživanja (Bačani et al., 2009) kojima je određeno da zagrebački i samoborski vodonosnik dominantno pripadaju kalcijsko – magnezijsko – hidrogenkarbonatnom tipu vode ( $\text{CaMgHCO}_3$ ).



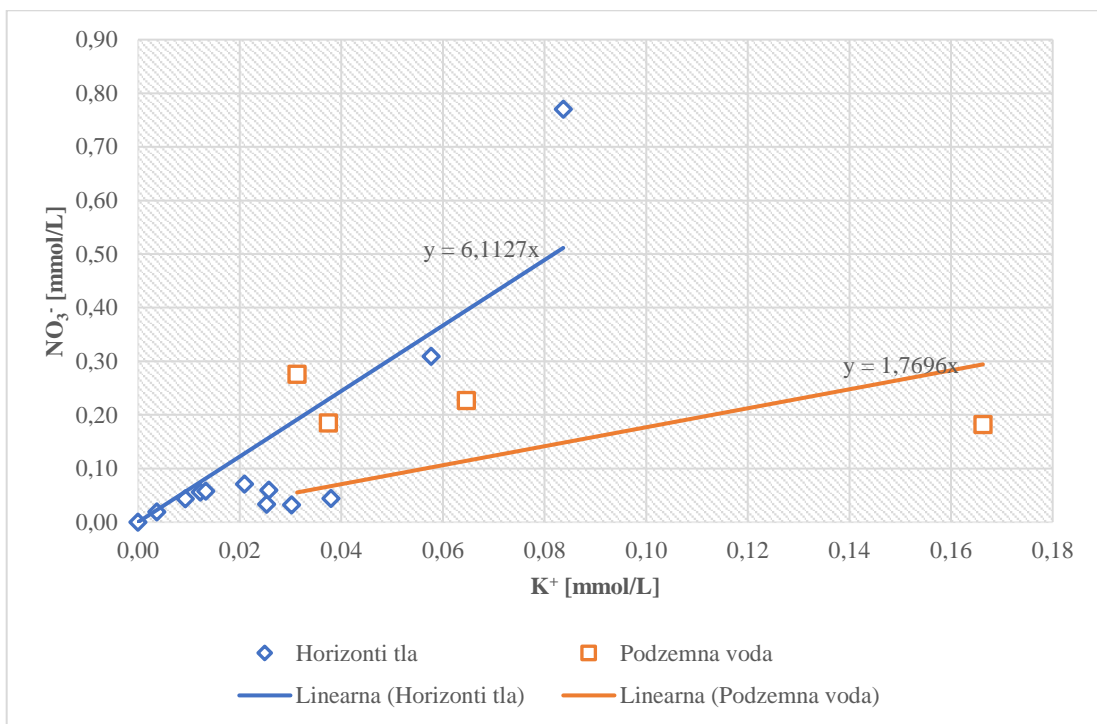
Slika 4.20. Piperov dijagram podzemne vode na području vodocrpilišta Velika Gorica

### 4.3.2. Rezultati određivanja potencijalnih izvora onečišćenja

Prema metodologiji iz istraživanja koje su proveli Li et al, 2010., procijenjeni su potencijalni izvori onečišćenja prikazani na slici 4.21. Potencijalni izvori onečišćenja u horizontima tla su poljoprivrednog karaktera (mineralna gnojiva), dok je podzemna voda mješavina poljoprivrednih i urbanih izvora onečišćenja (slika 4.21). Kako vodocrpilište Velika Gorica postoji već desetljećima pretpostavlja se kako na području vodocrpilišta ne bi trebalo postojati nikakvo onečišćenje. Upravo iz tog razloga molarni omjeri koncentracija u horizontima tla trebali bi predstavljati nešto što je u tom tlu prirodno. Na slici 4.22 prikazan je molarni odnos  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{K}^+$ , te nagibi pravca i njihove jednadžbe za uzorke horizonata tla i podzemne vode. Prema prikazu podataka na slici 4.22 dolazi do odstupanja molarnih odnosa za uzorak četvrtog horizonta izmjenenog u veljači te za uzorak podzemne vode izmjenen u svibnju. U horizontima tla molarni omjer iznosi 6,11 dok je u podzemnoj vodi taj odnos 1,77 (slika 4.22). Prema prijašnjim istraživanjima (Kovač, 2017), viši molarni omjeri nitrata i kalija upućuju na nitratre poljoprivrednog podrijetla, dok niži molarni omjeri upućuju na onečišćenje uzrokovano otpadnom vodom ponajprije propusnom kanalizacijskom mrežom te propusnim septičkim jamama.



Slika 4.21. Prikaz molarnih odnosa  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  u usporedbi s koncentracijama  $\text{Cl}^-$  na području vodocrpilišta Velika Gorica



Slika 4.22. Prikaz molarnih omjera  $NO_3^-$  i  $K^+$  na području vodocrpilišta Velika Gorica

## 5. ZAKLJUČAK

Područje istraživanja obuhvaćalo je istražnu jamu smještenu unutar prve zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Velika Gorica. Istraživanja su provedena kako bi se odredile hidrogeokemijske značajke na području vodocrpilišta. Terenski su se ispitivali in – situ parametri poput temperature vode, pH vrijednosti, sadržaj otopljenog kisika i električna vodljivost. U tu svrhu uzeti su uzorci vode iz eluata tla unutar istražne jame te uzorci podzemne vode iz piezometra. Podaci o količini oborine dobiveni su iz meteorološke postaje unutar vodocrpilišta. Temperatura podzemne vode kretala se u rasponu od 13 do 18,6 °C. Vrijednosti sadržaja otopljenog kisika upućuju na aerobne uvjete u podzemnoj vodi.

Koncentracije osnovnih iona određene su laboratorijski pomoću metode ionske kromatografije dok je koncentracija hidrogenkarbonatnog iona određena pomoću metode titracije. Zbog nedovoljne količine uzoraka metoda titracije nije provedena na uzorcima vode iz eluata tla.

Rezultati ionske kromatografije ukazuju na povišene vrijednosti dušikovih spojeva u četvrtom horizontu koji se nalazi na dubini od 100 cm. Zabilježene koncentracije nitritnog iona i amonij iona u četvrtom horizontu prema *Pravilniku* prelaze MDK vrijednost, dok su koncentracije ostalih iona u skladu s *Pravilnikom*. Pri prijelazu iz četvrtog horizonta preko nesaturirane zone u saturiranu vrlo vjerojatno se dio koncentracija amonij iona i nitrita putem procesa nitrifikacije pretvara u koncentracije nitrata u podzemnoj vodi. Do procesa nitrifikacije dolazi zbog aerobnih uvjeta o čemu govori i količina otopljenog kisika u podzemnoj vodi. Koncentracije amonij iona u podzemnoj vodi su gotovo zanemarive u odnosu na četvrti horizont gdje prelaze MDK.

Koncentracije iona u oborinskoj vodi snižene su u usporedbi s koncentracijama osnovnih iona iz uzoraka horizonata (eluat tla) i podzemne vode.

Analiza količine oborina i postotka vlažnosti daje uvid u njihov međuodnos. Analizom podataka došlo se do zaključka kako količina oborina ima utjecaj na povećanje vlažnosti unutar horizonata tla do dubine od 160 cm, dok je na većim dubinama taj odnos zanemariv. Veće količine oborina rezultiraju povećanjem vlažnosti pri čemu će na porast vlažnosti prvo reagirati sonda TP1 koja je smještena u prvom horizontu na dubini od 10 cm, zatim sonda TP3 smještena u trećem horizontu na dubini od 74 cm, a tek onda sonda TP2 smještena na dubini od 35 cm.

Ovakva "spora reakcija" sonde TP2 odnosno drugog horizonta tla posljedica je njegovog teksturnog sastava u kojem je dominantan udio sitnijih čestica gline i praha koji sprječavaju brzo infiltraciju oborinske vode. Jedan od mogućih razloga koji utječe na takvu reakciju sonde TP2 je i pojava preferencijalnih tokova.

Hidrogeokemijski facijes dobiven pomoću Piper-ova dijagrama podzemne vode na vodocrpilištu Velika Gorica klasificiran je kao kalcijско – magnezijско – hidrogenkarbonatni tip vode ( $\text{CaMgHCO}_3$ ).

Osim hidrogeokemijskih značajki na području vodocrpilišta u okviru istraživanja provedeno je i istraživanje izvora potencijalnih onečišćivača. Potencijalni izvori onečišćenja podzemne vode određeni su kao mješavina poljoprivrednih i urbanih izvora onečišćenja. Proučavanje molarnih odnosa  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{K}^+$  dalo je uvid u situaciju raspodjele koncentracija koje bi trebale biti slične prirodnima, ako se u obzir uzme da se vodocrpilište Velika Gorica na ovom području nalazi već nekoliko desetljeća te je kao takvo dugi niz godina zaštićeno.

## 6. POPIS LITERATURE

1. Almasari, M.N. (2007): Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review*. Elsevier. str. 220-242.
2. Bačani, A., Posavec, K. (2009): Elaborat zaštitnih zona vodocrpilišta Velika Gorica. Fond stručnih dokumenata Zagrebačke županije. Str.2 -39.
3. Bačani, A., Šparica, M. (2001): Geology of the Zagreb aquifer system. 9<sup>th</sup> International Congress of the geological society of Greece. (26.-28. September, 2001). Proceedings, vol XXXIV, No 5, 1973-1979, Athens.
4. Blašković, I., Dragičević, I. (1989): Studija prostornog rasporeda i geometrije sedimentnih tijela i njihov utjecaj na hidrogeološke odnose na području lijeve i desne obale Save od Bregane do Rugvice. RGN fakultet, Zagreb (neobjavljeno).
5. Brkić, Ž., Biondić, B. (2000): Savski vodonosnik i njegove hidrogeološke značajke. *Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima*, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.
6. Buškulić, P. (2019): Hidrogeokemijske značajke podzemne vode u panonskom dijelu Republike Hrvatske. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu. Str.44.
7. Canter, L.W. (1997). *Nitrates in groundwater*. Norman, Oklahoma, Lewis publishers, Boca Raton, New York, Tokyo.
8. Dadić, Ž. (2003): Priručnik o temeljnoj kakvoći vode u Hrvatskoj, Zagreb: Hrvatski zavod za javno zdravstvo, 88 str.
9. Debeljak, I. (2018): Utjecaj poljoprivredne aktivnosti na kakvoću podzemne vode varaždinskog aluvijalnog vodonosnika. Diplomski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, geološki odsjek Zagreb, sveučilište u Zagrebu. Str. 13.
10. Filipović, V. (2012): Primjerna numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfni tala. Doktorski rad, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu. Str. 3-25.
11. Freeze, R.A., and Cherry, J.A., (1979): *Groundwater*: Englewood Cliffs, Nj, Prentice-Hall, 604 p.
12. Halle, R. (2004): „Kemizam i obradba vode“, Sveučilište u Zagrebu, RGN fakultet, Zagreb.

13. Hruška, V. (2015): Utjecaj oborina na koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka. Diplomski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagreb. Str. 14.
14. Jones, C. (2006): Ammonia Volatilization: Process, Amounts, and Yield Effects. MABA/MGEA Conception. Montana State University. USA.
15. Juričić, D. (2009): Nitrati i sulfati u vodi. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 15
16. Kojundžić, V. (2017): Odabir i određivanje težinskog udjela parametara za potrebe određivanja indeksa kakvoće vode. Diplomski rad. RGN fakultet, sveučilište u Zagrebu. Str.3.
17. Kovač, Z. (2017): Podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi zagrebačkog aluvijalnog vodonosnika. Doktorski rad. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu. Str.8-20, 53-55, 129,147.
18. Li S.L, Liu C.Q., Lang Y.C., Zhao Z.Q & Zhou Z.H. (2010): Tracing the sources of nitrate in karstic groundwater in Zunyi, Southwest China: a combined nitrogen isotope and water chemistry approach. *Environmental Earth Sciences* 60 (7), 1415-1423. Doi: 10.1007/s 12665-009-0277-0.
19. Majhen, Lj. (2020): Geokemijske karakteristike tla s područja pedološke jame Velika Gorica, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu. Str.6.
20. Parlov, J., Kovač, Z., Nakić, Z., Barešić, J. (2019): Using Water Stable Isotopes for Identifying Groundwater Recharge Sources of the Unconfined Alluvial Zagreb Aquifer (Croatia). Article.
21. Piper A.M. (1953): A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis. Washington D.C.: United States Geological Survey.
22. Plazonić, D., Kukulja, A. (2018): Klorirana otapala – trikloreten i tetrakloreten u podzemnoj vodi i vodi za piće vodocrpilišta Sašnjak – sustav javne vodoopskrbe grada Zagreba. Rad za rektorovu nagradu, RGN fakultet Sveučilište u Zagrebu, str.6.
23. Posavec, K. (2006): Identifikacija i prognoza minimalnih razina podzemne vode zagrebačkog aluvijalnog vodonosnika modelima recesijskih krivulja. Doktorska disertacija. RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
24. Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13, 141/13).

25. Ružičić, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnog vodocrpilišta Kosnica, doktorska disertacija, RGN fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str.15.
26. Ružičić, S., Kovač, Z., Perković D., Bačani, L., Majhen, Lj. (2019): The relationship between the Physicochemical Properties and Permeability of the Fluvisols and Eutric Cambisols in the Zagreb Aquifer, Croatia, *Geosciences*, 9 (10), 1-19.
27. Salamun, A. (2020): Sorpcija potencijalno toksičnih metala i mineraloške karakteristike tla na području vodocrpilišta Velika Gorica. Diplomski rad. RGN fakultet, sveučilište u Zagrebu. Str.10.
28. Schepers, J.S., Mosier A. R. (1991): Accounting for nitrogen in nonequilibrium soil-crop -systems. *Soil Science Society of America*, str..357.
29. Špoler Č, K. (2008): Kakvoća oborine u Hrvatskoj (1981.-2006.). Magistarski rad. Prirodoslovno-matematički fakultet, Geofizički odsjek, Sveučilište u Zagrebu. Str.16.
30. Urumović, K., Mihelčić, D. (2000): Savski vodonosnik i njegove hidrogeološke značajke. Hidrologija i vodni resursi Save u novim uvjetima, zbornik radova, okrugli stol, Slavonski Brod.
31. Velić, J., Durn, G., (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. *Geologia Croatica*, 46, 1, str.71-90
32. Velić, J., Saftić, B., (1991): Subsurface Spreading and Facies Characteristics of Middle Pleistocene Deposits between Zaprešić and Samobor. *Geološki vjesnik*. 44. Str. 69-82.
33. Velić, J., B. Saftić, T. Malvić: (1999): Lithologic Composition and Stratigraphy of Quaternary Sediments in the Area of the " Jakuševac" Waste Depository (Zagreb, Northern Croatia). *Geologia Croatica*, vol. 52, no.2, str. 119-130.





KLASA: 602-04/20-01/232  
URBROJ: 251-70-03-20-2  
U Zagrebu, 06.11.2020.

**Iva Vukadin, studentica**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM: 602-04/20-01/232, UR. BROJ: 251-70-14-20-1 od 29.10.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

### HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE NA VODOCRPILIŠTU VELIKA GORICA

Za voditelja ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu dr. sc. Zoran Kovač, docent Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

**Voditelj**

(potpis)

Doc. dr. sc. Zoran Kovač

(titula, ime i prezime)

**Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Stanko Ružičić

(titula, ime i prezime)

**Prodekan za nastavu i studente**

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)