

Podrijetlo i kakvoća vode na izvorištu Sikirevci

Filipović, Vedrana

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:047919>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



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

**PODRIJETLO I KAKVOĆA VODE NA IZVORIŠTU
SIKIREVCI**

Završni rad

Vedrana Filipović
GI 2146

Zagreb, 2021.



KLASA: 602-04/21-01/133
URBROJ: 251-70-14-21-2
U Zagrebu, 15.9.2021.

Vedrana Filipović, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/133, URBROJ: 251-70-14-21-1 od 28.4.2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

PODRIJETLO I KAKVOĆA VODE NA IZVORIŠTU SIKIREVCI

Za voditelja ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Doc. dr. sc. Zoran Kovač nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i suvoditeljicu Dr. sc. Jasna Kopic.

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)

Suvoditeljica

(potpis)

Dr. sc. Jasna Kopic

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor
Kuhinek

(titula, ime i prezime)

PODRIJETLO I KAKVOĆA VODE NA IZVORIŠTU SIKIREVCI

VEDRANA FILIPOVIĆ

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

Sažetak

Tema završnog rada je utvrditi podrijetlo i kakvoću vode na izvorištu Sikirevci koje je dio regionalnog vodoopskrbnog sustava istočne Slavonije. Izvorištem upravlja Vinkovački vodovod i kanalizacija d.o.o. te je ustupilo podatke fizikalno-kemijskih analiza od 2012. do 2020. godine. Na temelju ustupljenih podataka izrađen je Piperov dijagram koji prikazuje osnovni ionski sastav vode izražen u ekvivalentnim udjelima te je utvrđen CaMg-HCO₃ hidrogeokemijski facijes. Prikazana su kretanja koncentracije arsena, željeza i mangana te utrošak kalijevog permanganata u usporedbi s maksimalno dopuštenim koncentracijama u vodi za piće propisane 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 br. 125/17). Laserskim apsorpcijskim spektroskopom na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu izmjereni su stabilni izotopi vodika i kisika u uzorcima podzemne vode te su uspoređeni s izotopnim sastavom oborina Zagreba i Ljubljane preuzetim iz Globalne mreže izotopa u oborinama. Izotopni sastav podzemne vode uspoređen je i s izotopnim sastavom rijeke Save izmjerenim na tri mjerne postaje u blizini državne granice Slovenije i Hrvatske preuzetim iz Globalne mreže izotopa u rijekama. Na temelju rezultata je vidljivo da oborine vrlo malo utječu na prihranjivanje vodonosnika te da je glavni izvor prihranjivanja rijeka Sava.

Ključne riječi: stabilni izotopi vode, hidrogeokemijski facijes, Piperov dijagram, Sikirevci

Završni rad sadrži: 21 stranicu, 5 tablica, 16 slika i 13 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Doc. dr. sc. Zoran Kovač
Komentor: Dr. sc. Jasna Kopic
Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Zoran Kovač
Izv. prof. dr. sc. Jelena Parlov
Prof. dr. sc. Zoran Nakić

Datum obrane: 28. rujna 2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA	2
2.1. Geografska obilježja područja istraživanja	2
2.2. Geološka i hidrogeološka obilježja područja istraživanja.....	3
3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	5
3.1. Stabilni izotopi vode.....	5
3.2. Piperov dijagram	8
4. REZULTATI.....	10
4.1. Izotopni sastav izvorišta Sikirevci.....	10
4.2. Hidrogeokemijski facijes izvorišta Sikirevci	14
4.3. Kakvoća vode i trendovi izvorišta Sikirevci	16
5. ZAKLJUČAK	19
6. POPIS LITERATURE	20

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Lokacije zdenaca.....	2
Slika 2-2. Litostratigrafske jedinice Slavonsko-srijemskog bazena (Kopić, 2016)	3
Slika 3-1. Lokalna meteorska linija vode Zagreb i Ljubljana (IAEA/WMO, 2021).....	6
Slika 3-2. Izotopni sastav rijeke Save (IAEA, 2021)	7
Slika 3-3. Projiciranje uzoraka vode u Piperovom dijagramu (Cherry i Freeze, 1979)	8
Slika 3-4. Hidrogeokemijski facijesi (Cherry i Freeze, 1979).....	9
Slika 4-1. Izotopni sastav podzemne vode i LMWL Zagreb i Ljubljana	10
Slika 4-2. Uvećani prikaz usporedbe izotopnog sastava	11
Slika 4-3. Izotopni sastav podzemne vode i rijeke Save	12
Slika 4-4. Promjena vrijednosti $\delta^2\text{H}$ tijekom vremena	12
Slika 4-5. Promjena vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ tijekom vremena.....	13
Slika 4-6. Piperov dijagram	15
Slika 4-7. Kretanje koncentracije arsena	16
Slika 4-8. Kretanje koncentracije željeza	17
Slika 4-9. Kretanje koncentracije mangana.....	17
Slika 4-10. Utrošak kalijeva permanganata.....	18

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Koordinate zdenaca	2
Tablica 2-2. Intervali filtara.....	4
Tablica 3-1. LGR standardi za izotopnu analizu	7
Tablica 4-1. Statistika izotopnog sastava	13
Tablica 4-2. Osnovni ionski sastav.....	14

1. UVOD

Kemizam podzemne vode je posljedica međudjelovanja vode i ostalih tvari geosfere. Zbog toga je moguće na temelju izotopnog sastava odrediti podrijetlo podzemne vode i područje pretežitog prihranjivanja vodonosnika, dok se na temelju osnovnog ionskog sastava podzemne vode određuju hidrogeokemijska obilježja vodonosnika.

Područje istraživanja završnog rada je izvorište Sikirevci. Nalazi se u istočnoj Slavoniji, u aluvijalnoj savskoj ravnici za koju su karakteristični kvartarni vodonosnici međuzrnske poroznosti. Stabilni izotopi vode uzorkovani iz četiri zdenca izmjereni su na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu te su uspoređeni s izotopnim sastavom oborina Zagreba i Ljubljane preuzetim iz Globalne mreže izotopa u oborinama (engl. Global Network of Isotopes in Precipitation, GNIP). Stabilni izotopi podzemne vode uspoređeni su i s izotopnim sastavom rijeke Save izmjerenim na tri mjerne postaje (Brežice, Jesenice na Dolenjskem i Mostec) u blizini državne granice Slovenije i Hrvatske preuzetim iz Globalne mreže izotopa u rijekama (engl. Global Network of Isotopes in Rivers, GNIR). Rezultati fizikalno-kemijskih analiza podzemne vode iz izlaznog cjevovoda preuzeti su od Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o., te je pomoću osnovnog ionskog sastava vode određen hidrogeokemijski facijes Piperovim dijagramom. Prikazana su kretanja koncentracije arsena, željeza i mangana te utrošak kalijevog permanganata jer u istraživanom području njihova koncentracija može biti povišena zbog reduktivnih uvjeta sredine.

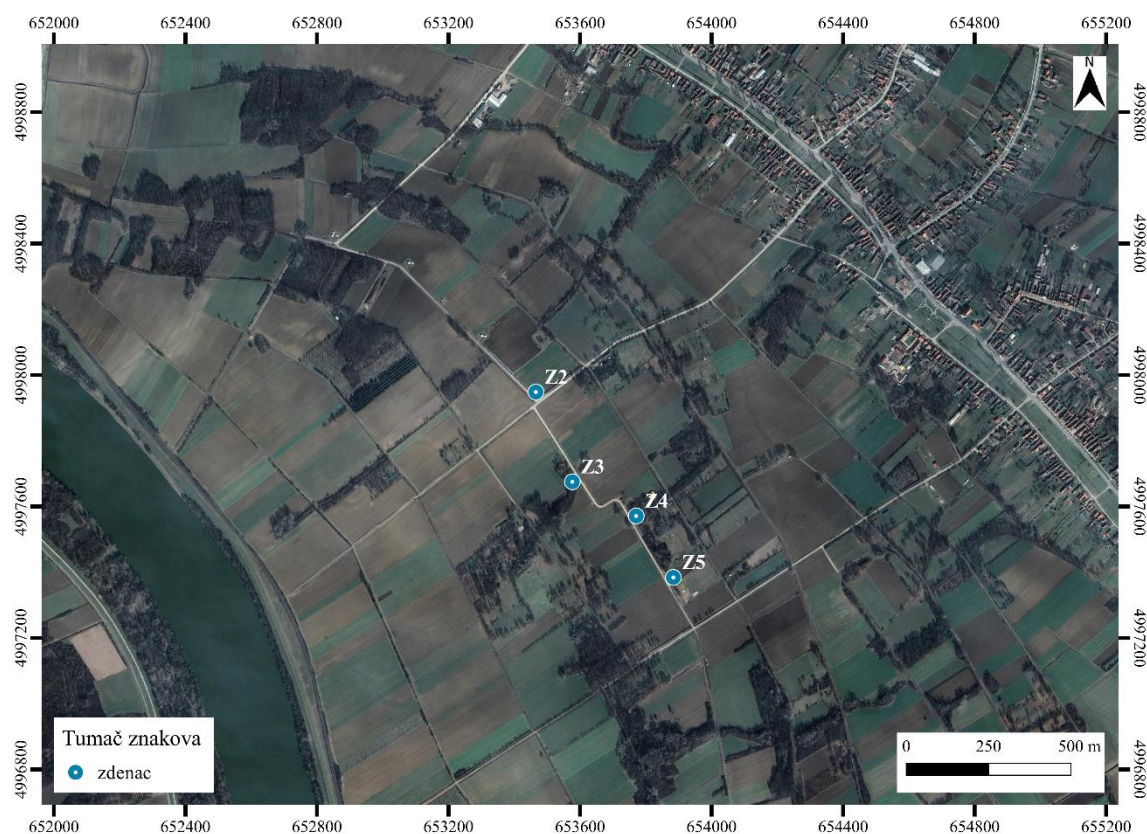
2. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

2.1. Geografska obilježja područja istraživanja

Izvorište Sikirevci smješteno je na području Brodsko-posavske županije, istočno od Slavenskog Broda i zapadno od Slavenskog Šamca, između naselja Sikirevci i rijeke Save. Prostire se u zoni tipičnog nizinskog reljefa. Klima je umjereno kontinentalna, obilježena raznolikošću vremenskih situacija uz česte i intenzivne promjene tijekom godine. Priljevno područje izvorišta Sikirevci prostire se na području Republike Hrvatske i Federacije Bosne i Hercegovine (Kopić, 2016). Koordinate u projekcijskom referentnom sustavu HTRS96/TM trenutno aktivna četiri zdenca (Z2-Z5) prikazane su u tablici 2-1. te označene na karti pomoću QGIS računalnog programa (slika 2-1.)

Tablica 2-1. Koordinate zdenaca

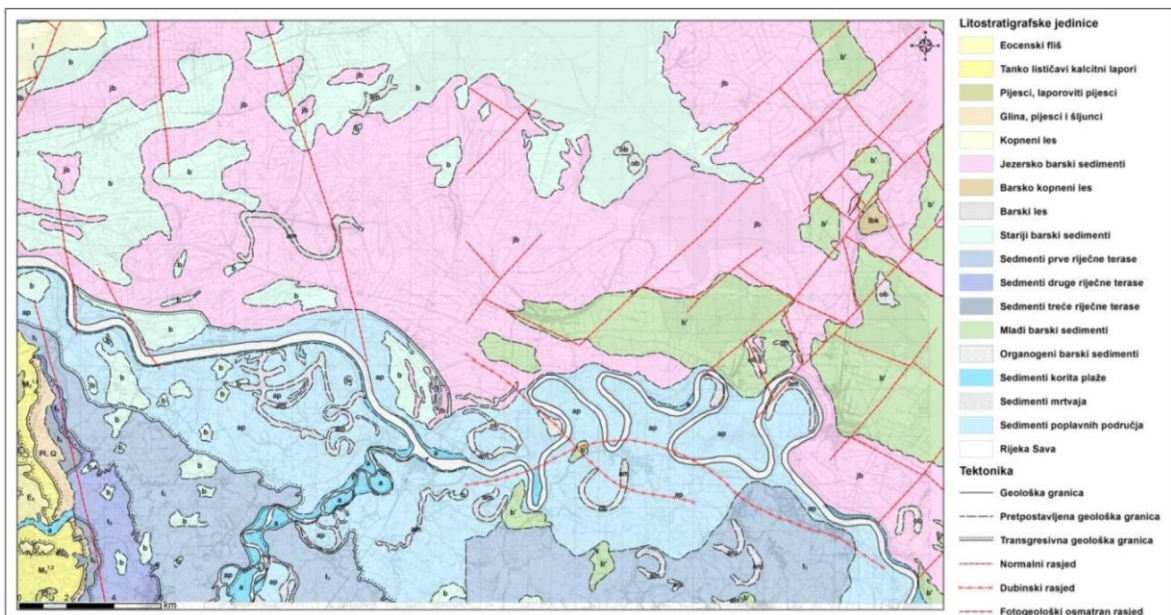
Oznaka zdenca	HTRS96/TM koordinate	
	E (m)	N (m)
Z2	653 466	4 997 948
Z3	653 577	4 997 675
Z4	653 771	4 997 571
Z5	653 884	4 997 384



Slika 2-1. Lokacije zdenaca

2.2. Geološka i hidrogeološka obilježja područja istraživanja

Izvorište Sikirevci pripada južnom rubu Panonskog bazena, nalazi se unutar Slavonsko-srijemskog sedimentacijskog bazena u kojem su istaložene velike količine riječnih, jezerskih, močvarnih i eolskih naslaga. Na nastanak bazena utjecali su tektonski pokreti tijekom neogena i kvartara i klimatske prilike u kvartaru. Osnovni preduvjet za stvaranje taložnog bazena bili su tektonski pokreti kao posljedica ekstenzije Panonskog bazena i navlačenja u području Alpa, Karpata i Dinarida. Područje Panonskog bazena pretežito ima razvijeno površinsko otjecanje što je rezultiralo brojnim velikim rijekama i manjim vodotocima (Brkić et al., 2009). Unutar istraživanog područja Slavonsko-srijemskog bazena izdvojene su litostratigrafske jedinice pleistocenske i holocenske starosti (slika 2-2.), na kojima je vidljivo da nema površinskih izdanaka pliocena (Kopić, 2016).



Slika 2-2. Litostratigrafske jedinice Slavonsko-srijemskog bazena (Kopić, 2016)

Izvorište se nalazi na području gdje su nabušene kvartarne naslage transmisivnosti između 3000 i 6000 m²/dan, a radi se o prekograničnom šljunkovito-pjeskovitom vodonosniku, poluzatvorenog do otvorenog tipa, čija debljina doseže vrijednosti preko 90 m. Zahvaćeni vodonosnik na lokaciji izvorišta nalazi se na tri dubinska intervala (29 - 36 m, 51 - 57 m i 69 - 75 m), ukupna debljina vodonosnih slojeva i slabije propusnih proslojaka između njih iznosi 50 - 60 m. Vodonosnik pripada aluvijalnom nanosu rijeke Bosne. Izvorište se ističe velikom izdašnošću (1000 l/s) i izuzetnom kakvoćom (Kopić, 2016). Prosječna hidraulička vodljivost zahvaćenog vodonosnika iznosi oko 150 m/dan

(Briški et al., 2013). Vrijednost prosječne hidrauličke vodljivosti vodonosnika u skladu je s litološkim sastavom vodonosnika. Aluvijalni vodonosnici sjeverne Hrvatske uglavnom su pokriveni polupropusnim prašinasto-glinovitim naslagama pleistocenske i holocenske starosti. Propusnost im je za dva ili više redova veličine manja od propusnosti vodonosnika. Krovinske naslage savske ravnice sastoje se od izmjene naslaga gline, praha i pijeska čija litološka raznolikost i pojedinačna propusnost uvjetuju procjeđivanje kroz krovinske naslage. Prosječna hidraulička vodljivost u savskoj ravnici za glinu iznosi 10^{-5} - 10^{-3} m/dan, za prah je reda veličine 10^{-4} - 10^{-2} m/dan, dok za pijesak iznosi 10^{-3} - 10^1 m/dan. Kod malih debljina krovinskih naslaga, riječno korito je urezano u najplići vodonosnik zbog čega postoji izravni kontakt riječne i podzemne vode pa Sava pri visokim vodostajima održava visoku piezometarsku razinu (Brkić et al., 2009). Kod visokih vodostaja prihranjivanje vodonosnika odvija se iz rijeke Save, a pri niskim i srednjim vodostajima Sava drenira podzemlje, posebice u nizvodnim dijelovima (Briški et al., 2013).

Zdenci imaju filtre na različitim dubinskim intervalima prikazanim u tablici 2-2. i zahvaćaju sva tri vodonosna sloja (Brkić et al., 2008).

Tablica 2-2. Intervali filtara

Oznaka zdenca	Interval filtra (m)
Z2	25,3 - 33,3
	36,3 - 46,3
	51,3 - 60,3
	63,3 - 72,8
Z3	23,9 - 38,7
	44,7 - 47,8
	53,8 - 59,0
	62,0 - 69,7
Z4	24,0 - 29,0
	31,0 - 37,0
	50,0 - 54,0
	57,0 - 63,0
	72,0 - 75,0
Z5	26,0 - 34,0
	38,0 - 45,0
	52,0 - 54,0
	56,0 - 59,0
	65,0 - 69,0

3. METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

3.1. Stabilni izotopi vode

Kemijski element je smjesa izotopa koji mogu biti stabilni i nestabilni (radioaktivni). Izotopi istog kemijskog elementa imaju različit maseni broj jer se razlikuju po broju neutrona u jezgri. Jezgra stabilnog izotopa ne mijenja se s vremenom, a jezgra radioaktivnog izotopa nakon nekog vremena doživi spontanu transformaciju koja se očituje emisijom ionizirajućeg zračenja. Od stabilnih izotopa za geokemiju podzemne vode naročito su važni izotopi vodika (^1H -protij i ^2H -deuterij) i kisika (^{16}O i ^{18}O) (Bačani i Vlahović, 2012).

Vodik ima tri izotopa od kojih su ^1H (zastupljenost: 99,985%) i ^2H (zastupljenost: 0,015%) stabilni, a ^3H -tricij je radioaktivan. Najznačajniji izotopi kisika su ^{16}O (zastupljenost: 99,76%) i ^{18}O (zastupljenost: 0,2%), dok je ^{17}O (zastupljenost: 0,04%) bez značajne primjene (Krajcar Bronić, 2007). Koncentracija stabilnih izotopa u podzemnoj vodi izražava se kao omjer rjeđe zastupljenog i zastupljenijeg izotopa, dakle $^2\text{H}/^1\text{H}$ i $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Najviše se rabi veličina δ ($\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$) izražena u promilima prikazana jednadžbom:

$$\delta (\text{‰}) = \frac{\text{omjer}_{\text{uzorak}} - \text{omjer}_{\text{VSMOW}}}{\text{omjer}_{\text{VSMOW}}} \times 10^3 \quad (3-1.)$$

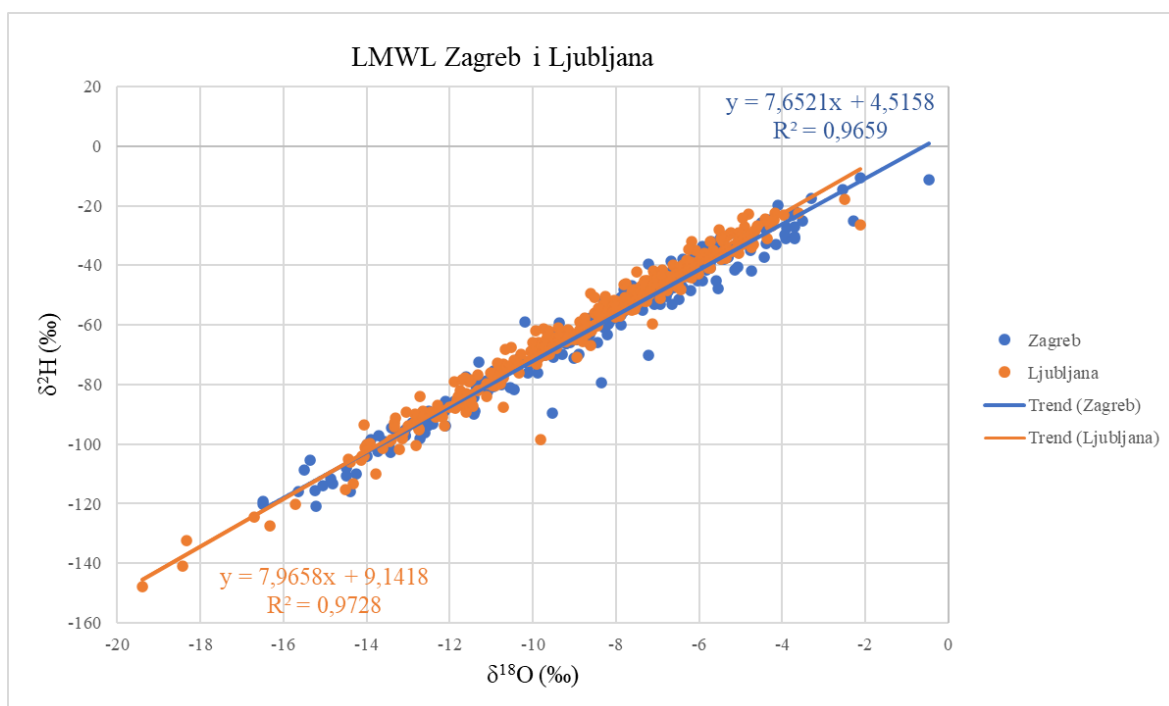
Veličina δ predstavlja relativno odstupanje omjera stabilnih izotopa u nekom uzorku vode od omjera stabilnih izotopa međunarodnog standardnog uzorka vode nazvanog VSMOW (engl. Vienna Standard Mean Ocean Water).

Iz jednadžbe 3-1. je vidljivo da vrijednost δ standarda za neki izotopni omjer iznosi 0 ‰. Pozitivne vrijednosti δ imaju uzorci vode koji sadržavaju više težeg izotopa, a negativne vrijednosti δ oni koji imaju manjak težeg izotopa. U prirodi se razlike u izotopnim omjerima pojavljuju u vodenom mediju pri faznim prijelazima. Izotopna frakcionacija stabilnih izotopa vodika i kisika najviše ovisi o temperaturi faznog prijelaza, tlaku i izotopnom sastavu vode. Isparavanjem se u većoj mjeri iz vodene otopine izdvajaju lakši izotopi pa voda ostaje obogaćena težim izotopima. Što je temperatura faznog prijelaza niža, veći je efekt frakcionacije između tekuće i plinovite faze (Bačani i Vlahović, 2012). Kondenzacija je proces u kojem se najprije kondenziraju teži izotopi pa vodena para u oblacima ostaje sve siromašnija težim izotopima (Krajcar Bronić, 2007).

Craig (1961) je utvrdio linearnu korelaciju između vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ mjesečnih oborina na dijagramu rasipanja. Definirao je korelaciju kao svjetsku meteorsku liniju vode (engl. Global Meteoric Water Line, GMWL) i opisao jednadžbom pravca regresije:

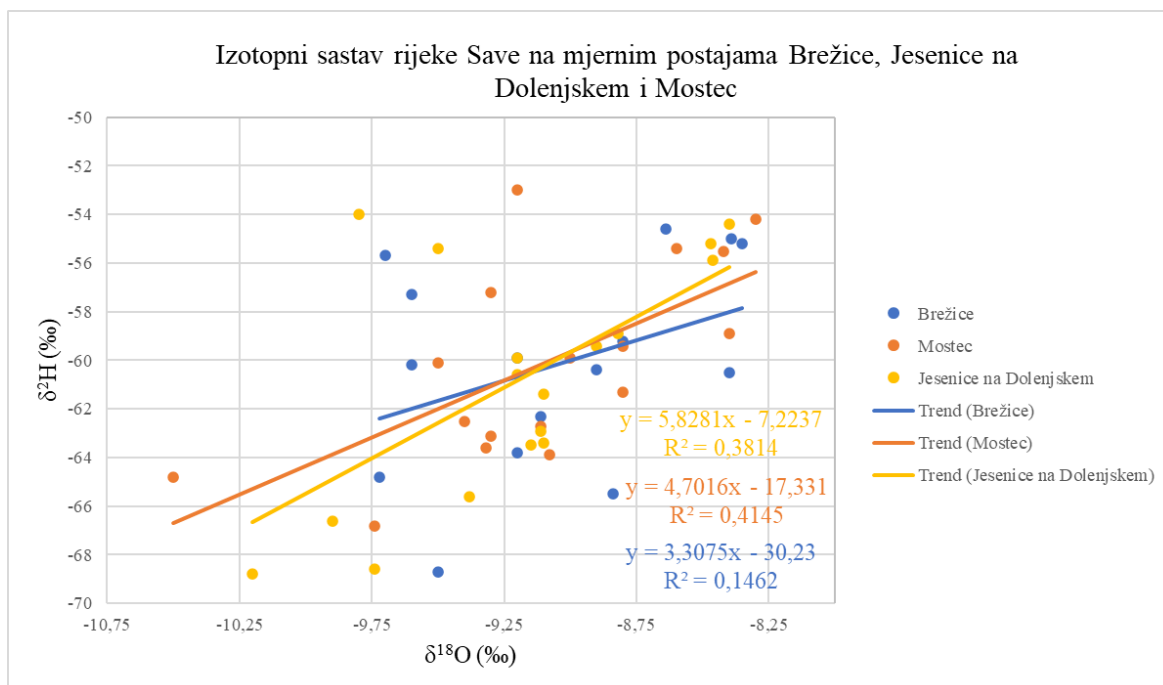
$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (3-2.)$$

Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. International Atomic Energy Agency, IAEA) i Svjetska meteorološka organizacija (engl. World Meteorological Organization, WMO) u suradnji s partnerskim institucijama diljem svijeta od 1961. godine prikupljaju vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u mjesečnim oborinama tvoreći GNIP. Pomoću podataka preuzetih iz GNIP-a na slici 3-1. je prikazana lokalna meteorska linija vode (engl. Local Meteoric Water Line, LMWL) Zagreba i Ljubljane.



Slika 3-1. Lokalna meteorska linija vode Zagreb i Ljubljana (IAEA/WMO, 2021)

Po uzoru na GNIP, 2002. godine je započeto sustavno prikupljanje vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u rijekama diljem svijeta - GNIR. Pomoću podataka preuzetih iz GNIR-a na slici 3-2. je prikazan izotopni sastav rijeke Save izmjeren na tri mjerne postaje (Brežice, Jesenice na Dolenjskem i Mostec) u blizini državne granice Slovenije i Hrvatske.



Slika 3-2. Izotopni sastav rijeke Save (IAEA, 2021)

Zbog usporedbe izotopnog sastava podzemne vode s oborinama Zagreba i Ljubljane te izotopnim sastavom rijeke Save, laserskom apsorpcijskom spektroskopijom određeni su stabilni izotopi vodika i kisika podzemne vode. Korišten je uređaj LWIA-45-EP (engl. Liquid Water Isotope Analyzer) tvrtke LGR (engl. Los Gatos Research) čiji su radni standardi prikazani u tablici 3-1. Informacijski sustav LIMS (engl. Laboratory Information Management System) upotrijebljen je za pripremu, obradu i interpretaciju podataka (Coplen i Wassenaar, 2015).

Tablica 3-1. LGR standardi za izotopnu analizu

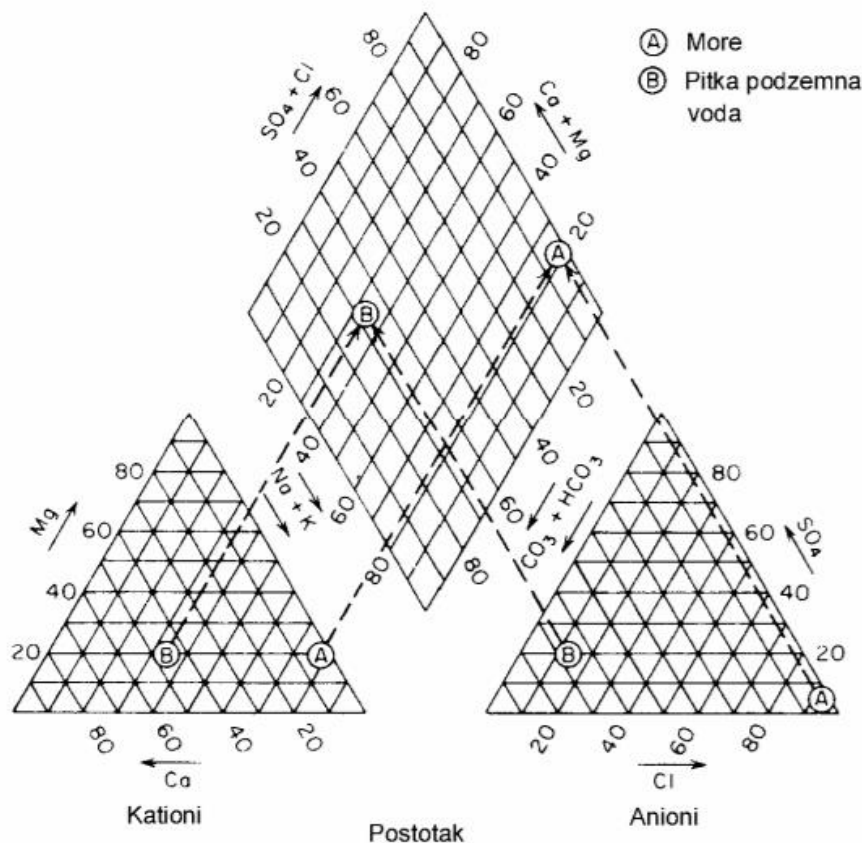
Standard	$\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)
LGR 1E	$-165,7 \pm 0,5$	$-21,28 \pm 0,15$
LGR 2C	$-123,7 \pm 0,5$	$-16,24 \pm 0,15$
LGR 3C	$-97,3 \pm 0,5$	$-13,39 \pm 0,15$
LGR 4C	$51,6 \pm 0,5$	$-7,94 \pm 0,15$
LGR 5E	$-9,9 \pm 0,5$	$-2,99 \pm 0,15$

Vrijednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ koriste se u istraživanju hidrogeoloških sustava za određivanje podrijetla voda, područja pretežitog prihranjivanja i ispitivanja hidrodinamičkih uvjeta u vodonosnicima, kao što su brzina izmjene voda u pojedinim dijelovima vodonosnika i hidraulička povezanost između pojedinih slojeva (Bačani i Vlahović, 2012).

3.2. Piperov dijagram

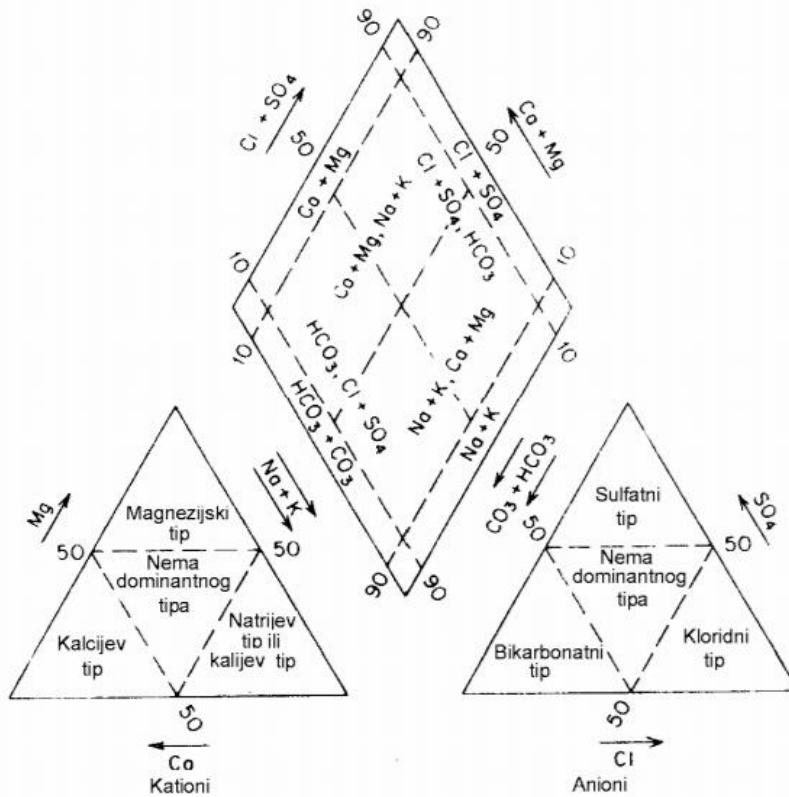
Za prikazivanje kemizma podzemne vode najčešće se rabi Piperov dijagram. Sastoji se od četverostranog centralnog romba i dvaju istostraničnih trokuta s njegove lijeve i desne strane u kojima se odvojeno prikazuje relativna brojnost osnovnih kationa i aniona u ekvivalentnim udjelima (% ekv). Za izračun ekvivalentnog udjela potrebno je izračunati ekvivalentne koncentracije dijeljenjem masenih koncentracija ekvivalentnom masom, pri čemu je ekvivalentna masa omjer atomske ili molekulske mase iona i valencije iona. Potom se ekvivalentni udio određenog kationa računa kao omjer ekvivalentne koncentracije određenog kationa i sume ekvivalentnih koncentracija osnovnih kationa. Analogno se postupa i s anionima (Bačani i Vlahović, 2012).

U lijevi trokut nanose se ekvivalentni udjeli osnovnih kationa (Ca^{2+} , Mg^{2+} i $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), a u desni ekvivalentni udjeli osnovnih aniona ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} i Cl^-). Sastav nekog uzorka vode određuju dvije točke. Jedna u trokutu kationa i druga u trokutu aniona (kationski i anionski facijes vode). Točke iz trokuta projiciraju se pravicima čije sjecište u rombu označava ukupni sastav vode (slika 3-3.).



Slika 3-3. Projiciranje uzoraka vode u Piperovom dijagramu (Cherry i Freeze, 1979)

Položaj točke u rombu određuje hidrogeokemijski facijes kojemu pripada analizirana voda (slika 3-4.). Hidrogeokemijska obilježja podzemnih voda posljedica su mineraloško–petrografskog sastava materijala od kojeg je izgrađen vodonosnik (Brkić et al., 2009).



Slika 3-4. Hidrogeokemijski facijesi (Cherry i Freeze, 1979)

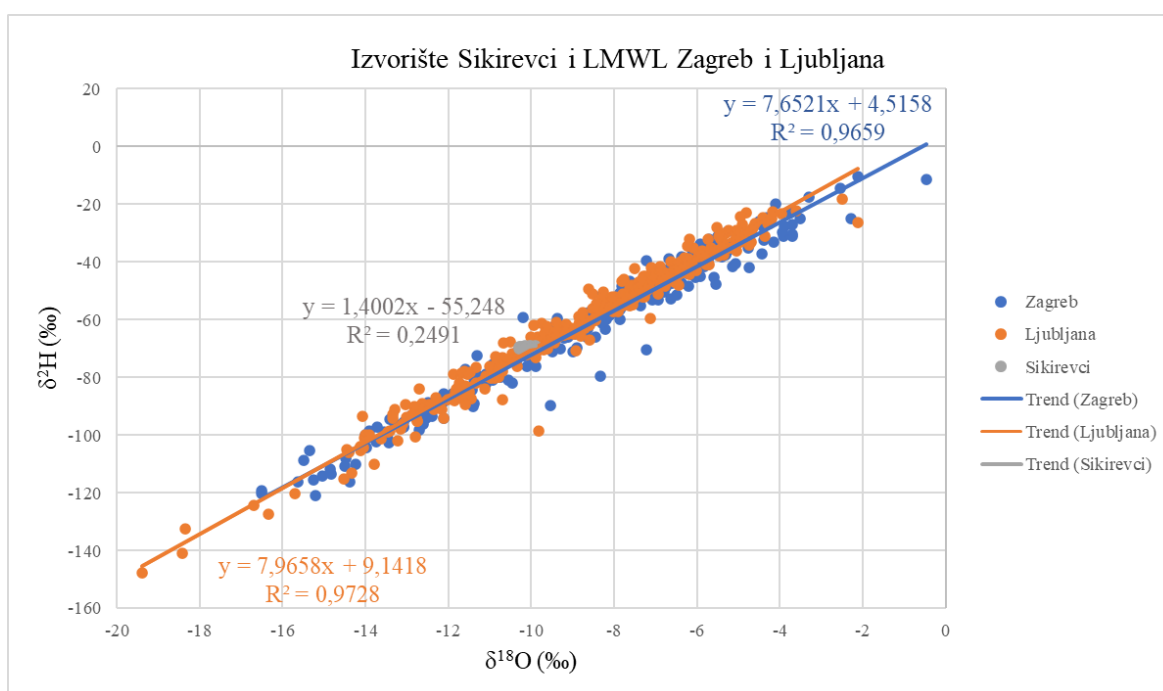
Piperov dijagram ima mogućnost prikazivanja velikog broja analiza, omogućuje da i anionski i kationski sastav bude prikazan na jednom dijagramu, te da se pokaže grupiranje točaka za označavanje uzoraka koji imaju sličan sastav. Ovakvi dijagrami su vrlo korisni za vizualno opisivanje razlike osnovnog ionskog sastava u sustavima podzemnih voda (Bačani i Vlahović, 2012).

4. REZULTATI

4.1. Izotopni sastav izvorišta Sikirevci

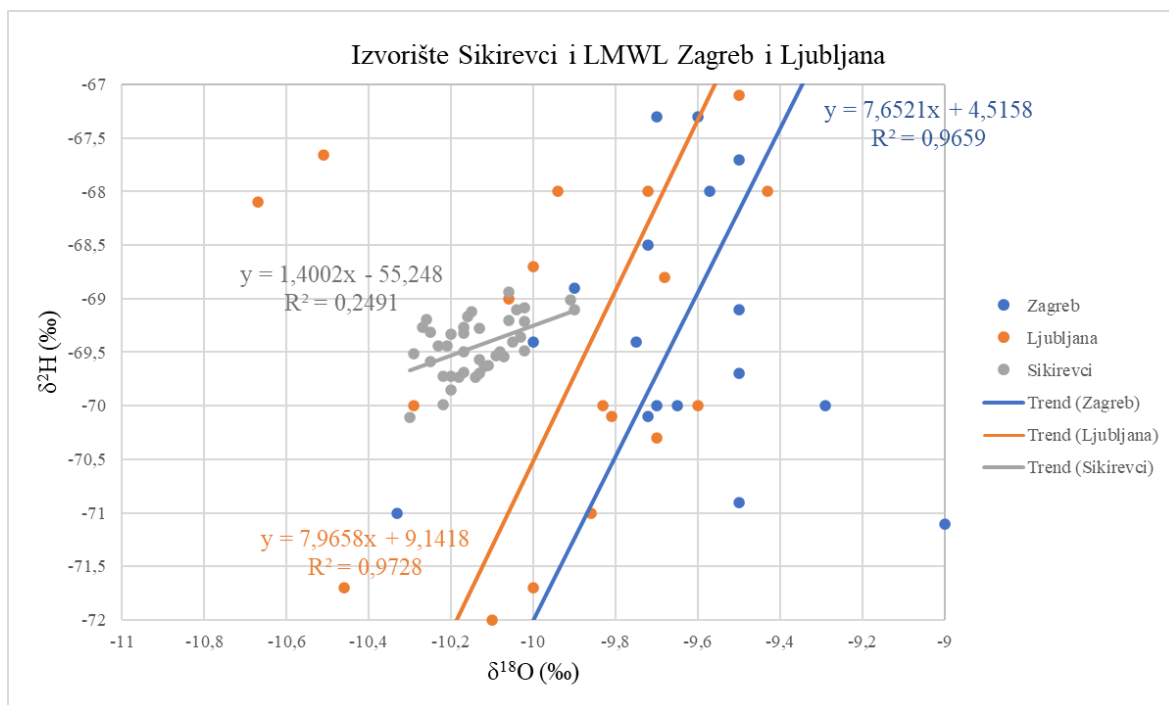
Laserskom apsorpcijskom spektroskopijom na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu dobiveni su rezultati analize stabilnih izotopa podzemne vode. Svi podaci za $\delta^2\text{H}$ su isporučeni s devijacijom $\pm 0,9$, a za $\delta^{18}\text{O}$ s devijacijom $\pm 0,19$. Podzemna voda uzorkovana je zasebno iz četiri zdenca (Z2-Z5) od kolovoza 2020. do svibnja 2021., jednom mjesečno.

Na dijagramu rasipanja (slika 4-1.) prikazan je izotopni sastav izvorišta Sikirevci zajedno s lokalnom meteorskom linijom vode Zagreba i Ljubljane zbog usporedbe.



Slika 4-1. Izotopni sastav podzemne vode i LMWL Zagreb i Ljubljana

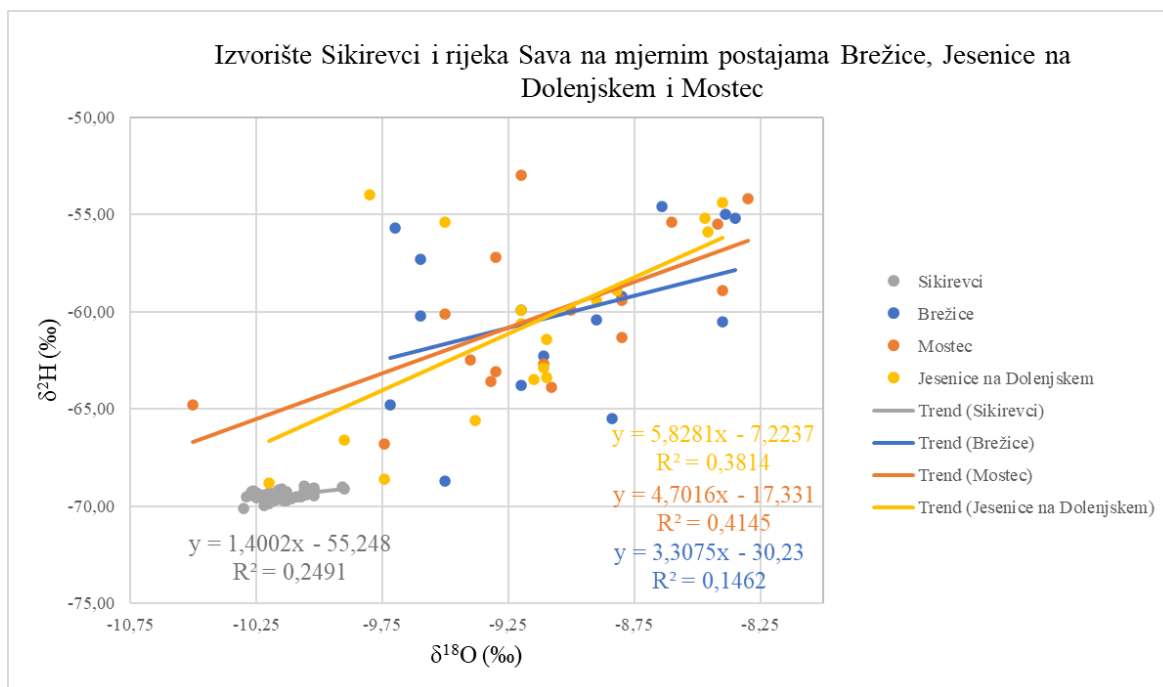
Budući da je količina podataka izotopnog sastava izvorišta Sikirevci mala u usporedbi s podacima izotopnih sastava oborina Zagreba i Ljubljane, na slici 4-2. je prikazan uvećani prikaz zbog veće preglednosti.



Slika 4-2. Uvećani prikaz usporedbe izotopnog sastava

Pravac regresije izvorišta Sikirevci ima znatno manji nagib u usporedbi s pravcima LMWL Zagreb i Ljubljana. Manji nagib pravca označava manju promjenu vrijednosti $\delta^2\text{H}$ za jedinični porast vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$, tj. stabilni izotopi izvorišta Sikirevci se mijenjaju u vrlo malom rasponu, vrijednosti su gotovo konstantne. Pravac regresije izvorišta Sikirevci bliže je položen LMWL Ljubljana. Koeficijent determinacije (R^2) iznosi 0,2491 te ukazuje da model jednostavne linearne regresije nije reprezentativan.

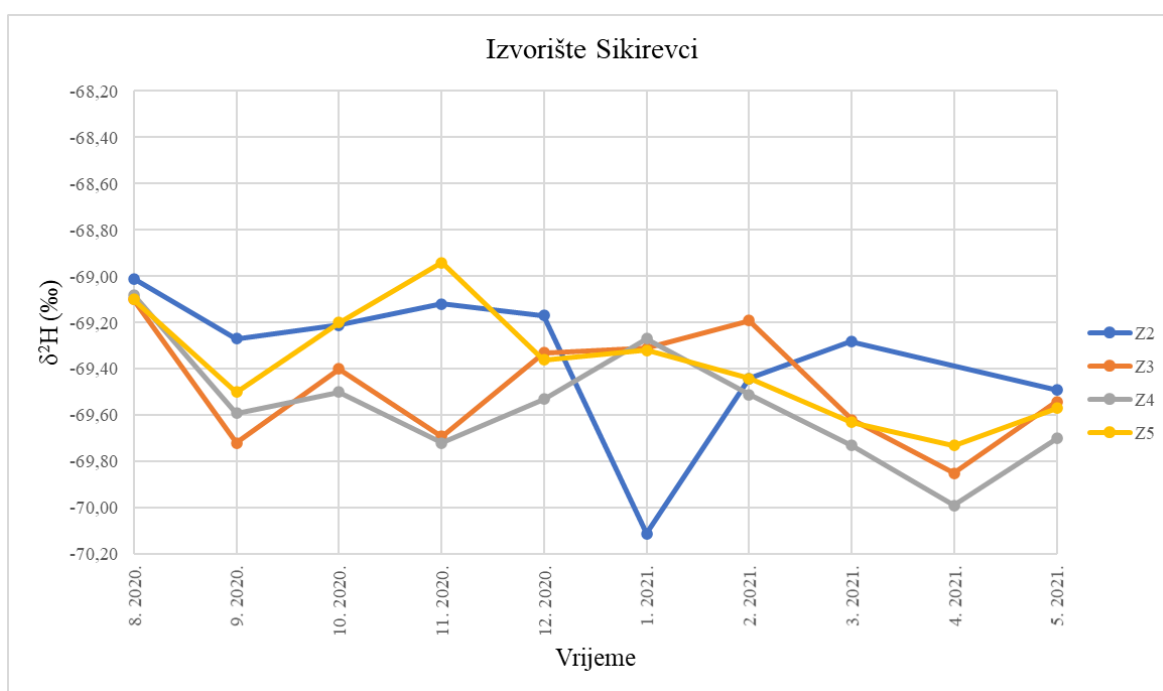
Zbog usporedbe je na dijagramu rasipanja (slika 4-3.) prikazan izotopni sastav izvorišta Sikirevci zajedno s izotopnim sastavom rijeke Save izmjerenim na tri mjerne postaje (Brežice, Jesenice na Dolenjskem i Mostec).



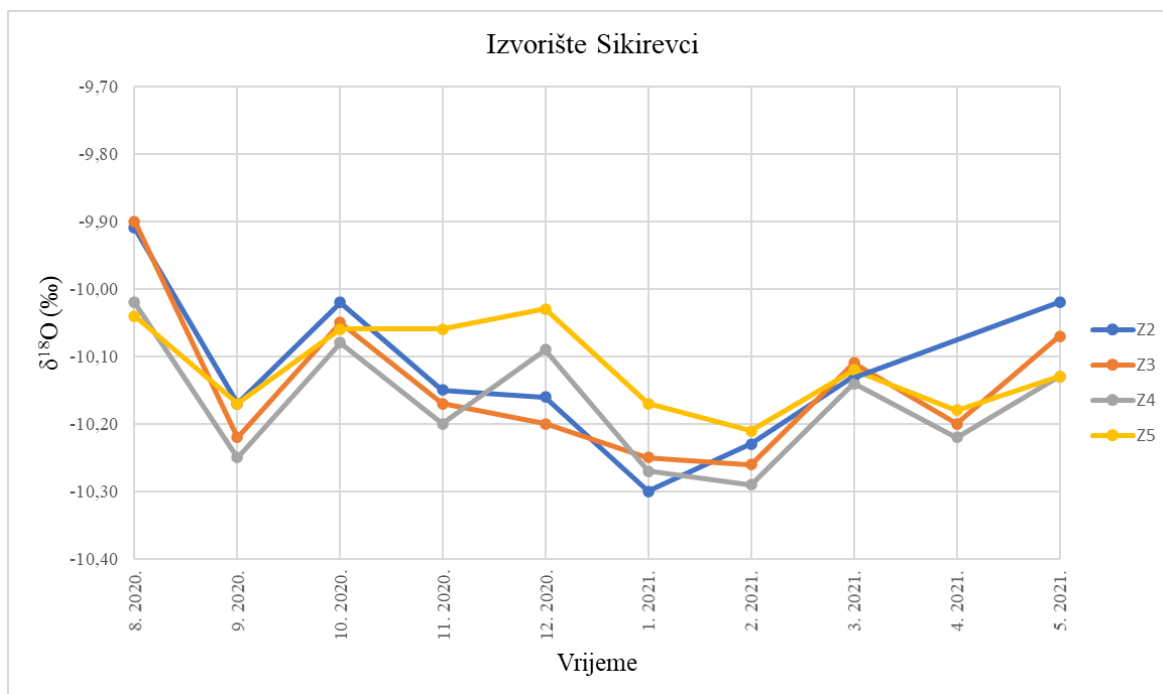
Slika 4-3. Izotopni sastav podzemne vode i rijeke Save

Usporedbom slika 4-2. i 4-3. je vidljivo da je izotopni sastav podzemne vode sličniji sastavu rijeke Save nego sastavu oborine.

Rezultati analize stabilnih izotopa izvorišta Sikirevci prikazani su u ovisnosti o vremenu na slikama 4-4. i 4-5. Najveći raspon odstupanja vrijednosti $\delta^2\text{H}$ imaju uzorci iz studenog 2020. i siječnja 2021. godine. Vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ sva četiri zdenca se relativno dobro poklapaju, jedino izraženije odstupanje imaju uzorci iz prosinca 2020.



Slika 4-4. Promjena vrijednosti $\delta^2\text{H}$ tijekom vremena



Slika 4-5. Promjena vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ tijekom vremena

U tablici 4-1. je prikazana statistika izotopnog sastava četiri zdenca izvorišta Sikirevci i tri mjerne postaje rijeke Save. Izračunane su minimalna i maksimalna vrijednost, aritmetička sredina, medijan i standardna devijacija. Vrijednosti se mijenjaju u vrlo malom rasponu. Aritmetička sredina i medijan izotopnih sastava ukazuju na podudaranje.

Tablica 4-1. Statistika izotopnog sastava

Lokacija	Broj uzoraka	$\delta^2\text{H}$ (‰)				
		Minimum	Maksimum	Aritmetička sredina	Medijan	Standardna devijacija
Sikirevci Z2	9	-70,11	-69,01	-69,34	-69,27	0,32
Sikirevci Z3	10	-69,85	-69,10	-69,48	-69,47	0,25
Sikirevci Z4	10	-69,99	-69,08	-69,56	-69,56	0,25
Sikirevci Z5	10	-69,73	-68,94	-69,38	-69,40	0,25
Brežice	15	-68,70	-54,60	-60,21	-60,20	4,24
Jesenice na Dolenjskem	37	-68,80	-54,00	-60,41	-60,10	4,09
Mostec	17	-66,80	-53,00	-60,14	-60,10	4,00
		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)				
Lokacija	Broj uzoraka	Minimum	Maksimum	Aritmetička sredina	Medijan	Standardna devijacija
Sikirevci Z2	9	-10,30	-9,91	-10,12	-10,15	0,12
Sikirevci Z3	10	-10,26	-9,90	-10,14	-10,19	0,11
Sikirevci Z4	10	-10,29	-10,02	-10,17	-10,17	0,09
Sikirevci Z5	10	-10,21	-10,03	-10,12	-10,13	0,07
Brežice	17	-9,72	-8,35	-9,07	-9,11	0,46
Jesenice na Dolenjskem	37	-10,20	-8,40	-9,14	-9,10	0,45
Mostec	17	-10,50	-8,30	-9,10	-9,11	0,55

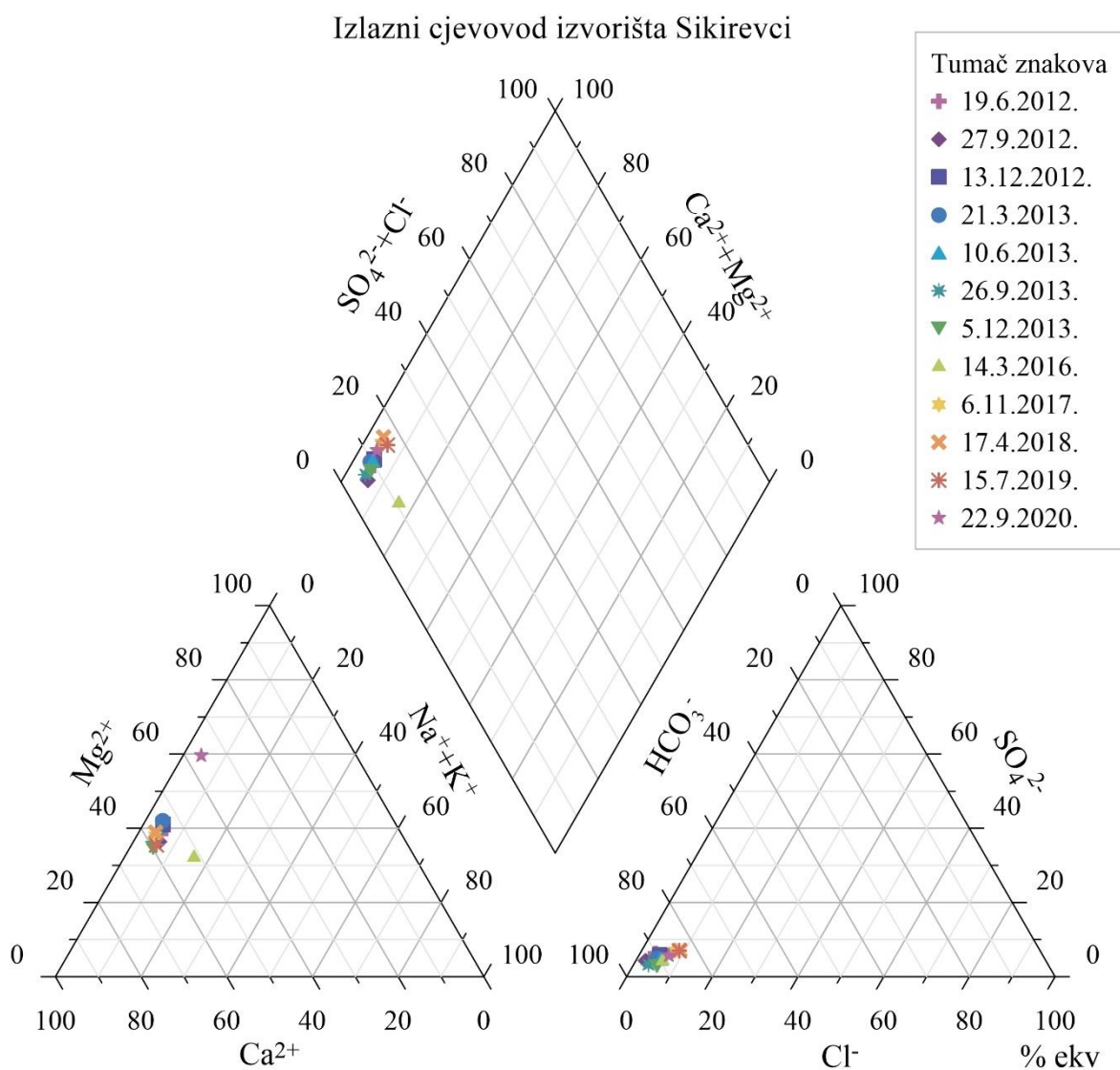
4.2. Hidrogeokemijski facijes izvorišta Sikirevci

Osnovni ionski sastav sirove vode na izlaznom cjevovodu (miješana voda iz sva četiri zdenca) izvorišta Sikirevci određen je fizikalno-kemijskim analizama Zavoda za javno zdravstvo Osijek. Rezultati analiza od 2012. do 2020. godine, vidljivi su na web-stranici Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije (<https://www.vvk.hr/kvalitetavode.html>). Masene i ekvivalentne koncentracije te ekvivalentni udjeli osnovnih kationa i aniona nalaze se u tablici 4-2. Analize iz 2014. i 2015. godine ne sadrže koncentracije hidrogenkarbonatnog iona pa osnovni ionski sastav nije moguće prikazati Piperovim dijagramom. Piperov dijagram izrađen je u računalnom programu Grapher Golden Software.

Tablica 4-2. Osnovni ionski sastav

19.6.2012.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	27.9.2012.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	13.12.2012.	mg/l	mg ekv/l	% ekv
Ca ²⁺	48	2,40	56	Ca ²⁺	47	2,35	58	Ca ²⁺	46	2,30	54
Na ⁺	4,8	0,21	5	Na ⁺	4,3	0,19	6	Na ⁺	4	0,17	5
K ⁺	0,77	0,02		K ⁺	2,3	0,06		K ⁺	0,84	0,02	
Mg ²⁺	20	1,65	39	Mg ²⁺	18	1,48	36	Mg ²⁺	21	1,73	41
Σ		4,27	100	Σ		4,07	100	Σ		4,22	100
Cl ⁻	6,1	0,17	4	Cl ⁻	3,9	0,11	2	Cl ⁻	7,9	0,22	5
SO ₄ ²⁻	14	0,29	6	SO ₄ ²⁻	10	0,21	4	SO ₄ ²⁻	13	0,27	6
HCO ₃ ⁻	260	4,26	90	HCO ₃ ⁻	279	4,57	93	HCO ₃ ⁻	251	4,11	89
Σ		4,72	100	Σ		4,89	100	Σ		4,61	100
21.3.2013.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	10.6.2013.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	26.9.2013.	mg/l	mg ekv/l	% ekv
Ca ²⁺	53	2,64	54	Ca ²⁺	57	2,84	58	Ca ²⁺	56	2,79	57
Na ⁺	4,1	0,18	4	Na ⁺	4,6	0,20	5	Na ⁺	4,7	0,20	5
K ⁺	0,81	0,02		K ⁺	0,9	0,02		K ⁺	0,97	0,02	
Mg ²⁺	25	2,06	42	Mg ²⁺	22	1,81	37	Mg ²⁺	23	1,89	38
Σ		4,90	100	Σ		4,88	100	Σ		4,92	100
Cl ⁻	8,4	0,24	5	Cl ⁻	9,4	0,27	5	Cl ⁻	7,4	0,21	3
SO ₄ ²⁻	12	0,25	5	SO ₄ ²⁻	11	0,23	5	SO ₄ ²⁻	9,7	0,20	3
HCO ₃ ⁻	281	4,61	90	HCO ₃ ⁻	264	4,33	90	HCO ₃ ⁻	350	5,74	93
Σ		5,09	100	Σ		4,82	100	Σ		6,15	100
5.12.2013.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	14.3.2016.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	6.11.2017.	mg/l	mg ekv/l	% ekv
Ca ²⁺	54	2,69	60	Ca ²⁺	53	2,64	52	Ca ²⁺	50	2,50	58
Na ⁺	5,3	0,23	5	Na ⁺	19	0,83	16	Na ⁺	3,9	0,17	4
K ⁺	0,55	0,01		K ⁺	0,45	0,01		K ⁺	0,45	0,01	
Mg ²⁺	19	1,56	35	Mg ²⁺	20	1,65	32	Mg ²⁺	20	1,65	38
Σ		4,50	100	Σ		5,13	100	Σ		4,32	100
Cl ⁻	10	0,28	6	Cl ⁻	12	0,34	6	Cl ⁻	12	0,34	8
SO ₄ ²⁻	7,1	0,15	3	SO ₄ ²⁻	11	0,23	4	SO ₄ ²⁻	15	0,31	7
HCO ₃ ⁻	282	4,62	91	HCO ₃ ⁻	293	4,80	89	HCO ₃ ⁻	232	3,80	85
Σ		5,05	100	Σ		5,37	100	Σ		4,45	100
17.4.2018.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	15.7.2019.	mg/l	mg ekv/l	% ekv	22.9.2020.	mg/l	mg ekv/l	% ekv
Ca ²⁺	46	2,30	57	Ca ²⁺	49	2,45	59	Ca ²⁺	54	2,69	36
Na ⁺	3,3	0,14	4	Na ⁺	5	0,22	6	Na ⁺	6,5	0,28	4
K ⁺	0,45	0,01		K ⁺	1,1	0,03		K ⁺	1,1	0,03	
Mg ²⁺	19	1,56	39	Mg ²⁺	18	1,48	36	Mg ²⁺	54	4,44	60
Σ		4,01	100	Σ		4,17	100	Σ		7,45	100
Cl ⁻	13	0,37	9	Cl ⁻	13	0,37	9	Cl ⁻	17,2	0,49	7
SO ₄ ²⁻	14	0,29	7	SO ₄ ²⁻	14	0,29	7	SO ₄ ²⁻	19	0,40	6
HCO ₃ ⁻	211	3,46	84	HCO ₃ ⁻	214	3,51	84	HCO ₃ ⁻	370	6,06	87
Σ		4,12	100	Σ		4,17	100	Σ		6,94	100

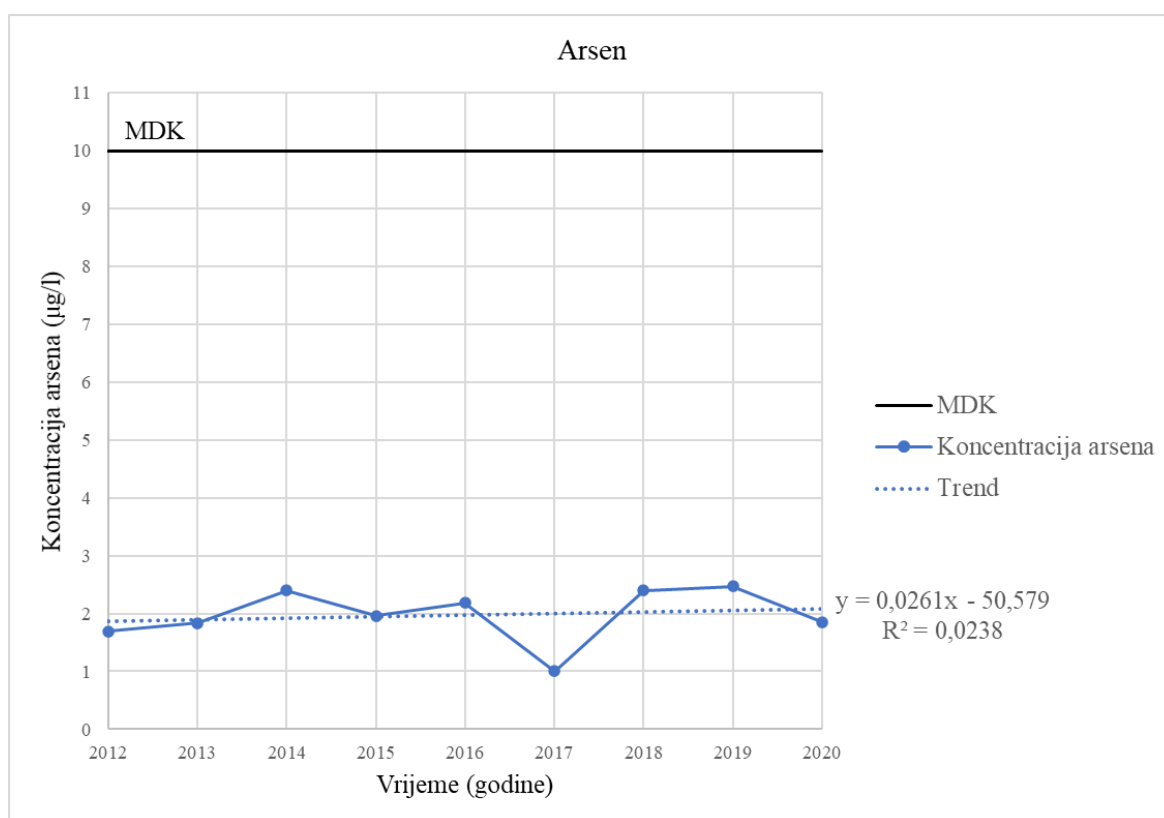
Od dvanaest uzoraka vode izlaznog cjevovoda, na Piperovom dijagramu (slika 4-6.) je vidljivo grupiranje deset uzoraka vode na području CaMg-HCO₃ hidrogeokemijskog facijesa. Uzorak iz 2016. godine pripada CaMgNa-HCO₃ hidrogeokemijskom facijesu, dok uzorak iz 2020. godine pripada MgCa-HCO₃ hidrogeokemijskom facijesu.



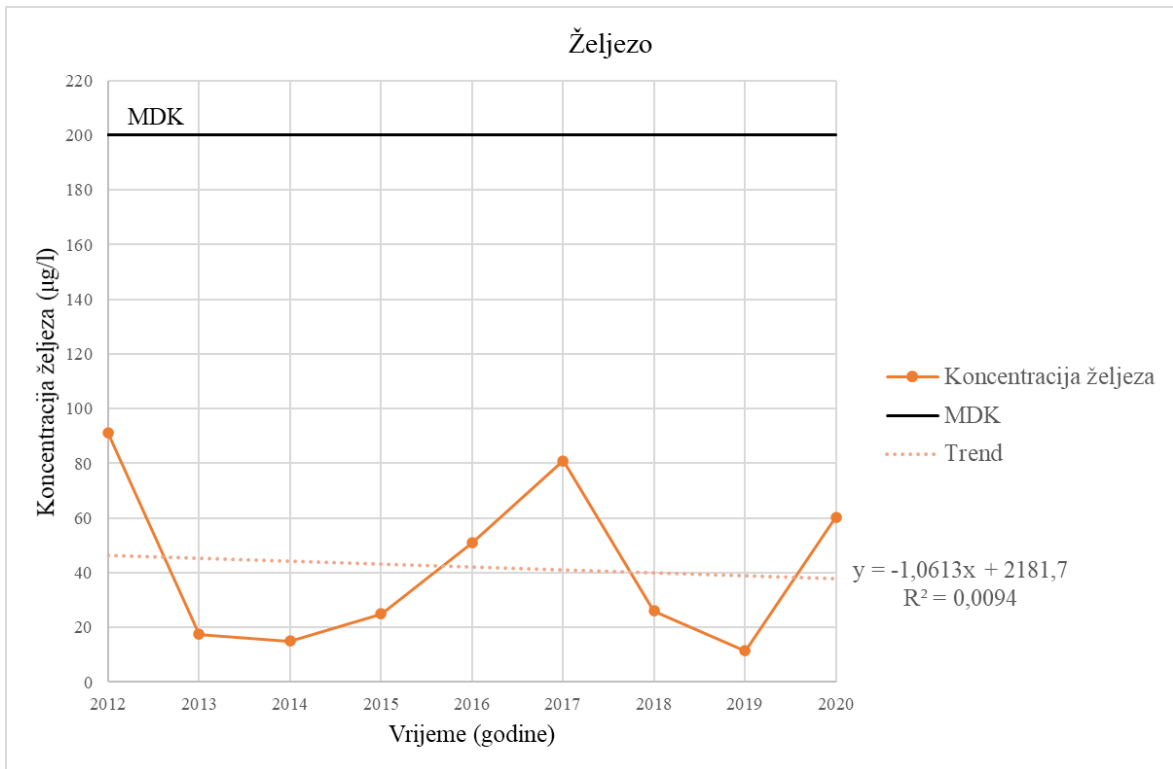
Slika 4-6. Piperov dijagram

4.3. Kakvoća vode i trendovi izvorišta Sikirevci

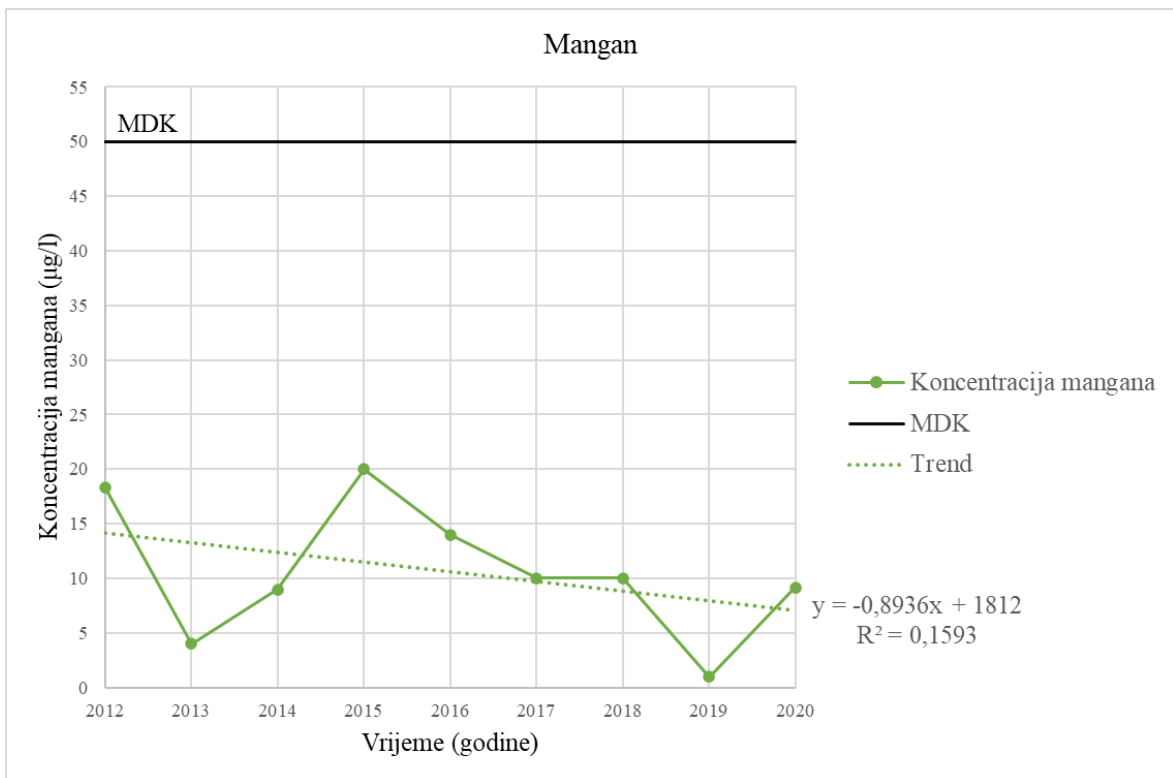
Kakvoća podzemne vode za piće je prikazana promjenom koncentracije pojedinih parametara u vremenu. Grafički su prikazana kretanja koncentracije arsena, željeza i mangana te utrošak kalijeva permanganata u vodi na izlaznom cjevovodu i njihove maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) regulirane Pravilnikom 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 br. 125/17), slike od 4-7. do 4-10. Prikazani su podaci fizikalno-kemijskih analiza Zavoda za javno zdravstvo Osijek od 2012. do 2020. godine. Zbog usporedbe podataka na višegodišnjoj razini, izračunana je aritmetička sredina triju analiza iz 2012. godine te četiriju analiza iz 2013. godine.



Slika 4-7. Kretanje koncentracije arsena



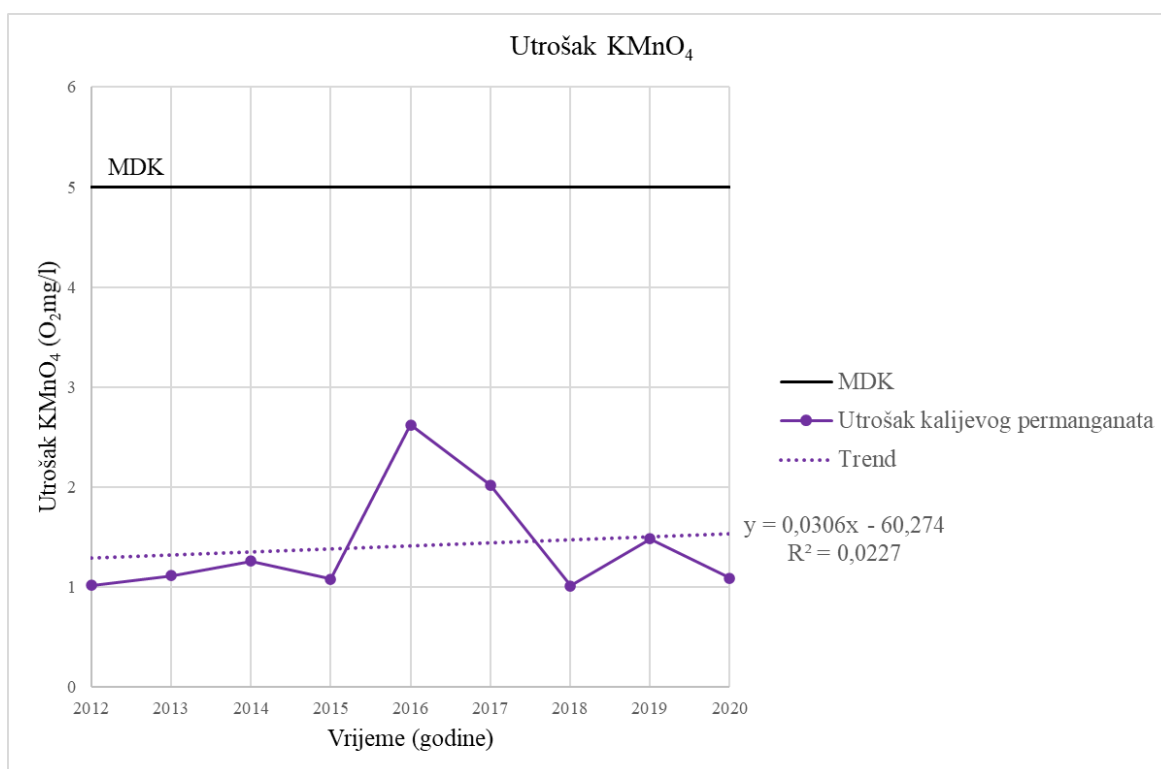
Slika 4-8. Kretanje koncentracije željeza



Slika 4-9. Kretanje koncentracije mangana

Koncentracije arsena, željeza i mangana u vodi na izlaznom cjevovodu, uzorkovanoj između 2012. i 2020. godine, ne premašuju MDK. Od devet uzoraka, najnižu koncentraciju arsena ima uzorak iz 2017. godine, dok se koncentracija arsena u ostalim uzorcima kreće oko 2 µg/l. Najviše koncentracije željeza imaju uzorci iz 2012. i 2017. godine, a najviše koncentracije mangana uzorci iz 2012. i 2015. godine. Izračunan je uzlazni trend koncentracije arsena te silazni trend koncentracije željeza i mangana, no trendovi nisu značajni.

Utroškom kalijeva permanganata određuje se količina organske tvari u vodi jer se njegovom razgradnjom u vodi oslobađa kisik koji oksidira organsku tvar. Što je veći utrošak kisika, veći je sadržaj organske tvari. Na slici 4-10. je vidljivo da najviše organske tvari imaju uzorci iz 2016. i 2017. godine. Trend utroška kalijeva permanganata je uzlazan i nije značajan.



Slika 4-10. Utrošak kalijeva permanganata

5. ZAKLJUČAK

Usporedbom izotopnog sastava podzemne vode dobivenog laboratorijskim analizama na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu s izotopnim sastavom oborina preuzetim iz GNIP-a, tj. usporedbom položaja pravca regresije izvorišta Sikirevci s lokalnom meteorskom linijom vode Zagreba i Ljubljane, očigledno je da je izotopni sastav podzemne vode sličniji izotopnom sastavu oborina Ljubljane nego oborina Zagreba. To je posljedica kontakta vodonosnika i rijeke Save koja izvire sjeverozapadno od Ljubljane i prihranjuje vodonosnik, dok se oborine Zagreba u puno manjem obimu procjeđuju do razine podzemne vode, odnosno vrlo vjerojatno ne predstavljaju dominantni izvor prihranjivanja vodonosnika. Kontakt vodonosnika i rijeke Save dodatno potvrđuju srednje vrijednosti izotopnog sastava izvorišta Sikirevci i izotopnog sastava rijeke Save izmjerenog na tri mjerne postaje (Brežice, Jesenice na Dolenjskem i Mostec) preuzetog iz GNIR-a.

Osnovni kationski i anionski sastav podzemne vode izvorišta Sikirevci prikazan Piperovim dijagramom ukazuje da voda dominantno pripada CaMg-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu što je posljedica otapanja karbonatnih minerala (kalcit i dolomit) u vodonosniku. Iznimke su uzorci iz 2016. i 2020. godine. Uzorak iz 2016. godine pripada CaMgNa-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu što ukazuje na ionsku izmjenu Na^+ i Ca^{2+} između vode i minerala glina, dok uzorak iz 2020. godine pripada MgCa-HCO_3 hidrogeokemijskom facijesu zbog dominantnijeg otapanja dolomita.

Koncentracije arsena, željeza i mangana te utrošak kalijeva permanganata u vodi uzorkovanoj između 2012. i 2020. godine ne premašuju MDK što bi moglo upućivati na manje reduktivne uvjete u vodonosniku. Usporedba koncentracije arsena, željeza i mangana te utroška kalijeva permanganata upućuje na sezonsku promjenu uvjeta u vodonosniku. Izračunani trendovi nisu značajni za predviđanje kretanja koncentracije u budućnosti.

6. POPIS LITERATURE

1. BAČANI, A., VLAHOVIĆ, T., 2012. *Hidrogeologija: primjena u graditeljstvu*. Split: Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije
2. BRIŠKI, M., BRKIĆ, Ž., URUMOVIĆ, K., 2013. Konceptualni model vodonosnog sustava na širem području Sikirevaca. U: *V. savjetovanje geologa Bosne i Hercegovine, Pale, 24.-25.10.2013*. Zagreb: Hrvatski geološki institut, 2013.
3. BRKIĆ, Ž., BAGARIĆ, I., DOLIĆ, S., KOLARIĆ, J., 2008. *Definiranje eksploatacijskog režima crpljenja na crpilištu regionalnog vodovoda istočne Slavonije u Sikirevcima*. Studija. Zagreb: Hrvatski geološki institut
4. BRKIĆ, Ž., KOLARIĆ, J., LARVA, O., LUKAČ REBERSKI, J., MARKOVIĆ, T., URUMOVIĆ, K., 2009. *Ocjena stanja i rizika cjelina podzemnih voda u panonskom dijelu Republike Hrvatske*. Projekt. Zagreb: Hrvatski geološki institut
5. CHERRY, J. A., FREEZE, R. A., 1979. *Groundwater*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs
6. COPLEN, T. B., WASSENAAR, L. I., 2015. LIMS for Lasers 2015 for achieving long-term accuracy and precision of $\delta^2\text{H}$, $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of waters using laser absorption spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29 (22), pp. 2122-2130.
7. CRAIG, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, pp. 1702-1703.
8. KOPIĆ, J., 2016. *Određivanje specifične ranjivosti vodonosnika u priljevnom području regionalnog crpilišta "Istočna Slavonija"*. Disertacija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet
9. KRAJCAR BRONIĆ, I., 2007. *Kruženje ugljika i vode u prirodi praćeno izotopima*. Zagreb: Institut Ruđer Bošković

Web izvori:

10. IAEA, 2021. Global Network of Isotopes in Rivers. The GNIR Database. URL: <https://nucleus.iaea.org/wiser> (8. 9. 2021.)
11. IAEA/WMO, 2021. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. URL: <https://nucleus.iaea.org/wiser> (23. 8. 2021.)
12. NN, 15. 12. 2017. 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. URL:
https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2017_12_125_2848.html (1. 9. 2021.)

13. VVK. Podaci o kakvoći vode i koordinate zdenaca. URL:
<https://www.vvk.hr/kvalitetavode.html> (25. 8. 2021.)