

# Hidrogeokemijske značajke izvora Rakovac i rijeke Bregane

---

**Majić, Glorija**

**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:169:098025>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-19**



*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 IZVORA RAKOVAC I RIJEKE  
BREGANE

Glorija Majić

GI 357

Zagreb, 2020.

## HIDROGEOKEMIJSKE ZNAČAJKE IZVORA RAKOVAC I RIJEKE BREGANE

GLORIJA MAJIĆ

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

### Sažetak

U ovom diplomskom radu određene su hidrogeokemijske značajke te izotopni sastav izvora Rakovac, potoka Rakovac i rijeke Bregane. Uzorkovanje vode izvršeno je na šest lokacija kroz šest mjeseci, od ožujka do kolovoza 2019. godine, jednom mjesečno. Određivane su koncentracije osnovnih iona pomoću dviju metoda: titracija i ionska kromatografija. Dobivene koncentracije poslužile su za određivanje hidrogeokemijskog facijesa koji su prikazani pomoću Piperovih dijagrama. Interpretacijom dobivenih rezultata uzorkovana voda prema svom ionskom sastavu pripada  $\text{CaMgHCO}_3$  (kalcijско-magnezijsko-hidrogenkarbonatnom) tipu voda. Također, izmjeren je i izotopni sastav vode kako bi se odredilo podrijetlo vode na istraživanom području te njegova usporedba sa stabilnim izotopima u oborini Zagreba i Ljubljane. Dobiveni rezultati su pokazali kako se izotopni sastav istraživanog područja bolje poklapa s pravcem LMWL Ljubljana nego LMWL Zagreba što znači da je izotopni sastav izvora Rakovac, potoka Rakovac i rijeke Bregane sličniji oborini paloj u Ljubljani nego onoj u Zagrebu.

Ključne riječi: hidrogeokemijski facijes, Piperov dijagram, stabilni izotopi vode, izvor Rakovac

Diplomski rad sadrži: 56 stranica, 39 slika, 15 tablica i 43 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Voditelj: Doc. dr. sc. Zoran Kovač

Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Zoran Kovač  
Izv. prof. dr. sc. Jelena Parlov  
Prof. dr. sc. Kristijan Posavec

Datum obrane: 14. veljače 2020.

HYDROGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE RAKOVAC SPRING AND  
BREGANA RIVER

GLORIJA MAJIĆ

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

This thesis defines hydrogeochemical characteristics and isotopic composition of Rakovac spring, Rakovac stream and Bregana stream. Water sampling was performed at six sites over six months, from March to August 2019, once a month. Concentrations of basic ions were determined by two methods: titration and ion chromatography. The concentrations were used to determine the hydrogeochemical facies shown by Piper diagrams. By interpreting the results, the sampled water according to its ionic composition belongs to the  $\text{CaMgHCO}_3$  (calcium magnesium hydrogen carbonate) type of water. Also, the isotopic composition of water was measured to determine the origin of water in the study area and its comparison with stable isotopes in the Zagreb and Ljubljana rainfall. The obtained results showed that the isotopic composition of the study area coincides better with the direction of LMWL Ljubljana than LMWL Zagreb, which means that the isotopic composition of the Rakovac spring, the Rakovac stream and the Bregana stream is more similar to the rainfall in Ljubljana than in Zagreb.

Keywords: Hydrogeochemical facies, Piper diagram, stable isotopes of water, Rakovac spring

Thesis contains: 56 pages, 39 figures, 15 tables and 43 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: PhD Zoran Kovač, Assistant Professor

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

Date of defense: February, 14<sup>th</sup> 2020.

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Prijašnja istraživanja .....	2
3. Područje istraživanja .....	3
3.1. Geografski položaj.....	3
3.2. Geološke i geomorfološke značajke područja.....	5
3.3. Hidrogeološke značajke .....	8
4. Metodologija istraživanja .....	11
4.1. Prikupljanje podataka i uzorkovanje.....	11
4.2. Laboratorijske metode.....	13
4.2.1. Ionska kromatografija i titracija .....	13
4.3. Piper-ov dijagram .....	20
4.4. Izotopni sastav .....	23
5. Rezultati i diskusija .....	27
5.1. Terenska mjerenja.....	27
5.2. Laboratorijska mjerenja .....	32
5.2.1. Hidrogeokemijski facijes .....	32
5.2.2. Stabilni izotopi.....	35
6. Zaključak .....	50
7. Litetatura.....	52

## Popis slika

Slika 3.1. Prikaz svih točaka uzorkovanja na području istraživanja.....	3
Slika 3.2. Izvor Rakovac za vrijeme srednjih voda .....	4
Slika 3.3. Izvor Rakovac za vrijeme visokih voda .....	4
Slika 3.4. Isječak iz osnove geološke karte sa područjem istraživanja – List Zagreb prema Šikić et al. (1972).....	7
Slika 3.5. Hidrogeološka karta istraživanog područja prema Vujnović (preuzeto iz Tremljan, 2019) .....	9
Slika 4.1. Prikaz svih lokacija uzorkovanja na ortofoto karti .....	11
Slika 4.2. Instrument korišten za određivanje pH i ORP-a .....	12
Slika 4.3. Ionski kromatograf na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu .....	14
Slika 4.4. Mobilna faza u spremnicima volumena 2l.....	15
Slika 4.5. Anionski kromatogram uzorka vode izvora Rakovac .....	17
Slika 4.6. Postupak provođenja titracije.....	19
Slika 4.7. Piperov dijagram i smještaj točaka koje prikazuju postotni udio aniona i kationa te njihov položaj u rombu (Freeze & Cherry, 1979).....	21
Slika 4.8. Prikaz vodnih facijesa u Piperovom dijagramu (Freeze & Cherry, 1979; modificirala Buškulić, 2019) .....	22
Slika 4.9. Izotopi vodika: $^1\text{H}$ ( 1 proton u jezgri), $^2\text{H}$ ( 1 proton i 1 neutron) i $^3\text{H}$ (1 proton i 2 neutrona).....	23
Slika 4.10. Filtrirani i pripremljeni uzorci za obradu.....	26
Slika 5.1. Graf pH vrijednosti po datumima uzorkovanja.....	28
Slika 5.2. Graf električne vodljivosti po datumima uzorkovanja .....	29
Slika 5.3. Graf oksidacijsko – reduksijskog potencijala po datumima uzorkovanja .....	30
Slika 5.4. Graf temperature vode po datumima mjerenja .....	31
Slika 5.5. Piperov dijagram za datum 5.3.2019.....	32
Slika 5.6. Piperov dijagram za datum 11.4.2019.....	33
Slika 5.7. Piperov dijagram za datum 17.5.2019.....	33
Slika 5.8. Piperov dijagram za datum 12.6.2019.....	34
Slika 5.9. Piperov dijagram za datum 3.7.2019.....	34
Slika 5.10. LMWL Zagreb i Ljubljana .....	366
Slika 5.11. Graf stabilnih izotopa vode za datum 5.3.2019. ....	37
Slika 5.12. Graf stabilnih izotopa za datum 11.4.2019. ....	38

Slika 5.13. Graf stabilnih izotopa za datum 17.5.2019. ....	39
Slika 5.14. Graf stabilnih izotopa za datum 12.6.2019. ....	40
Slika 5.15. Graf stabilnih izotopa za datum 3.7.2019. ....	41
Slika 5.16. Graf stabilnih izotopa za datum 28.7.2019. ....	42
Slika 5.17. Rezultati izotopne analize po datumima uzorkovanja.....	45
Slika 5.18. Prosjek po mjesecima .....	45
Slika 5.19. Izotopni sastav sa regresijskim pravcem svih uzoraka .....	46
Slika 5.20. Usporedba izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Zagreb .....	47
Slika 5.21. Uvećani prikaz usporedbe izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Zagreb .....	47
Slika 5.22. Usporedba izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Ljubljana .....	48
Slika 5.23. Uvećani prikaz usporedbe izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Ljubljana.....	48
Slika 5.24. Usporedba izotopnog sastava sa LMWL Zagreb i Ljubljana .....	49

## Popis tablica

Tablica 4.1. Točke uzorkovanja s koordinatama u HTRS 96 TM-ovom koordinatnom sustavu.....	12
Tablica 4.2. Primjer proračuna ionske ravnoteže za uzorak vode uzet 11.4.2019. godine sa izvora Rakovac .....	20
Tablica 4.3. Korišteni radni standardi tvrtke LGR .....	26
Tablica 5.1. Izmjerene pH vrijednosti uzoraka vode .....	27
Tablica 5.2. Izmjerene vrijednosti električne vodljivosti.....	28
Tablica 5.3. Vrsta vode prema električnoj voljivosti (Dadić,2003) .....	29
Tablica 5.4. Izmjerene vrijednosti oksidacijsko – redukcijskog potencijala.....	30
Tablica 5.5. Izmjerene vrijednosti temperature vode.....	31
Tablica 5.6. Podaci izotopne analize za 5.3.2019.....	37
Tablica 5.7. Podaci izotopne analize za 11.4.2019.....	38
Tablica 5.8. Podaci izotopne analize za datum 17.5.2019. ....	39
Tablica 5.9. Podaci izotopne analize za datum 12.6.2019. ....	40
Tablica 5.10. Podaci izotopne analize za datum 3.7.2019. ....	41
Tablica 5.11. Podaci izotopne analize za datum 27.8.2019. ....	42
Tablica 5.12 Dnevna količina oborine (mm) za postaju Mrzlo Polje Žumberačko za 2019. godinu.....	43



## 1. Uvod

Područje istraživanja pripada sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, zapadno od Zagreba uz granicu s Republikom Slovenijom. Za potrebe ovog rada uzeti su uzorci na izvoru Rakovac, potoku Rakovac i rijeci Bregani. Područje na kojem se nalazi izvor Rakovac najvećim dijelom zauzimaju karbonatne stijene pukotinske poroznosti. Teren je pretežno prekriven trijaskim, krednim i jurskim karbonatnim naslagama, odnosno vapnencima i dolomitima. Izvor Rakovac nalazi se u blizini kontakta jurskih vapnenaca i trijaskih dolomita.

U ovom diplomskom radu određene su hidrogeokemijske značajke te izotopni sastav uzorkovane vode. Uzorkovanje vode izvršeno je na šest lokacija kroz šest mjeseci, od ožujka do kolovoza 2019. godine, jednom mjesečno. Također, određene su koncentracije osnovnih iona. Primijenjene su dvije metode: titracija i ionska kromatografija. Dobivene koncentracije poslužile su za određivanje hidrogeokemijskih facijesa koji su prikazani pomoću Piperovih dijagrama.

Izotopni sastav vode izmjeren je kako bi se odredilo podrijetlo vode na istraživanom području. Sadržaj stabilnih izotopima vode ( $^{18}\text{O}$  i  $^2\text{H}$ ) izvora Rakovac, potoka Rakovac te rijeke Bregane uspoređen je sa sadržajem stabilnih izotopa vode u oborini paloj na području Ljubljane i Zagreba. Ovakva vrsta istraživanja još nije napravljena na području Žumberačke gore.

Sve obrade uzoraka su provedene na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu (RGNF) u Laboratoriju za analizu geoloških materijala i Laboratoriju za spektroskopiju.

## 2. Prijašnja istraživanja

Istraživano područje smješteno je na području Žumberačke gore u sjeverozapadnoj Hrvatskoj.

Gorjanović-Kramberger (1894, 1894a) je svojim prvim geološkim istraživanjem dao temeljni značaj za daljnja istraživanja. Također, iznio je i preglednu geološku kartu te izdvojio naslage koje karakteriziraju geologiju tog područja.

Osnovna geološka karta mjerila 1:100 000 za list Zagreb (Šikić et al., 1972), na kojem se nalazi područje istraživanja, te uz nju i pripadni tumač kojeg su napravili Šikić et al., (1979).

Obim hidrogeoloških istraživanja je bio znatno manji od geoloških istraživanja. Svi radovi vezani za istraživano područje su vezani za regionalna istraživanja. Mogu se izdvojiti Hidrogeološka karta SR Hrvatske 1:500.000 (Šarin et al., 1980), Hidrogeološka karta SR Hrvatske 1:200.000 list Celje (Hrelić et al., 1994), te projekt Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Gorski i prigorski vodonosnici sjeverne Hrvatske (Dragičević et al., 1997a, 1997b) u kojem su regionalno interpretirani vodonosni potencijali i hidrogeološke značajke Žumberka.

Prema Buzjak (2001) 90% terena Samoborskog i Žumberačkog gorja je okršeno, no važno je spomenuti da je riječ o pokrivenom kršu.

Sintezu dosadašnjih geoloških i hidrogeoloških istraživanja na području Žumberka i Samoborskog gorja su izradili Brkić et al. (2002). Na njihov rad, u hidrogeološkom dijelu, se nastavila Vujnović (2010) sa svojom disertacijom u kojoj je načinila klasifikaciju stijena na području Parka prirode Žumberak – Samoborsko gorje. Također, odredila je da izvor Rakovac pripada CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu što je u skladu s njihovim karbonatnim zaledem, a hidrogeološke karakteristike područja napajanja izvora Rakovac su opisali Parlov et al., (2019).

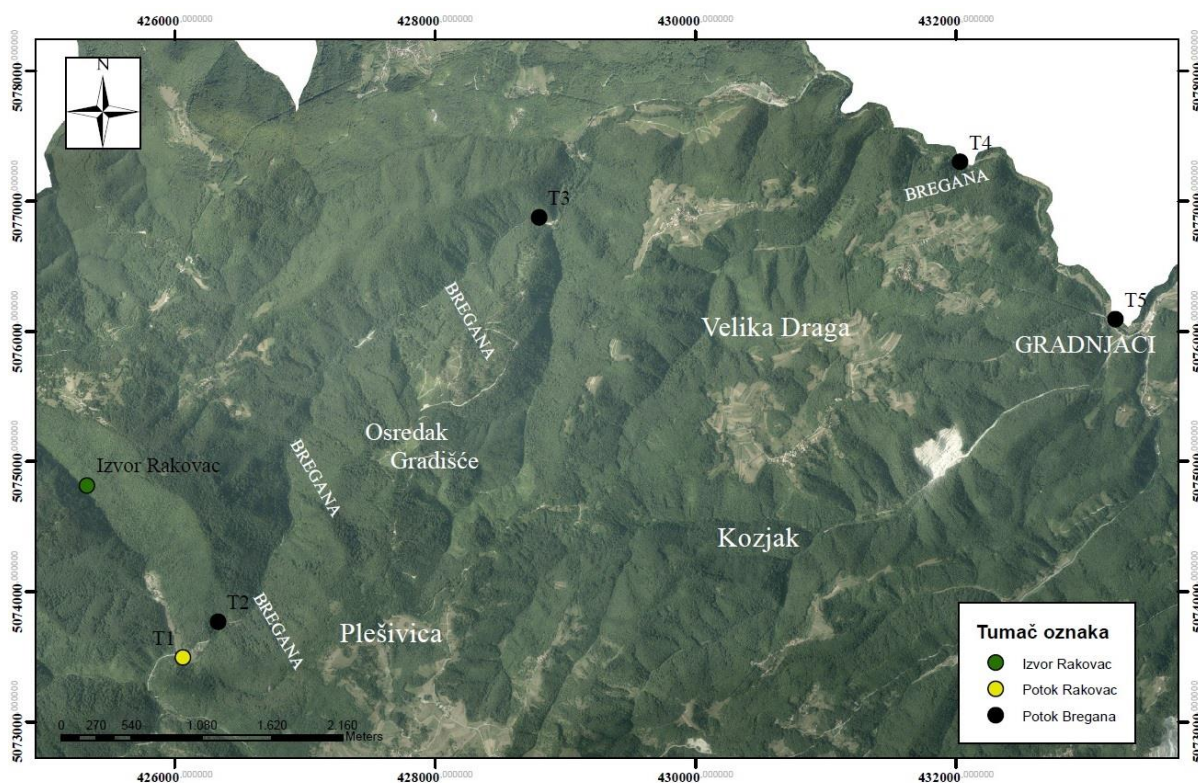
Pikec (2019) se bavi analizom recesijskih segmenata hidrograma izvora Rakovac. Izrađene su glavne krivulje recesije i interpretacijom dobivenih rezultata izdvojena je eksponencijalna krivulja kao ona koja najbolje opisuje recesijske segmente hidrograma izvora Rakovac.

Utjecaj oborina na izdašnost izvora Rakovac dala je u svom diplomskom radu Tremljan (2019).

### 3. Područje istraživanja

#### 3.1. Geografski položaj

Područje istraživanja (slika 3.1.) obuhvaća izvor Rakovac, istoimeni vodotok te rijeku Breganu. Smješteni su na području Žumberačke gore u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, zapadno od Zagreba uz granicu s Republikom Slovenijom.



Slika 3.1. Prikaz svih točaka uzorkovanja na području istraživanja

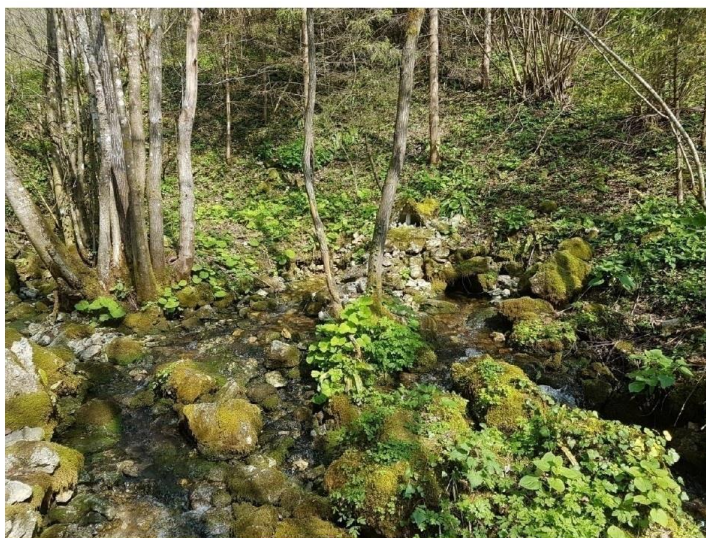
Žumberačka gora je omeđena sa sjevera dolinom rijeke Krke, s juga rijekom Kupom, sa sjeveroistoka i istoka dolinom Save, te s jugoistoka plešivičkim pribrežjem. Najviši vrh je Sveta Gera koji se nalazi na visini od 1178 m n. m. ([http://www.park-zumberak.hr/uvodne\\_informacije.html](http://www.park-zumberak.hr/uvodne_informacije.html)). Žumberak se prostire većim dijelom kroz Zagrebačku županiju te manjim kroz Karlovačku županiju.

Rijeka Bregana, duljine 26,02 km je granični vodotok između Republike Hrvatske i Republike Slovenije i to u dijelu srednjeg toka do ušća u rijeku Savu. Rijeka Bregana i njeni glavni pritoci s hrvatske strane: Tisovačka Bregana, Rakovac, Dobri potok, Jarak, Velika

Draga, Škrbotnik i Breganica formiraju dobro razgranatu hidrografsku mrežu u slivu lepezastog oblika (<https://frisco-project.eu/hr/>).

Izvor Rakovac (slika 3.2.) se nalazi u blizini mjesta Koretići na području Žumberačke gore. Pojavljuje se iznad 470 m n. m. i čini vodotok Rakovac duljine 1,5 km. Za vrijeme visokih voda aktivira se i zapadna (lijeva) strana izvora (slika 3.3.).

Vodotok Rakovac teče od dijela Sječevečke gore na sjeverozapadu, područja Štipkova na jugoistoku te do Manjka na jugu. Nakon 1,5 km ulijeva se u rijeku Breganu (Marković et al., 2015).



*Slika 3.2. Izvor Rakovac za vrijeme srednjih voda*



*Slika 3.3. Izvor Rakovac za vrijeme visokih voda*



### 3.2. Geološke i geomorfološke značajke područja

Naziv Žumberačka gora se koristi kao geomorfološki naziv za složenu, ali jedinstvenu gorsku reljefnu cjelinu koja je svojim izgledom i postankom jasno odijeljena od susjednih regija (Krške zavale na sjeverozapadu i sjeveru, doline Save i Samoborske zavale na sjeveroistoku, zavale Crne Mlake na jugoistoku i Ozaljskog pobrđa na jugu i jugozapadu). S najvišim vrhom Sv. Gerom, najviša je struktura peripanonskog dijela Hrvatske ([http://www.park-zumberak.hr/uvodne\\_informacije.html](http://www.park-zumberak.hr/uvodne_informacije.html)).

U geotektonskom pogledu gorski masiv Žumberka dio je Zone Unutrašnjih Dinarida (Dujmović, 1995). Područje Žumberka i Samoborskog gorja je u geomorfološkoj literaturi svrstano u skupinu rasjedno-boranih gromadnih masiva mezozojskog nabiranja heterogenog tipa (Bognar, 1980). Prema Buzjak (2001) heterogenost reljefne strukture uvjetovana je složenošću geološke građe i tektonske strukture šireg područja.

Teren je pretežno prekriven trijaskim, krednim i jurskim karbonatnim naslagama, odnosno vapnencima i dolomitima. Izvor Rakovac nalazi se u blizini kontakta jurskih vapnenaca i trijaskih dolomita. S obzirom da u građi prevladavaju gornjotrijaske i gornjokredne karbonatne naslage koje su dio navlačnih struktura, one su uvjetovale nastanak krškog i fluviokrškog reljefa, stoga se javljaju brojni reljefni oblici, poput ponikava, udolina, slijepih dolina, ponornica i ponora te speleoloških pojava ([http://www.park-zumberak.hr/uvodne\\_informacije.html](http://www.park-zumberak.hr/uvodne_informacije.html)). Fluviokrški reljef vezan je za slabije propusne naslage srednjeg/gornjeg trijasa (dolomiti) gdje je uz okršavanje izrazito i egzogeno modeliranje površine (Buzjak, 2001).

Žumberačko gorje ima vrlo kompleksnu geološku građu (slika 3.4.) koja se očituje čestim horizontalnim i vertikalnim izmjenama u slijedu naslaga. Prikaz površinskih naslaga načinjen je prema Osnovnoj geološkoj karti 1:100.000 (Šikić et al., 1977) i pripadajućem tumaču za list Zagreb (Šikić et al., 1979).

Najznačajnije litostratografske jedinice na području istraživanja:

## **Trijas**

U Žumberku je otkriven kontinuirani slijed naslaga od srednjeg trijasa do donje jure. Debljina im je procijenjena na oko 800 m. Sivi i bijeli srednje- i gornjotrijaski zrnati dolomiti predstavlja najrašireniji član središnjeg i zapadnog Žumberka, a gornjotrijaski dolomiti najznačajniji su litološki element u strukturnoj (autohtonij i alohtonij) građi istočnog Žumberka. Debljina slojeva gornjotrijaskih dolomita varira od 5 cm do preko 1 metar. Količina  $\text{CaCO}_3$  rijetko prelazi 10% što je, među ostalim, bitno za njihovu slabiju okršenost. Najmlađi dio gornjotrijaskih naslaga, na prijelazu u donjojurske naslage, sastoji se od izmjene dolomita, sivih vapnenaca i dolomitiziranih vapnenaca (Šikić et al., 1979).

## **Jura**

U istočnom Žumberku, kontinuirano na trijasu, sačuvani su ostaci karbonatnih sedimenata lijasa. Njima pripadaju sivi dobro uslojeni dolomiti, dolomitični vapnenci i vapnenci. Pojava do metar debelih naslaga karbonatnih breča vjerojatno je nastala u starijem dogeru. Slijede vapnenci i silificirani vapnenci u izmjeni s rožnjacima. Maksimalna debljina ovih naslaga iznosi u istočnom Žumberku oko 30 m.

Pretežni dio gornjomalmskih naslaga sastoji se od izmjene tankouslojenih (pločastih) pelagičkih mikrita, biomikrita i rožnjaka s ulošcima kalkarenita i lapora. Detritični turbiditni vapnenci istog su sastava kao i donjomalmski vapnenački klastiti. Rožnjaci nastali silifikacijom vapnenačkih stijena javljaju se u obliku slojeva, leća i nodula. Oko Sošica naslage donjeg i gornjeg malma (svijetlosivi uslojeni vapnenac) leže erozijski diskordantno na naslagama gornjotrijaskog dolomita. U sjevernom dijelu naslage donjeg malma predstavljene su sivim, neuslojenim grebenskim vapnenacem i debelozrnatom grebenskom brečom. U donjem dijelu donjeg malma nalazi se pločasti vapnenac s rožnjakom. Prema Bušinjov vasi javljaju se grebenski i oolitni vapnenac. U području sjeveroistočnog Žumberka do Sošica javlja se sivi vapnenac s bogatom mikrofaunom. Debljina naslage donjeg malma iznosi oko 200 m (Buzjak, 2002).

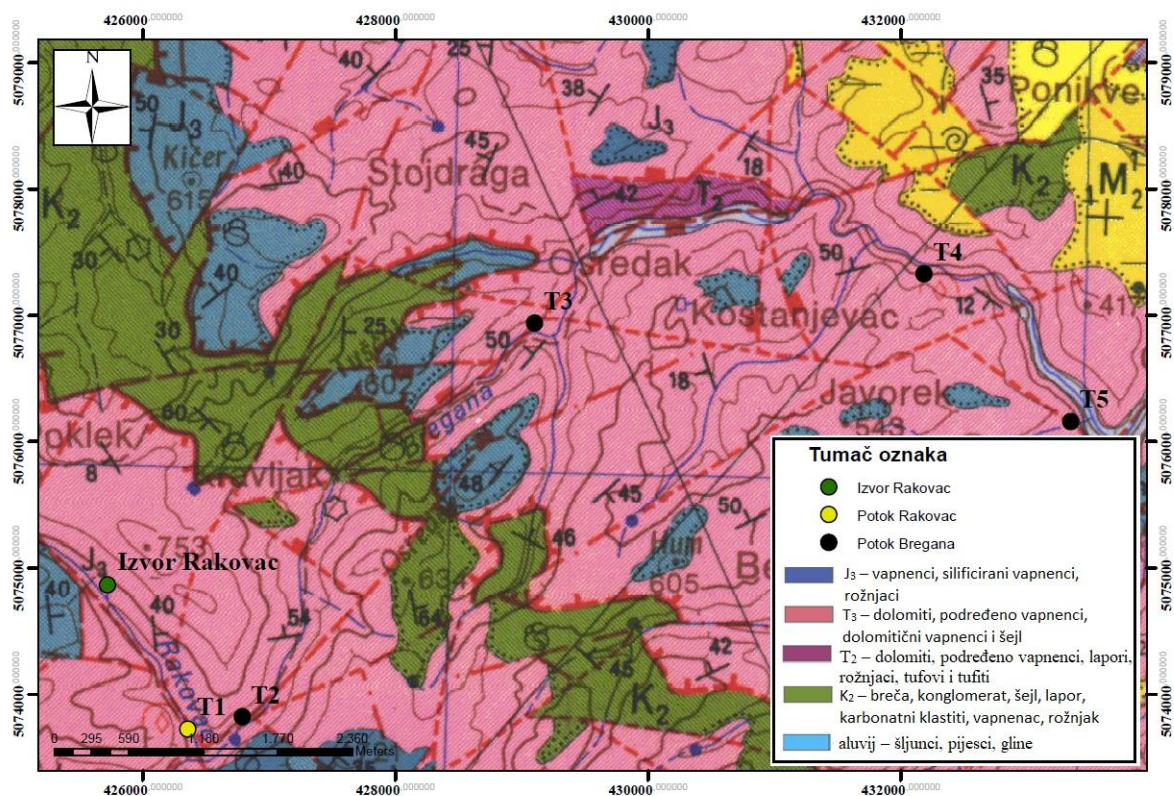
## **Kreda**

Tijekom gornje krede izvršena je transgresija na razveden paleoreljef izgrađen uglavnom od trijaskih dolomita, jurskih vapnenaca i rožnjaka, a samo u užem području Samoborskog gorja na permske i donjotrijaske klastite. Bazalne breče i konglomerati, debljine 1-3 m, nastali su pretaloživanjem stijena neposredne podloge (dolomiti, vapnenci i rožnjaci). Slijedi debela serija flišolikih sedimenata u kojoj prevladavaju vapnoviti i glinoviti lapori, šejlovi i

kalkareniti. S njima se izmjenjuju tankopločasti vapnenci, rožnjaci i ulošci karbonatnih breča. Jugoistočno od Kostanjevice u donjem dijelu gornjokrednih naslaga je sivi i crni vapnenac s gomoljima crnog ili sivog rožnjaka pokriven crvenim vapnencem, crvenim i sivim laporovitim i glinovitim škriljavcem s rožnjakom s debelim ulošci vapnenačke breče. Na zapadnom dijelu Žumberka su u donjem dijelu pločasti vapnenac s rožnjakom i vapnenačka breča ili pločasti vapnenac koji pokriva 10 do 20 m debeli sloj vapnenačkog konglomerata, a njega flišu slični sedimenti. Debljina ovih naslaga iznosi 100 do 1000 m (Buzjak, 2002).

### Potočni aluvij

Naslage potočnog aluvija izdvojene su samo u većim potočnim dolinama. Sastoje se uglavnom od šljunaka i pijesaka, čija granulacija jako varira. Debljina ovih naslaga ne prelazi 10 m (Šikić et al., 1979).



Slika 3.4. Isječak iz osnove geološke karte sa područjem istraživanja – List Zagreb prema Šikić et al. (1972)

### 3.3. Hidrogeološke značajke

Vujnović (2010) je na području Parka Prirode „Žumberak –Samoborsko gorje“ izdvojila pet glavnih grupa stijena s različitim hidrogeološkim značajkama (slika 3.5.) u skladu s uputama za izradu Osnovne hidrogeološke karte (Šarin, 1988):

1. Nevezane kvartarne naslage
  - a. Dobre propusnosti,
  - b. Vrlo slabe propusnosti.
2. Nevezane pretkvartarne naslage
  - a. Slabe propusnosti.
3. Karbonatne stijene
  - a. Dobre propusnosti,
  - b. Osrednje propusnosti,
  - c. Slabe propusnosti.
4. Izmjena klastičnih ili klastičnih i karbonatnih stijena slabe propusnosti
  - a. Slabe propusnosti.
5. Klastične i magmatske stijene
  - a. Praktički nepropusne.

Nevezane kvartarne naslage su predstavljene aluvijalnim potočnim nanosima i terra rosom. Terra rosa je vrlo slabe propusnosti i općenito je njeno rasprostiranje malo, te je njena uloga u hidrogeologiji područja Parka mala. Aluvijalni nanosi su u značajnim debljinama prisutni samo u prigorskim dijelovima Žumberka. Uglavnom su dobre propusnosti, ali na području istraživanja su prisutne isključivo u aluvijalnim dolinama potoka i malih su debljina i rasprostiranja.

Nevezane pretkvartarne naslage se odnose na pliokvartarne sedimente koji se u Parku javljaju samo sporadično. Odlikuju se slabom međuzrnskom poroznošću i malog su značaja. Karbonatne stijene čine većinu površine Parka, ali i samog istraživanog terena. Karakterizira ih pukotinska i pukotinsko–kavernozna poroznost. Propusnost im je uvjetovana litološkim sastavom i intenzitetom tektonskih deformacija. Vujnović (2010) je pod dobro propusne svrstala tektonski razlomljene i dijelom okršene gornjotrijaske dolomite. Za te naslage su unutar Parka vezane pojave najizdašnijih izvora i njihovih vodonosnika.

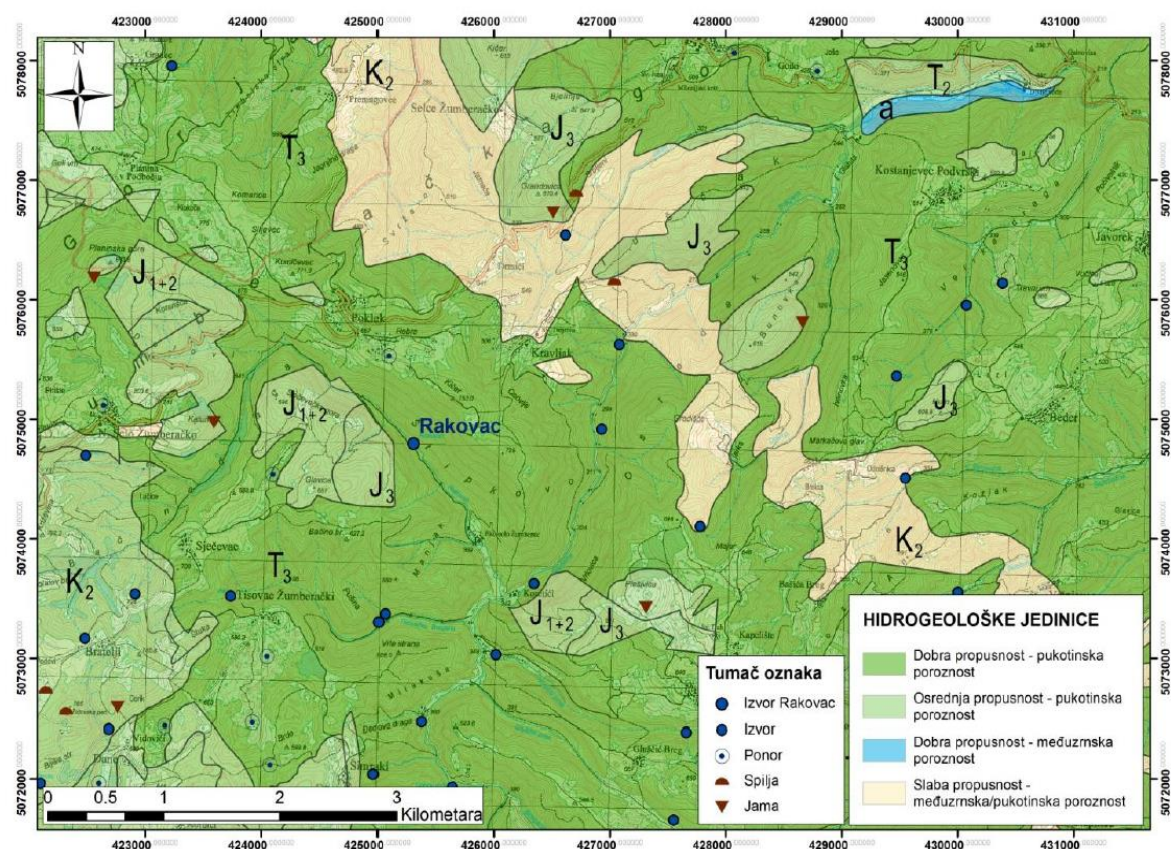


Pod osrednje propusne naslage je uvrstila litotamnijske badenske vapnenice, kredne vapnenačke breče, jurske vapnenice i dolomite, te srednjetrijske dolomite.

Slabo propusne karbonatne naslage predstavljene su permskim vapnencima izdvojenim u dolini potoka Lipovečka Gradna (područje Samoborskog gorja).

Izmjena klastičnih ili klastičnih i karbonatnih stijena je vezana za područja izgrađena od panonskih vapnenačkih ili glinovitih lapora, paleocenskih vapnenačkih breča i gornjokrednih „flišnih“ naslaga. Gledano u cjelini, nepropusne naslage sadržane u tim stijenama čine te naslage slabo propusnima. Međutim, vapnenačke sekvence koje se nalaze unutar njih mogu biti dobro propusne. Zahvaljujući tome, na području „Vivodinskog fliša“ postoje brojne speleološke pojave, ali i druge krške pojave poput aktivnih ponora (Brkić et al., 2002).

Magmatske i ostale klastične stijene su uglavnom nepropusne. Čine ih donjosarmatske, kredne, donjotrijaske, permotrijaske i karbonpermske stijene. Njihovo rasprostiranje na Žumberku je malo te nisu značajne.



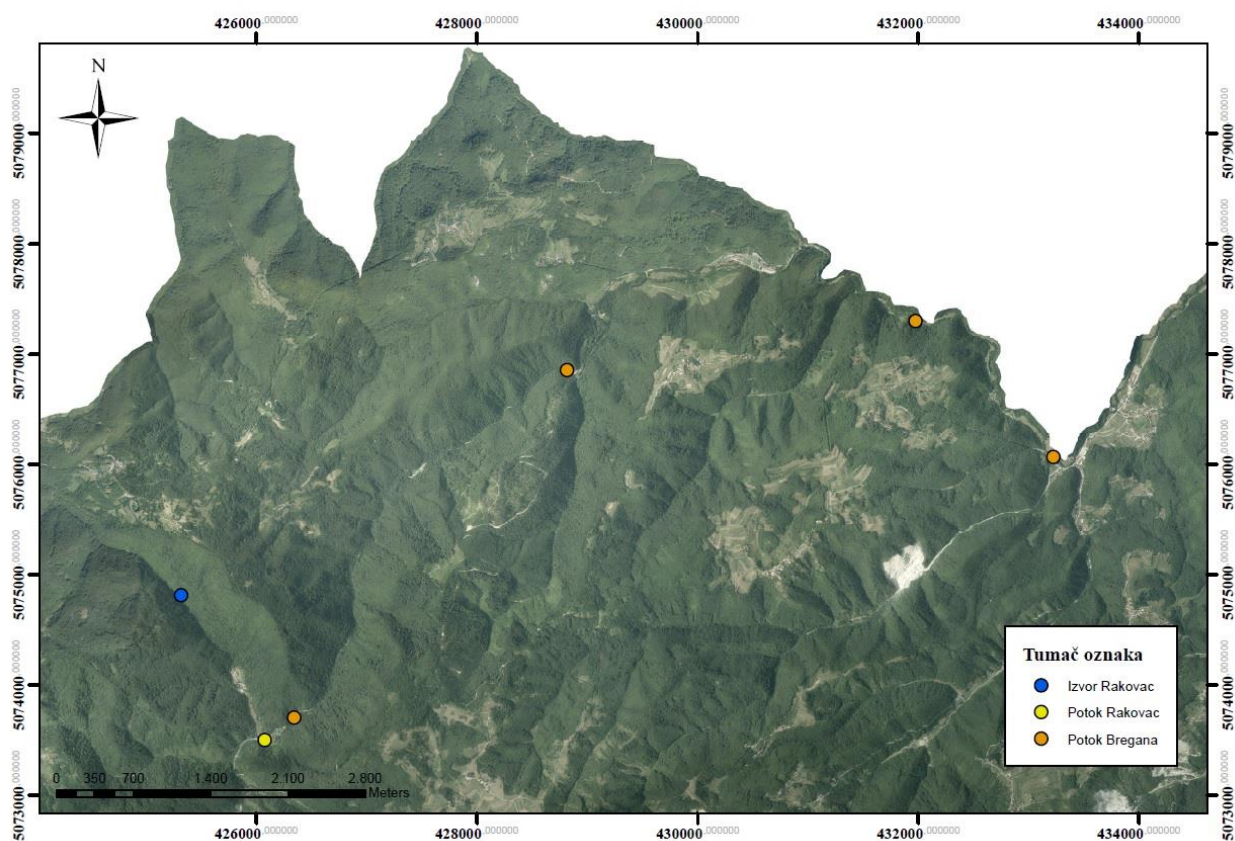
Slika 3.5. Hidrogeološka karta istraživanog područja prema Vujnović (preuzeto iz Tremljan, 2019)

Bregana se formira visoko u istočnom dijelu Žumberka iz niza izvora u dolomitima. Oko 5 km nizvodno od izvorišta, u dijelu gdje je jarak Bregane duboko usječen u trijasko dolomite, počinje značajnije napajanje ovog vodotoka podzemnom vodom. U slivu Bregane najznačajniji izvori su Rakovac (7-500 l/s) (Posavec et al., 2019) i Koretić vrelo (15-80 l/s). Priljevno područje izvora Rakovac formirano je u području Pokleka, a prema načinu istjecanja to je razbijeno izvorište s većim brojem manjih izvora (Marković et al., 2015). Vode navedenih izvora pripadaju CaMg-HCO<sub>3</sub> hidrokemijskom facijesu što je u skladu s njihovim karbonatnim zaleđem (Vujnović, 2010).

## 4. Metodologija istraživanja

### 4.1. Prikupljanje podataka i uzorkovanje

Uzorkovanje vode izvršeno je na šest lokacija (slika 4.1.) kroz šest mjeseci, od ožujka do kolovoza 2019. godine, jednom mjesečno. Prva lokacija je izvor Rakovac.



Slika 4.1. Prikaz svih lokacija uzorkovanja na ortofoto karti

Druga lokacija nalazi se na potoku Rakovac, a ostale lokacije su nizvodno, na rijeci Bregani. U tablici 4.1. su prikazane koordinate svih točaka uzorkovanja zajedno sa pripadajućim lokacijama.

Tablica 4.1. Točke uzorkovanja s koordinatama u HTRS 96 TM-ovom koordinatnom sustavu

Oznaka uzorka	Lokacija	Koordinate	
		X	Y
Izvor	izvor Rakovac	425304	5074806
T1	potok Rakovac	426081	5073499
T2	rijeka Bregana	426347	5073703
T3	rijeka Bregana	428821	5076851
T4	rijeka Bregana	431979	5077298
T5	rijeka Bregana	433231	5076064

Na područjima uzorkovanja korištene su različite metode za određivanje in-situ parametara. Određivala se temperatura vode izražena u stupnjevima Celzijusa, pH vode, oksidacijsko – reduksijski potencijal u milivoltima, a električna vodljivost se određivala u laboratoriju pomoću konduktometra. In-situ parametri su mjereni instrumentom Hanna HI98121 (slika 4.2.). Instrument se postavio u vodu i ostavio nekoliko minuta kako bi se vrijednosti pH i ORP-a stabilizirale te su očitane njihove vrijednosti.



Slika 4.2. Instrument korišten za određivanje pH i ORP-a

Za potrebe određivanja izotopnog sastava vode, uzimani su uzorci vode u plastične bočice od 100 ml, a za određivanje hidrogeokemijskih značajka i facijesa su uzimani uzorci u plastične bočice od 500 ml.

Prije svakog uzorkovanja bočice je bilo potrebno isprati tri puta u vodi s lokacije, napuniti ih do vrha i zatvoriti. Uzorke smo skladištili u hladnjaku do njihove obrade.

## 4.2. Laboratorijske metode

Nakon svakog uzorkovanja uzorci su obrađeni na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Laboratoriju za analizu geoloških materijala i Laboratoriju za spektroskopiju.

U Laboratoriju za analizu geoloških materijala određivala se koncentracija iona prisutnih u vodenom uzorku. Primijenjene su dvije metode: titracija i ionska kromatografija. Dobivene koncentracije poslužile su za potrebe određivanja hidrokemijskog facijesa.

U Laboratoriju za spektroskopiju je određivan izotopni sastav uzoraka vode te njegova usporedba sa stabilnim izotopima u oborini Zagreba i Ljubljane.

Na ionskom kromatografu su obrađeni uzorci za razdoblje od pet mjeseci dok za određivanje izotopnog sastava koristili su se uzorci za svih šest mjeseci. Uzorci za kolovoz nisu obrađeni zbog kvara na ionskom kromatografu.

### 4.2.1. Ionska kromatografija i titracija

Kromatografija (grč. *chroma*; boja i *graphein*; pisati) je laboratorijska analitička tehnika za razdvajanje smjesa. Prema IUPAC-u (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), to je fizikalno-kemijska metoda separacije u kojoj se sastojci raspodjeljuju između dviju faza, od kojih je jedna nepokretna, dok se druga, pokretna, kreće u određenom smjeru.

Ionska kromatografija (engl. Ion Chromatography) je kromatografska metoda u kojoj se separacija uglavnom temelji na razlici u afinitetu sastojaka uzorka prema ionskoj izmjeni na nepokretnoj fazi. Ova tehnika je dio tekućinske kromatografije kod koje je nepokretna faza ionski izmjenjivač (Švob et al., 1999).

Metodom ionske kromatografije određuje se sastav vode, odnosno ioni prisutni u vodenom uzorku. Uređaj kojim mjerimo određuje sljedeće ione:



Anioni -  $F^-$ ;  $Cl^-$ ;  $NO_2^-$ ;  $Br^-$ ;  $NO_3^-$ ;  $PO_4^{3-}$ ;  $SO_4^{2-}$ ;

Kationi -  $Li^+$ ;  $Na^+$ ;  $NH_4^+$ ;  $Mg^{2+}$ ;  $K^+$ ;  $Ca^{2+}$ .

Kromatograf ICS – 90 tvrtke Dionex (slika 4.3.) se sastoji od sljedećih elemenata:



Slika 4.3. Ionski kromatograf na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu

### Mobilna faza

Mobilna faza se nalazi u spremnicima volumena 2 l (slika 4.4.) čiji je protok 1 ml/min. Eluent je komponenta pomoću koje se pokreće analit kroz kolonu. Za kationsku kolonu eluent je metasulfonska kiselina 0,038 mol/l, a smjesa  $Na_2CO_3/NaHCO_3$  4,5 mM/0,8 mM je eluent za anionsku kolonu.



Slika 4.4. Mobilna faza u spremnicima volumena 2l

### Plin (He)

Plin ima funkciju sprečavanja otapanja  $\text{CO}_2$  kod mobilne faze,  $\text{HCO}_3$  prelazi u  $\text{CO}_3$  i radi poboljšanja rada pumpe (plin stvara pritisak na površinu mobilne faze i na taj način pomaže gurati mobilnu fazu u kolonu). Ukoliko sistem radi bez plina može doći do smanjena tlakova u pumpi, a time do pomicanja pikova na kromatogramu.

### Elementi uređaja:

- Injekcijski ventil i petlja za uzorkovanje** – volumen petlje je  $10 \mu\text{L}$ . Nakon svakog mjerenja te prije početka sljedećeg potrebno je ispiranje petlje.
- Pretkolona** – štiti kolonu od prljavština.
- Kolona** – pakirana stacionarna faza koja se sastoji od smole sa funkcijskim grupama:  
 Kationska kolona – funkcijske grupe su karboksilne grupe ( $-\text{COO}^-$ ) na koje se prilikom prolaska uzorka vežu kationi uzorka;  
 Anionska kolona – funkcijske grupe su alkanol-kvaterne amonijeve grupe ( $-\text{NH}_4^+$ ) – na nju se vežu anioni uzorka.
- Detektor vodljivosti** – bilježi vodljivost mobilne faze (ima vodljivost  $0 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) i uzorka, a iz njega se kvantificiraju podaci

Mobilna faza ima svoju provodljivost koja se na kromatogramu prikazuje kao bazna linija i ona mora biti stabilna s vremenom (ne smije imati „skokove“). Mjerenje počinje kada je bazna linija stabilna, a vrijeme potrebno za stabilnost je otprilike 30 min.

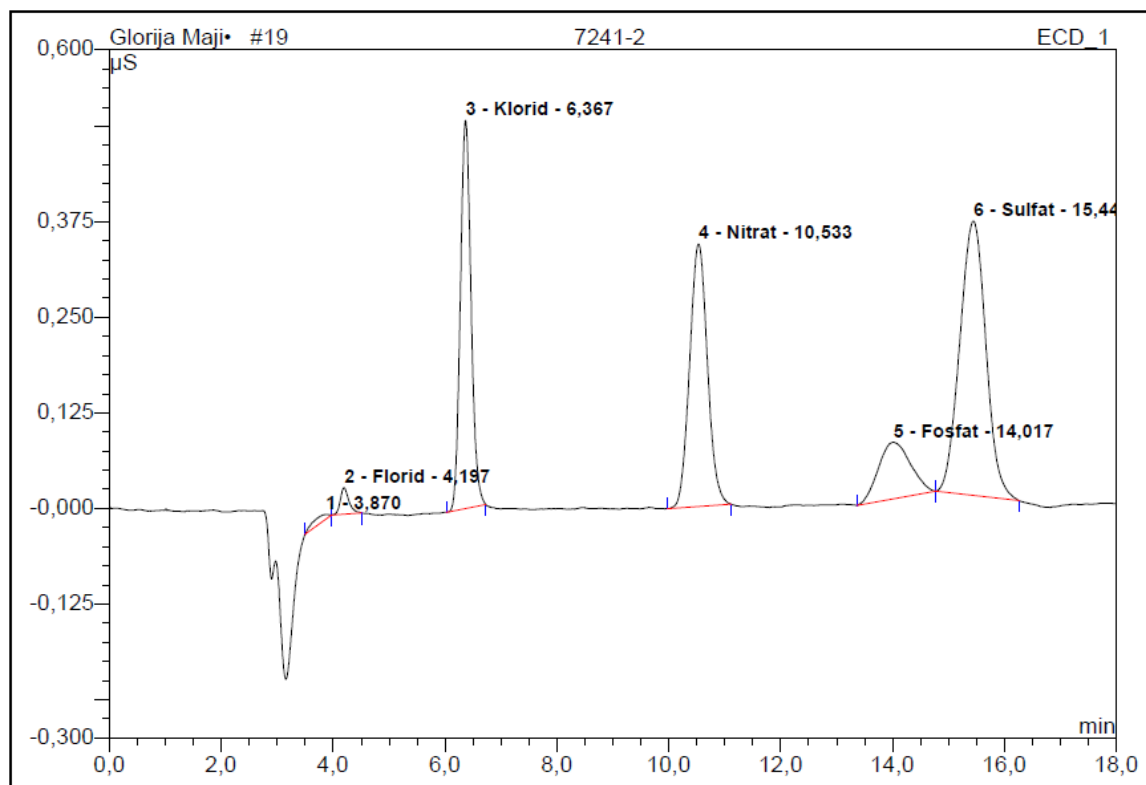
- e. **Supresor** – elektrokemijski supresor se nalazi na izlasku iz kolone, a služi za prigušenje pozadinskog šuma i poboljšanje detekcije kationa/aniona.
- f. **Pumpa** – visokotlačna pumpa s prigušivačem pulsova, a služi za protok eluensa kroz sustav.
- g. **Računalo za vođenje analize i obrade podataka** – dobivamo grafički rezultat (slika 4.5.) odnosno pikove za pojedine ione. Korišteni softver za obradu podataka je Chromeleon 7.2.

Uzorci za analizu upisuju se u sekvencu mjerenja, te nakon njihova spremanja može se pristupiti mjerenju. Ovom metodom može se mjeriti slatka voda bez zamućenja, te su uzorci prije injektiranja filtrirani. Uzorak vode ubrizga se u injektor špricom od 1 ml te se ispitivanje pokreće računalnim programom Chromeleon. Dolazi do interakcije nabijenih čestica sa funkcijskim grupama stacionarne faze (u kationskoj koloni dolazi do interakcije kationa i stacionarne faze i obrnuto), a one su prema snazi interakcije više ili manje zadržane na koloni.

Čestice koje prvo izlaze iz kolone su one koje slabo dolaze u interakciju sa funkcionalnim grupama iz stacionarne faze pa je brzina prolaska za takve čestice najveća.

Čestice čija je interakcija sa funkcionalnim grupama najveća, zadnje izlaze iz kolone i imaju najmanju brzinu prolaska kolonom (to su: K, Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).





No.	Ret.Time min	Peak Name	Height $\mu\text{S}$	Area $\mu\text{S}\cdot\text{min}$	Rel.Area %	Amount	Type
1	3,87	n.a.	0,006	0,003	0,62	n.a.	BMB
2	4,20	Florid	0,034	0,006	1,25	0,056	bMB
3	6,37	Klorid	0,508	0,112	22,85	1,449	BMB
4	10,53	Nitrat	0,343	0,127	25,77	3,049	BMB
5	14,02	Fosfat	0,074	0,049	10,02	2,413	BMB
6	15,45	Sulfat	0,359	0,194	39,50	3,387	bMB
<b>Total:</b>			1,324	0,492	100,00	10,354	

Slika 4.5. Anionski kromatogram uzorka vode izvora Rakovac

Postupak titracije proveden je kako bi se odredio udio hidrogenkarbonatnog iona u uzorcima vode. Titracija je volumetrijski postupak pomoću kojeg se određuje količina otopljene tvari mjerenjem volumena dodanog reagensa. Metoda se koristi za kvantitativnu kemijsku analizu kod određivanja nepoznate koncentracije određenog analita. Otopljena tvar reagira s otopinom reagensa poznate koncentracije sve do završetka reakcije, odnosno do točke ekvivalencije ili stehiometrijske točke, kada je količina dodanog reagensa ekvivalentna količini analizirane tvari. Kraj titracije čini nagla promjena svojstva titrirane otopine, u ovom slučaju promjena boje dodanog indikatora.

Za određivanje količine hidrogenkarbonatnog iona u vodenoj otopini napravljena je titracija vodene otopine s otopinom klorovodične kiseline koncentracije 0,1 mol/L. Automatskom

pipetom uzeto je 100 ml uzorka i prebačeno u Erlenmeyerovu tikvicu. Zatim se dodaje, uz pomoću kapaljke, 3-4 kapi indikatora, u našem slučaju metiloranža koji je otopinu obojao u svijetložutu boju (slika 4.6.). Prije postupka titracije, potrebno je biretu napuniti do oznake 0 ml kako bi se olakšalo očitavanje volumena. Lagano se dodaje klorovodična kiselina u vodenu otopinu sve do promjene boje. Zatim se volumen dodane kiseline očitava na bireti i koristi se za daljnji izračun.

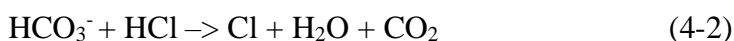
Da bi se odredila koncentracija iona hidrogenkarbonata, potrebno je odraditi računski postupak. Očitani utrošak otopine klorovodične kiseline zapisuje se u mL.

Prava koncentracija (c) klorovodične kiseline je nešto niža ili viša od njene realne koncentracije ( $c_{\text{realna}}$ ). Potrebno je odrediti njenu realnu koncentraciju gdje se standard otopine klorovodične kiseline  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$  množi s faktorom otopine (f):

$$c_{\text{realna}}(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times f = 0,1 \text{ mol/L} \times 1,02297 = 0,102297 \text{ mol/L} \quad (4-1)$$

Pri mjerenju zadnjeg uzorka uzetog u kolovozu, faktor (f) iznosi 1,01707. S toga, realna koncentracija je 0,101707 mol/L.

Iz kemijske reakcije hidrogenkarbonata s klorovodičnom kiselinom dobivena je jednadžba za izračunavanje masene koncentracije  $\gamma$  hidrogenkarbonata (4-2 do 4-6):



$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}) \quad (4-3)$$

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

$$m(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCO}_3^-) \times M(\text{HCO}_3^-) \quad (4-5)$$

$$\gamma(\text{HCO}_3^-) = m(\text{HCO}_3^-) / V(\text{uzorak}) \quad (4-6)$$

pri čemu su: 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].



*Slika 4.6. Postupak provođenja titracije*

Također, provodio se i postupak ionske ravnoteže iz podataka glavnih aniona i kationa radi provjere točnosti kemijskih analiza, korištenih u ovom radu. Prihvatljiva razlika koncentracija aniona i kationa mora biti ispod  $\pm 10\%$ . Za računanje je korištena programska platforma Microsoft Excel. Primjer rezultata izračuna vidljiv je u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Primjer proračuna ionske ravnoteže za uzorak vode uzet 11.4.2019. godine sa izvora Rakovac

Anioni	Količina [mg/l]	Molekulska masa [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/l]	Udio [%]
(F <sup>-</sup> )	0,05	18,998	1	18,998	0,003	0,06
(Cl <sup>-</sup> )	1,335	35,453	1	35,453	0,038	0,81
(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0	46,01	1	46,01	0,000	0,00
(Br <sup>-</sup> )	0	79,904	1	79,904	0,000	0,00
(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	2,024	62,004	1	62,004	0,033	0,70
(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	1,22	94,971	3	31,657	0,039	0,83
(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	3,434	96,062	2	48,031	0,071	1,54
(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	272,566	61,012	1	61,012	4,467	96,07

<b>Ionski balans</b>	
Kationi	4,624
Anioni	4,65
Razlika %	<b>-0,28</b>

<b>SUMA Σ</b>	<b>4,650</b>
---------------	--------------

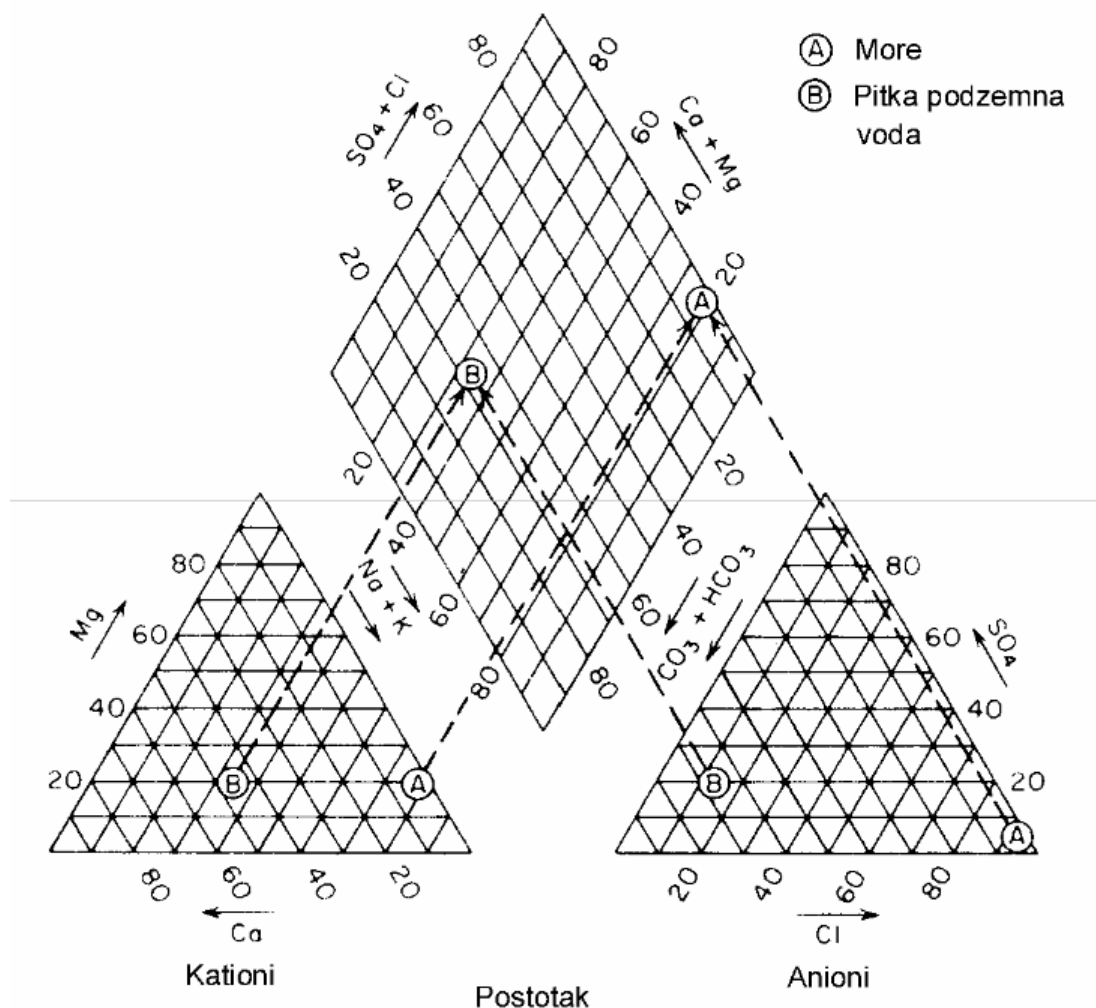
Kationi	Količina [mg/l]	Molekulska masa [g/mol]	Valencija	Ekvivalent	Miliekvivalent [meq/l]	Udio [%]
(Li <sup>+</sup> )	0	6,941	1	6,941	0,000	0,00
(Na <sup>+</sup> )	1,215	22,990	1	22,99	0,053	1,14
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0	18,039	1	18,039	0,000	0,00
(Mg <sup>2+</sup> )	19,053	24,305	2	12,1525	1,568	33,90
(K <sup>+</sup> )	0,449	39,098	1	39,098	0,011	0,25
(Ca <sup>2+</sup> )	59,962	40,078	2	20,039	2,992	64,71

<b>SUMA Σ</b>	<b>4,624</b>
---------------	--------------

### 4.3. Piper-ov dijagram

U hidrogeologiji se za grafičko prikazivanje osnovnog ionskog sastava vode najčešće koristi Piperov dijagram (Piper, 1953). Na Piperovom trojnom dijagramu (slika 4.7.), rezultati analize sastava vode nanose se u trokutaste dijagrame. Na lijevi trokut nanose se postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih kationa, odnosno Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>. Na desni trokut nanose se postotni udjeli ekvivalenata najvažnijih aniona, odnosno Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

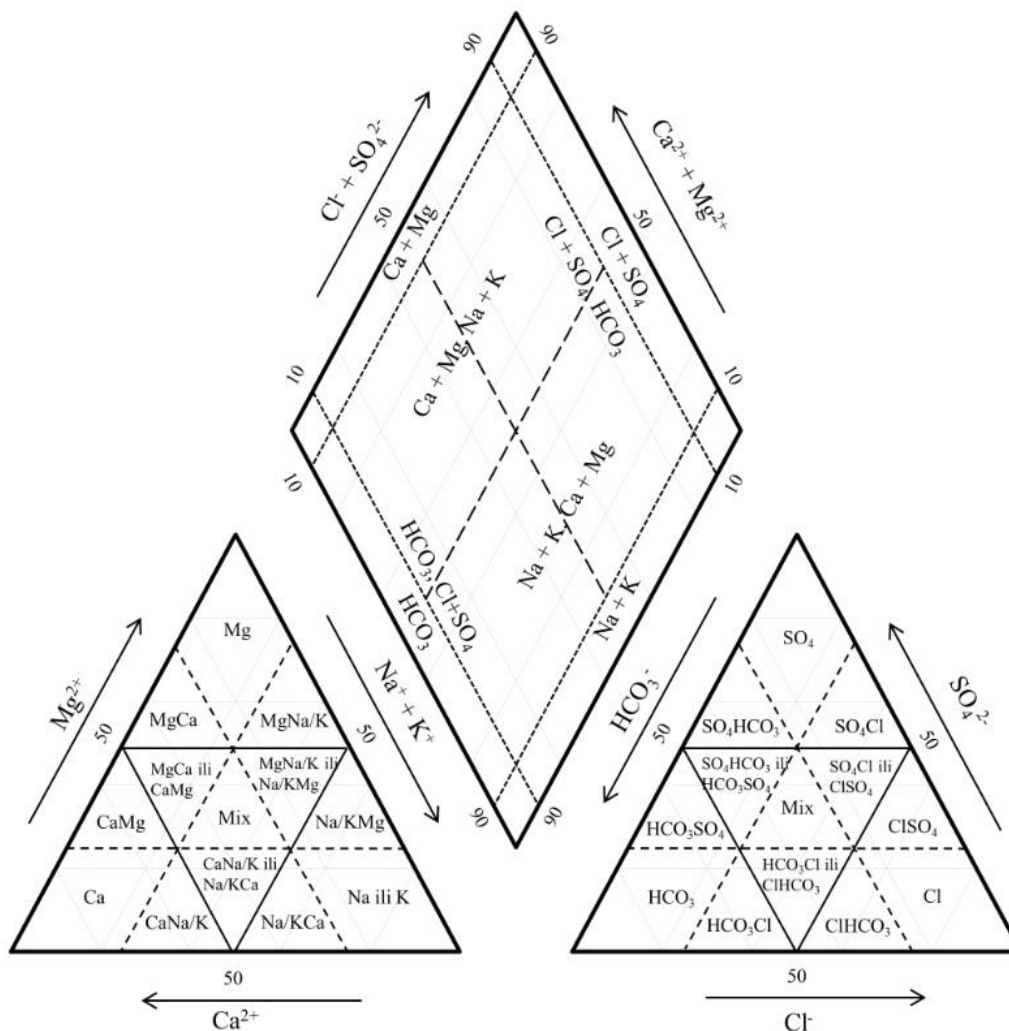
Između njih je smješten romb, na čijim su nasuprotnim stranicama nanesene sume postotnih udjela grupe kationa i aniona. Sastav nekog uzorka vode određuju dvije točke. Jedna u trokutu kationa i druga u trokutu aniona. Te točke određuju kationski i anionski facijes vode. Sjecište dvaju pravaca u rombu označuje ukupan sastav vode (Halle, 2004).



Slika 4.7. Piperov dijagram i smještaj točaka koje prikazuju postotni udio aniona i kationa te njihov položaj u rombu (Freeze & Cherry, 1979)

Slika 4.8. prikazuje kriterij za razmještaj vodnih facijesa u rombu Piperova dijagrama. Položaj točaka u trokutima ili položaj zajedničke točke u rombu određuje vodni facijes kojem pripada analizirana voda. Vodne facijese određuju otopljeni anioni i kationi. Prema kationima voda se dijeli na kalcijске, magnezijске i natrijske. Prema anionima se dijeli na hidrogenkarbonatne, kloridne i sulfatne.

Kada se govori o kemijskoj klasifikaciji podzemnih voda, koncentracija uobičajenih iona u podzemnoj vodi u pravilu se izvješćuje u obliku sadržane mase miligrama u litri vode.



Slika 4.8. Prikaz vodnih facijesa u Piperovom dijagramu (Freeze & Cherry, 1979; modificirala Buškulić, 2019)

Za određivanje hidrogeokemijskog facijesa korištena je programska platforma GW Chart (USGS, 2000). Kao jedinice za unos u dijagram korišteni su meq/L.

#### 4.4. Izotopni sastav

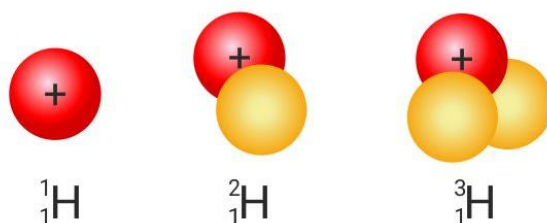
Izotopi su atomi čije jezgre sadrže isti broj protona, ali različit broj neutrona. Izraz „izotop“ potječe iz grčkog jezika (značenja isto mjesto) i označava da izotopi zauzimaju isti položaj u periodnom sustavu elemenata.

Izotope možemo podijeliti na dvije temeljne vrste, stabilne i nestabilne (radioaktivne) vrste. Stabilne izotope karakterizira to što im se jezgra tijekom vremena ne mijenja, za razliku od radioaktivnih izotopa kod kojih jezgra nakon određenog vremena doživi radioaktivni raspad.

Izotopi kisika i vodika se često koriste za razumijevanje hidrogeoloških procesa poput oborina, punjenja vodonosnika, interakcije podzemnih i površinskih voda i hidrologije sliva (Yeh et al., 2014).

Do 1931. pretpostavljalo se da se vodik sastoji samo od jednog izotopa. Urey et al. (1932) otkrili su prisutnost drugog stabilnog izotopa, deuterija. Također, uz ova dva stabilna izotopa vode postoji i treći, prirodni, ali radioaktivni izotop,  $^3\text{H}$ , tricij (slika 4.9.).

Rosman & Taylor (1998) su dali prosječnu zastupljenost vodikovih stabilnih izotopa:  $^1\text{H}$ : 99,9885% i  $^2\text{H}$ : 0,0115%.



Slika 4.9. Izotopi vodika:  $^1\text{H}$  (1 proton u jezgri),  $^2\text{H}$  (1 proton i 1 neutron) i  $^3\text{H}$  (1 proton i 2 neutrona)

Kisik je najzastupljeniji element na Zemlji. Javlja se u plinovitim, tekućim i čvrstim stanjima, od kojih je većina termički stabilna u velikim temperaturnim rasponima. Te činjenice čine kisik jednim od najzanimljivijih elemenata u geokemiji izotopa. Kisik ima tri stabilna izotopa sa sljedećom zastupljenošću (Rosman & Taylor, 1998):  $^{16}\text{O}$ : 99,757%,  $^{17}\text{O}$ : 0,038%,  $^{18}\text{O}$ : 0,205%.

Koncentracija stabilnih izotopa izražava se kao omjer rjeđeg i zastupljenijeg izotopa, a najviše se koristi veličina  $\delta$  koja predstavlja relativno odstupanje omjera danih izotopa u

nekom materijalu od omjera u standardnom materijalu izraženo u promilima (‰) (Krajcar Bronić, 2007). Vrijednost je definirana kao:

$$\delta (\text{‰}) = R(\text{uzorak}) - R(\text{standard}) / R(\text{standard}) * 1000 \quad (4-7)$$

gdje „R“ predstavlja izmjereni omjer izotopa. Ako je  $\delta A > \delta B$ , tada je A obogaćen „teškim“ izotopima u odnosu na B (Hoef, 2014).

Svi materijali koji sadrže više težeg izotopa imaju pozitivne  $\delta$  vrijednosti, a oni koji imaju manjak težeg izotopa imaju negativne  $\delta$  vrijednosti (Krajcar Bronić, 2007). Postoji niz standarda za izotope vodika. Za mjerenje  $\delta$  vrijednosti za  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  koristi se referentni standard, nulte točke  $\delta$ -skale, V-SMOW (engl. Vienna Standard Mean Ocean Water) (Hoef, 2014).

Iako izotopi imaju sva svojstva kemijskog elementa, zbog razlike u masama dolazi i do male, ali značajne razlike u energiji veze. Stoga svaka kemijska reakcija ili fizikalna promjena unosi promjene u izotopni sastav produkata, te sa poznavanjem izotopnog sastava nekog materijala može se zaključiti o njegovom porijeklu, odnosno uvjetima postanka. Razlika između izotopnog sastava početnog i krajnjeg produkta neke reakcije naziva se izotopna frakcionacija. Posebno je izražena frakcionacija (odvajanje) izotopa kod promjene agregatnog stanja, npr. brže isparavaju lakši izotopi, a teži izotopi lakše kondenziraju.

Treba spomenuti da izotopna frakcionacija u procesima promjene faza jako ovisi o temperaturi. Teže molekule vode koje sadrže  $^2\text{H}$  ili  $^{18}\text{O}$  teže će isparavati iz oceana, pa će tako oceani ostati bogatiji težim izotopima, a vodena para osiromašena, dakle imat će negativnije  $\delta$  vrijednosti. Kondenzacija je pak proces u kojem se najprije kondenziraju teže molekule, a vodena para u oblacima ostaje sve siromašnija težim izotopima. Ovi procesi rezultiraju vrlo uočljivim promjenama u vremenskoj i prostornoj raspodjeli izotopnog sastava oborina. Tako oborine koje padaju sve kasnije na putu zračnih masa od obale oceana preko kontinenta imaju sve negativnije  $\delta$  vrijednosti.

Najnegativnije  $\delta$  vrijednosti imaju polarna područja jer su jače osiromašene težim izotopima nego ekvatorijalna područja. Isto se dešava kod sezonskih varijacija pa se tako ljeti očekuju pozitivnije vrijednosti nego zimi. Oborine na većim nadmorskim visinama su negativnije nego na nižim. Površinske vode, pogotovo stajaće vode lakše gube izotope, zbog isparavanja



pa voda u njima poprima pozitivnije  $\delta$  vrijednosti. Općenito se može reći da se povećanjem temperature povećavaju  $\delta$  vrijednosti i obrnuto.

Najčešća molekula vode se sastoji od vodika  $^1\text{H}$  i kisika  $^{16}\text{O}$ . Molekule s jednim težim izotopom  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ili  $\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  se lako i precizno mogu mjeriti (Krajcar Bronić, 2007).

Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. International Atomic Energy Agency – IAEA) provodi svjetsko istraživanje izotopnog sastava mjesečnih oborina više od 50 godina. Globalna distribucija  $^2\text{H}$  i  $^{18}\text{O}$  u kiši praćena je od 1961. godine mrežom stanica (Yurtsever 1975). Iz ove opsežne baze podataka može biti zaključeno kako geografski i meteorološki čimbenici (kišnica, temperatura, vlaga) utječu na izotopni sastav oborina. Postoji vrlo dobra korelacija između  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u oborinama, koju je Craig (1961) opisao kao:

$$\delta\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (4-8)$$

Ovaj odnos, prikazan jednadžbom 4-8, se naziva globalna linija oborinske vode (engl. Global Meteoric Water Line – GMWL).

Osim GMWL, za prikaz omjera  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  može se koristiti i „lokalna linija oborinske vode LMWL (engl. Local Meteoric Water Line - LMWL).

Za mjerenje izotopa  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  u vodi korišten je uređaj tvrtke LGR (engl. Los Gatos Research) u laboratoriju za spektroskopiju RGNF-a. Uređaj se temelji na principu laserske apsorpcijske spektroskopije (engl. Laser Absorption Spectroscopy – LAS). Za pripremu, obradu i interpretaciju podataka primijenjen je informacijski sustav za upravljanje laboratorijskim podacima LIMS (engl. Laboratory information management system; Coplen & Wassenaar, 2015).

Standardi koji su korišteni jesu radni standardi tvrtke LGR prikazani su u tablici 4.3., a svi rezultati prikazani su u odnosu na VSMOW.

Tablica 4.3. Korišteni radni standardi tvrtke LGR

Standard	$\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)
1C	$-154 \pm 0,5$	$-19,49 \pm 0,15$
2C	$-123,7 \pm 0,5$	$-16,24 \pm 0,15$
3C	$-97,3 \pm 0,5$	$-13,39 \pm 0,15$
4C	$51,6 \pm 0,5$	$-7,94 \pm 0,15$
5C	$-9,2 \pm 0,5$	$-2,69 \pm 0,15$
1E	$-165,7 \pm 0,5$	$-21,28 \pm 0,15$
5E	$-9,9 \pm 0,5$	$-2,99 \pm 0,15$

Svi uzorci su čuvani na hladnom, tamnom mjestu. Uzorci su filtrirani te preneseni u bočice namijenjene za izotopnu analizu (slika 4.10.). Ukupno je uzeto 37 uzoraka u razdoblju od šest mjeseci. Uzorci su mjereni u nekoliko serija, a laboratorijske oznake su se kretale od W-1603 do W-1647.



Slika 4.10. Filtrirani i pripremljeni uzorci za obradu

## 5. Rezultati i diskusija

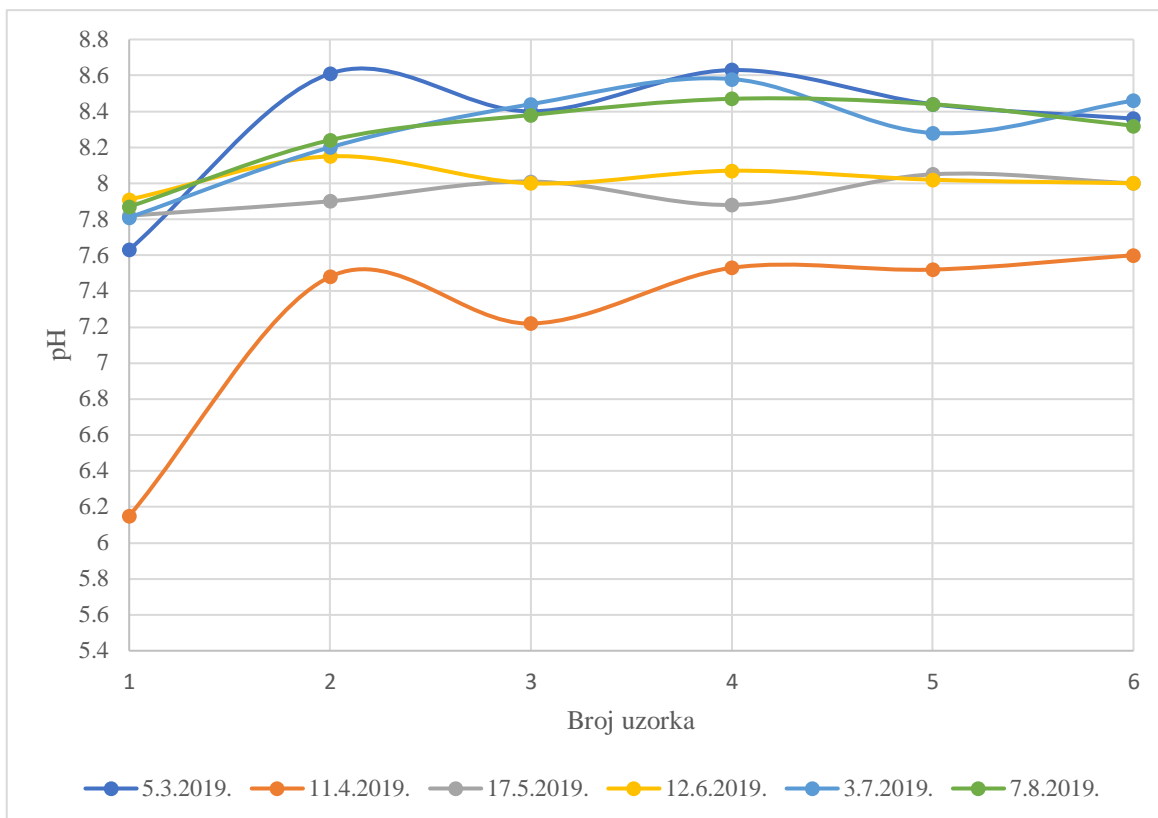
### 5.1. Terenska mjerenja

In situ mjerenja su obuhvaćala određivanje pH vode, električna vodljivost te oksidacijsko – reduksijski potencijal (ORP) i temperatura vode. U tablici 5.1. prikazane su pH vrijednosti od ožujka do kolovoza 2019. godine. Brojevi od 1 do 6 označavaju broj uzoraka na slikama 5.1. do 5.4.

Tablica 5.1. Izmjerene pH vrijednosti uzoraka vode

<b>Datum uzorkovanja</b>	<b>Izvor Rakovac (1)</b>	<b>T1 (2)</b>	<b>T2 (3)</b>	<b>T3 (4)</b>	<b>T4 (5)</b>	<b>T5 (6)</b>
<b>5.3.2019.</b>	7,63	8,61	8,4	8,63	8,44	8,36
<b>11.4.2019.</b>	6,15	7,48	7,22	7,53	7,52	7,6
<b>17.5.2019.</b>	7,82	7,9	8,01	7,88	8,05	8
<b>12.6.2019.</b>	7,91	8,15	8	8,07	8,02	8
<b>3.7.2019.</b>	7,81	8,2	8,44	8,58	8,28	8,46
<b>7.8.2019.</b>	7,87	8,24	8,38	8,47	8,44	8,32

Na temelju mjerenja napravljen je pH graf po datumima uzorkovanja (slika 5.1.). Izvor Rakovac kroz mjesec pokazuje slične vrijednosti pH, odnosno u rasponu od 7,63 do 7,91. Veća oscilacija vidi se u travnju kada pH vode pada na 6,15. Razlog za takvo opadanje pH mogla bi biti značajnija količina oborina. Prema podacima preuzetih sa Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) analiza količina oborine za travanj 2019. godine koje su izražene u postotcima (%) višegodišnjeg prosjeka (1981. – 2010.) pokazuje da su količine oborine bile većinom iznad višegodišnjeg prosjeka ([https://meteo.hr/klima.php?section=klima\\_pracenje&param=ocjena&MjesecSezona=4&Godina=2019](https://meteo.hr/klima.php?section=klima_pracenje&param=ocjena&MjesecSezona=4&Godina=2019)). Također, prema podacima o dnevnim količinama oborina za postaju Mrzlo Polje Žumberačko (Tablica 5. 12.) može se uočiti kako je dva dana prije uzorkovanja palo 52,2 mm oborine, a na sami dan uzorkovanja 15 mm oborine.



Slika 5.1. Graf pH vrijednosti po datumima uzorkovanja

U tablici 5.2. nalaze se izmjereni podaci za električnu vodljivost. Svi podaci su izraženi u  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Tablica 5.2. Izmjerene vrijednosti električne vodljivosti

Datum uzorkovanja	Izvor Rakovac (1)	T1 (2)	T2 (3)	T3 (4)	T4 (5)	T5 (6)
<b>5.3.2019.</b>	420	426	475	460	483	484
<b>11.4.2019.</b>	432	441	482	479	497	507
<b>17.5.2019.</b>	428	432	482	507	528	542
<b>12.6.2019.</b>	379	420	444	477	486	538
<b>3.7.2019.</b>	428	433	462	460	482	489
<b>7.8.2019.</b>	448	486	507	520	541	562

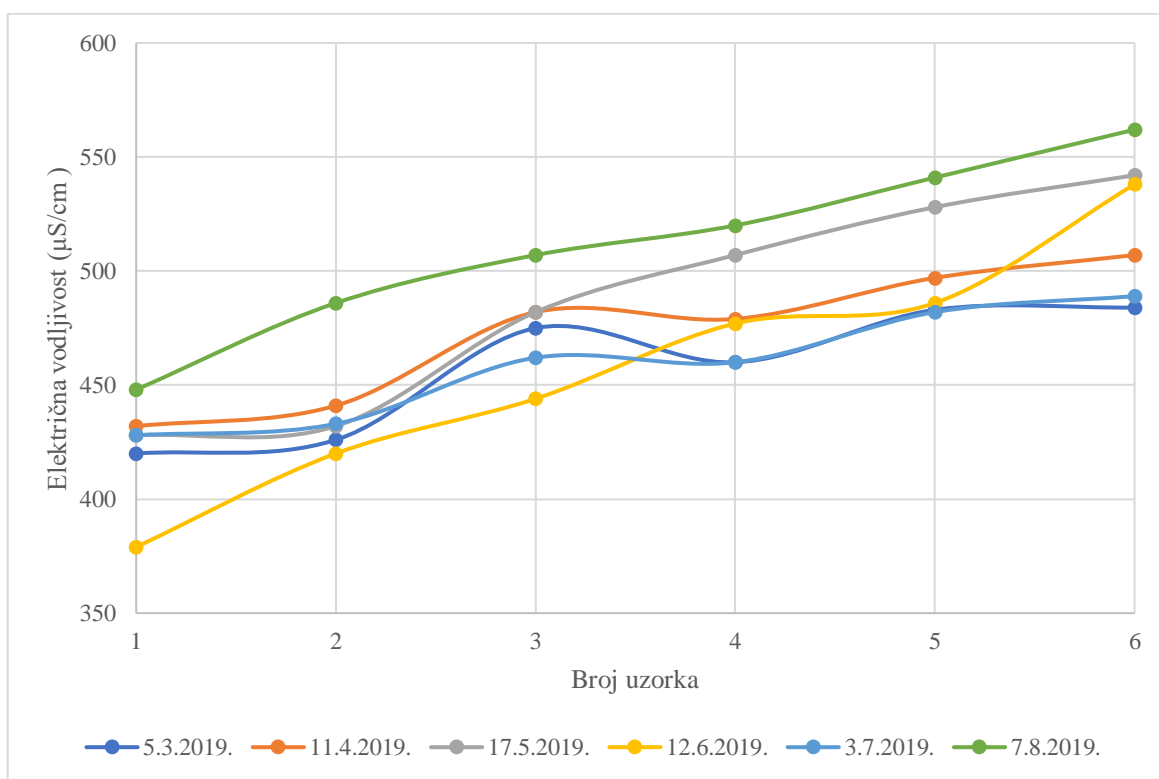
Povećanjem primjesa u vodi povećava se električna vodljivost. Prirodne vode imaju veću vodljivost ukoliko se nalaze na podlozi od topljivih stijena (npr. vapnencu), a sukladno tome

nižu vodljivost imaju vode na granitnoj podlozi (Matonićkin Kepčija, 2018). Podjela voda prema električnoj vodljivosti dana je u tablici 5.3.

Tablica 5.3. Vrsta vode prema električnoj vodljivosti (Dadić, 2003)

Vrsta vode	Električna vodljivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Jako čista voda (demineralizirana)	< 0,05
Pitka	< 1000
Mineralna	1000-3000
Bočata	> 1000
Morska	> 50 000

Vrijednosti električne vodljivosti se kreću od 379  $\mu\text{S}/\text{cm}$  do 562  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Iz grafa na slici 5.2. može se zaključiti kako električna vodljivost je najniža na izvoru Rakovac te ona postepeno raste što se više udaljavamo od izvora. Ovi rezultati su logični s obzirom da električna vodljivost je proporcionalna količini otopljenih tvari u vodi. Najmanja količina otopljenih tvari je direktno na izvoru, dok je najveća na najudaljenijoj točki od izvora. Također, može se zaključiti kako voda sa istraživanog područja spada u pitke vode prema Dadić, 2003.



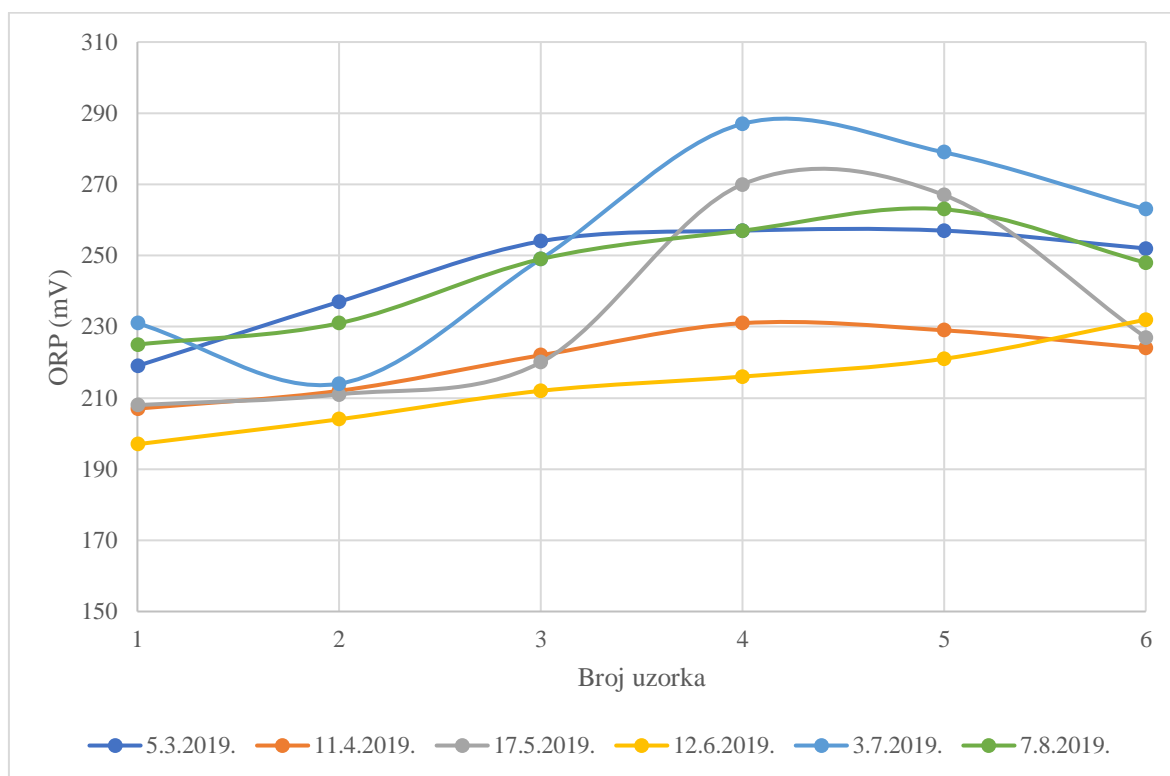
Slika 5.2. Graf električne vodljivosti po datumima uzorkovanja

U tablici 5.4. prikazani su podaci za oksidacijsko – redukcijski potencijal izražen u mV kroz vrijeme uzorkovanja za svaku točku.

Tablica 5.4. Izmjerene vrijednosti oksidacijsko – redukcijskog potencijala

Datum uzorkovanja	Izvor Rakovac (1)	T1 (2)	T2 (3)	T3 (4)	T4 (5)	T5 (6)
5.3.2019.	219	237	254	257	257	252
11.4.2019.	207	212	222	231	229	224
17.5.2019.	208	211	220	270	267	227
12.6.2019.	197	204	212	216	221	232
3.7.2019.	231	214	249	287	279	263
7.8.2019.	225	231	249	257	263	248

Iz podataka priloženih u tablici 5.4. vidi se da nema negativnih razina ORP-a. Uzorci pokazuju vrijednosti u rasponu od 197 do 287 mV. Neke od najmanjih zabilježenih vrijednosti izmjerene su na izvoru Rakovac u kojem voda ima dominantno oksidativne uvjete.



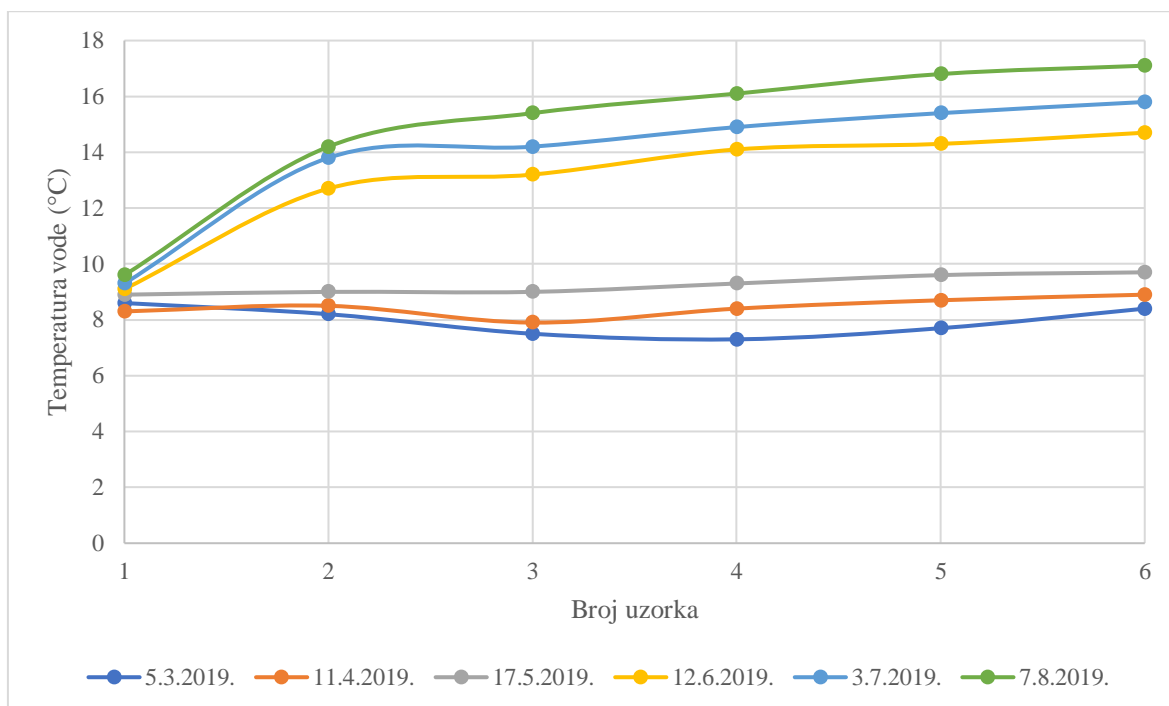
Slika 5.3. Graf oksidacijsko – redukcijskog potencijala po datumima uzorkovanja

Tablica 5.5. prikazuje dobivene vrijednosti za temperaturu vode izraženu u °C.

Tablica 5.5. Izmjerene vrijednosti temperature vode

Datum uzorkovanja	Izvor Rakovac (1)	T1 (2)	T2 (3)	T3 (4)	T4 (5)	T5 (6)
5.3.2019.	8,6	8,2	7,5	7,3	7,7	8,4
11.4.2019.	8,3	8,5	7,9	8,4	8,7	8,9
17.5.2019.	8,9	9	9	9,3	9,6	9,7
12.6.2019.	9,1	12,7	13,2	14,1	14,3	14,7
3.7.2019.	9,3	13,8	14,2	14,9	15,4	15,8
7.8.2019.	9,6	14,2	15,4	16,1	16,8	17,1

Iz grafa 5.4. se može uočiti porast temperature vode iz mjeseca u mjesec. Temperature vode na izvoru Rakovac ne prelaze 9,6 °C te su to ujedno i najniže izmjerene vrijednosti temperature vode. Maksimalne temperature unutar svakog mjeseca su zabilježene na najudaljenijoj točki (T5) od izvora koja pripada rijeci Bregani.



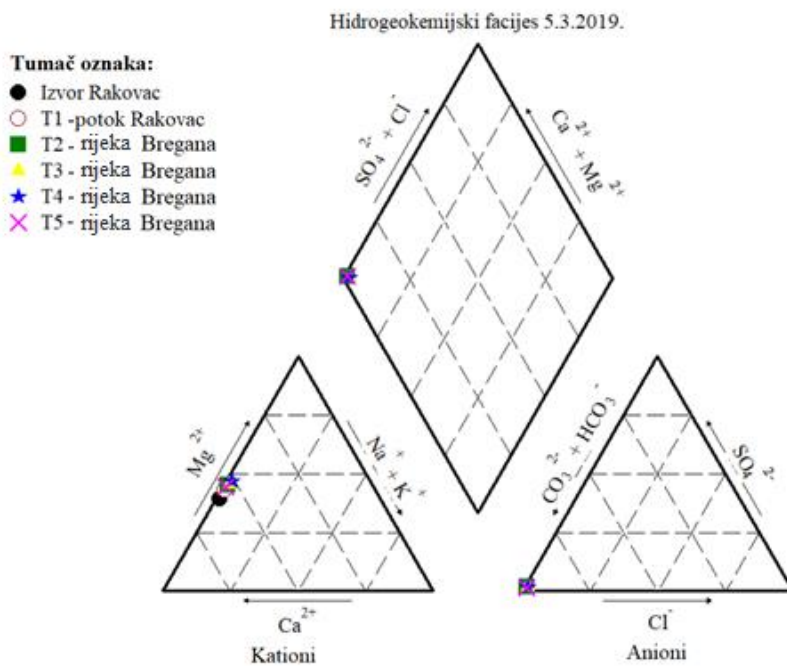
Slika 5.4. Graf temperature vode po datumima mjerenja

## 5.2. Laboratorijska mjerenja

### 5.2.1. Hidrogeokemijski facijes

Iz analiza vode ionskim kromatografom i titracijom dobivene su brojčane vrijednosti koncentracija svih osnovnih aniona i kationa. Razlika ionske ravnoteže u svim uzorcima je bila ispod  $\pm 10\%$ , odnosno od  $-1,99\%$  do  $4,36\%$ . Na temelju tih podataka su uz pomoć Piperovog dijagrama određeni hidrogeokemijski facijesi. Na temelju hidrogeokemijskih značajki može se dobiti jasniji uvid u stijene kroz koje teče voda, budući da tijekom protoka voda otapa minerale i organsku tvar. Također, značajan je i proces ionske zamjene, zbog čega se voda na svom putu od površine terena obogaćuje različitim ionima.

Slike od 5.5. do 5.9. prikazuje Piper-ove dijagram za datume uzorkovanja vode. Različitim simbolima je označena svaka lokacija uzorkovanja.

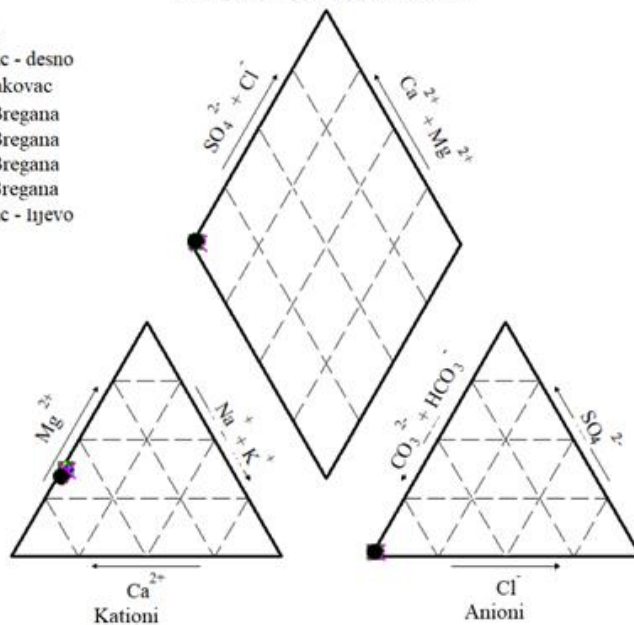


Slika 5.5. Piperov dijagram za datum 5.3.2019.



Hidrogeokemijski facijes 11.4.2019.

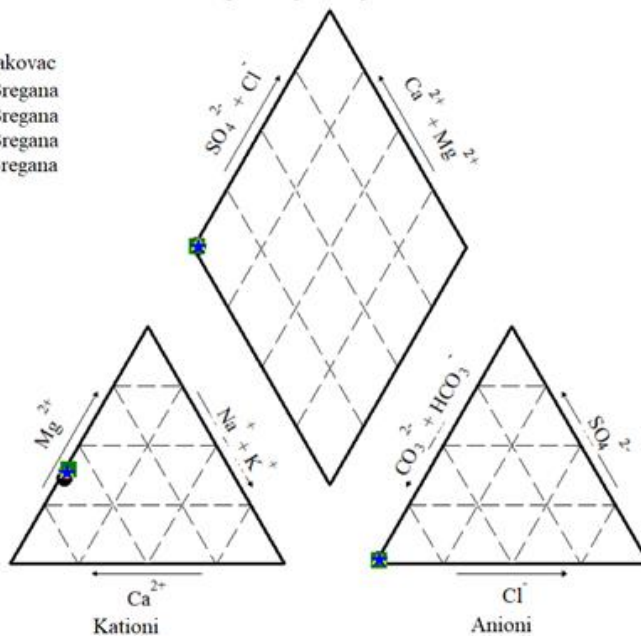
- Tumač oznaka:**
- Izvor Rakovac - desno
  - T1 -potok Rakovac
  - T2 - rijeka Bregana
  - ▲ T3 - rijeka Bregana
  - ★ T4 - rijeka Bregana
  - ✕ T5 - rijeka Bregana
  - ✚ Izvor Rakovac - lijevo



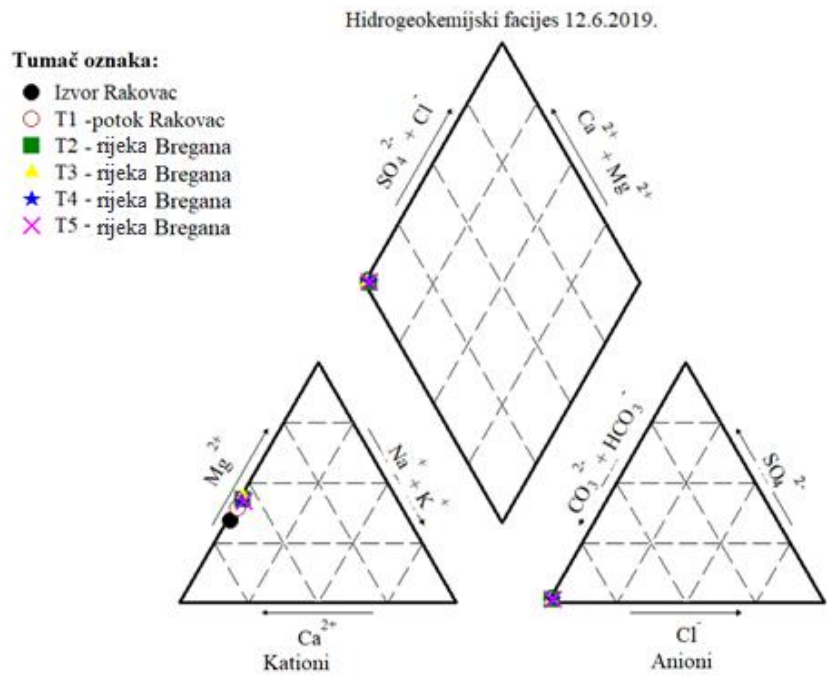
Slika 5.6. Piperov dijagram za datum 11.4.2019.

Hidrogeokemijski facijes 17.5.2019.

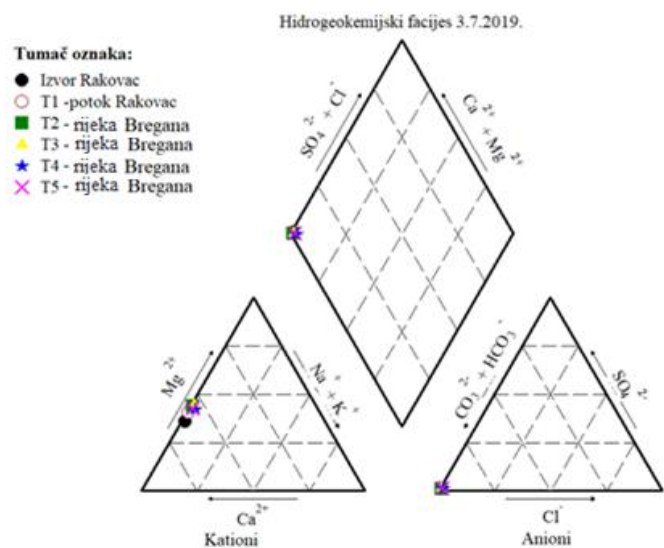
- Tumač oznaka:**
- T1 -potok Rakovac
  - T2 - rijeka Bregana
  - T3 - rijeka Bregana
  - ▲ T4 - rijeka Bregana
  - ★ T5 - rijeka Bregana



Slika 5.7. Piperov dijagram za datum 17.5.2019.



Slika 5.8. Piperov dijagram za datum 12.6.2019.



Slika 5.9. Piperov dijagram za datum 3.7.2019.

S obzirom na koncentracije kationa, svi uzorci vode pripadaju kalcijско – magnezijском tipu vode. S obzirom na koncentracije aniona uzorkovana voda sa svih lokacija pripada hidrogenkarbonatnom tipu vode. Iz Piperovog dijagrama vidljivo je da uzorkovana voda iz izvora Rakovac, potoka Rakovac i rijeke Bregane prema svom ionskom sastavu pripada  $\text{CaMgHCO}_3$  (kalcijско-magneziјско-hidrogenkarbonatnom) tipu voda.

Međutim, zanimljivo je kako voda sadrži puno niže koncentracije magnezija nego što je to očekivano s obzirom na geologiju stijena. Potencijalno je moguće da dolazi do dedolomitizacije koja bi mogla objasniti niske koncentracije magneziju u vodi u odnosu na koncentracije kalcija.

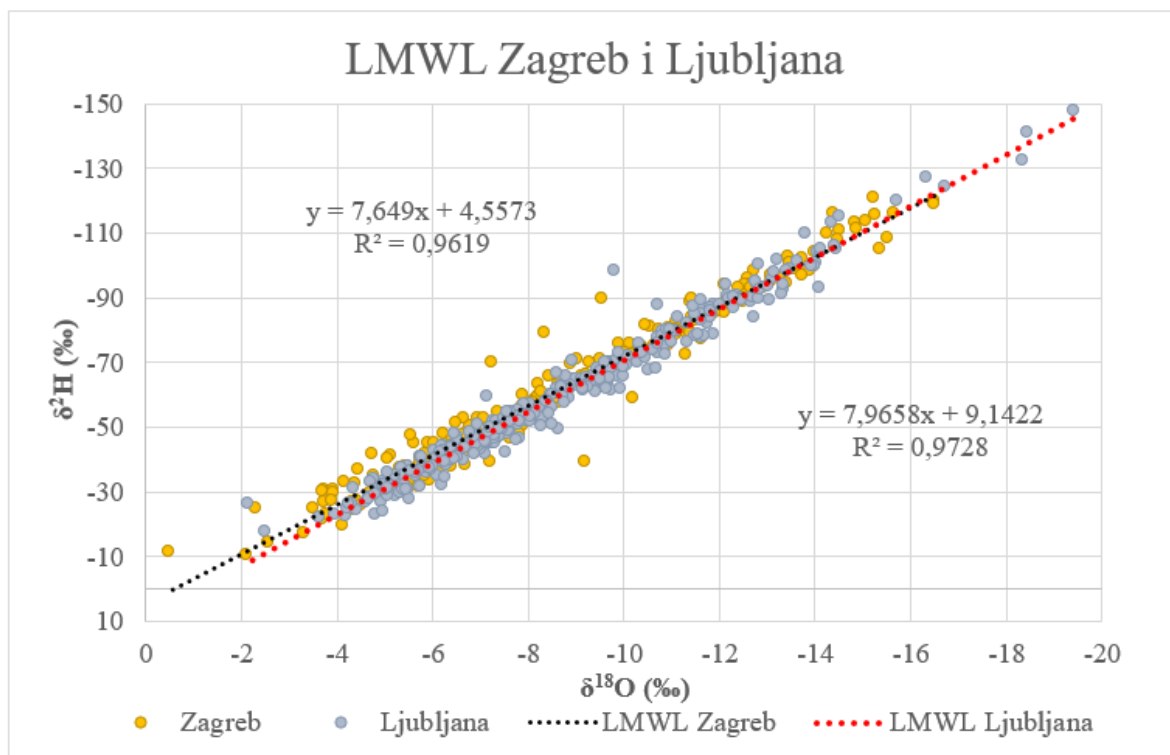
### 5.2.2. Stabilni izotopi

Globalna mreža izotopa u oborini temelji se na stotinama stanica koje prate oborine širom svijeta. U bazi GNIP-a (engl. Global Network of Isotopes in Precipitation - GNIP) nalaze se podaci o stabilnim ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  i  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) i nestabilnim ( $^3\text{H}$ ) izotopima u oborini. Podaci dobiveni iz GNIP-a omogućavaju usporedbu izotopnog sastava oborine kako bi definirali njeno podrijetlo (IAEA, 2019).

Podaci o stabilnim izotopima sa stanica Zagreb i Zagreb Grič su korišteni pri izradi LMWL Zagreb, a podaci o stabilnim izotopima na području Ljubljane pri izradi LMWL Ljubljane te su prikazani na slici 5.10. Radi lakše usporedbe izotopnog sastava svi podaci su stavljeni na jedan graf.

Vrlo važno je napomenuti da nekoliko parametara utječe na izotopni sastav vode, a to su temperatura zraka, evaporacija, nadmorska visina, količina oborina.

Radi daljnje interpretacije podataka bitno je reći kako se područje Ljubljane na kojem su mjereni stabilni izotopi nalazi na 282 m n. m., a područje Zagreba za stanicu Zagreb na 165 m n. m. i Zagreb Griča na 157 m n. m.



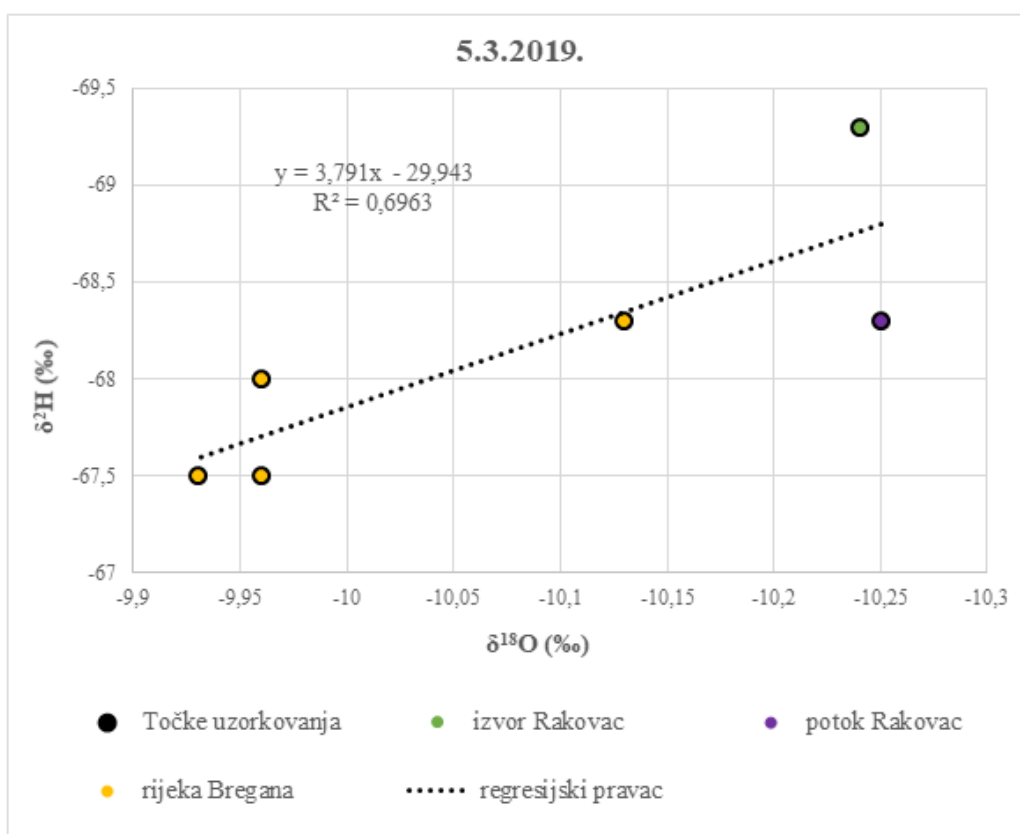
Slika 5.10. LMWL Zagreb i Ljubljana

Nakon obrade uzoraka u Laboratoriju za spektroskopiju dobiveni su podaci o izotopnom sastavu za svaku lokaciju i za svaki datum uzorkovanja. Podaci za svaki datum uzorkovanja su prikazani (Tablica 5.6. do 5.11.) zajedno sa laboratorijskom oznakom. Također, na temelju podataka su izrađeni grafikoni (Slika 5.11. do 5.16.) na kojima X os predstavlja  $\delta^{18}\text{O}$  u promilima, a Y os  $\delta^2\text{H}$  također u promilima u odnosu na SMOW. Iznad svake linije prikazana je jednadžba pravca te njen koeficijent determinacije.

Radi lakšeg snalaženja na grafovima, različitim bojama su označene različite lokacije uzorkovanja. Izvor Rakovac je označen zelenom bojom, potok Rakovac ljubičastom i rijeka Bregana (T3-T5) žutom bojom.

Tablica 5.6. Podaci izotopne analize za 5.3.2019.

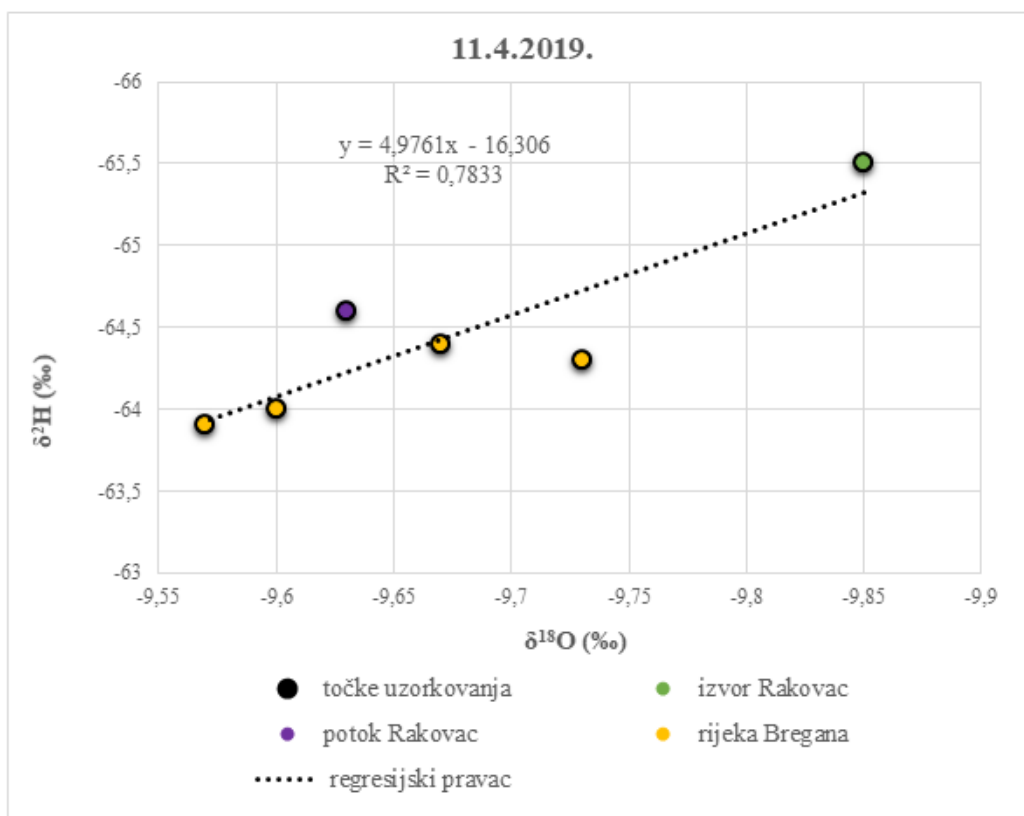
Laboratorijska oznaka	Mjesto uzorkovanja i oznaka	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
W-1603	izvor Rakovac	-69,3	-10,24
W-1604	potok Rakovac – T1	-68,3	-10,25
W-1605	rijeka Bregana – T2	-68,3	-10,13
W-1606	rijeka Bregana – T3	-68	-9,96
W-1607	rijeka Bregana – T4	-67,5	-9,93
W-1608	rijeka Bregana – T5	-67,5	-9,96



Slika 5.11. Graf stabilnih izotopa vode za datum 5.3.2019.

Tablica 5.7. Podaci izotopne analize za 11.4.2019.

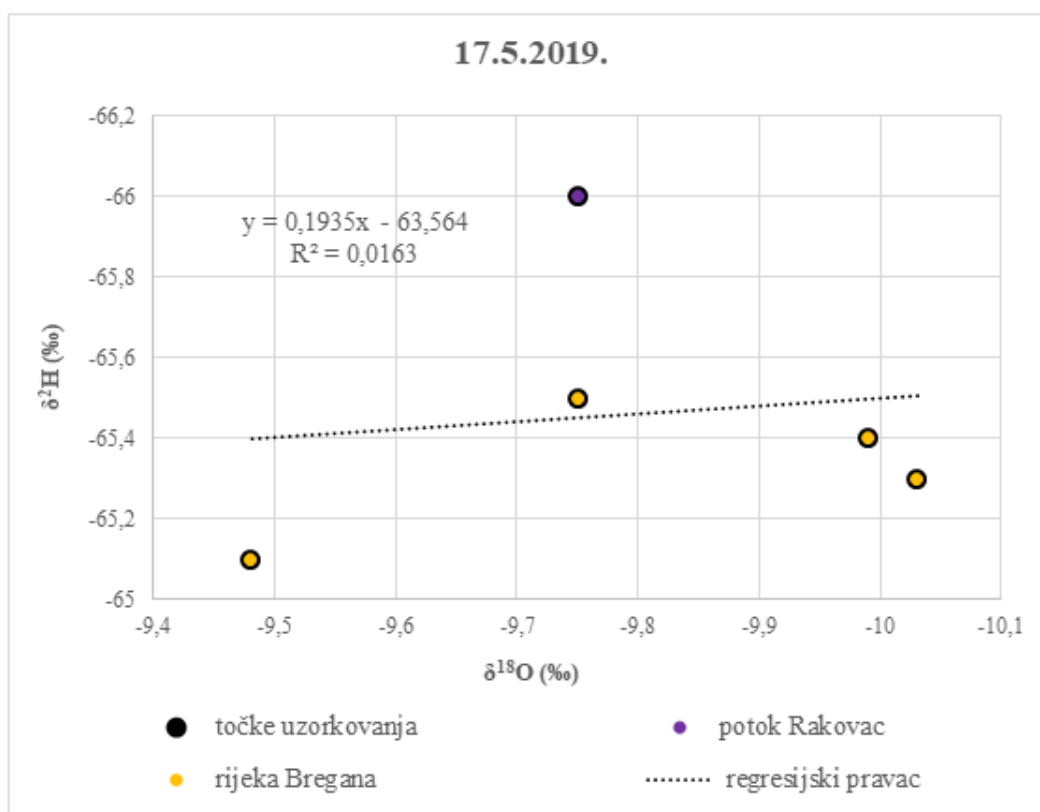
Laboratorijska oznaka	Mjesto uzorkovanja i oznaka	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
W-1614	izvor Rakovac	-65,5	-9,85
W-1609	potok Rakovac – T1	-64,6	-9,63
W-1610	rijeka Bregana – T2	-64,4	-9,67
W-1611	rijeka Bregana – T3	-64,3	-9,73
W-1612	rijeka Bregana – T4	-63,9	-9,57
W-1613	rijeka Bregana – T5	-64	-9,6



Slika 5.12. Graf stabilnih izotopa za datum 11.4.2019.

Tablica 5.8. Podaci izotopne analize za datum 17.5.2019.

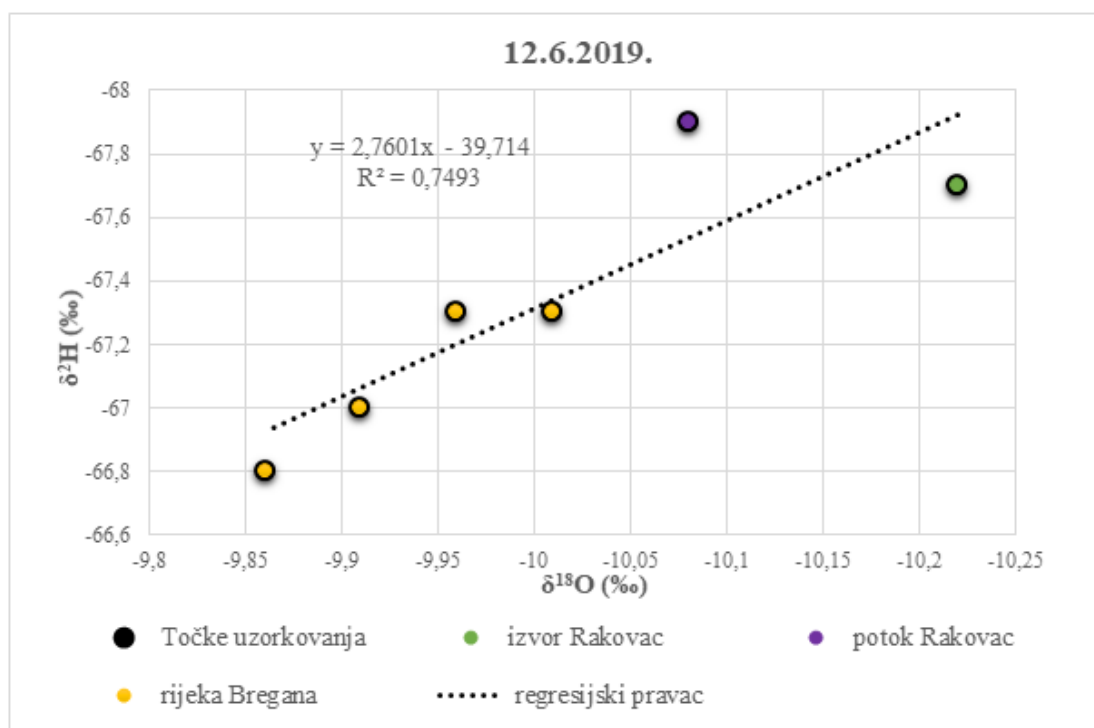
Laboratorijska oznaka	Mjesto uzorkovanja i oznaka	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
W-1624	potok Rakovac – T1	-66	-9,75
W-1625	rijeka Bregana – T2	-65,5	-9,75
W-1626	rijeka Bregana – T3	-65,4	-9,99
W-1627	rijeka Bregana – T4	-65,3	-10,03
W-1628	rijeka Bregana – T5	-65,1	-9,48



Slika 5.13. Graf stabilnih izotopa za datum 17.5.2019.

Tablica 5.9. Podaci izotopne analize za datum 12.6.2019.

Laboratorijska oznaka	Mjesto uzorkovanja i oznaka	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
W-1630	izvor Rakovac	-67,7	-10,22
W-1631	potok Rakovac – T1	-67,9	-10,08
W-1632	rijeka Bregana – T2	-67,3	-9,96
W-1633	rijeka Bregana – T3	-67,3	-10,01
W-1634	rijeka Bregana – T4	-67	-9,91
W-1635	rijeka Bregana – T5	-66,8	-9,86

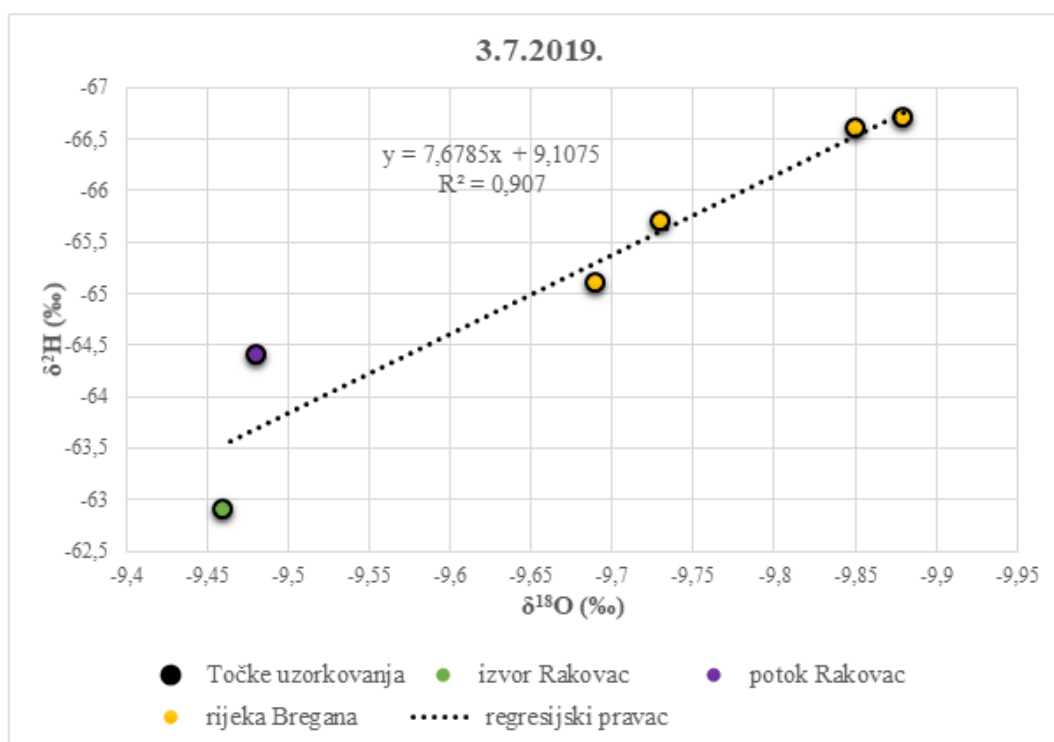


Slika 5.14. Graf stabilnih izotopa za datum 12.6.2019.



Tablica 5.10. Podaci izotopne analize za datum 3.7.2019.

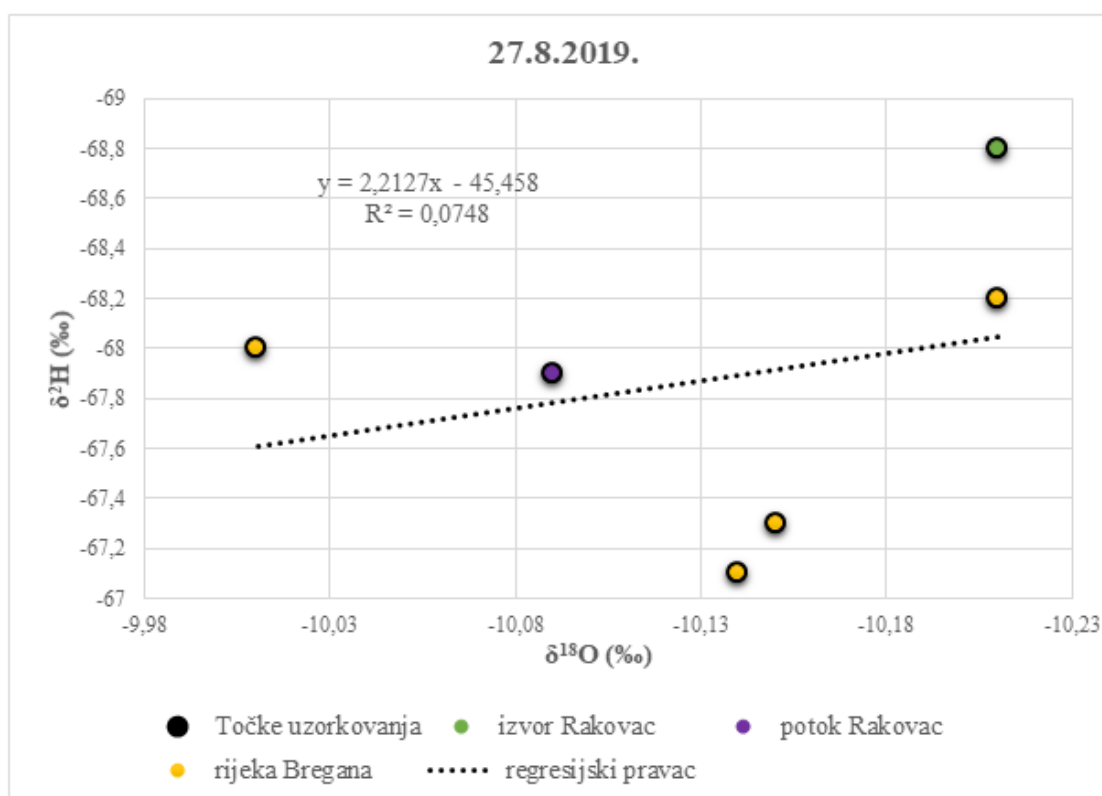
Laboratorijska oznaka	Mjesto uzorkovanja i oznaka	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
W-1636	izvor Rakovac	-62,9	-9,46
W-1637	potok Rakovac – T1	-64,4	-9,48
W-1638	rijeka Bregana – T2	-66,6	-9,85
W-1639	rijeka Bregana – T3	-66,7	-9,88
W-1640	rijeka Bregana – T4	-65,7	-9,73
W-1641	rijeka Bregana – T5	-65,1	-9,69



Slika 5.15. Graf stabilnih izotopa za datum 3.7.2019.

Tablica 5.11. Podaci izotopne analize za datum 27.8.2019.

Laboratorijska oznaka	Mjesto uzorkovanja i oznaka	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
W-1642	izvor Rakovac	-68,8	-10,21
W-1643	potok Rakovac – T1	-67,9	-10,09
W-1644	rijeka Bregana – T2	-68	-10,1
W-1645	rijeka Bregana – T3	-68,2	-10,21
W-1646	rijeka Bregana – T4	-67,3	-10,15
W-1647	rijeka Bregana – T5	-67,1	-10,14



Slika 5.16. Graf stabilnih izotopa za datum 27.8.2019.

Od dobivenih rezultata mogu se izdvojiti datumi 17.5. i 27.8.2019. koji koeficijentom determinacije jako odudaraju od ostalih rezultata. Koeficijent determinacije za 17.5.2019. iznosi 0,0163, a za 27.8.2019. 0,0784.

Mogući razlog takvih rezultata su obilnije oborine na dan uzorkovanja ili dan prije. Podaci o količinama oborina nisu dostupni za istraživano područje, najbliža postaja sa dostupnim podacima je postaja Mrzlo Polje Žumberačko. U tablici 5.12. su prikazani podaci o dnevnim količinama oborina sa kišomjerne stanice Mrzlo Polje Žumberačko za 2019. godinu koje je ustupio Državni hidrometeorološki zavod.

*Tablica 5.12. Dnevna količina oborine (mm) za postaju Mrzlo Polje Žumberačko za 2019. godinu*

dani	ožujak	travanj	svibanj	lipanj	srpanj	kolovoz
1			4,0			
2	0,0			0,0		
3					41,0	12,9
4		1,5	7,0			12,5
5	2,0	1,0	18,0			
6		32,4	19,4	5,0		
7			2,2		7,0	
8	0,0	6,3			40,0	
9	0,5	52,2			10,0	
10			16,0		5,0	
11	0,0	15,0	5,0			
12	12,4	14,3	0,5	1,0		
13		6,0	56,0		1,0	
14			53,0		0,5	34,0
15			14,0		0,0	
16			23,0			
17				4,1		4,0
18	0,0			17,5		
19	45,0		1,0			
20	0,0		0,3			
21						
22			1,0			
23		0,0	0,2	10,0		6,1
24		3,0		4,7		3,0
25						6,2
26	20,0					
27			0,5		3,0	
28		30,0	22,3		37,0	
29			56,0		38,0	
30		5,0	26,0			0,5
31			1,0		2,9	
<b>Zbroj</b>	<b>79,9</b>	<b>166,7</b>	<b>326,4</b>	<b>42,3</b>	<b>185,4</b>	<b>79,2</b>

Iz tablice 5.12. može se vidjeti kako u razdoblju od 10. – 16.5. 2019. je pala značajna količina oborina, odnosno 167,5 mm oborine. Ovakva količina oborina objašnjava odstupanje

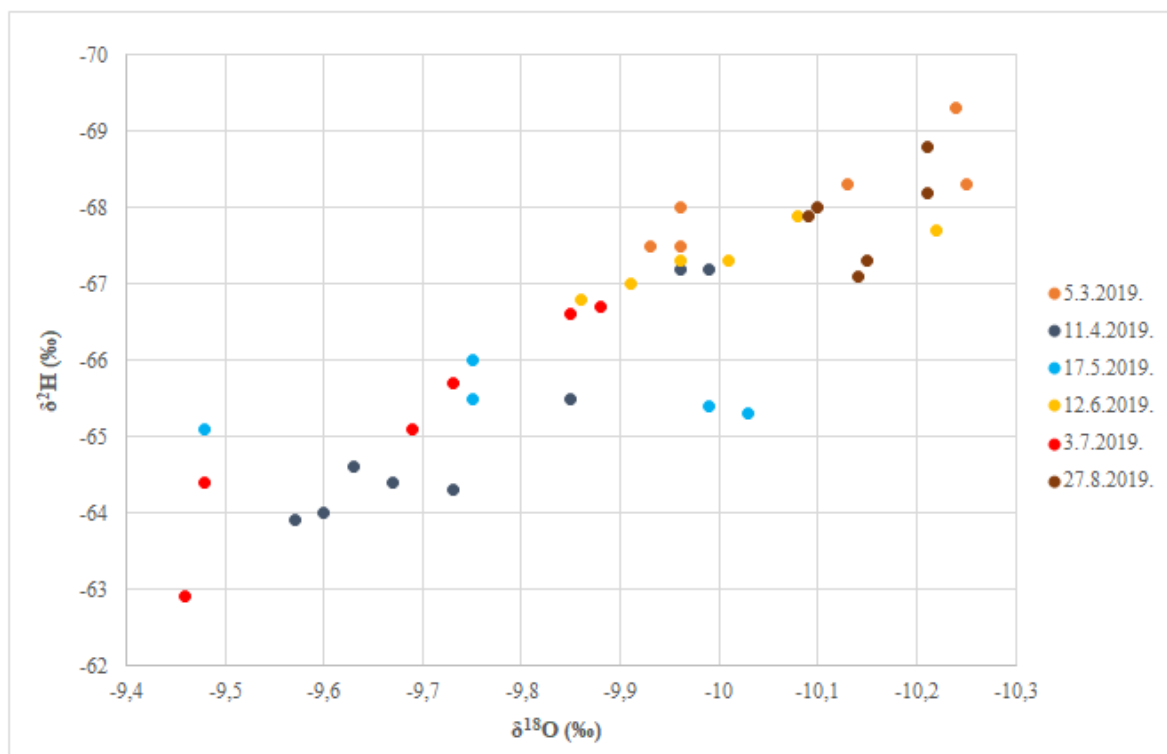
rezultata za mjesec svibanj pri čemu je vrlo vjerojatno došlo do miješanja vode iz različitih izvora sa različitim izotopnim sastavom.

Što se tiče odstupanja rezultata za datum 27.8.2019., podaci ustupljeni od strane DHMZ-a ukazuju na ne tako značajnu količinu oborina od 15,3 mm u razdoblju od 23. – 25.2019. godine. Takve količine oborina ne objašnjavaju odstupanje i teško je na temelju jednog mjerenja za određeni mjesec dati objašnjenje. Također, veliki utjecaj na stabilne izotope ima i temperatura koja bi mogla objasniti odstupanja. Nažalost, nisu dostupni podaci o temperaturi zraka za područje istraživanja za 2019.godinu.

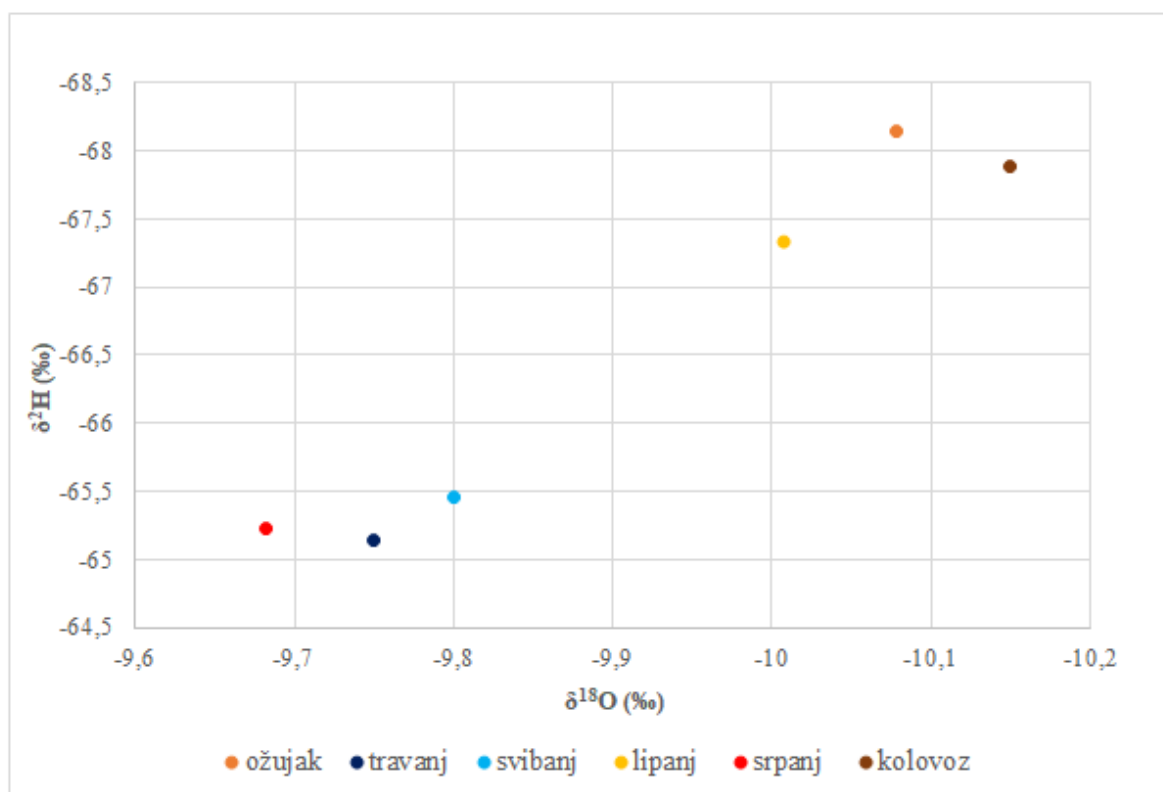
Neka odstupanja bi bilo lakše objasniti kada bi bilo podataka o prijašnjim sličnim istraživanjima na tom području i kada bi mjerenja bila napravljena za duži vremenski period.

Radi lakše interpretacije napravljena je slika 5.17. koja pokazuje podatke stabilnih izotopa vode po datumima. Svaki datum je označen različitom bojom.

Vrlo su važne sezonske varijacije, odnosno promjena temperature i njezin utjecaj na promjenu sastava izotopa. S obzirom na to, vidi se kako u ožujku stabilni izotopi pokazuju negativnije  $\delta$  vrijednosti, a u srpnju odnosno ljeti, pozitivnije  $\delta$  vrijednosti. S obzirom na prijašnje navedena odstupanja svibnja i kolovoza, te radi bolje interpretacije sezonskih varijacija napravljena je slika 5.18. sa prosječnim vrijednostima mjerenja za svaki datum uzorkovanja. Ona jasnije pokazuje prijašnje navedena odstupanja te je važno napomenuti da bi odstupanja mogla utjecati na konstrukciju regresijskog pravca svih uzoraka.

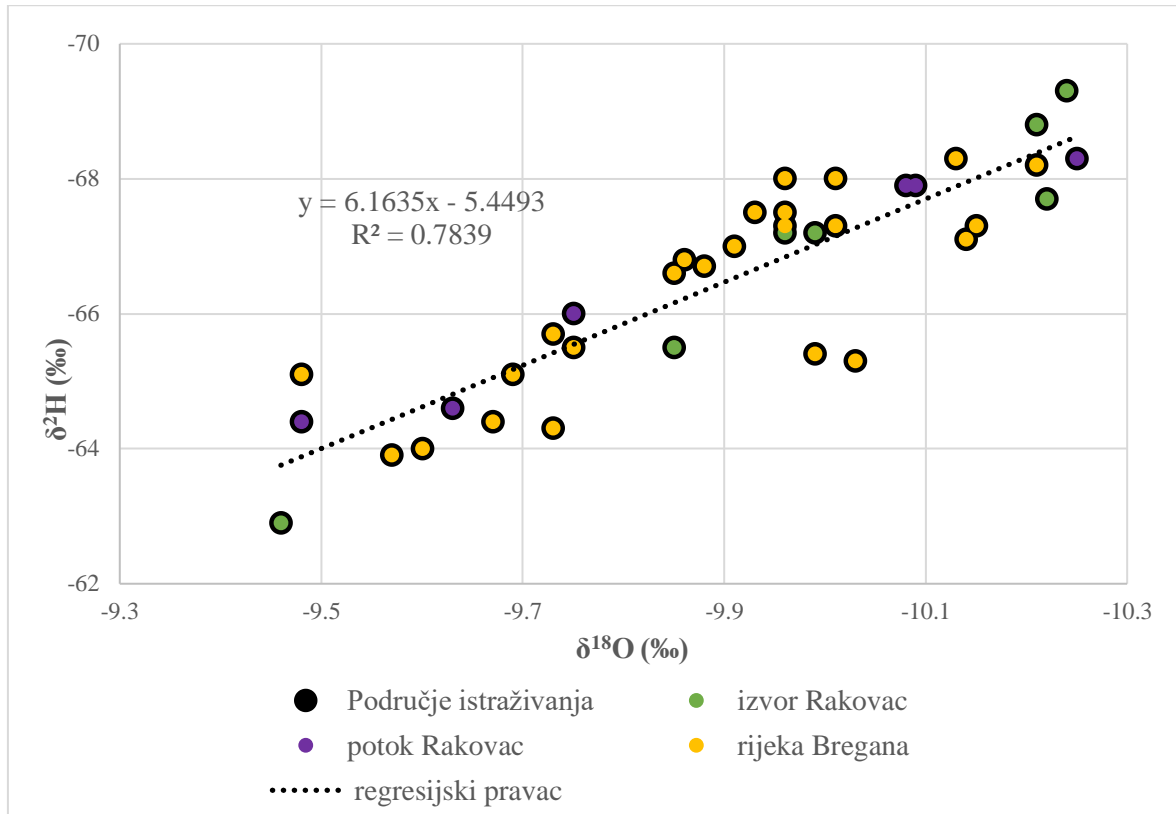


Slika 5.17. Rezultati izotopne analize po datumima uzorkovanja



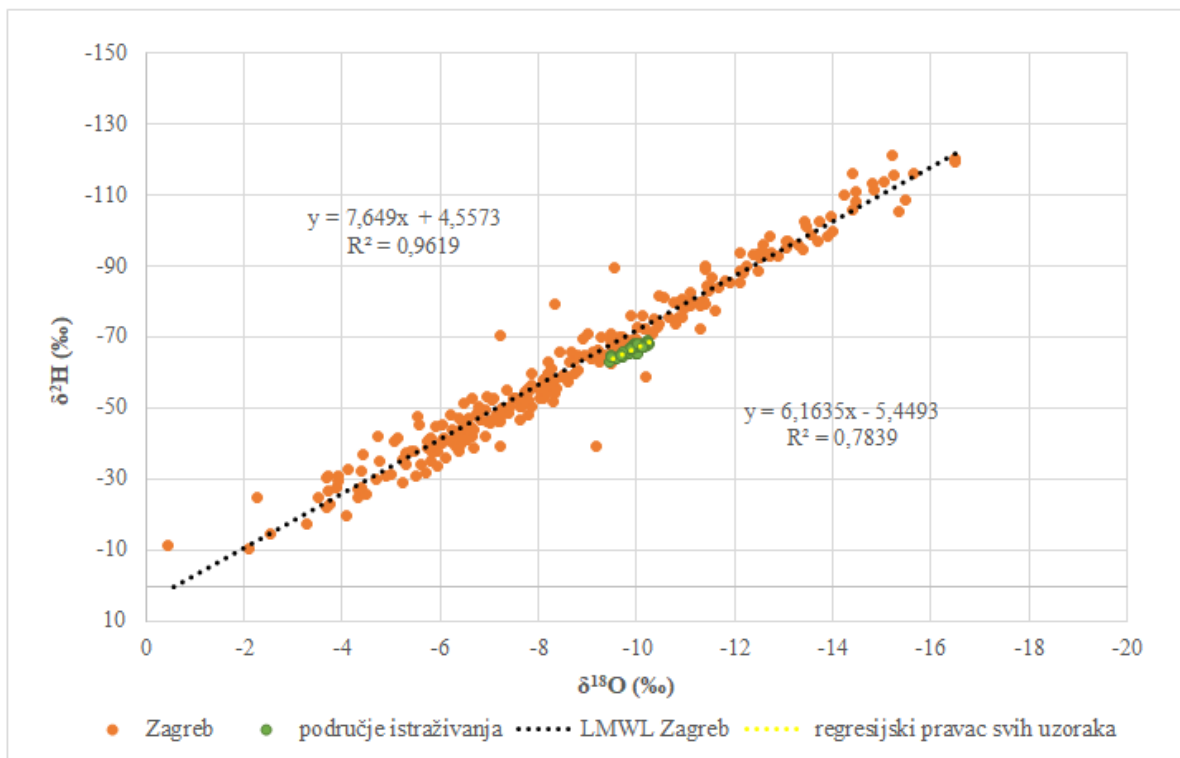
Slika 5.18. Prosjek po mjesecima

Uzorci uzeti na izvoru Rakovac, potoku Rakovac i rijeci Bregana prikazani su zajedno sa regresijskim pravcem svih uzoraka na slici 5.19. Radi lakšeg snalaženja svaka lokacija je označena različitom bojom.

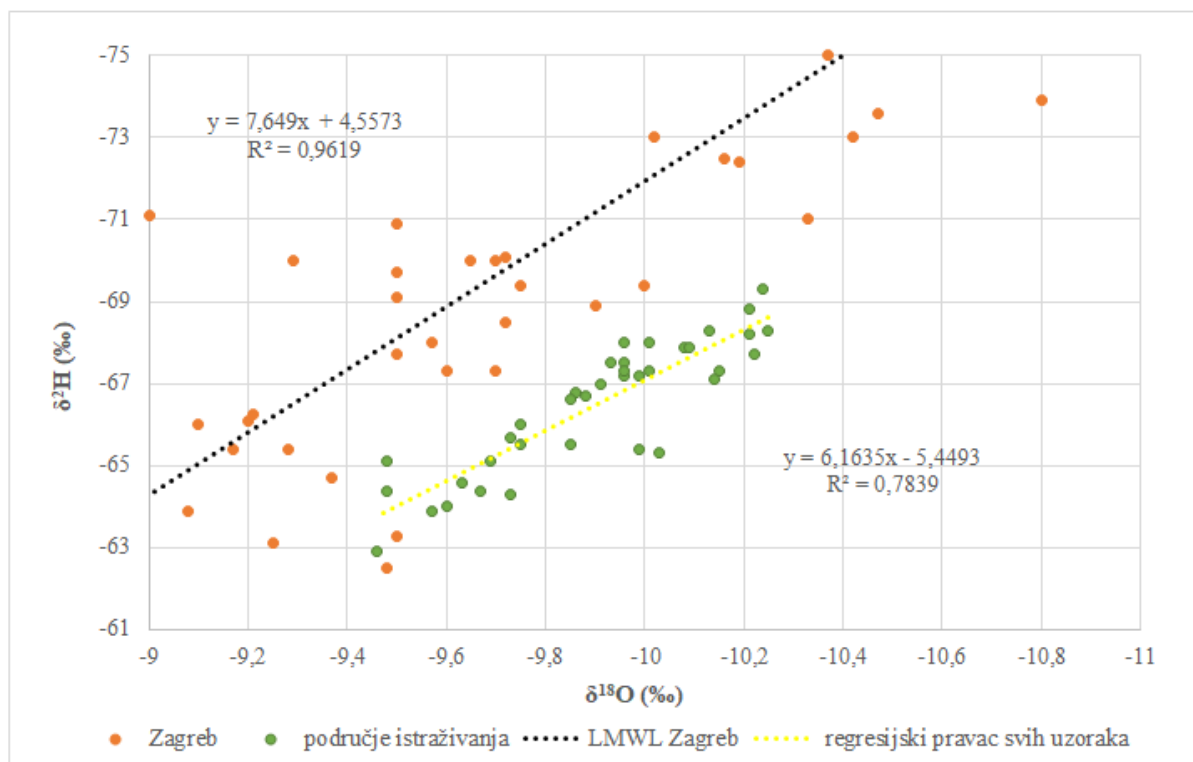


Slika 5.19. Izotopni sastav sa regresijskim pravcem svih uzoraka

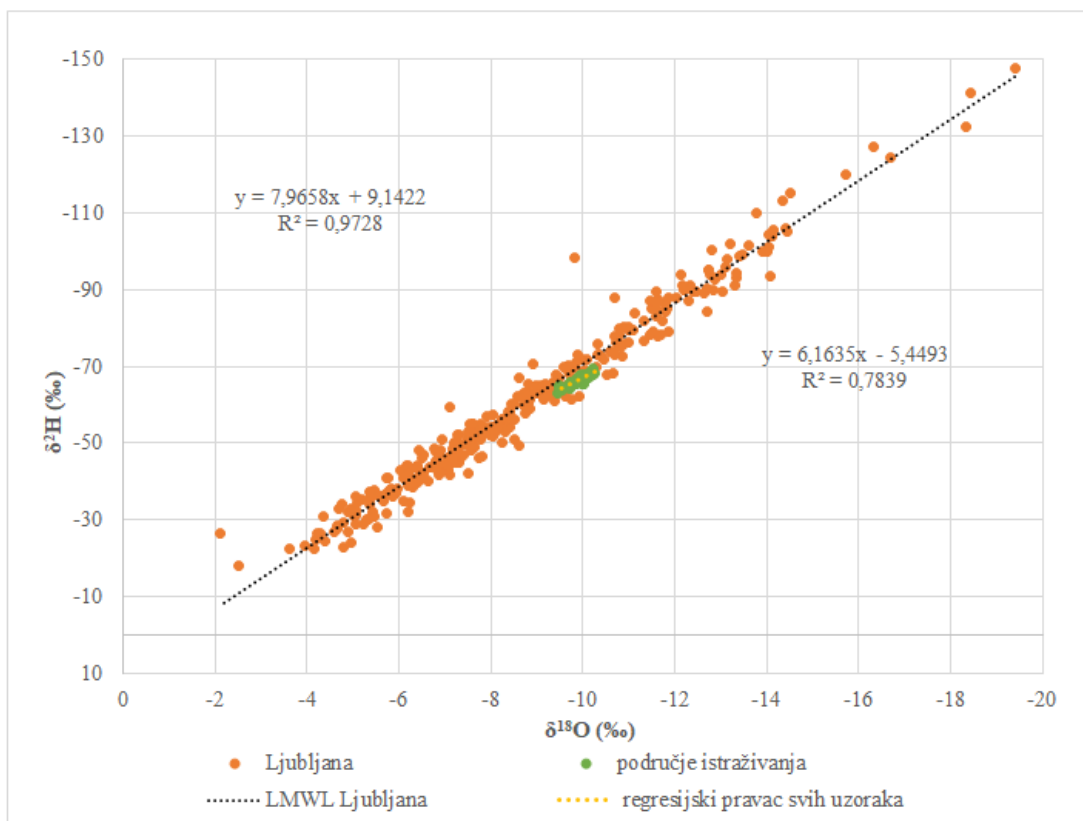
Izotopni sastav istraživanih područja uspoređen je sa LMWL Zagreba (slika 5.20.) i Ljubljane (slika 5.22.). Također, radi bolje preglednosti i lakše usporedbe prikazan je i uvećani dio LMWL Zagreba sa izotopnim sastavom istraživanih područja (Slika 5.21.) kao i sa LMWL Ljubljana (Slika 5.23.).



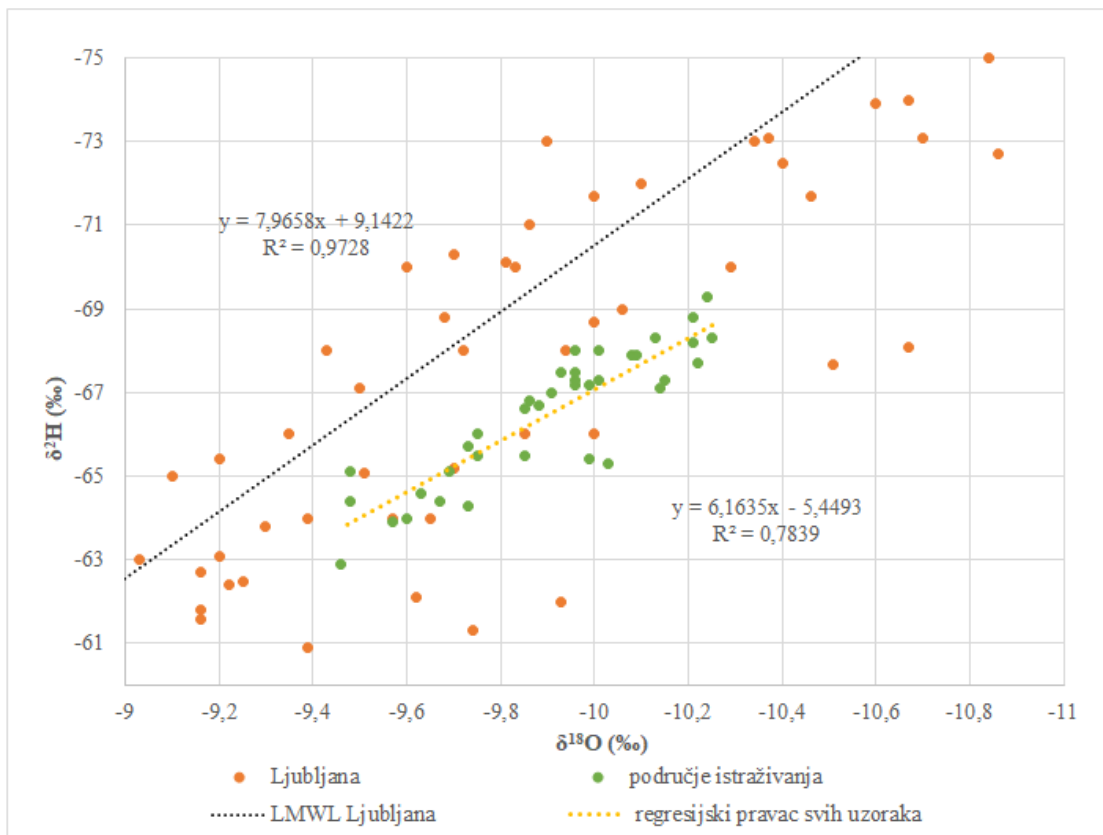
Slika 5.20. Usporedba izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Zagreb



Slika 5.21. Uvećani prikaz usporedbe izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Zagreb



Slika 5.22. Usporedba izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Ljubljana



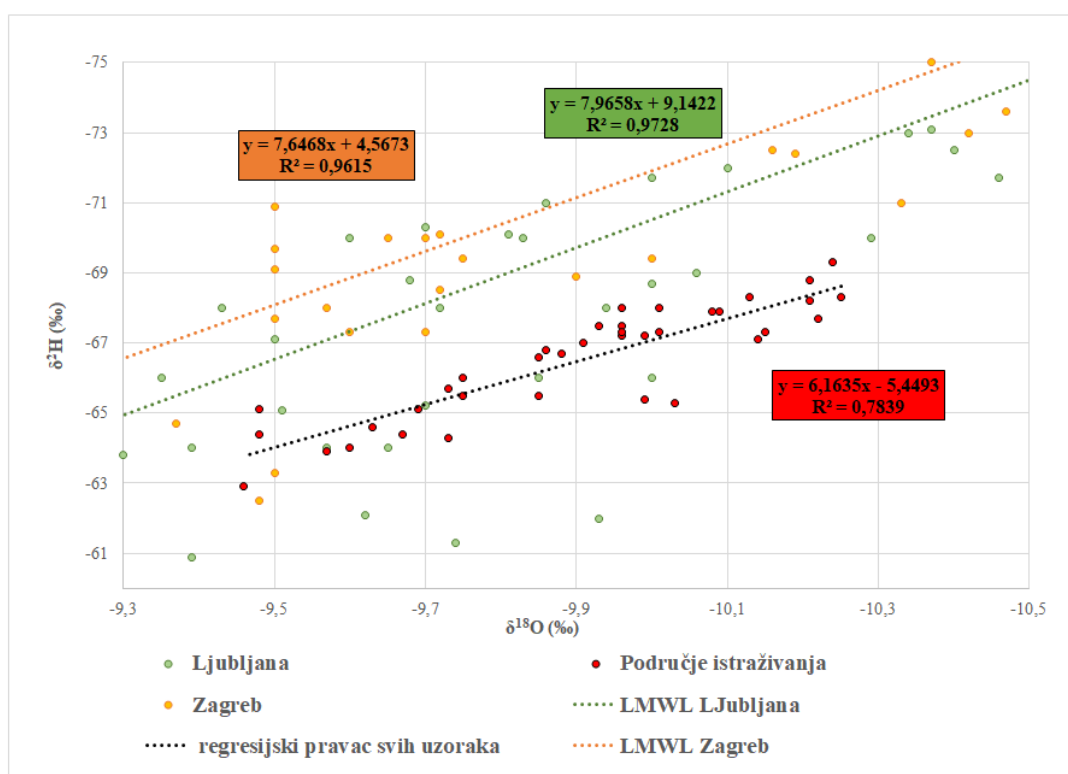
Slika 5.23. Uvećani prikaz usporedbe izotopnog sastava uzoraka sa LMWL Ljubljana



Usporedba izotopnog sastava istraživanog područja koje obuhvaća izvor Rakovac, potok Rakovac i potok Breganu sa podacima o izotopnom sastavu iz oborina Zagreba i Ljubljane prikazana je na slici 5.24.

Usporedbom položaja i nagiba dobivenih pravaca može se zaključiti kako izotopni sastav vode na istraživanoj lokaciji bolje odgovara pravcu LMWL Ljubljana nego pravcu LMWL Zagreba. Taj rezultat upućuje na to da je izotopni sastav istraživanog područja odnosno izvora Rakovac, potoka Rakovac i rijeke Bregane sličniji oborini koja je pala na području Ljubljane nego onoj koja je pala na području Zagreba. Ovakav zaključak može se objasniti činjenicom da na različitim nadmorskim visinama pada oborina sa različitim izotopnim sastavom. Već prije je spomenuto kako se područje Ljubljane, gdje su mjereni stabilni izotopi, nalazi na 282 m n. m., a područje Zagreba za stanicu Zagreb na 165 m n. m. i Zagreb Griča na 157 m n. m.

S obzirom da se izvor Rakovac nalazi na nadmorskoj visini od 470 m, a najniža točka mjerenja u Grdanjcima na 189 m n.m. može se zaključiti da uzorcima kojima je određivan izotopni sastav su podrijetlo oborine koja su pale na nadmorskoj visini koja je sličnija Ljubljani nego Zagrebu. Također, rijeka Bregana ima različitih pritoka koji su došli sa viših nadmorskih visina, uglavnom u viših od 160 m n.m.



Slika 5.24. Usporedba izotopnog sastava sa LMWL Zagreb i Ljubljana

## 6. Zaključak

Područje istraživanja smješteno je na području Žumberačke gore, a uzorci su uzimani na izvoru Rakovac, potoku Rakovac i rijeci Bregani. Sve ukupno je uzeto 37 koji su se koristili za određivanje hidrogeokemijskog facijesa i za određivanje izotopnog sastava vode. Uzorkovalo se na šest lokacija, od ožujka do kolovoza 2019. godine, jednom mjesečno.

Određivali su se in-situ parametri kao što su temperatura vode, pH vode i oksidacijsko – redukcijski potencijal. Električna vodljivost je određivana laboratorijski pomoću konduktometra. Temperatura vode na izvoru Rakovac je najniža i kretala se od 8,3 do 9,6 °C, što je i očekivano. Vrijednosti temperature vode na ostalim lokacijama su rasle sa udaljenosti od izvora i sa porastom temperature zraka. Električna vodljivost raste s udaljenošću od izvora te s porastom temperature vode. Najmanja količina otopljenih tvari je direktno na izvoru, dok je najveća na najudaljenijoj točki od tog izvora. Veća oscilacija pH vrijednosti vidi se u travnju kada pH vode pada na 6,15. Razlog za takvo opadanje pH mogla bi biti značajnija količina oborina.

Za određivanje koncentracija osnovnih iona primijenjene su dvije metode: titracija i ionska kromatografija. Obrađeni su uzorci uzeti od ožujka do rujna, a uzorci za kolovoz se nisu obradili zbog kvara ionskog kromatografa.

Piper-ovi dijagrami ukazali su da uzorkovana voda iz izvora Rakovac, potoka Rakovac i rijeke Bregane prema svom ionskom sastavu pripada  $\text{CaMgHCO}_3$  (kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatnom) tipu voda. Također, rezultati su ukazali na vrlo niske koncentracije magnezija u vodi što bi se potencijalno moglo objasniti procesom dedolomitizacije.

Na temelju rezultata izotopnog sastava napravljeni su grafikoni za svaku lokaciju i za svaki datum uzorkovanja, te jednadžba pravca i njen koeficijent determinacije. Iz dobivenih rezultata mogu se izdvojiti datumi 17.5. i 27.8.2019. koji koeficijentom determinacije jako odudaraju od ostalih rezultata. Razlog takvog odstupanja, za datum 17.5., su značajnije količine oborina koje su izmjerene na kišomjernoj stanici Mrzlo Polje Žumberačko u razdoblju od 10. – 16. 5. 2019. U tom periodu je palo značajnih 167,5 mm oborine te potencijalno dovelo do miješanja vode iz različitih izvora sa različitim izotopnim sastavom. No, za datum 27.8. iz podataka koje je ustupio DHMZ, vidi se ne tako značajna količina

oborine od 15,3 mm u razdoblju od 23. – 25.2019. Ove količine oborine ne mogu objasniti odstupanje od rezultata. Također, još jedan čimbenik koji utječe na izotopni sastav vode je i temperatura, no za taj parametar podaci nisu bili dostupni. Interpretacija ovih rezultata je otežana s obzirom da nema podataka o prijašnjim sličnim istraživanjima na tom području. Također, predlažu se dugoročna mjerenja kako bi se utvrdio razlog mijenjanja izotopnog sastava vode na promatranom području.

Rezultati izotopnog istraživanja omogućili su usporedbu izotopnog sastava na istraživanoj lokaciji sa izotopnim sastavom oborine na području Zagreba i Ljubljane. Izradom lokalnih meteorskih linija Zagreba i Ljubljane, te na temelju usporedbe regresijskog pravca svih uzoraka zaključuje se kako dobiveni pravac bolje odgovara LMWL Ljubljana. Ovakav rezultat ukazuje na to da je izotopni sastav istraživanog područja odnosno izvora Rakovac, potoka Rakovac i rijeke Bregane sličniji oborini koja je pala na području Ljubljane nego onoj koja je pala na području Zagreba.

Ovakav rezultat može objasniti još jedan bitni čimbenik koji utječe na izotopni sastav vode, nadmorska visina. Područje Ljubljane, gdje su mjereni stabilni izotopi, nalazi na 282 m n. m., a područje Zagreba za stanicu Zagreb na 165 m n. m. i Zagreb Griča na 157 m n. m. S obzirom da se izvor Rakovac nalazi na nadmorskoj visini od 470 m, a najniža točka mjerenja u Grdanjcima na 189 m n.m., može se zaključiti da uzorcima kojima je određivan izotopni sastav su podrijetlo oborine koje su pale na nadmorskoj visini koja je sličnija Ljubljani nego Zagrebu.

## 7. Literatura

BOGNAR, A. (1980): Tipovi reljefa kontinentalnog dijela Hrvatske. Spomen-Zbornik o 30. obljetnici Geografskog društva Hrvatske, Zagreb, p. 39-60.

BRKIĆ, Ž., KUHTA, M., SINGER, D. (2002): Geološka i hidrogeološka osnova Parka prirode "Žumberak-Samoborsko gorje". Fond stručne dokumentacije Parka prirode "Žumberak-Samoborsko gorje", Slani dol. Neobjavljeni rad.

BUŠKULIĆ, P. (2019): Hidrogeokemijske značajke podzemne vode u Panonskom dijelu Republike Hrvatske. Diplomski rad.

BUZJAK, N. (2002): Speleološke pojave u parku prirode "Žumberak - Samoborsko gorje". Geoadria, Vol 7/1 (2002), str. 31-49.

BUZJAK, N. (2001): Speleološke pojave Parka prirode „Žumberak-Samoborsko gorje“, 1. dio. Fond stručne dokumentacije Parka prirode „Žumberak-Samoborsko gorje“, Slani Dol.

CERJAN-STEFANOVIĆ, Š., DREVENKAR V., JURISIĆ B., MEDIĆ-ŠARIĆ M., PETROVIĆ M., ŠEGUDOVIĆ N., ŠVOB V., TURINA S.: Kromatografsko nazivlje: IUPAC preporuke 1993. i 1998., HINUS i Sekcija za kromatografiju HDKI, Zagreb, 1999.

COPLEN, T. & WASSENAAR, L.,(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, pp. 2122-2130.

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

DRAGIČEVIĆ, I., BLAŠKOVIĆ, I., MAYER, D., ŽUGAJ, R., TOMLJENOVIĆ, B. (1997a): Gorski i prigorski vodonosnici sjeverne Hrvatske (Izviješće o radovima u 1996. godini). Fond stručne dokumentacije RGNF, Zagreb.

DRAGIČEVIĆ, I., BLAŠKOVIĆ, I., MAYER, D., ŽUGAJ, R., TOMLJENOVIĆ, B. (1997b): Gorski i prigorski vodonosnici sjeverne Hrvatske (Izviješće o radovima u 1997. godini). Fond stručne dokumentacije RGNF, Zagreb.

DUJMOVIĆ, I. 1994. Geomorfološke osobine sjeveroistočnog dijela Žumberačke gore. Magistarski rad, PMF, Sveučilište u Zagrebu.

FREEZE, R.A., AND CHERRY, J.A.,(1979): Groundwater: Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall, 604 p.

GORJANOVIĆ - KRAMBERGER, D. (1894a): Geološka pregledna karta gore Samoborske i Žumberka, M 1:75.000. JAZU, Zagreb.

GORJANOVIĆ - KRAMBERGER, D. (1894): Geologija gore Samoborske i Žumberačke. Rad JAZU, knjiga CXX, Zagreb, pp. 1-82.

HALLE R. (2004): „Kemizam i obradba vode“, Sveučilište u Zagrebu, RGN Fakultet, Zagreb

HOEF, J. (2015): Stable Isotope Geochemistry, Seventh Edition, Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen, Germany

HRELIĆ, Đ., ČAKARUN, I., ŠARIN, A. (1994): Hidrogeološka karta Republike Hrvatske, M 1:200.000, list Celje-karta i tumač. Inst. Geol. Istr., Zagreb

IAEA,2019. IAEA WISER – GNIP. [Mrežno]

Available at:

<https://nucleus.iaea.org/wiser/download.php?siteId=172548&page=gnip&action=download&format=excel> ( 20.12.2019.)

International Atomic Energy Agency (IAEA). Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology; IAEA Technical Reports Series No. 91; IAEA: Vienna, Austria, 1983; p. 439.

KRAJCAR BRONIĆ I. (2007): „Kruženje ugljika i vode u prirodi praćeno izotopima“, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

MARKOVIĆ, T., LARVA, O., BRKIĆ, Ž., DOLIĆ, M., KUHTA, M. (2015): CZavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju. Hrvatski geološki institut

PARLOV J., POSAVEC K., KOVAČ Z., KOLAČEVIĆ R., BAČANI J., NAKIĆ Z., PERKOVIĆ D., DUIĆ Ž. (2019). 6. Hrvatski geološki kongres. Hydrogeological Characteristics of the Rakovac Spring Recharge Area, Mt. Žumberačka Gora. str. University of Zagreb, str. 155 – 156.

PIKEC, A. (2019): Analiza recesijskih segmenata hidrograma izvora Rakovac, Žumberačka gora. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

PIPER, A.M. (1953): „A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis“. Washington D.C.: United States Geological Survey, Note 12

POSAVEC K., PARLOV J., KOVAČ Z., (2019): Vodoistražni radovi na kaptaži Koretići u Samoboru. Fond dokumentacije Hrvatskih voda.

ROSMAN JR, TAYLOR PD. (1998): Isotopic compositions of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances. Pure Appl Chem 70:217–235

ŠARIN, A. (1988): Upute za izradu Osnovne hidrogeološke karte Jugoslavije, M 1:100.000. Drugo, izmijenjeno i dopunjeno izdanje. Savezni geološki zavod, Beograd

ŠARIN, A., BAHUN, S., FRITZ, F., KRANJEC, V., URUMOVIĆ, K. (1980): Hidrogeološka karta SR Hrvatske, M 1:500.000. Tumač. Inst. Geol. Istr., Zagreb.

ŠIKIĆ K., BASCH O., ŠIMUNIĆ A. (1979): Tumač osnovne geološke karte 1:100.000 list Zagreb L 33–80. Institut za geološka istraživanja Zagreb , Savezni geološki zavod, Beograd.

ŠIKIĆ, K., BASCH, O., ŠIMUNIĆ, A. (1979): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100.000. Tumač za list Zagreb, L38-80. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.

ŠIKIĆ, K., O. BASCH, A. ŠIMUNIĆ. (1977): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100.000, list Zagreb L 33-80, Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod Beograd.

TREMLJAN, A. (2019): Identifikacija utjecaja oborina na istjecanje izvora Rakovac primjenom metoda korelacije, kroskorelacije i regresije. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

UREY, HC., BRICKWEDDE FG., MURPHY GM. (1932): A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. Phys Rev 40:1

VUJNOVIĆ, T. (2010): Hidrogeološke značajke parka prirode Žumberak - Samoborsko gorje. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

YEH, H., LIN, H., LEE C., CHIN HSU K., WU, C. (2014): Identifying Seasonal Groundwater Recharge Using Environmental Stable Isotopes, Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University, str. 2849 – 2861.

YURTSEVER, Y. (1975): Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. Rep Sect Isotope Hydrol IAEA, November 1975, 40 pp

### **Korišteni softveri**

ESRI INDUSTRIES (2012): ArcMap, Verzija 10.1, računalni program, <https://www.esri.com/news/arcnews/spring12articles/introducing-arcgis-101.html>, (10.1.2020.)

GW CHART (2000): Graphical User Interface for MODFLOW, Verzija 4: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-315, 27 p., <https://www.usgs.gov/software/gwchart-a-program-creating-specialized-graphs-used-groundwater-studies>, (2.12.2019.)

MICROSOFT (2018): Microsoft Excel, Verzija 1911, računalni program, <https://docs.microsoft.com/en-us/officeupdates/monthly-channel-2019#version-1911-december-10>, (3.1.2020.)

CHROMELEON (2013): Chromatography Data System (CDS) Software, Verzija 7.2, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/CHROMELEON7>, (11.3., 28.4., 5.6., 19.6., 10.7., 4.9.)

## **Web izvori**

<https://frisco-project.eu/hr/> (19.11.2019.)

[http://www.park-zumberak.hr/uvodne\\_informacije.html7](http://www.park-zumberak.hr/uvodne_informacije.html7) (20.11.2019.)

[https://meteo.hr/klima.php?section=klima\\_pracenje&param=ocjena&MjesecSezona=4&Godina=2019](https://meteo.hr/klima.php?section=klima_pracenje&param=ocjena&MjesecSezona=4&Godina=2019) (8.12.2019.)