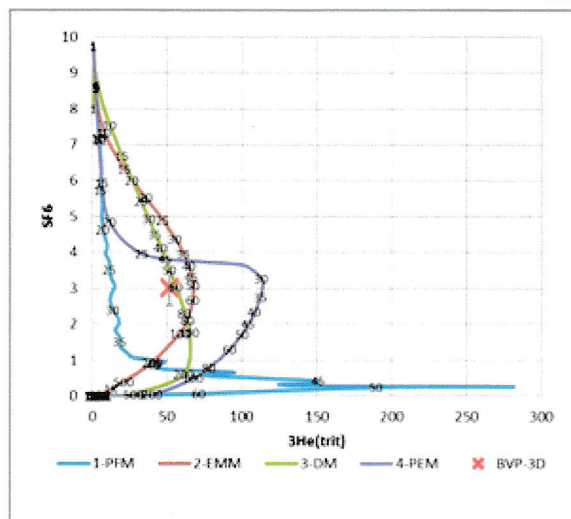
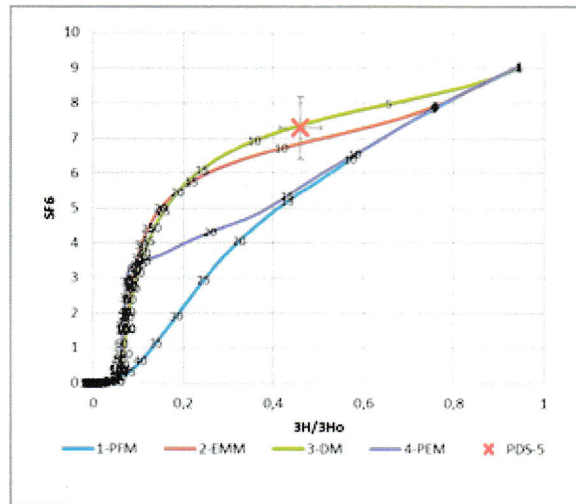


MONITORING STAROSTI PODZEMNE VODE ZA POTREBE DEFINIRANJA UČINKOVITOSTI MJERA ZAŠTITE



Broj: 28 /20

Predstojnik Zavoda:



Dr.sc. Josip Terzić, dipl.inž.geol.

Ravnatelj:



Dr.sc. Slobodan Miko, dipl.inž.geol.

HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT
1 ZAGREB - Šacićeva 2

Zagreb, 2020

NARUČITELJ:	HRVATSKE VODE Ulica grada Vukovara 220, Zagreb
BROJ UGOVORA:	Klasa: 325-01/19-10/52, Urbroj: 374-1-6-19-7 (Hrvatske vode) br. 2804/19 (Hrvatski geološki institut)
IZVRŠITELJ:	HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju Sashsova 2, Zagreb
VODITELJ PROJEKTA:	Dr.sc. Željka Brkić, dipl.inž.geol.
AUTORI IZVJEŠĆA:	Dr.sc. Željka Brkić, dipl.inž.geol. Mladen Kuhta, dipl.inž.geol.
Analize vode - hidrogeokemija:	Dr.sc. Tamara Marković, dipl.inž.geol.
Analize – CFC-a i SF₆:	Dr.sc. Harald Oster SPURENSTOFFLABOR Wachenheim, Njemačka
Analize – tricij i plemeniti plinovi:	Dr.sc. László Palcsu Voditelj HEKAL laboratorija ISOTOPTECH ZRT Debrecen, Mađarska
Terenski radovi:	Mladen Kuhta, dipl.inž.geol. Dr.sc. Željka Brkić, dipl.inž.geol.

SADRŽAJ

1.	Uvod	... 1
2.	Kakvoća podzemnih voda u Hrvatskoj i izbor pilot područja za testiranje kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite	... 3
3.	Opterećenje podzemnih voda dušikom iz gnojiva	... 8
4.	Osnovne hidrogeološke karakteristike pilot područja	.. 13
5.	Okolišni obilježivači (traseri) pomoću kojih se ocjenjuje starost podzemne vode	.. 18
6.	Metode ocjene starosti podzemnih voda pomoću okolišnih obilježivača	.. 23
7.	Procjena starosti podzemne vode na pilot područjima	.. 26
	7.1. Uzorkovanje podzemnih voda	.. 27
	7.2. Rezultati provedenih analiza	.. 30
	7.2.1. Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda	.. 30
	7.2.2. Okolišni obilježivači (CFC-i, SF ₆ , ³ H i plemeniti plinovi) u podzemnim vodama	.. 33
8.	Povijesni podatci o kakvoći podzemne vode na pilot područjima	.. 34
	8.1. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na varaždinskom području	.. 34
	8.2. Koncentracije tetrakloretena u podzemnoj vodi na području crpilišta Bartolovec	.. 42
	8.3. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na istraživanom zagrebačkom području	.. 44
	8.3. Koncentracije amonija u podzemnoj vodi na lokaciji piezometra A1-1 u Mičevcu	.. 48
	8.4. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na istraživanom pulskom području	.. 49
9.	Interpretacija prosječne starosti podzemnih voda pomoću okolišnih obilježivača	.. 50
10.	Usporedba koncentracija nitrata u vodi i opterećenja iz poljoprivrede	.. 75
11.	Prognoza trendova koncentracija nitrata na istraživanim područjima	.. 81
12.	Zaključak	.. 83
	Literatura	.. 85

1. Uvod

Za održivo upravljanje podzemnim vodama i njihovu zaštitu važno je dobro razumjeti složene i raznolike procese obnavljanja podzemnih voda, njihovog miješanja i procesa koji se događaju tijekom toka podzemne vode. Starost podzemne vode mjera je godine napajanja i vremena boravka vode u podzemlju. Podaci o starosti podzemne vode mogu pomoći u procjeni ne samo područja punjenja, putanja toka i količine vode koja se može održivo koristiti, već i u procjeni zaostajanja podzemne vode u odnosu na neki događaj onečišćenja, te očekivanih budućih onečišćenja koja se ispuštaju u cjelinama podzemnih voda (npr. Visser, 2009). Kakvoća vode u pravilu se poboljšava s prilično dugim vremenskim odmakom. Naravno da to ovisi o vrsti onečišćenja, no ako se radi npr. o nitratima koji su u oksičnim sredinama razmjerno stabilni, a takve u Hrvatskoj nalazimo na području sjeverozapadne Hrvatske (zapadni dio dravskog i savskog vodonosnika), tada vremensko trajanje loše kakvoće podzemne vode ovisi prvenstveno o prosječnoj starosti podzemne vode i prestanku ili smanjenju njegovog unosa u podzemlje. U tom smislu starost podzemne vode postaje važan podatak za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite.

Istraživanjima provedenim u mnogim zemljama utvrđeno je da su izmjerene koncentracije nitrata i njihovih trendova u oksičnim podzemnim vodama u posljednjih 70 godina dobro povezane s poljoprivrednom proizvodnjom. Primijenjene mjere zaštite u okviru poljoprivredne proizvodnje u Danskoj odrazile su se na koncentracije nitrata u podzemnim vodama (Hansen et al., 2012, 2017). Tijekom vremena sve veći broj točaka praćenja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi pokazala su preokret trenda koncentracija nitrata (smanjenje nitrata), što upućuje da je regulacija danske poljoprivrede imala jasan učinak na smanjenje koncentracije nitrata u oksičnoj podzemnoj vodi. Istraživanja su pokazala da je kao komponentu ispitivanja trendova podzemnih voda potrebno uključiti prosječnu starost podzemnih voda (vrijeme zadržavanja vode u podzemlju, odnosno vrijeme od napajanja). Uključivanje starosti vode može pomoći u povezivanju promjena u korištenju zemljišta i praćenju opterećenja dušikom na promjene koncentracija nitrata u podzemnim vodama. Određivanje prosječne starosti podzemnih voda omogućuje da se koncentracije nitrata dovedu u odnos s vremenom napajanja umjesto vremenom uzorkovanja, što zauzvrat omogućuje usporedbu nitrata u podzemnim vodama i gubitak dušika (N) nastalog poljoprivrednim aktivnostima.

Analiza učinkovitosti mjera i trendova prvenstveno se razmatrala s obzirom na utjecaj poljoprivredne proizvodnje na povećane koncentracije nitrata u podzemnim vodama. To nije neočekivano jer je povećan sadržaj nitrata u podzemnim vodama najveći problem u mnogim zemljama. Pregledom stanja okoliša i posljedica vremenskog zaostajanja nitrata u podzemnim vodama u odnosu na vrijeme primjene i opterećenje iz poljoprivredne proizvodnje u Europi i sjevernoj Americi, Vero et al. (2018) zaključili su: „Politika zaštite voda koja ima za cilj smanjiti ili spriječiti onečišćenje nitrata u vodi mora uzeti u obzir vremensko zaostajanje vode i pronos otopljenih tvari kroz nezasićenu i zasićenu zonu. Ovo zaostajanje mora se kvantificirati kako bi se ustanovili realni rokovi, pragovi i očekivanja, te isplanirala djelotvorna praksa upravljanja vodama.“

Određivanje starosti podzemne vode, odnosno vremena zadržavanja vode u podzemlju, može biti neophodno u istraživanju onečišćenja podzemnih voda nitratima u okviru kojih se mjerene koncentracije nitrata trebaju povezati s povijesnim unosom dušika u podzemnu vodu. Na taj se način može pokazati trend preokreta u poljoprivrednom onečišćenju kako to zahtijeva EU Okvirna

direktiva o vodama (ODV), ili se učinci provedenih mjera zaštite na smanjenju količine nitrata u podzemnim vodama mogu procijeniti (Visser et al., 2007).

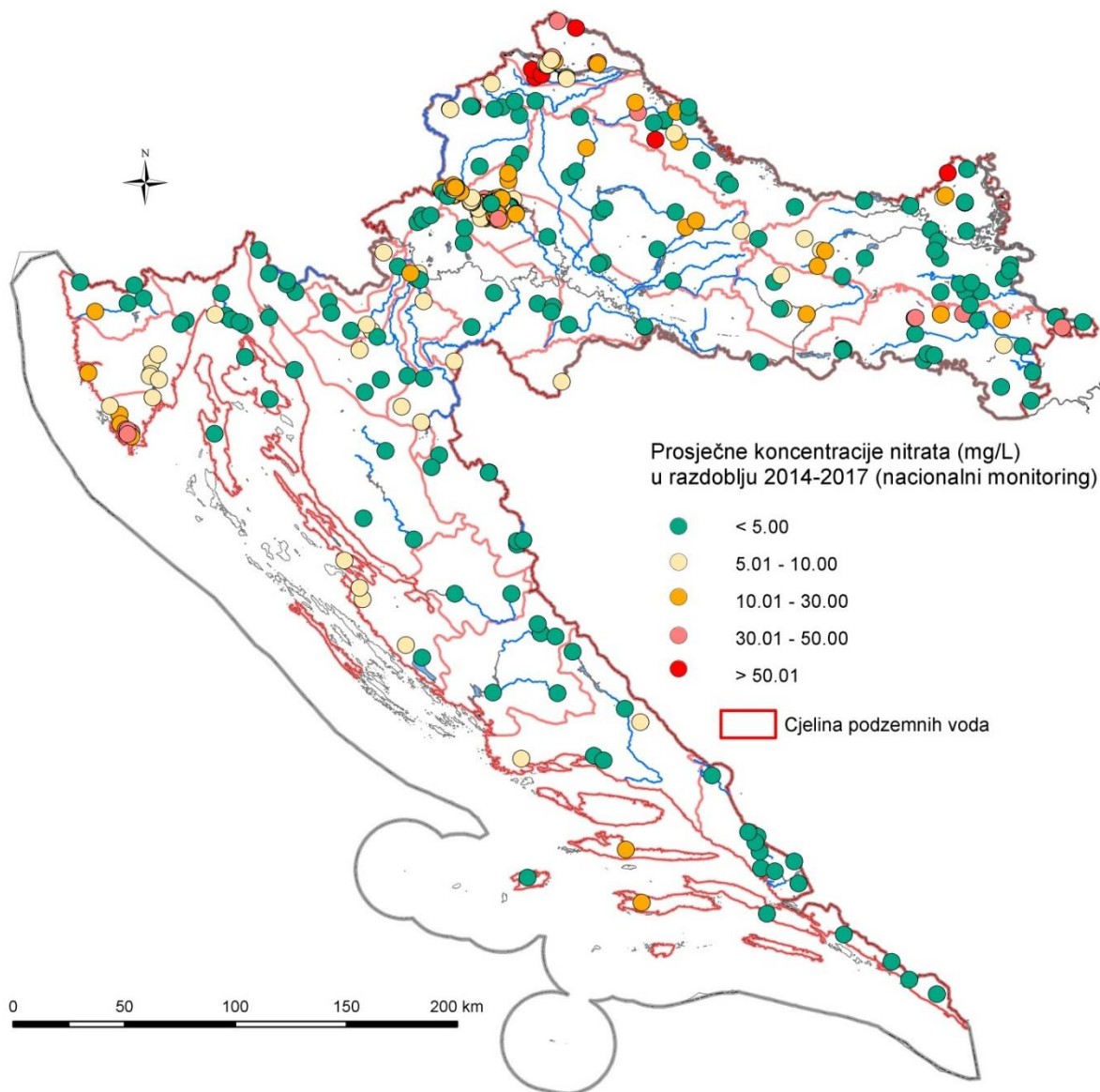
Pojam "starost podzemne vode" koristi se za vrijeme proteklo od napajanja. Iako se često govori o datiranju podzemne vode, starost se zapravo odnosi na datum uvođenja kemijske tvari koji ima atmosfersko podrijetlo, te je transportiran kroz nezasićenu zonu, kroz vodonosnik i do točke uzorkovanja, a ne na starost vode. Metode datiranja podzemnih voda često se temelje na analizama sadržaja otopljenih plinova u podzemnim vodama (npr., $^3\text{H}/^3\text{He}$, CFC i SF_6).

Prema Ugovoru o uslugama, Kl. 325-01/19-10/52, Urbroj 374-1-6-19-7 (Hrvatske vode) i br. 2804/19 (HGI) od 12.8.2019. godine Hrvatski geološki institut (HGI), Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju preuzeo je obvezu izrade projekta "Monitoring starosti podzemne vode za potrebe definiranja učinkovitosti mjera zaštite" u okviru kojega je načinjeno sljedeće:

- Prikupljanje što dužih povijesnih nizova kakvoće podzemnih voda na širem području Varaždina i Male Mlake kod Zagreba, te Pule i analiza oksičnosti podzemne vode i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi
- Prikupljanje podataka o dinamici podzemnih voda i usporedba s koncentracijama nitrata u vodi
- Izbor tri do četiri lokacije (piezometri ili zdenci) za uzorkovanje podzemnih voda na okolišne obilježivače (CFC-i, SF_6 i $^3\text{H}/^3\text{He}$). Pri izboru lokacija bilo je važno izabrati objekte koji zahvaćaju vodonosnik na različitim dubinama kako bi se utvrdilo postojanje raspodjele starosti podzemne vode. Predvidivi ukupni broj vodnih objekata (piezometara ili zdenaca) bio je 10. Analiza uzoraka podzemne vode mjerenjem koncentracija glavnih kationa i aniona (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, NH_4 , HCO_3 , SO_4^{2-} , Cl, NO_3 , PO_4), okolišnih obilježivala CFC-a i SF_6 , te tricija i plemenitih plinova
- Analiza prosječne starosti podzemne vode pomoću „lumped“ parametarskog pristupa
- Analiza i usporedba definiranih prosječnih starosti podzemne vode s podacima dugotrajnih motrenja podzemnih voda i opterećenja iz poljoprivredne djelatnosti
- Prognoza trendova nitrata na istraživanim područjima u naredna 1-2 planska ciklusa.

2. Kakvoća podzemnih voda u Hrvatskoj i izbor pilot područja za testiranje kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite

Kakvoća podzemnih voda na području Hrvatske razmjerno je dobra. Prema podacima nacionalnog monitoringa podzemnih voda odstupanje od toga je utvrđeno u tri cjeline podzemnih voda (CPV) koje su u Planu upravljanja vodnim područjima 2016.-2021. svrstane u kategoriju lošeg stanja voda. Razlog tome je prekomjerna koncentracija nitrata u podzemnoj vodi u CPV Varaždinsko područje i CPV Južna Istra koja prelazi granične vrijednosti za ocjenu kemijskog stanja, odnosno veća je od 37.5 mg/L, te CPV Bokanjac-Poličnik (područje Ravnih kotara) gdje je utvrđena intruzija slane vode.

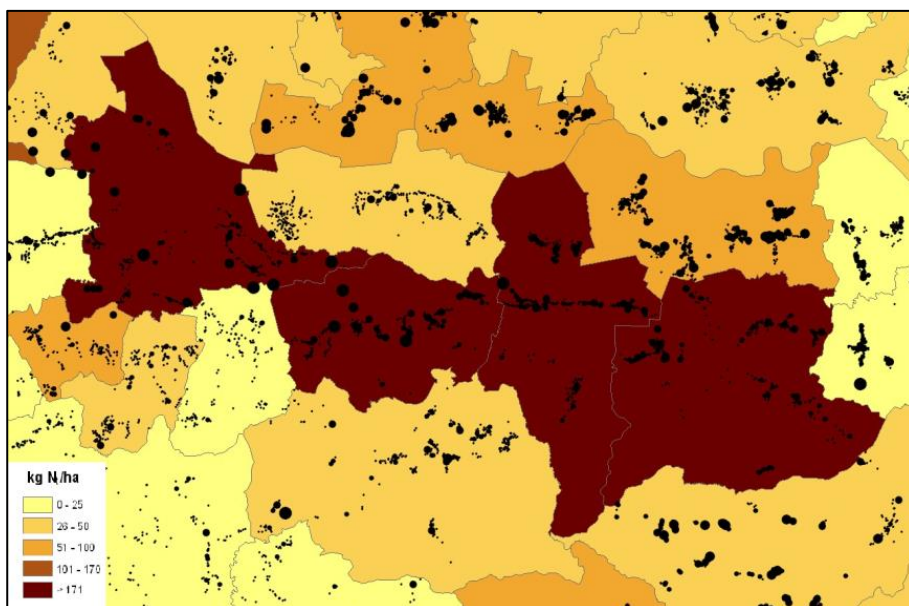


Slika 2.1. Prosječne koncentracije nitrata u podzemnim vodama (prema podacima nacionalnog monitoringa podzemnih voda 2014-2017, izvor: Hrvatske vode)

Razmjerno visoke koncentracije nitrata lokalno se bilježe i u CPV Legrad-Slatina na priljevnim područjima koprivničkih crpilišta, no kako zauzimaju razmjerno malu površinu unutar ove CPV, CPV nije ocijenjena u lošem stanju. Isto se odnosi i na CPV Zagreb unutar koje je na 2,6% površine utvrđen prekomjerni sadržaj trikloretena i tetrakloretena.

S obzirom na navedeno može se zaključiti da nitrati predstavljaju najveći problem za kakvoću podzemnih voda (slika 2.1). Antropogenog su podrijetla, a najčešći izvor onečišćenja podzemnih voda nitratima su poljoprivredna djelatnosti ili komunalne otpadne vode. Na sjeverozapadnom dijelu Hrvatske, kojemu pripadaju CPV Varaždinsko područje i Legrad-Slatina, poljoprivredna djelatnost je dobro razvijena. Dijelovi Varaždinske županije spadaju u stočarski najrazvijenije

dijelove RH u kojima se nalazi velik broj farmi peradi i svinja koje djeluju u sklopu velikih proizvodnih sustava kao i velik broj srednje velikih farmi (20-100 UG) (Agronomski fakultet et al., 2015). Osim toga, analizirajući rezultate na razini općina i gradova unutar pojedinih županija, vrijednosti veće od onih propisanih *Pravilnikom o korištenju gnojiva u dobroj poljoprivrednoj praksi* (NN 56/08) na području Varaždinske županije utvrđene su za općine Jalžabet i Donji Martijanec te gradove Ludbreg (>210 kg N/ha) i Varaždin (>170 kg N/ha) koji se dijelom ili u potpunosti nalaze unutar CPV Varaždinsko područje (slika 2.2).



Slika 2.2. Raspored farmi u nizinskom dijelu Varaždinske županije i prosječno opterećenje N/ha korištenog poljoprivrednog zemljišta (Agronomski fakultet et al., 2015)

Na području CPV Južna Istra poljoprivredna djelatnost je također dobro razvijena, no mogući utjecaj komunalnih otpadnih voda na povećan sadržaj nitrata ne može se zanemariti. Sjeverno od pulskih zdenaca, u uzvodnom dijelu njihovog priljevnog područja nalaze se velike obradive poljoprivredne površine kaznionice u Valturi.

Nitrati kao najznačajniji onečišćivač podzemnih voda u Hrvatskoj prvenstveno su vezani za sredine s visokim sadržajem otopljenog kisika u kojima su manje ili više stabilni u podzemnoj vodi. Sadržaj otopljenog kisika proporcionalan je aeriranosti vode i utječe na oksidacijska stanja u vodama. Redukcijsko/oksidacijska stanja podzemne vode (tablica 2.1) utječu na mobilnost, degradaciju i topljivost brojnih iona u vodonosniku, kao što su amonijak, nitrati, željezo, mangan, aluminij, silicij, ali ukazuju i na genezu voda zbog čega je u okviru istraživanja podzemnih voda važno odrediti redoks uvjete u vodi.

Oksični uvjeti vladaju kad u podzemnoj vodi ima otopljenog kisika. Miješanim uvjetima naziva se stanje kad ponestane otopljenog kisika iz zraka, što omogućava nastanak reduktivnih uvjeta.

Međutim, ako u vodi ima dovoljno NO_3^- , Fe oksid/hidroksida i SO_4^{2-} kisik će se nadomjestiti iz tih spojeva i stvorit će se oksidni uvjeti. Općenito je poznato da je, osim samog kisika, sljedeći energetski najpovoljniji davalac kisika NO_3^- , zatim Mn(IV), pa Fe(III), te SO_4^{2-} . Nedostatak kisika u vodi može se nadomjestiti iz izluženih Fe^{2+} oksid/hidroksida te manjim dijelom iz SO_4^{2-} . Nadomještanje kisika iz izluženih Fe oksid/hidroksida utječe na koncentraciju otopljenog željeza u vodi.

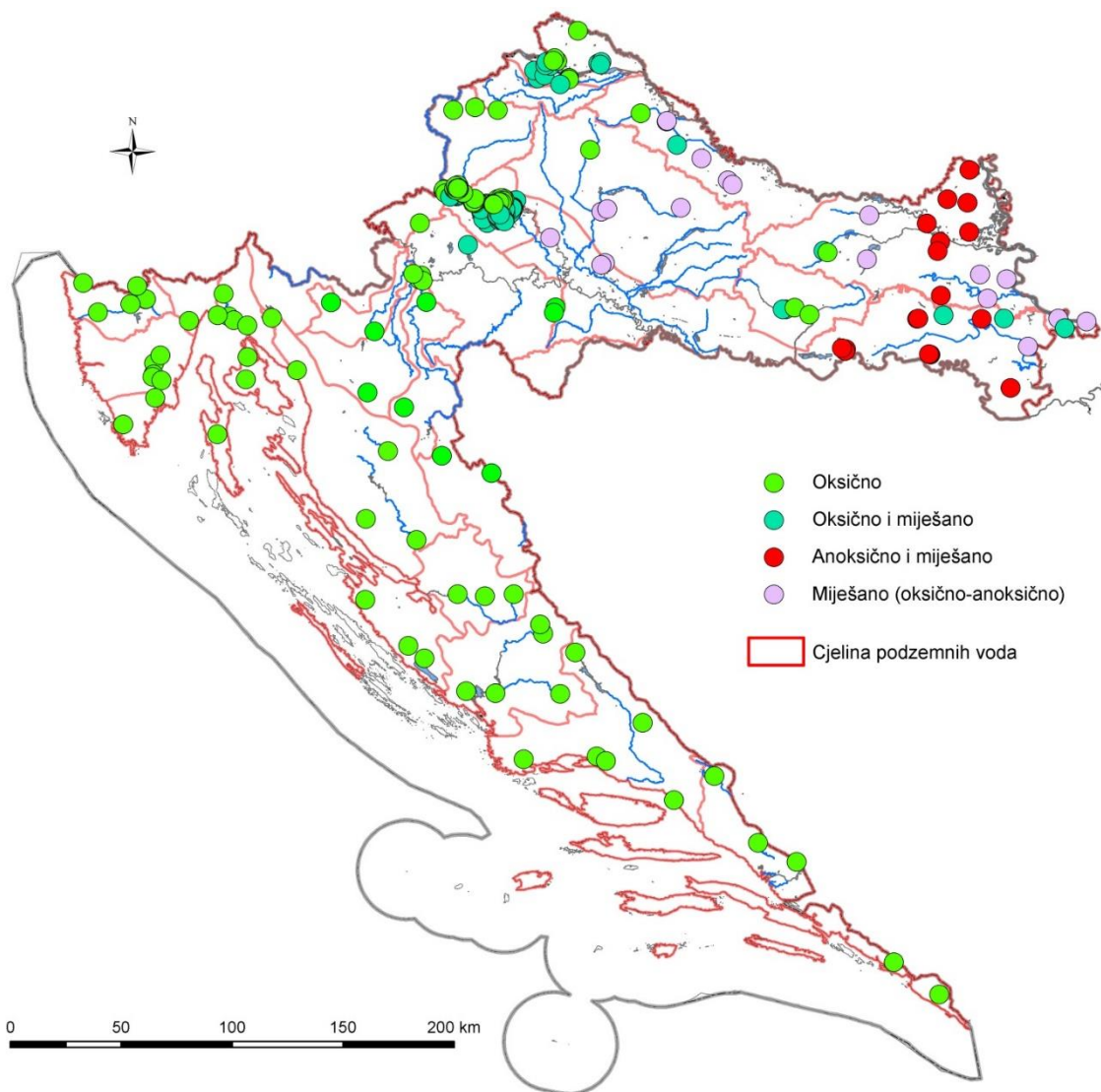
Općenito je poznato da su oksidacijsko-redukcijski (Eh) uvjeti koji vladaju u vodonosniku vrlo značajni za kontrolu kakvoće podzemne vode. Na ponašanje teških metala u okolišu značajnu ulogu ima promjena Eh jer pojedine specije teških metala pri stabilnom Eh (nepromijenjenom), bez obzira na variranje pH-vrijednosti mogu ostati u otopljenom/ili istaloženom obliku (Stumm & Morgan, 1996). Visoki Eh predstavlja oksidacijski (aerobni, oksidni), a niski reduktivni (anaerobni, anoksidni) okoliš. Odnosno oksidni uvjeti naznačuju da u vodonosniku postoji dovoljno "slobodne energije" tj. slobodnih elektrona koji će omogućiti odvijanje daljnjih geokemijskih procesa u vodonosniku. Najznačajniji elektro donor (spoj koji ima "višak" elektrona) u podzemnoj vodi je otopljeni kisik iz atmosfere. Općenito je poznato da kada u vodonosniku nedostaje otopljenog O_2 iz atmosfere sljedeći energetski najpovoljniji davalac elektrona je NO_3^- , zatim Mn(IV), pa Fe(III), te SO_4^{2-} i na kraju CO_2 . Prilikom "darivanja" elektrona navedeni donori mijenjaju svoj oblik odnosno dolazi do otapanja Mn i Fe u vodi te se povećavaju njihove koncentracije, zatim SO_4^{2-} prelazi u otopljeni H_2S , a metanogenetski procesi se odvijaju prilikom oslobađanja CO_2 , što dovodi do narušavanja kakvoće podzemne vode. Jedino redukcija nitrata može dovesti do poboljšanja kakvoće vode. Katalizatori svih ovih navedenih procesa su mikroorganizmi (bakterije) koji žive u podzemnoj vodi (McMahon & Chapelle, 2008).

Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u podzemnim vodama analizirani su na dunavskom vodnom području (Marković et al., 2015). Za to je korišten MS Excel predložak, RedoxAssignment_McMahon&Chapelle.xls (Jurgens et al., 2009). Utvrđeno je da u sjeverozapadnom dijelu panonskog dijela Hrvatske prevladavaju oksidni uvjeti, u središnjem miješani (oksidno-anoksidni), a na istoku reduktivni (anoksidni) uvjeti (tablica 2.1, slika 2.3).

Tablica 2.1. Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u podzemnim vodama u Hrvatskoj

REDOKS KATEGORIJA	REDOKS PROCES
Oksidno	O_2
Miješano (oksidno-anoksidno)	O_2 -Fe(III)/ SO_4 O_2 -Mn(IV) O_2 -Fe(III) O_2 - CH_4 gen
Anoksidno	Fe(III) Fe(III)/ SO_4 CH_4 gen

U zapadnim dijelovima dravskog i savskog aluvijalnog vodonosnika u čijem sastavu dominiraju šljunci i pijesci te ima vrlo malo prahovito/glinovite komponente, a krovinske slabopropusne naslage su vrlo tanke ili čak nedostaju, ima dovoljno otopljenog kisika iz atmosfere te prevladavaju oksični uvjeti. Takvi uvjeti su i u karbonatnim vodonosnicima Zagorskih planina (Ivanščica, Strahinjščica). U središnjem dijelu sjeverne Hrvatske prevladavaju tzv. miješani oksično-anoksični uvjeti što ukazuje na manjak otopljenog kisika u podzemnoj voda, te nadomještanje kisika, odnosno elektrona potrebitih za odvijanje geokemijskih procesa u vodonosniku, iz drugih spojeva kojih prirodno ima u vodonosniku, a to su: Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-} , te elektroni koji se oslobađaju prilikom same oksidacije organske tvari CO_2 (slika 2.3).



Slika 2.3. Redukcijsko-oksidacijski uvjeti u podzemnim vodama Hrvatske (modificirano prema Marković et al., 2015)

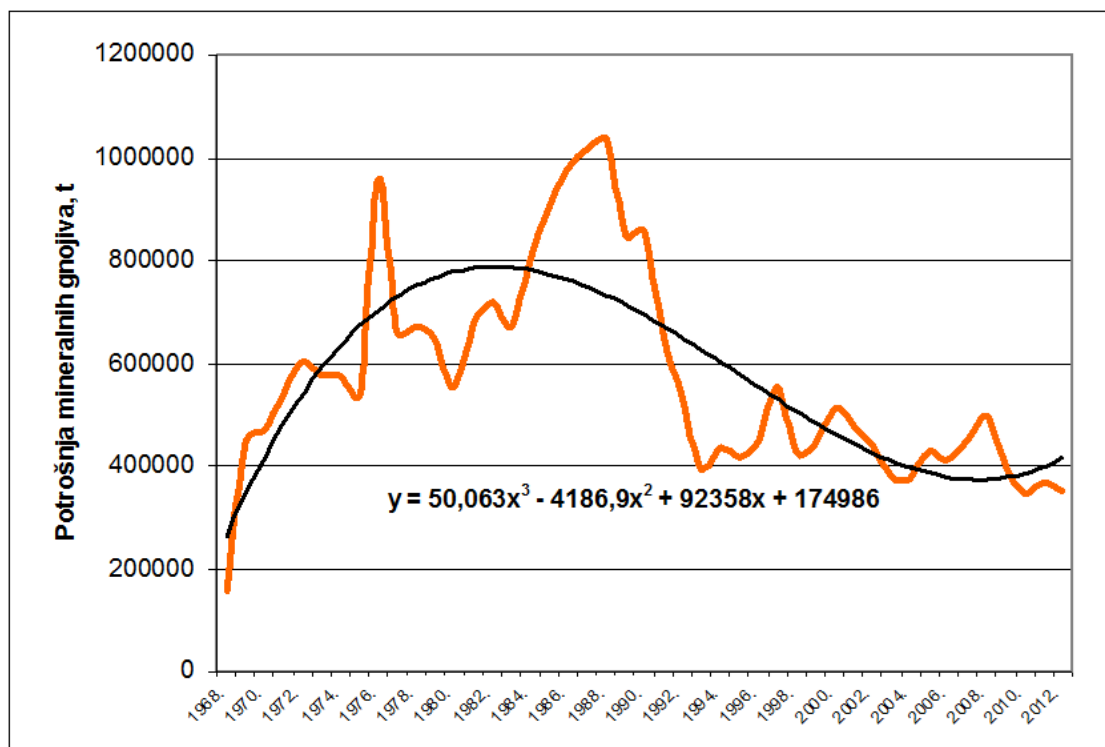
U istočnom dijelu Hrvatske u aluvijalnim vodonosnicima prevladavaju sitnije zrnati pijesci s dosta prahovitih i glinovitih komponenti, te organske materije. Slabo propusne prahovito-glinovite naslage iznad vodonosnika su znatno deblje, a dubine zalijeganja vodonosnika veće, pa u vodonosnicima prevladavaju anoksični i miješani uvjeti (slika 2.3). U svega nekoliko slučajeva su utvrđeni oksidacijski uvjeti (dostatan otopljen kisik iz atmosfere). Miješani do anoksični uvjeti upućuju na vrlo intenzivne geokemijske procese tj. interakcijske reakcije između vode i matriksa vodonosnika. Ovdje su smanjenje koncentracija nitrata i sulfata tako da su te koncentracije čak ponekad ispod granice detekcije instrumenta, a povećane su koncentracije amonija i sumporovodika, te željeza i mangana, ponegdje i arsena.

Južni dio Hrvatske, koji pretežito izgrađuju krški vodonosnici, s obzirom na relativno brzo tečenje kroz pukotine i kaverne te doticaj vode sa zrakom koji sadržava otopljeni kisik, prevladavaju uvijek oksidacijski uvjeti (slika 2.3).

Ova studija je dijelom bazirana na nitratima u podzemnim vodama i na pretpostavci da je njihovo podrijetlo vezano za intenzivnu poljoprivrednu proizvodnju unazad više 10-aka godina. Također je u obzir uzeta i činjenica da postoje i druga opterećenja u prostoru koja mogu negativno utjecati na kakvoću podzemne vode. Slijedom toga je istraživanje starosti podzemne vode načinjeno na desnoj obali rijeke Drave na varaždinskom području i na desnoj obali rijeke Save na zagrebačkom području.

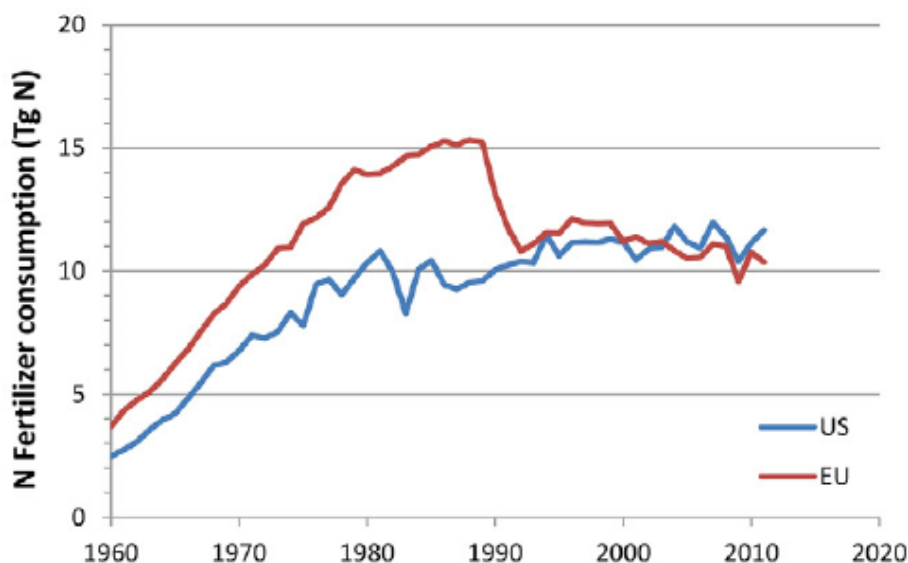
3. Opterećenje podzemnih voda dušikom iz gnojiva

Jedan od osnovnih pokazatelja intenzivnosti poljoprivrede u nekom području je potrošnja mineralnih gnojiva po jedinici površine (Agronomski fakultet et al., 2015). Proizvodnja mineralnih gnojiva, potražnja i cijene poljoprivrednih proizvoda te druge specifične okolnosti u svijetu utjecale su na povećanje primjene biljnih hranjiva putem gnojidbe, posebice poslije Drugog svjetskog rata. U Hrvatskoj je značajnija primjena mineralnih gnojiva započela 60-tih godina prošlog stoljeća (Agronomski fakultet et al., 2015). Prema podacima Petrokemija d.d. iz Kutine prodaja mineralnih gnojiva u širem prosjeku varira od 400 do 450 tisuća t mineralnih gnojiva godišnje, a ta je količina znatno manja od prodaje prije 1990. godine (slika 3.1).



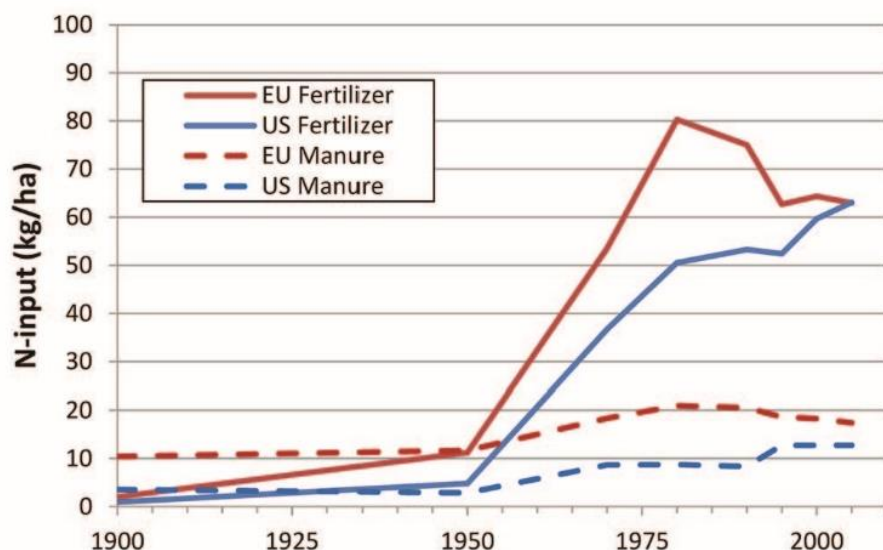
Slika 3.1. Potrošnja mineralnih gnojiva u Hrvatskoj (Mesić et al., 2011. i Romić et al., 2015. prema Petrokemija d.d. Kutina)

Na slici 3.2. prikazana je potrošnja dušičnih gnojiva u Europi i SAD (van Grinsven et al., 2015). Jasno se zapaža sličnost krivulje na slici 3.1. s onom europskom na slici 3.2. jer prodaja uvijek prati potražnju (koja se očituje u potrošnji). U Europi je prodaja gnojiva rasla do konca 80-ih godina prošlog stoljeća nakon čega se naglo smanjila. Vrlo slična situacija je zabilježena i na slici 3.1. koja pokazuje potrošnju mineralnih gnojiva prema Petrokemija d.d. Za razliku od potrošnje gnojiva u Europi, ona je u SAD-a stalno rasla i tek u zadnjim prikazanim godinama nema izraženi trend ni porasta ni smanjenja potrošnje (slika 3.2). Postoji nekoliko razloga zašto je potrošnja mineralnih gnojiva između Sjedinjenih Država i Europske unije različita (van Grinsven et al., 2015). Prema ovim autorima, kao prvo, nakon raspada Sovjetskog Saveza 1991. godine, prelazak sustava velikih kolektivnih državnih poljoprivrednih gospodarstava na tržišno utemeljeni sustav u zemljama istočne Europe, okončao je subvencije za kupnju gnojiva. Kao drugo, za zapadne zemlje, reforma MacSharrya iz 1992. godine smanjila je potražnju za gnojivom. Treće, regulatorni pristup rješavanju onečišćenja nitratima iz poljoprivrede 1970-ih značajno se razlikovao između Sjedinjenih Država i Europe. Dok je Europska unija nametnula stroge propise o korištenju gnojiva u poljoprivredi, Sjedinjene Države su se uglavnom oslanjale na dobrovoljne ili poticajne sheme. Autori na koncu zaključuju da je pitanje jesu li razlike u potrošnji dušičnih gnojiva između Sjedinjenih Država i Europske unije rezultat različitih poljoprivrednih politika ili drugih čimbenika jednakog ili većeg značaja. Na smanjenje potrošnje mineralnih gnojiva u Hrvatskoj veliku ulogu su imala i događanja tijekom Domovinskog rata u prvoj polovici 90-tih godina.



Slika 3.2. Potrošnja dušičnih gnojiva u zemljama Europske Unije i SAD (van Grinsven et al., 2015)

Van Grinsven et al. (2015) su u svom radu također prikazali da vremenska raspodjela opterećenja iz mineralnih i stajskih gnojiva u zemljama EU-a imaju vrlo sličan trend što znači da je opterećenje iz stajskih gnojiva od 90-tih godina prošlog stoljeća u padu (slika 3.3.).



Slika 3.3. Prosječna primjena mineralnih i stajskih gnojiva na obradivim površinama u zemljama Europske Unije (van Grinsven et al., 2015)

Prema podacima FAO potrošnja dušika iz mineralnih gnojiva u Hrvatskoj u razdoblju od 1992.-2001. godine iznosila je od 30 do 56 kg N ha⁻¹ poljoprivredne površine, ili od 60 do 105 kg N ha⁻¹ obradive površine (tablica 3.1) (Agronomski fakultet et al., 2015).

Tablica 3.1. Potrošnja mineralnog dušika u Hrvatskoj prema FAO za razdoblje 1992.-2001. (Agronomski fakultet et al., 2015)

	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Potrošnja mineralnih dušičnih gnojiva 1000 t	134	91	95	93	102	152	95	99	116	120
Poljoprivredna površina (1000 ha)	2404	2272	2312	2332	2980	2992	3151	3151	3156	3149
Obradiva površina i trajni nasadi (1000 ha)	1325	1179	1221	1233	1430	1442	1587	1590	1586	1586
kg N/ha poljoprivredne površine	56	40	41	40	34	51	30	32	37	38
kg N/ha obradive površine i trajnih nasada	101	77	78	75	71	105	60	63	73	76

Nakon uvođenja novog sustava praćenja podataka i izmjene uobičajene metodologije prikaza, podaci prikazani u statističkom godišnjaku bitno se razlikuju (Agronomski fakultet et al., 2015). Prema statističkim podacima koje objavljuje FAO potrošnja dušika iz mineralnih gnojiva u Hrvatskoj u razdoblju od 1996.-2008. godine bila je od 46 do 133 kg N ha⁻¹ poljoprivredne površine, ili od 71 do 181 kg N ha⁻¹ obradive površine (tablica 3.2).

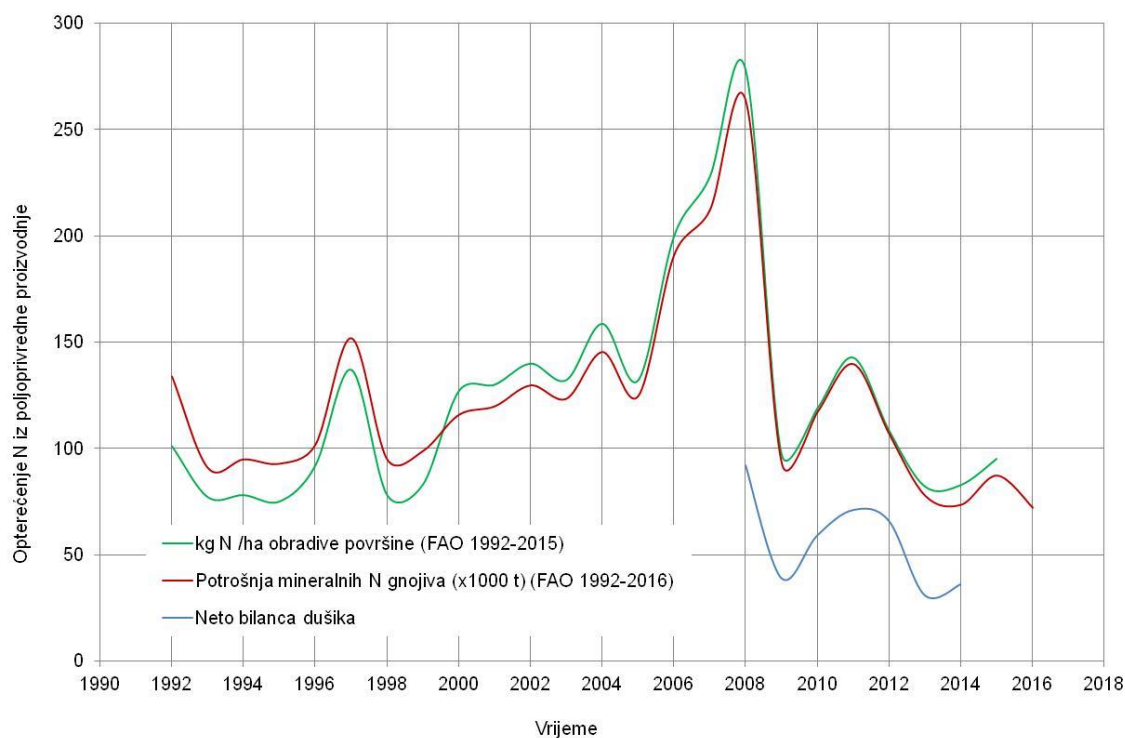
Tablica 3.2. Potrošnja mineralnog dušika u Hrvatskoj prema FAO, 1996.-2008. (Agronomski fakultet et al., 2015)

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Potrošnja mineralnih dušičnih gnojiva 1000 t	102	152	95	99	116	120	130	124	145	125	114	131	171
Poljoprivredna površina (1000 ha)	1935	1941	2048	2032	1169	1178	1181	1196	1176	1211	1230	1202	1288
Obradiva površina i trajni nasadi (1000 ha)	1111	1108	1218	1197	911	923	928	935	917	946	957	932	946
kg N/ha poljoprivredne površine	53	78	46	49	99	102	110	104	123	103	93	109	133
kg N/ha obradive površine i trajnih nasada	92	137	78	83	127	130	140	133	158	132	119	141	181

U Hrvatskoj je u 2012. godini utrošeno 132.132 t N iz mineralnih gnojiva te 46.845 t N iz organskih gnojiva (Agronomski fakultet et al., 2015). Usporedbom s podacima iz 2000. Mesić et al. (2002) su zaključili da se u vremenu od 2000. do 2012. godine povećala potrošnja mineralnih gnojiva, a smanjila primjena organskih gnojiva.

Prema zadnjim podacima FAO (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/EF>, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN>), u razdoblju od 1992. do 2008. godine potrošnja mineralnih godina u Hrvatskoj je rasla, a od tada se bilježi znatan pad potrošnje (slika 3.4). Prema Izvješću komisije o provedbi Direktive Vijeća 91/676/EEZ o zaštiti voda od onečišćenja uzrokovanih nitratima iz poljoprivrednih izvora, na razini svih članica EU (EU-28) ukupna upotreba mineralnih dušičnih gnojiva povećala se s 10.5 na 11 kt N (+ 4%) između izvještajnih razdoblja 2008-2011 i 2012-2015. Promjene su varirale od -30% (Hrvatska) do + 56% (Bugarska). Relativno velike (> 15%) povećanja zabilježene su u Bugarskoj, Češkoj, Španjolskoj, Mađarskoj, Litvi, Latviji, Portugalu i Slovačkoj.

Usporedbom slika 3.1. i 3.4. može se zapaziti da se na obje slike zapažaju „pikovi“ u 1997. i koncem 2007., odnosno početkom 2008. godine, međutim ovaj potonji „pik“ je na slici 3.4. puno izraženiji, a trend povećanja potrošnje mineralnih gnojiva od 1992. do 2008. je uzlazan nakon čega se potrošnja smanjuje. Na slici 3.1. od 1992. do 2012. prodaja mineralnih gnojiva se smanjuje.



Slika 3.4. Potrošnja mineralnih gnojiva u Hrvatskoj (Izvor: FAO (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/EF>, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN>) i neto bilanca dušika (Izvješće o provedbi Direktive Vijeća 91/676/EEZ)

Najboljim pokazateljem utjecaja poljoprivrede na okoliš u određenom vremenskom razdoblju smatra se višak hranjivih tvari, naročito dušika (European Environmental Agency, 2005). Višak predstavlja količinu N istaloženog u tlu koji se u proizvodnom sustavu ne iskoristi (biljke ne apsorbiraju sva gnojiva) zbog čega je okoliš ugrožen (Dalgaard et al., 2011, Hansen et al., 2012).

Prethodno navedeno izvješće pokazuje da je u razdoblju 2008-2015 neto bilanca dušika u EU-28 varirala od nula do 147 kg N/ ha. Zemlje članice s relativno visokim viškovima (> 50 kg N /ha) su Belgija, Cipar, Češka, Danska, Luksemburg, Nizozemska i Ujedinjeno Kraljevstvo. Između izvještajnih razdoblja 2008-2011 i 2012-2015 neto bilanca dušika u EU-28 porasla je od 31.8 do 32.5 kg N /ha (+ 2,4%). Promjene su varirale od -28 kg N /ha (Malta) do + 10 kg N /ha (Irska). Porast od >5 kg N /ha zabilježen je u Austriji, Bugarskoj, Češkoj, Mađarskoj, Irskoj, Sloveniji i Slovačkoj. Smanjenja > 5 kg N/ha zabilježeni su u Danskoj, Estoniji, Grčkoj, Hrvatskoj, Litvi, Malti, Nizozemskoj i Švedskoj. Na slici 3.4. neto bilanca dušika prikazana je za godine iskazane u navedenom izvješću.

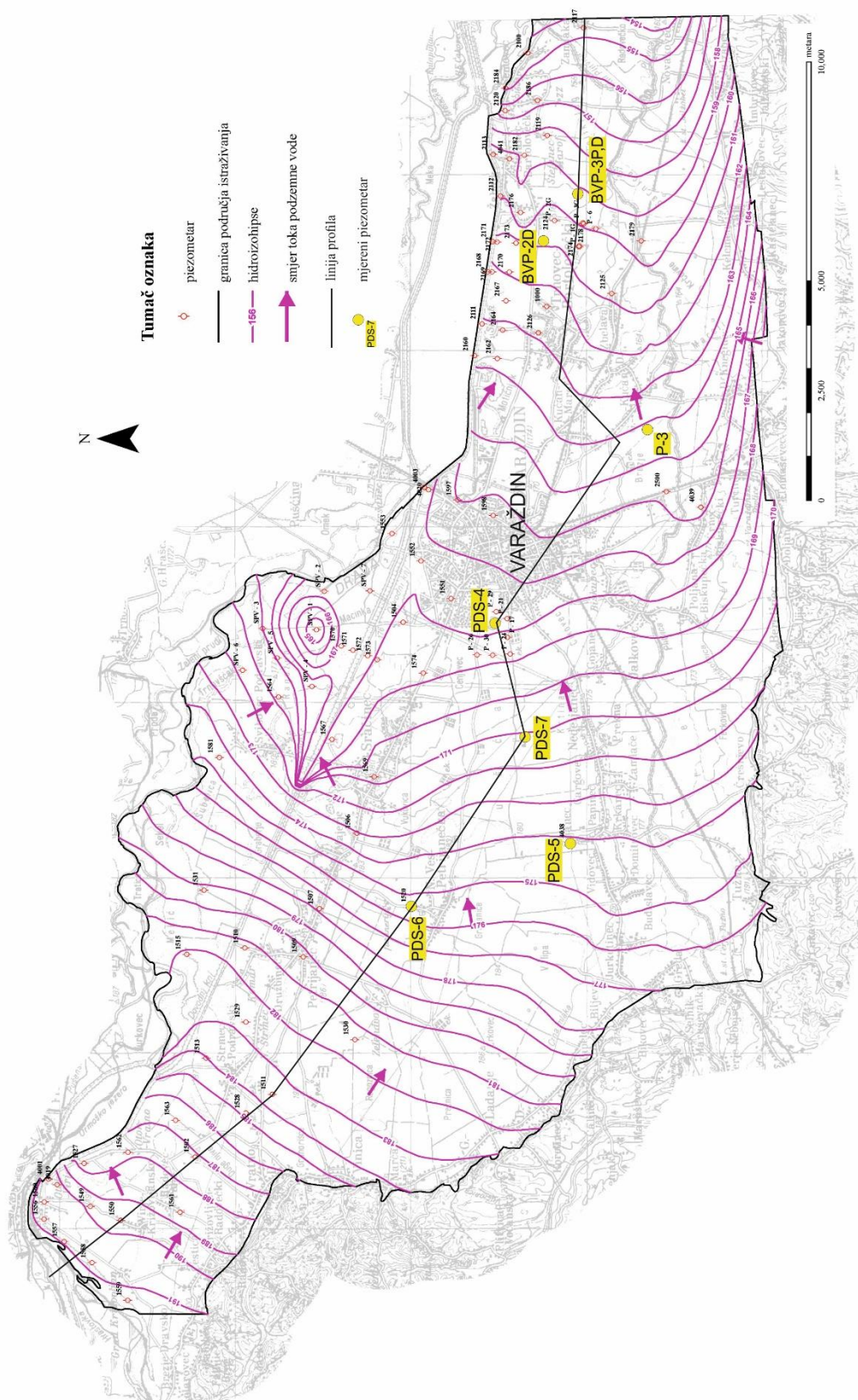
4. Osnovne hidrogeološke karakteristike pilot područja

Varaždinsko područje – Izgrađeno je od kvartarnih sedimenata unutar kojih je formiran aluvijalni vodonosnik međuzrnske poroznosti. U litološkom sastavu vodonosnika dominiraju čestice šljunka i pijeska s podređenim sadržajem praha i gline. U krajnjem zapadnom dijelu vrijednosti hidrauličke vodljivosti dosežu 300 m/dan. Nizvodno se postupno smanjuju, pa istočno od Bartolovca ne prelaze 170 m/dan. Debljina vodonosnika se povećava od zapada prema istoku – od oko 5 m na krajnjem zapadu do približno 150 m južno od Preloga. U krovini vodonosnika nalazi se slabopropusni sloj čija debljina varira lateralno a mjestimice on u potpunosti izostaje omogućavajući visoke iznose infiltracije padalina ali i visok stupanj ranjivosti podzemne vode od onečišćenja. U hidrogeološkom smislu važnu ulogu ima slabo propusni međusloj koji dijeli vodonosnik na gornji i donji vodonosni sloj. Pojavljuje se u okolini Varaždina i prostire se nizvodno te ima regionalni karakter. Debljina mu varira i u prosjeku iznosi nekoliko metara, ali mjestimično izostaje. U litološkom sastavu prevladavaju čestice praha i gline s mjestimično većim sadržajem pješčane komponente.

Obnavljanje podzemne vode ostvaruje se infiltracijom padalinama. Drava je u direktnom kontaktu s vodonosnikom i u prirodnim uvjetima predstavlja dren podzemnih voda. Izgradnjom hidroeletrana na Dravi izmijenjeni su prirodni uvjeti pa se u okolini akumulacijskih jezera vodonosnik napaja, a drenažni kanali intenzivno dreniraju podzemne vode (slika 4.1).

Zagrebačko područje - Izgrađeno je od kvartarnih sedimenata unutar kojih je formiran aluvijalni vodonosnik međuzrnske poroznosti. Debljina vodonosnika na krajnjem zapadu uglavnom iznosi oko 10-15 m, osim u lokalnoj uleknini kod Strmca gdje doseže oko 50 m. Istočno od podsusedskog praga aluvijalni vodonosnik se produbljava, pa kod Male Mlake doseže dubinu od oko 40 m, a najveću debljinu kod Petruševca i Črnkovca koja iznosi oko 100 m. Vodonosnik je otvorenog tipa. Prosječna hidraulička vodljivost vodonosnika je vrlo visoka i iznosi preko 0.01×10^{-2} m/s.

U krovini vodonosnika nalazi se glinovito-prašinsti sloj promjenljive debljine. Uz rubove aluviona debljina pokrovnih naslaga je 4-6 m, a prema rijeci Savi se smanjuje, pa na pojedinim mjestima pokrivač potpuno izostaje, što povećava ranjivost vodonosnika od onečišćenja s površine terena.



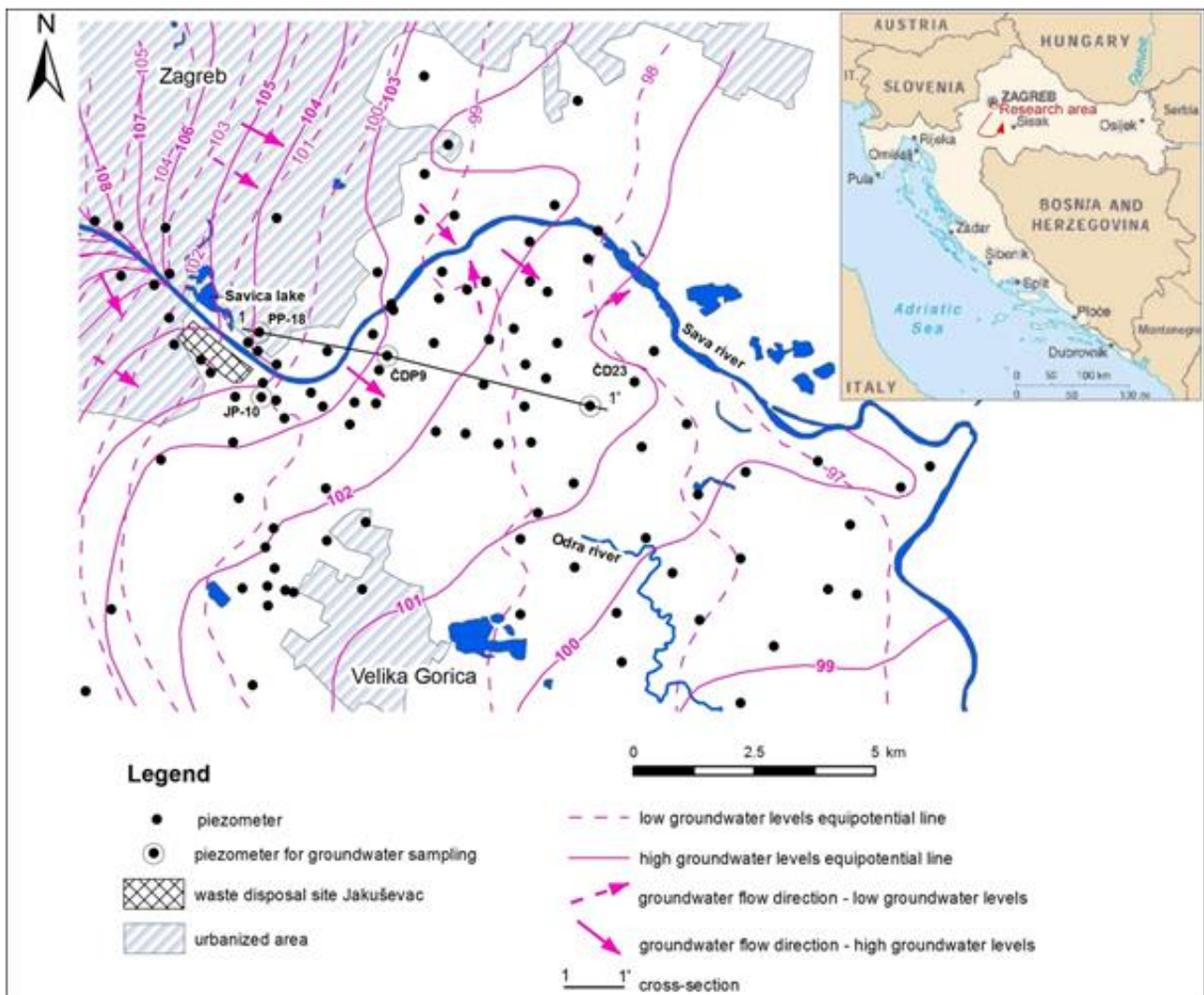
Slika 4.1. Karta hidroizohipsi na širem varaždinskom području (prema Larva, 2008). Žutom bojom su označene lokacije piezometara na kojima je istraživana starost podzemne vode

Vodnosnik je na zagrebačkom području otvorenog tipa. Za hidrauličke uvjete karakteristično je da je korito Save usječeno u vodnosnik. Podzemna voda se dijelom drenira u rijeku Savu, a dijelom se ostvaruje dotok iz Save koji je posebice izražen na razmatranom području u okviru ove studije (slike 4.2. i 4.3.).



Slika 4.2. Hidroizohipse i smjer toka podzemne vode u uvjetima srednjih voda na istraživanom zagrebačkom području, te lokacije piezometara na kojima je istraživana starost podzemne vode

Posljednjih 30-ak godina zapažena je tendencija sniženja savskih vodostaja na zagrebačkom području, koja je uzrokovala i sniženje razina podzemne vode u zaobalju za oko 2 m. Posljedica je to antropoloških čimbenika (izgradnja hidroelektrana u Sloveniji, uređenje pritoka Save i bujičnih tokova, te regulacija korita Save i eksploatacija šljunka).



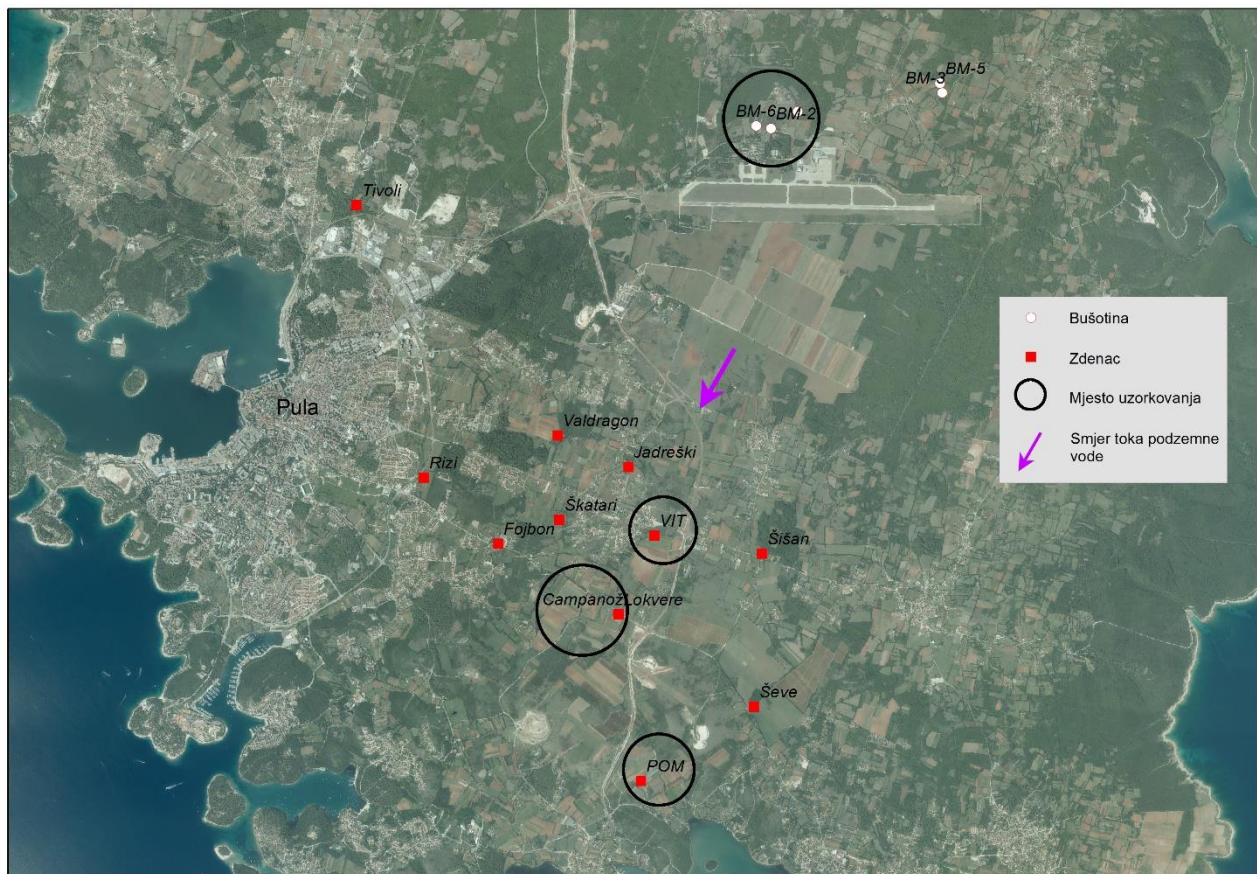
Slika 4.3. Hidroizohipse i smjer toka podzemne vode u uvjetima niskih i visokih voda na području između rijeke Save, odlagališta Jakuševac i Velike Gorice (Marković i dr., 2013)

Južna Istra (šire područje Pule) – Istražno područje je smješteno na krajnjem južnom dijelu Istarskog poluotoka izgrađenom od 3.000 m debela serija krednih karbonatnih stijena, taloženih na području prostrane jadranske karbonatne platforme. U njihovom litološkom sastavu prevladavaju vapnenci uz koje se javljaju proslojci i leće dolomita, dolomitne breče, rožnjaci i lapori, što zajedno s tektonskim elementima određuje stupanj propusnosti stijena. Strukturna građa terena relativno je jednostavna, a područje je smješteno na jugoistočnom krilu Istarske antiklinale, nagnutom prema jugoistoku pod kutom od 5 do 20°. Geomorfološki područje karakterizira slaba razvedenost reljefa uz blagi nagib od središnjih dijelova prema obali, te značajna pokrivenost terra rossom, odnosno crvenim glinovito-prašinstim tлом koje prekriva karbonatne stijene podloge, a formirano je u razdoblju od neogena do kraja pleistocena.

Južni dio Istre nalazi se pod utjecajem sub-mediteranske klime s prosječnom godišnjom temperaturom zraka od 14.1 °C i srednjim godišnjim oborinama u rasponu od 700 do 900 mm. U

hidrogeološkom smislu to je krško područje bez stalnih površinskih tokova, ali s dobro razvijenom podzemnom hidrografskom mrežom. Istražno područje je s tri strane okruženo morem što značajno utječe na dinamiku i smjerove tečenja podzemnih voda. Najproduktivniji dio krškog vodonosnika razvijen je u dobro okršenim rudistnim vapnencima gornje krede smještenim u središnjem dijelu istražnog područja. Bočno u smjeru zapad i istoka, vodonosnik zahvaća srednje do slabo propusne karbonatne stijene nešto slabije izdašnosti i manjih brzina tečenja podzemnih voda.

Sve do nedavno grad Pula velikim se dijelom opskrbljivao vodom iz vlastitih zdenaca ukupne izdašnosti oko 200 L/s. Dosadašnja hidrogeološka istraživanja upućuju na značajan antropogeni utjecaj. Posebno je značajan razmjerno visok sadržaj nitrata, što je ujedno i glavni razlog isključenja glavnine postojećih vodoopskrbnih kapaciteta na razmatranom području.



Slika 4.4. Položaj pulskih zdenaca i smjer toka podzemne vode, te lokacije na kojima je provedeno uzorkovanje za procjenu starosti podzemne vode

5. Okolišni obilježivači (traseri) pomoću kojih se ocjenjuje starost podzemne vode

Određivanje starosti podzemne vode, odnosno vremena zadržavanja vode u podzemlju, može biti neophodno u istraživanju onečišćenja podzemnih voda nitrata u okviru kojih se mjerene koncentracije nitrata trebaju povezati s povijesnim unosom dušika u podzemnu vodu. Na taj se način može pokazati trend preokreta u poljoprivrednom onečišćenju kako to zahtijeva ODV, ili se učinci provedenih mjera zaštite na smanjenju količine nitrata u podzemnim vodama mogu procijeniti (Visser et al., 2007).

Pojam "starost podzemne vode" koristi se za vrijeme proteklo od napajanja. Iako se često govori o datiranju podzemne vode (drugim riječima, procjenjivanju starosti podzemne vode), starost se zapravo odnosi na datum uvođenja kemijske tvari koji ima atmosfersko podrijetlo, te je transportiran kroz nezasićenu zonu, kroz vodonosnik i do točke uzorkovanja, a ne na starost vode. Idealizirana starost podzemne vode je vremenska razlika potrebna za put od razine podzemne vode do mjesta uzorkovanja" (Torgersen et al., 2013). Ova definicija je prikladna za metode datiranja podzemnih voda koje se temelje na otopljenim plinovima (npr., $^3\text{H}/^3\text{He}$, CFC-i i SF_6) jer je to mjera vremena od posljednjeg „dodira“ vode s atmosferom. Starost (vrijeme boravka u podzemlju) podzemne vode pri tome određuje se jednostavno podudaranjem izmjerene koncentracije u uzorku s pripadajućom ulaznom koncentracijom u određenoj godine napajanja. Međutim, u prirodi se odvijaju različiti fizikalni i kemijski procese koji utječu na koncentraciju takvih tvari u vodonosniku, pa starost vode temeljena na njima nije nužno jednaka vremenu prolaza vode. Točnost određene starosti podzemne vode u načelu ovisi o tome kako se te tvari pronose vodom. Koncentracije svih otopljenih tvari u određenoj su mjeri pod utjecajem procesa pronosa. Na njihove koncentracije mogu utjecati kemijski procesi, kao što su degradacija i sorpcija tijekom transporta, te difuzija i disperzija. Zbog toga je važno navesti da starost podzemne vode određena iz koncentracija ovih obilježivača zapravo predstavlja starost obilježivača. Starost podzemne vode u opažачkoj bušotini obično se izražava kao prosječno vrijeme zadržavanja vode u podzemlju (MRT) jer uzorkovana podzemna voda uglavnom predstavlja mješavinu voda različitih starosti.

Ovisno o starosti podzemne vode, koriste se različiti obilježivači koji su utvrđeni u okolišu: tricij/helij 3 ($^3\text{H}/^3\text{He}$), klorofluorokarboni (CFC-ovi), sumporheksafluorid (SF_6), krom (^{85}Kr), argon (^{39}Ar), ugljik (^{14}C) ili helij 4 (^4He). Za razmjerno mlade podzemne vode, najčešće su se koristili tricij/helij 3 ($^3\text{H}/^3\text{He}$), klorofluorokarboni (CFC-ovi) i sumporheksafluorid (SF_6). Za one najmlađe vode mogu se koristiti i podaci o izmjerenim stabilnim izotopima kisika i vodika u padalinama i ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$). Argon (^{39}Ar), ugljik (^{14}C) ili helij 4 (^4He) u pravilu se koriste za datiranje podzemnih voda starijih od 100 godina.

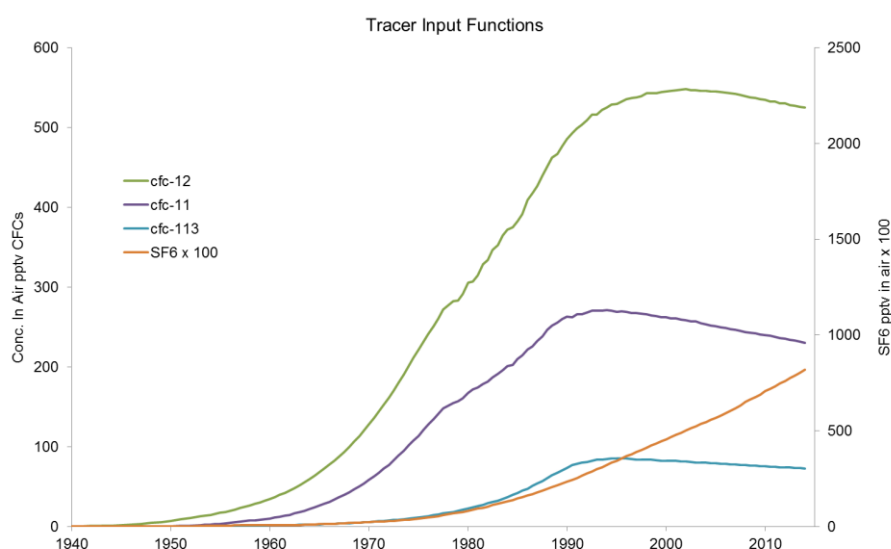
S obzirom da su u okviru ovih istraživanja korišteni klorofluorokarboni (CFC-ovi), sumporheksafluorid (SF_6) i tricij/helij 3 ($^3\text{H}/^3\text{He}$), u nastavku su opisane njihove glavne karakteristike.

Klorofluorokarboni (Chlorofluorocarbons) - CFC-i

Klorofluorokarboni (CFC-i) su sintetički kemijski spojevi čija se proizvodnja brzo povećavala tijekom 1970-ih i 1980-ih (AFEAS, 1997). Godišnja proizvodnja CFC-11 i CFC-12 dosegla je

vrhunac 1987. godine (7,0 i 9,4 milijuna tona), a CFC-113 1989. godine (1,7 milijuna tona). Koristilo ih se u proizvodnji hladnjaka, aerosolnih sprejeva, rashladnih uređaja, sredstava za čišćenje i u proizvodnji ambalaže za „fast-food“. Dvojica znanstvenika, Sherwood Rowland i Mario Molina, 1974. utvrdili su da se CFC-i postepeno dižu u stratosferu gdje na kraju otpuštaju svoje atome klora. Svaki atom klora, računali su znanstvenici, mogao bi uništiti na tisuće molekula ozona.

Potpisivanjem Montrealskog protokola o tvarima koje oštećuju ozonski omotač, 1987. godine 37 zemalja su se dogovorile obustaviti emisije CFC-a do 2000. godine. Protokol je ojačan 1990. godine zahtjevom prema industrijskim zemljama da potpuno uklone CFC iz upotrebe do 2000. godine, a zemljama u razvoju da to učine do 2010. godine. Daljnje jačanje protokola dogodilo se 1992. godine kada se 90 zemalja dogovorilo o prestanku proizvodnje CFC-a do 1996. 1995. godine ukupna proizvodnja CFC-11 u svijetu premašila je 8,6 milijuna tona, CFC-12 bila je gotovo 11,3 milijuna tona, a CFC-113 gotovo 2,7 milijuna tona. Koncentracije CFC-a u zraku na području sjeverne hemisfere prikazane su na slici 5.1.



Slika 5.1. Koncentracije CFC-11, CFC-12, CFC-113 i SF₆ x 100 u zraku na području sjeverne hemisfere za temperaturu zraka tijekom napajanja od 10 °C (https://water.usgs.gov/lab/software/air_curve/index.html)

Ograničenja i mogući izvori grešaka u datiranju vode pomoću CFC-a :

1. Greška u procjeni temperature zraka u vremenu napajanja - Ako je previsoko ocjenjena, topivost će biti veća od stvarnih vrijednosti a sve to rezultira previsokom vrijednosti starosti podzemne vode.
2. Mjehurići zraka zarobljeni tijekom procesa punjenja, višak zraka („excess air“) – Koncentracije CFC-a u ovim mjehurićima polako se otapaju u podzemnoj vodi i na taj način raste koncentracija

CFC-a u podzemnoj vodi što dovodi do podcjenjenosti starosti podzemne vode. Za napajanje prije 1990. to nije problem ali za napajanje nakon 1990. može biti izvor greške jer se koncentracija CFC-a nakon te godine smanjuje (Plummer & Busengbeg, 1999).

3. Debljina nezasićene zone – U primjeni CFC-a za datiranje podzemne vode pretpostavlja se da je koncentracija CFC-a u podzemnoj vodi ista kao i neposredno iznad razine podzemne vode. Ako je nezasićena zona debela i sadržaj vlage u njoj visok, CFC se može otopiti u toj zoni pa je koncentracija CFC-a iznad razine podzemne vode različita od one u zraku. U takvim uvjetima može doći do zaostajanja između vremena kada se kiša, koja sadrži CFC, počne infiltrirati u podzemlje i vremena kada se infiltrira u podzemnu vodu. Ovo "vremensko kašnjenje" bit će funkcija pojedinačnog koeficijenta difuzije i topljivosti obilježivača u vodi. Taj fenomen dovodi do precijenjenosti starosti podzemnih voda (prevelika starost podzemne vode). Međutim, koeficijenti difuzije u plinovitoj fazi obično su nekoliko redova veličine veći od onih u vodenoj fazi (Cook i Solomon, 1995) pa je u većini praktičnih situacija učinak nezasićene zone na ravnotežne koncentracije zanemariv (Plummer et al., 2006). Prema Cook i Solomon (1995) za debljinu nezasićene zone do 10 m ta greška može iznositi oko 2 godine.

4. Kontaminacija – CFC-ovi su osjetljivi na onečišćenje u urbanim sredinama, gdje mogu dosegnuti koncentracije iznad koncentracije atmosferske ravnoteže.

5. Mikrobiološka degradacija CFC-a u vodonosniku – Vjerojatno najčešći problem jer mikroorganizmi utječu na degradaciju CFC-a, posebice u zoni tla s visokim sadržajem organske materije. U anaerobnim (anoksičnim) sredinama degradacija CFC-a je posebno izražena. CFC-11 je najviše podložan degradaciji. Degradacija dovodi do pogrešnih zaključaka o starosti, mjerena starost je starija od stvarne starosti.

6. Sorpcija i desorpcija CFC-a iz matriksa, difuzija i disperzija – Prema nekim autorima CFC-ovi se adsorbiraju i otpuštaju iz suhih čestica tla što može utjecati na ocjenu starosti podzemne vode.

7. Miješanje vode različite starosti – Podzemna voda u vodonosnicima pukotinsko-kavernozne poroznosti je najproblematičnija zbog velike razlike između starosti vode u pukotinama i starosti vode u matrixu.

8. Nesigurnosti u ocjeni atmosferske ulazne funkcije – Uvijek postoji nesigurnost u ocjeni povjesnih koncentracija CFC-a u atmosferi na istraživanom području. Međutim, blisko homogene koncentracije CFC-a u atmosferi na velikim udaljenostima smanjuju nesigurnost.

Prednosti i nedostaci datiranja podzemne vode pomoću CFC-a

Prednosti:

1. CFC-i su dobar indikator za obnavljanje voda nakon 1945. CFC-113 indicira obnavljanje voda nakon 1963. godine.
2. Ulazna funkcija je dobro poznata jer su prostorne varijacije koncentracija atmosferskih CFC-a razmjerno umjerene.
3. Moguće je datirati uzorak pomoću EAC jedne vrste CFC-a, kao i omjer različitih vrsta CFC-a.

Nedostaci:

1. Metoda gubi primjenljivost za obnavljanje voda nakon 1990-tih godina.
2. Uzorkovanje traži veliku pažnju jer ako se ne slijede upute za uzorkovanje mogu se dogoditi velike greške u ocjeni starosti podzemne vode.

Sumporheksafluorid (Sulphur (sulfur) hexafluoride) – SF₆

SF₆ je plin bez boje i mirisa koji se koristi u elektroenergetskoj industriji (za izolaciju visokonaponskih vodova, za prekidače struje i druge uređaje koji se koriste u prijenosu električne energije), u industriji poluvodiča, te u mnogim drugim primjenama. To je najveći potencijalni staklenički plin od svih definiranih Kyoto protokolom. Industrijska proizvodnja SF₆ počela je početkom 1950.

Atmosferski SF₆ otopljen je u kiši i snijegu i kao takav se infiltrira u podzemlje i obogaćuje podzemnu vodu. Koristi se za datiranje „mladih“ podzemnih voda, odnosno za obnavljanje podzemne vode poslije 1970. Postupak se sastoji od nekoliko koraka: (1) mjerenja koncentracije SF₆ u podzemnoj vodi, (2) određivanje prosječne temperature zraka u vrijeme napajanja, (3) proračuna komponente suviška u zraku pomoću prethodno određene temperature, (4) korekcije mjerene koncentracije SF₆ za komponentu suviška u zraku (korigirana vrijednost je uvijek manja od mjerene osim ako nema suviška u zraku), (5) pretvaranja korigirane koncentracije SF₆ u ekvivalentnu koncentraciju u zraku korištenjem prethodno određene temperature i izračunate topivosti SF₆ za prethodno određenu temperaturu zraka (kao i u slučaju CFC-a).

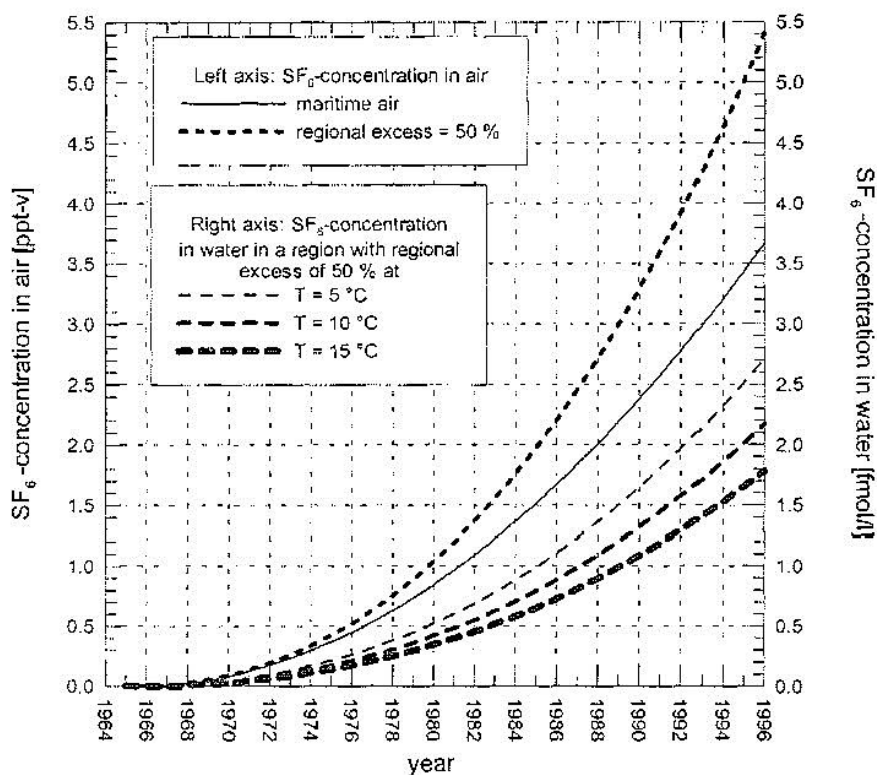
Za dobivenu ekvivalentnu koncentraciju u zraku na grafu o raspodjeli SF₆ u zraku na sjevernoj hemisferi očita se godina kada je SF₆ putem padalina (obnavljanje podzemne vode) infiltriran u podzemlje.

Polinom drugog reda za mjerenja koncentracije SF₆ na sjevernoj hemisferi postavili su Maiss et al. (1996) (slika 5.2). Fulda & Kinzelbach (2000) su razmatrali regionalni višak zraka, koji može predstavljati značajan problem pri ocjeni starosti podzemne vode pomoću SF₆, pa su pretpostavili da je regionalni višak proporcionalan globalnoj razini emisije SF₆ (Oster, 1994). Pretpostavljajući regionalni višak od 50% izdvojili su povijesne koncentracije SF₆ u vodi pri različitim temperaturama (slika 5.2)

Ograničenja i mogući izvori grešaka u datiranju vode pomoću SF₆

1. Debljina nezasićene zone i dugo zadržavanje vode unutar ove zone ima utjecaj na datiranje podzemnih voda kao i u slučaju CFC-a
2. U krškim vodonosnicima može biti i značajna prirodna pozadinska koncentracija SF₆ što stvara nesigurnost u datiranju podzemne vode
3. Glavni antropogeni izvor SF₆ nalazi se na srednjoj širini sjeverne hemisfere, što bi moglo predstavljati sumnju u primjenljivost metoda u drugim dijelovima svijeta gdje mjerenja atmosferske koncentracije SF₆ možda neće biti dovoljna.
4. Zbog niskih koncentracija SF₆ uzorkovanje i analiza su vrlo delikatan postupak. Zbog toga je metoda vrlo osjetljiva i na problem viška zraka jer se topivost SF₆ značajno mijenja s temperaturom.

5. Kao i u slučaju CFC-a, moguća je kontaminacija u urbanim i industrijskim područjima.



Slika 5.2. Koncentracija SF_6 u zraku (lijeva os) i u vodi (desna os) (Fulda & Kinzelbach, 2000).

Tricij/Helij ($^3H/^3He$)

Tricij (3H , poluvrijeme života 12,43 godina (Unterweger et al., 1980) je izvrstan obilježivač mladih voda. Unos tricija u podzemne vode dogodio se brojnim nuklearnim eksperimentima koji su započeli 1952. godine i dostigli maksimum 1963.-1964. Koncentracije 3H u padalinama smanjile su se od sredine 1960-ih, osim nekih malih povećanja francuskih i kineskih testova kasnih 1970-ih (slika 5.3). U Hrvatskoj i bliskim područjima, sadržaj tricija u padalinama se mjerio na nekoliko lokacija: u Zagrebu, Ljubljani, Beču. Mjerenja su naduže trajala u Beču. Koncentracije tricija na sve tri lokacije su vrlo slične (slika 5.3).

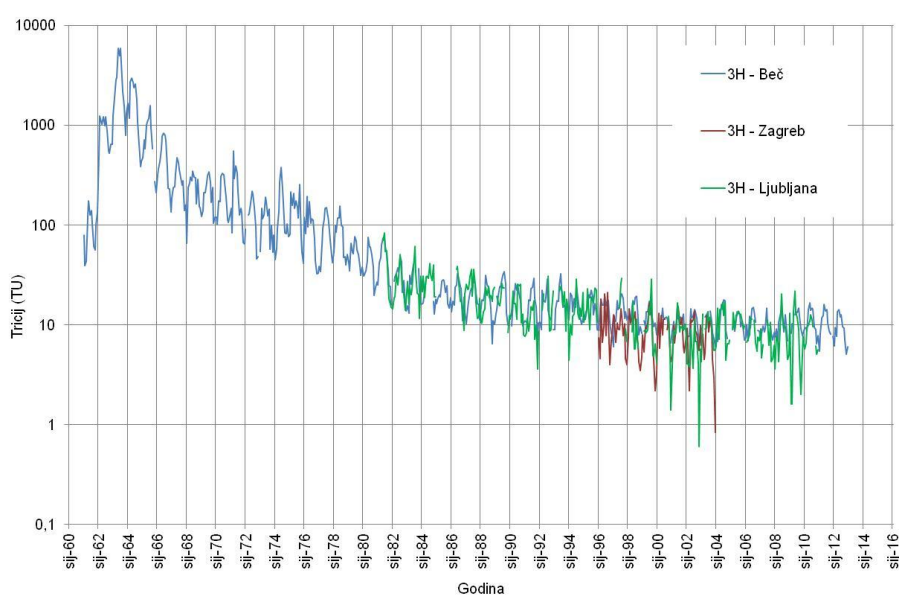
Radioaktivno raspadanje 3H proizvodi plemeniti plin helij-3 (3He). U podzemnim vodama mlađim od sredine 1960-ih, najviše koncentracije tricija više se ne mogu registrirati zbog radioaktivnog raspadanja. Međutim, prividna starost podzemne vode može se izračunati iz odnosa $^3H/^3He$ u uzorku podzemne vode (Schlosser i drugi, 1988, 1989, Solomon i drugi, 1992, 1993).

Budući da su te tvari praktički inertne u podzemnoj vodi jer na njih ne utječe kemizam podzemnih voda i onečišćenje iz većine antropogenih izvora, datiranje podzemnih voda pomoću $^3H/^3He$ može se primijeniti na širok spektar hidrogeoloških istraživanja.

Nesigurnost ocjene starosti podzemne vode pomoću $^3H/^3He$ (Visser et al., 2007):

1. Analitička greška u koncentracijama plemenitih plinova i tricija,
2. Nesigurnost u dubini otplinjavanja uzrokovana promjenama razine podzemne vode,
3. Nesigurnost u prisutnosti „suviška zraka“ prije otplinjavanja,
4. Nesigurnost oko učinka kapilarnog tlaka na procjenu dubine otplinjavanja pomoću ukupnog tlaka otopljenog plina.

Za utvrđivanje nesigurnosti nužno je prikupiti veći broj mjerenja $^3\text{H}/^3\text{He}$ koji se analiziraju statističkim metodama. Također je važno koristiti više različitih obilježivača. Npr. koncentracije CFC-a su manje osjetljive na efekte otplinjavanja od $^3\text{H}/^3\text{He}$, međutim i CFC-i imaju svojih nedostataka.



Slika 5.3. Povijesne koncentracije tricija u padalinama (IAEA/WMO)

6. Metode ocjene starosti podzemnih voda pomoću okolišnih obilježivača

Datiranje podzemne vode iz CFC-a temelji se na Henry-evom zakonu topljivosti. Starost podzemne vode odnosi se na vrijeme proteklo od posljednjeg kontakta s atmosferom ili od padalina. Izračunava se pretvorbom koncentracije CFC-a u uzorku podzemne vode u ekvivalentne koncentracije u zraku pomoću poznatih odnosa topljivosti (Warner & Weiss (1985) za CFC-11 i CFC-12 i Bu & Warner (1995) za CFC-113) i temperature u vrijeme napajanja (Cook & Herzeg, 1998). Postupak se sastoji od nekoliko koraka: (1) mjerenja koncentracija CFC-a u podzemnoj vodi, (2) određivanja prosječne temperature zraka u vrijeme napajanja, (3) izračuna topljivosti CFC-a za prethodno određenu temperaturu zraka, i na koncu, izračuna ekvivalentne atmosferske koncentracije CFC-a prema formuli:

$$EAC = \frac{CFC_{gw}}{S * MW} \quad (\text{prilagođeno prema Cook \& Herczeg, 1998}) \quad (1)$$

gdje je:

EAC - ekvivalentna atmosferska koncentracija (pptv)

CFC_{pv} - koncentracija CFC-a (CFC-11, CFC-12 ili CFC-113) u podzemnoj vodi (npr. pg/kg),

S - topivost CFC-a (mol/kg/) (1013.25 hPa)⁻¹,

MW - molekularna težina (masa) CFC-a (g/mol)

Za dobivenu vrijednost EAC na grafu o raspodjeli CFC-a u zraku na sjevernoj hemisferi (slika 5.1) očita se godina kada je analizirani CFC putem padalina (obnavljanje podzemne vode) infiltriran u podzemlje (Cook & Herczeg, 1998).

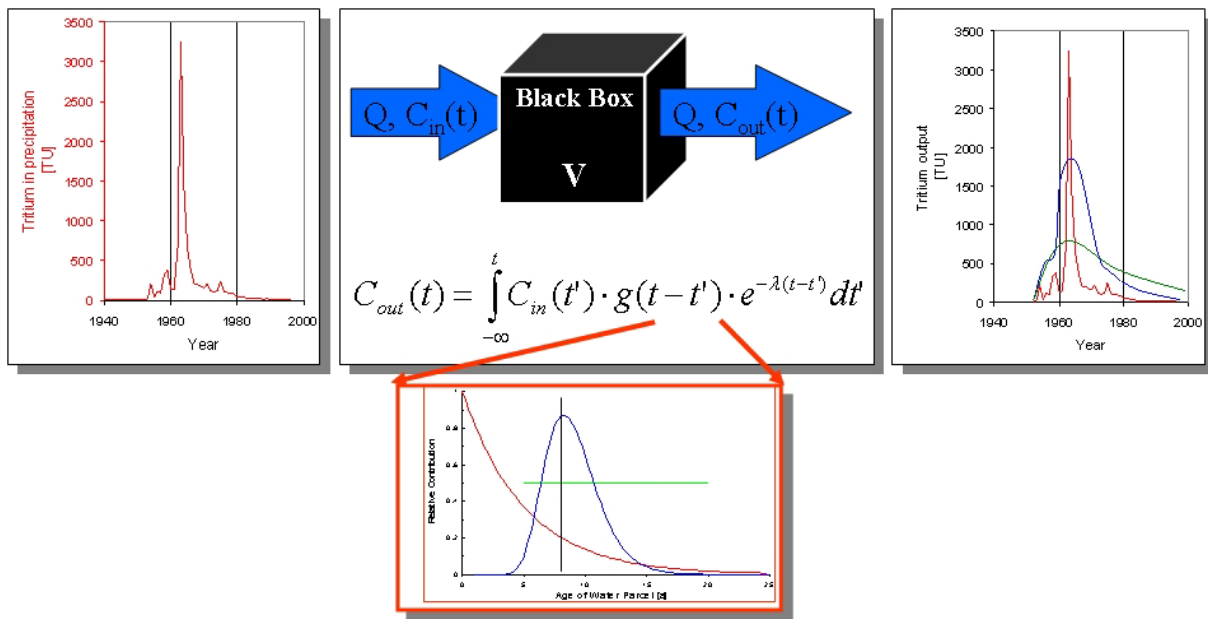
Na isti način se provodi i datiranje podzemne vode pomoću SF₆.

Radioaktivno raspadanje tricija proizvodi plemeniti plin helij-3 (³He). U podzemnim vodama mlađim od sredine 1960-ih, najviše koncentracije tricija više se ne mogu registrirati zbog radioaktivnog raspadanja. Međutim, prividna starost podzemne vode može se izračunati iz odnosa ³H/³He u uzorku podzemne vode (Schlosser i drugi, 1988, 1989, Solomon i drugi, 1992, 1993). ³H/³He starost τ definira se pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{trit}}}{{}^3\text{H}} \right) \quad (2)$$

gdje λ = 0,0556 (godina⁻¹) predstavlja konstantu raspadanja ³H, a [³H] izmjerenu ³H koncentraciju. Obično se izražava u jedinicama tricija (TU). [³He_{trit}] je definiran kao frakcija ukupnog ³He dobivenog raspadanjem ³H.

Starost podzemnih voda može se određivati pomoću „lumped parameter“ modela (LPM). LPM se često se naziva „black-box modelom“, ili u prijevodu na hrvatski jezik „modelom crne kutije“ (slika 6.1). Koristan je za opisivanje sustava podzemnih voda s malom količinom parametara (Suckow, 2012b). Obično je ograničen na jedan do dva parametra. LPM vodonosnik tretira kao nula-dimenzionalni sustav, a oslanja se na dvije pretpostavke: 1) protok kroz sustav je stalan ($Q_{\text{ulaz}} = Q_{\text{izlaz}} = Q$) i 2) uzorak vode rezultira u relativnom doprinosu djela vode određene starosti koji se može opisati pomoću matematičke funkcije. LPM je najjednostavniji i najprihvatljiviji za sustave koje sadrže „recentnu“ vodu promjenljivih ulaznih koncentracija „modernih“ trasera (obilježivača) kao što su sezonski promjenljivi ¹⁸O i ²H, ³H, ⁸⁵Kr, CFC-i, SF₆) (Maloszewski & Zuber, 1996). Za njegovu primjenu važno je poznavati koncentracije nekog trasera u području napajanja vodonosnika (koncentracije izotopa u padalinama koje se infiltriraju u podzemlje i tako obnavljaju podzemne vode), te koncentracije u podzemnoj vodi koja istječe na izvorima ili je u bušotini u području pražnjenja vodonosnog sustava.



Slika 6.1. Opći koncept „lumped parameter“ modela (LPM) (Suckow, 2012b)

LPM-ovi odgovaraju različitim konfiguracijama toka podzemne vode od ulaza, odnosno područja napajanja do izlaza, odnosno područja pražnjenja (zdenac ili izvor). Matematički su predstavljeni kao funkcije raspodjele starosti podzemne vode [$g(t)$] (Maloszewski i Zuber, 1982). Uzorak vode sastoji se od mnogo „parcela“ koje su slijedile različite putove toka podzemne vode do mjesta uzorkovanja. Svaka „parcela“ predstavlja relativno diskretnu starost podzemne vode i koncentraciju obilježivača. Simulirane koncentracije obilježivača na izlazu iz vodonosnika mogu se izračunati iz povijesnih unosa obilježivača na ulazu pomoću funkcije raspodjele starosti podzemne vode i funkcije raspadanja obilježivača:

$$C_{out}(t) = \int_{-\infty}^t C_{in}(t') \cdot g(t-t') \cdot e^{-\lambda(t-t')} dt' \quad (3)$$

gdje je:

C_{out} – koncentracija obilježivača na izlazu (izvor ili bušotina)

C_{in} – koncentracija obilježivača na ulazu (padaline)

t - vrijeme uzorkovanja,

t' - vrijeme ulaska u sustav,

$t-t'$ - vrijeme prolaska kroz sustav (starost „parcela“),

$g(t-t')$ - raspodjela starosti koja opisuje relativni doprinos vode određene starosti ($t-t'$) unutar uzorkovane mješavine,

$e^{-\lambda(t-t')}$ - izraz radioaktivnog raspada ($\lambda=0$ za stabilne izotope)

Maloszewski & Zuber (2000) i neki drugi autori za $g(t-t')$ koriste izraz "response function", mada se često koristi i izraz "weight function", ali i "age distribution" („raspodjela starosti“). Izraz $g(t-t')$, kao i izraz radioaktivnog raspada $e^{-\lambda(t-t')}$ su funkcije idealizirane starosti, tj. vremenske razlike između vremena napajanja (infiltracije) i vremena istjecanja vode.

Prosječna starost podzemne vode (τ) određuje se se iz funkcije raspodjele izlazne starosti koja opisuje koncentraciju trasera u uzorku:

$$\tau_s = \int_{-\infty}^t (t-t')g(t-t')dt \quad (4)$$

što se numerički može opisati na sljedeći način:

$$\tau_s = \sum_{i=1}^{\infty} t_i X_i(\Delta t) \quad (5)$$

gdje je:

- t_i - starost „parcele“ ($t-t'$),
- X_i - dio uzorka predstavljenog parcelom vode, koji odgovara prirasti starosti,
- Δt - vremenski korak (prirast starosti)

Za određivanje vremena zadržavanja vode u podzemlju koriste se različiti „lumped“ modeli. Najčešći su: „piston flow model“ (PFM), eksponencijalni model miješanja (EMM), eksponencijalni „piston flow model“ (EPM), parcijalni eksponencijalni model (PEM), te model disperzije (DM) (Maloszewski & Zuber, 2000).

7. Procjena starosti podzemne vode na pilot područjima

Ova studija je nastavak istraživanja prosječne starosti podzemne vode kao jednog od kriterija ocjene učinkovitosti mjera zaštite koja je načinjena 2018. godine (Brkić et al., 2018). Pri izboru lokacija za ocjenu starosti podzemne vode posebna pozornost je posvećena područjima gdje je stanje kakvoće podzemne vode ocijenjeno lošim ili gdje je opterećenje od potencijalnih onečišćivača razmjerno veliko. Prosječna starost podzemne vode na izabranim pilot područjima određena je pomoću okolišnih obilježivača podzemnih voda.

S obzirom da je stanje cjeline podzemnih voda Varaždinsko područje ocijenjeno lošim (Plan upravljanja vodnim područjima 2016-2021), ocjena prosječne starosti podzemne vode provedeno je na širem varaždinskom području (slika 4.1). Osim varaždinskog područja u istraživanje je uključeno i zagrebačko područje zbog velikih opterećenja potencijalnim onečišćivačima (slika 4.2). Na oba područja su izabrane lokacije piezometara okruženih poljoprivrednim površinama (priljevno područje crpilišta Mala Mlaka u Zagrebu i crpilišta Varaždin), te lokacije koje su smještene nizvodno od odlagališta otpada Jakuševac kod Zagreba (piezometri A1-1, A2-1, A4-1 i A7-1 i

nizvodno od odlagališta Brezje kod Varaždina (piezometar P-3), kao i lokacije u priljevnom području crpilišta Bartolovac (piezometri BVP-2D, BVP-3P i BVP-3D) na kojemu je prije nekoliko godina utvrđena povećana koncentracija tetrakloretena u podzemnoj vodi. Na pulskom području uzorkovanje podzemne vode načinjeno je iz bušotina BM-2 i BM-6, smještenih sjeverno od aerodroma, te privatnih zdenaca u Pomeru i Škatarima (slika 4.4).

7.1. Uzorkovanje podzemnih voda

Uzorkovanje podzemnih voda provedeno je u studenom 2019. i u ožujku 2020. godine. Uzorci su uzeti s tri dubine (tablica 7.1). Ukupno je uzeto 16 uzoraka. U interpretaciji starosti podzemne vode također su korišteni i podatci mjerenja na lokacijama piezometara PDS-5, PDS-6, PDS-7 na varaždinskom području, na lokacijama piezometara MM-322 i MM-323 na zagrebačkom području, te na lokaciji zdenca Campanož kod Pule iz 2017/2018 (Brkić i dr., 2018) pa su i njihove karakteristike navedene u tablici 7.1.

Tablica 7.1. Tehničke karakteristike mjesta uzorkovanja podzemnih voda

Piezometar	Šifra u mreži nacionalnog monitoringa	Cjelina podzemne vode	Dubina piezometra/zdenca (m)	Interval filtra	Dubina uzorkovanja (m)
PDS-5	26022	Varaždinsko područje	26.0	13.7-19.7	15
PDS-6	26023		24.0	11.7-17.7	15
PDS-7	26025		34.0	29.3-32.3	15
PDS-4			66.7	42.0-46.0, 48.7-60.7	58
P-3			40.0	4.0-19.0, 22.0-37.0	15, 35
BVP-2D			71.0	57.0-69.0	50
BVP-3P			40.0	27.0-39.0	35
BVP-3D			70.0	58.0-70.0	58
MM-322	52408	Zagreb	17.0	3-15	12
MM-323	52409		26.0	5-16.5, 17.5-18.5, 23-24.5	15
ČP-23	53002		4.0-30.0, 32.0-35.0	15,34	
A1-1	52351		70.0	10.0-59.0, 63.0-66.0	15, 35, 58
A2-1	52353		70.0	10.0-56.0, 60.0-67.0	35, 58
A4-1	52354		55.0	10.0-50.0	15
A7-1	52356		55.0	10.0-50.0	35, 49
Campanož		Južna Istra (pulska područje)	36		
BM-2			152	92-102	
BM-6			141	78-90	
POM			22		
VIT			50		

Za uzorkovanje je korištena potopna crpka Grunffoss MP1. Prije uzorkovanja iz piezometara na varaždinskom i zagrebačkom području iscrpljeno je najmanje tri volumena vode sa crpnom količinom od oko 0.4 L/s. Nakon toga su uzorci podzemne vode uzeti u „low-flow“ režimu. U takvom režimu crpna količina je iznosila oko 1 L/min. S obzirom na vrlo malu crpnu količinu koja omogućava uzorkovanje na točno određenoj dubini, u pojedinim piezometrima (P-3, ČP-23, A-1-1, A2-1 i A7-1) uzorci su po dužini zahvaćenog intervala uzeti na različitim dubinama (tablica 7.1). Na širem području Pule, uzorci podzemne vode uzeti su nakon provedenog čišćenja i probnog crpljenja iz bušotina BM-2 i BM-6 pa prethodno crpljenje crpkom MP-1 nije provedeno već je samo uzet mješoviti uzorak vode iz bušotina. Bušeni zdenci POM i VIT su privatni zdenci na poljoprivrednim parcelama (OPG Zohil u Pomeru i Povrće Vitasović d.o.o.) koji su, prije uzorkovanja prethodno višestruko iscrpljeni pomoću već ugrađenih crpki.

Prikupljanje uzoraka i mjerenje CFC-11, CFC-12, CFC-113 i SF₆ provedeno je metodama opisanim u Oster et al. (1996). Za analizu CFC-a, SF₆ i plinovitih obilježivača uzorkovanje podzemne vode načinjeno je vrlo pažljivo, u strogim uvjetima bez dodira sa zrakom kako bi se izbjegla kontaminacija uzoraka s modernim zrakom.

Uzorci podzemnih voda za mjerenje ovih obilježivača na varaždinskom i zagrebačkom području prvi put su prikupljeni u studenom 2019. godine. Analize su načinjene u laboratoriju Britanske geološke službe (British Geological Survey - BGS). S obzirom da su dobiveni rezultati bili vrlo nepouzdana uzorkovanje je ponovljeno u ožujku 2020., a uzorci su poslani u laboratorij Spurenstofflaboru (Wachenheim, Njemačka) gdje su mjerenja obavljena i u prethodnoj fazi istraživanja 2017/2018. Analize su načinjene na plinskom kromatografu. Ambalaža za uzorke je dostavljena iz laboratorija. Uzorci su sakupljeni u staklene boce od 500 ml koje su pohranjene u spremnicima ispunjenim istom, uzorkovanom vodom kako bi se spriječila kontaminacija (slika 7.1). Uzorci podzemnih voda na pulskom području prikupljeni su u studenom 2020. nakon provedenog čišćenja i probnog crpljenja iz većeg broja bušotina (BM-2 do BM-18) koje je izvela tvrtka Geoid Beroš na temelju ugovora s Hrvatskim vodama.



(a)



(b)



(c)

Slika 7.1. Uzorkovanje podzemnih voda za mjerenje CFC-a i SF₆

Tricij, kao i koncentracije plemenitih plinova (helij-He, neon-Ne, argon-Ar, kripton-Kr, ksenon-Xe) određene su u ISOTOPTECH ZRT, Debrecen, Mađarska. Uzorkovanje je načinjeno u studenom 2019. godine. Uzorci vode za analizu tricija i plemenitih plinova su sakupljeni u bakrene cijevi volumena oko 40 ml kako je opisao Weiss (1968). Nakon pročišćavanja bakrenih cijevi s količinom od najmanje 10 volumena cijevi, bakrene cijevi su na oba kraja zapečaćene sa stezaljkama (slika 7.2). Koncentracije tricija u uzorcima podzemnih voda određene su metodom opisanom u Palcsu et al. (2010).



Slika 7.2. Uzorkovanje podzemnih voda za mjerenje tricija i plemenitih plinova

7.2. Rezultati provedenih analiza

7.2.1. Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda

Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji kakvoće podzemne vode određeni su u Hidrokemijskom laboratoriju Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju u Hrvatskom geološkom institutu. Temperatura podzemne vode, pH vrijednost, elektrolitička vodljivost i otopljeni kisik izmjereni su na terenu.

Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na širem varaždinskom području

Tablica 7.2. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji u uzorcima podzemne vode na širem varaždinskom području

Piezometar (dubina uzorkovanja)	Datum	Dubina do vode (m)	EC (μS/cm)	T (°C)	pH	O ₂ (mg/L)	Ca ₂ ⁺ (mg/L)	Mg ₂ ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mn (μg/L)	Fe (μg/L)
P-3 (15 m)	11.11.2019		789	12.3	7.1	4.4	113.2	21.7	9.7	1.1	390	24.0	31.0	90.5	<0,01	<0,01	<0,01	0.1	3.1
P-3 (35 m)	11.11.2019	1.3	789	12.6	7.2	5.1	114.9	22.1	9.9	1.1	398	24.2	31.3	89.3	<0,01	<0,01	<0,01	6.4	2.7
PDS-4 (58 m)	11.11.2019	8.8	669	12.7	7.3	8.9	100.7	19.5	4.1	1.1	360	11.0	26.9	61.5	<0,01	<0,01	<0,01	19.5	307.9
BVP-3P (35 m)	19.11.2019	2.4	471	12.5	7.3	3.7	70.5	15.0	7.8	2.6	280	8.2	17.7	5.9	<0,01	<0,01	<0,01	0.3	4.1
BVP-3D (58 m)	19.11.2019	5.5	452	13.0	7.4	2.4	70.2	14.8	5.4	1.4	290	2.9	12.1	4.3	<0,01	<0,01	<0,01	19.7	6.1
P-3 (35 m)	18.03.2020.		785	13.0	7.3	4.1	117.4	23.0	10.2	1.2	424	27.4	27.9	91.0	<0,01	<0,01	<0,01		
P-3 (15 m)	18.03.2020.	1.4	787	13.0	7.2	4.1	118.0	23.1	10.6	1.2	425	27.7	27.9	92.0	<0,01	<0,01	<0,01		
PDS-4 (58 m)	18.03.2020.	8.6	671	13.1	7.4	8.1	103.5	20.4	4.3	1.2	368	12.7	23.1	65.8	<0,01	<0,01	0.02		
BVP-3P (35 m)	19.03.2020.	3.0	469	12.7	7.5	2.0	68.8	14.3	7.3	2.5	260	12.5	18.2	5.7	<0,01	<0,01	<0,01		
BVP-3D (58 m)	19.03.2020.	5.3	450	13.2	7.4	1.0	69.5	14.4	5.2	1.4	268	3.0	8.9	3.5	<0,01	<0,01	<0,01		
BVP-2D (50 m)	19.03.2020.	6.2	380	13.5	7.5	1.7	57.4	12.5	3.3	1.5	230	2.8	13.0	2.4	<0,01	<0,01	<0,01		

Elektrolitička vodljivost (EC) podzemne vode nalaze se u intervalu od 380 do 789 μS/cm. Visoke vrijednosti podzemne vode iznad 780 μS/cm izmjerene su na lokaciji piezometra P-3 koji se nalazi nizvodno od odlagališta Brezje kod Varaždina. Temperatura podzemne vode je izmjerena od 12,3 do 13,5°C (tablica 7.2). pH-vrijednosti nalaze se u intervalu od 7,1 do 7,5 te su podzemne vode neutralne do blago alkalne. Koncentracije otopljenog kisika u podzemnoj vodi u plićem dijelu vodonosnika su veće od 2 mg/L, a u dubljem dijelu vodonosnika manje od 2 mg/L (tablica 7.2). U piezometru PDS-4 koji zahvaća drugi dio vodonosnika koncentracija otopljenog kisika je također znatna i iznosi više od 8 mg/L, a može se povezati s činjenicom da je dublji dio vodonosnika bolje povezan se plićim jer polupropusni međusloj nedaleko isklinjava (slika 9.11).

Najveće koncentracije nitrata u podzemnoj vodi izmjerene su u piezometru PDS-4 na crpilištu Varaždin koji zahvaća drugi vodonosnik, te nizvodno od odlagališta Brezje (piezometar P-3) u prvom vodonosniku. Koncentracije željeza i mangana u podzemnoj vodi prvog vodonosnika su niske, a u drugom vodonosniku koncentracija željeza je izmjerena u iznosu većem od MDK.

Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na zagrebačkom području

Tablica 7.3. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji u uzorcima podzemne vode na zagrebačkom području

Piezometar (dubina uzorkovanja)	Datum	Dubina do vode (m)	EC (μS/cm)	T (°C)	pH	O ₂ (mg/L)	Ca ₂ ⁺ (mg/L)	Mg ₂ ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mn (μg/L)	Fe (μg/L)
A2-1 (35 m)	7.11.2019		591	14.2	7.2	0.3	86.6	18.8	6.8	1.7	335	13.4	21.0	11.6	<0.01	<0.01	0.05	0.3	2.9
A2-1 (58 m)	7.11.2019	7.3	386	13.7	7.5	1.2	56.3	13.8	2.6	0.6	225	4.6	15.5	5.7	<0.01	<0.01	<0.01	0.1	4.0
CP-23 (15 m)	7.11.2019		763	13.9	7.1	6.5	112.9	24.3	10.7	1.3	423	27.2	26.4	14.5	<0.01	<0.01	<0.01	0.1	2.2
CP-23 (34 m)	7.11.2019	10.3	757	14.3	7.2	6.9	112.2	24.3	9.9	1.2	423	25.2	26.0	15.0	<0.01	<0.01	<0.01	0.2	5.3
A4-1 (15 m)	8.11.2019	8.6	576	14.6	7.2	4.6	83.3	17.4	10.4	1.6	330	13.3	19.1	9.3	<0.01	<0.01	<0.01	0.1	3.5
A7-1 (35 m)	8.11.2019	8.1	701	13.8	7.2	5.6	104.3	23.0	8.0	1.1	392	23.0	25.3	11.5	<0.01	<0.01	<0.01		
A1-1 (15 m)	20.11.2019		519	14.5	7.1	0.3	77.9	14.6	8.2	4.1	310	10.3	18.0	2.4	<0.01	<0.01	3.08	412.5	7.4
A1-1 (35 m)	20.11.2019		519	14.3	7.1	0.5	77.9	14.9	8.1	3.4	310	8.8	18.0	2.5	<0.01	<0.01	3.39	141.4	5.3
A1-1 (58 m)	20.11.2019	4.0	495	14.0	7.3	0.4	74.9	16.4	6.6	1.1	290	11.2	20.7	6.2	2.8	3.7	0.04	6.7	15.1
CP-23 (15 m)	23.03.2020.		774	13.3	7.1	5.6	114.0	24.6	13.6	1.6	423	34.3	23.1	13.3	<0.01	<0.01	<0.01		
CP-23 (34 m)	23.03.2020.	9.6	759	13.3	7.1	5.5	112.3	24.6	10.5	1.2	420	30.8	23.3	13.2	<0.01	<0.01	<0.01		
A2-1 (35 m)	31.03.2020.		544	14.1	7.4	1.5	76.1	17.6	4.7	0.9	280	12.9	16.6	8.8	<0.01	<0.01	0.21		
A2-1 (58 m)	31.03.2020.	7.2	457	13.8	7.4	0.5	56.5	14.0	2.6	0.6	220	5.7	12.1	4.3	<0.01	<0.01	0.05		
A4-1 (15 m)	31.03.2020.	7.8	571	14.6	7.2	4.0	83.9	17.8	10.7	1.6	330	14.7	15.3	8.4	<0.01	<0.01	0.01		
A7-1 (25 m)	31.03.2020.		690	13.8	7.2	3.8	104.9	23.4	8.4	1.2	380	26.7	22.0	11.3	<0.01	<0.01	<0.01		
A7-1 (49 m)	31.03.2020.	7.8	674	14.0	7.2	4.7	104.5	23.7	7.3	1.1	380	26.8	22.2	11.4	<0.01	<0.01	0.01		

Elektrolitička vodljivost (EC) podzemne vode nalaze se u intervalu od 386 do 763 μS/cm. Temperatura podzemne vode je izmjerena od 13,3 do 14,6°C (tablica 7.2). pH-vrijednosti nalaze se u intervalu od 7,1 do 7,5 te su podzemne vode neutralne do blago alkalne. Koncentracije otopljenog kisika u podzemnoj vodi su veće od 3.8 mg/L, osim na lokacijama piezometara A2-1 i A1-1 (tablica 7.3). Zanimljivo je da je koncentracija kisika u podzemnoj vodi iz piezometra A1-1 smještenog neposredno uz savski nasip tijekom uzorkovanja bila izrazito niska (manje od 1 mg/L). Uzorkovanje je izvedeno u vrijeme razmjerno visokih voda. Niske koncentracije kisika u podzemnoj vodi izmjerene su i u piezometru A2-1.

Najveće koncentracije nitrata u podzemnoj vodi izmjerene su u piezometru ČP-23 nizvodno od crpilišta Mala Mlaka. Koncentracije željeza i mangana u podzemnoj vodi uglavnom su niske. Izuzetak je piezometar A1-1 u kojemu su na dubinama 15 i 35 m izmjerene razmjerno visoke koncentracije mangana ali i amonijaka (tablica 7.3). Na dubini 58 m u ovom piezometru koncentracije mangana i amonijaka su znatno niže, a željeza malo više (tablica 7.3).

Hidrokemijske značajke uzorkovanih voda na pulskom području

Tablica 7.4. Osnovni fizikalni, fizikalno-kemijski i kemijski pokazatelji u uzorcima podzemne vode na širem pulskom području

Piezometar (dubina uzorkovanja)	Datum	Dubina do vode (m)	EC (μS/cm)	T (°C)	pH	O ₂ (mg/L)	Ca ₂ ⁺ (mg/L)	Mg ₂ ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
BM-2	18.11.2020	44.75	493	14.6	7.6	1.5	128.8	4.4	13.4	0.9	355	23.4	18.5	4.8	1.0
BM-6	18.11.2020	42.92	813	15.2	6.8	1.7	161.4	6.5	15.8	0.5	480	32.9	17.3	11.1	0.4
POM	19.11.2020	12	1212	15.6	6.7	4.6	175.2	12.2	124.1	1.1	520	190.3	24.4	55.4	0.0
VIT	19.11.2020	30	790	15	7.1	6.5	128.8	5.5	33.8	4.3	358	68.5	31.9	54.1	0.04

Elektrolitička vodljivost podzemne vode izmjerena je u rasponu od 494 do 1212 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (tablica 7.4). Najniži iznos je zabilježen na lokaciji bušotine BM-2 gdje je uzorak vode s najveće dubine (vrh filtra je na cca -22 m n.m.). Najviši iznos EC-a izmjeren je na lokaciji privatnog zdenca POM na poljoprivrednoj parceli gdje je uzorak vode s dubine od oko -2 m n.m. Temperatura podzemne vode je izmjerena od 14,6 do 15,6°C. Koncentracije kisika na sve četiri lokacije su veće od 1 mg/L, a najniži iznosi su izmjereni na većim dubinama vodonosnika u bušotinama BM-2 i BM-6 (tablica 7.4).

Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi iz najdubljeg dijela vodonosnika na lokaciji bušotine BM-2 je razmjerno niska i izmjerena je u iznosu od 4.8 mg/L. U uzorcima podzemne vode na lokacijama privatnih zdenaca POM i VIT na poljoprivrednim parcelama, koncentracije nitrata su izmjerene u iznosima većim od maksimalno dozvoljenih u pitkoj vodi (MDK= 50 mg/L) (tablica 7.4).

7.2.2. Okolišni obilježivači (CFC-i, SF₆, ³H i plemeniti plinovi) u podzemnim vodama

Rezultati izmjerenih koncentracija CFC-a i SF₆ prikazane su u tablici 7.4., a tricija i plemenitih plinova u tablici 7.5.

Tablica 7.4. Izmjerene koncentracije CFC-a i SF₆

Piezometar (dubina uzorkovanja)	Datum	CFC conc. (pmol/L)			SF ₆ conc.
		CFC-12	CFC-11	CFC-113	(fmol/L)
P-3 (35 m)	18.3.2020	10±3	30±10	0.34±0.05	2.6±0.3
PDS-4 (58 m)	18.3.2020	3.3±0.2	13±3	0.46±0.05	1.6±0.2
BVP-2D (50 m)	19.3.2020	0.65±0.05	0.8±0.1	0.15±0.05	2.2±0.3
BVP-3D (58 m)	19.3.2020	0.42±0.05	1.3±0.2	0.04±0.05	1.3±0.2
BVP-3P (35 m)	19.3.2020	2.1±0.2	5.3±0.6	0.23±0.05	3.4±0.4
ČP-23 (35 m)	23.3.2020	14±3	80±24	1.4±0.2	3±0.3
A7-1 (49 m)	31.3.2020	7.6±0.4	63±19	0.56±0.05	3.8±0.4
A7-1 (25 m)	31.3.2020	7.3±0.4	60±18	0.53±0.05	4.1±0.5
A2-1 (58 m)	31.3.2020	3.5±0.2	8±1	0.08±0.05	1±0.1
A2-1 (35 m)	31.3.2020	5.2±0.3	23±5	0.25±0.05	2.8±0.3
A4-1 (15 m)	31.3.2020	4.4±0.3	30±6	0.38±0.05	3.7±0.4
BM-2	18.11.2021	2.2±0.2	3.1±0.4	0.27±0.05	4.1±0.5
BM-6	18.11.2021	2.4±0.2	4.0±0.4	0.33±0.05	3.3±0.4
POM	18.11.2021	1.5±0.1	3.1±0.4	0.25±0.05	2.4±0.3
VIT	18.11.2021	1.9±0.1	4.1±0.4	0.34±0.05	3.8±0.4

Većina uzoraka pokazuje koncentracije CFC-11 i CFC-12 iznad vrijednosti ravnoteže (tzv. suvišak CFC-a). Na varaždinskom području suviška nema samo u uzorcima BVP-2D, BVP-3P i BVP-3D, a na zagrebačkom području suvišak je registriran u svim uzorcima. Suvišak CFC-113 utvrđen je na tri uzorka: ČP-23 (35 m), te A7-1 (25 i 49 m). Poznato je da podzemna voda sadrži suvišak CFC-a u

gusto naseljenim područjima ili industrijskim ili urbanim područjima (npr. odlagališta otpada, otpadne vode i sl.). U slučaju suviška CFC-a, datiranje podzemne vode ovim okolišnim obilježivačima nije moguće.

Koncentracije tricija u uzorcima podzemnih voda izmjerene su u iznosima od 1.2 TU na lokaciji bušotine BM-6 kod Pule do 22.5 TU na lokaciji piezometra A1-1 na zagrebačkom području (tablica 7.5). Prema klasifikaciji koju su predložili Clark i Fritz (1997), uzorak vode iz bušotine BM-6 odgovara mješavini submodernih i modernih voda. Uzorci vode iz piezometara A1-1, A2-1, A4-1 i A7-1 na zagrebačkom području sadrže vrlo visoke koncentracije tricija, za koje je utvrđeno da upućuju na dotok vode iz rijeke Save koja je tricijem obogaćena zbog uzvodno smještene NE Krško (Horvatinčić et al., 2011; Barešić et al., 2019).

Tablica 7.5. Izmjerene koncentracije tricija i plemenitih plinova

Piezometar	Datum	He (ccSTP/g)	Ne (ccSTP/g)	Ar (ccSTP/g)	Kr (ccSTP/g)	Xe (ccSTP/g)	R/Ra	³ H (TU)	error (TU)	NGT (C)	³ H+ ³ He (TU)	error (TU)
A2-1 (58 m)	07.11.2019	4.27E-08	2.03E-07	3.74E-04	8.62E-08	1.26E-08	4.004	9.71	0.13	11.13	78.8	2.4
A2-1 (35 m)	07.11.2019	5.50E-08	2.23E-07	3.71E-04	8.41E-08	1.21E-08	1.192	20.21	0.55	12.66	27.4	1.1
ČP-23 (35 m)	07.11.2019	7.27E-08	2.42E-07	3.85E-04	8.74E-08	1.22E-08	1.592	7.70	0.28	12.32	39.5	1.7
ČP-23 (15 m)	07.11.2019	7.47E-08	2.33E-07	3.86E-04	8.68E-08	1.23E-08	1.519	8.24	0.29	11.87	40.4	1.7
A7-1 (35 m)	08.11.2019	7.23E-08	2.34E-07	3.77E-04	8.50E-08	1.20E-08	1.129	11.43	0.39	12.82	25.6	1.3
A4-1 (15 m)	08.11.2019	6.94E-08	2.20E-07	3.64E-04	8.24E-08	1.16E-08	0.998	15.14	0.54	13.65	24.5	1.2
P-3 (35 m)	11.11.2019	7.45E-08	2.44E-07	3.98E-04	9.06E-08	1.29E-08	1.323	4.90	0.18	10.57	27.2	1.4
P-3 (15 m)	11.11.2019	5.33E-08	2.37E-07	3.82E-04	8.64E-08	1.22E-08	1.411	5.00	0.19	12.23	15.2	1.1
PDS-4 (58 m)	11.11.2019	4.52E-08	2.02E-07	3.70E-04	8.54E-08	1.24E-08	1.788	4.06	0.08	11.40	23.1	1.2
BVP-3D (58 m)	19.11.2019	7.65E-08	2.17E-07	3.85E-04	8.92E-08	1.31E-08	1.880	1.63	0.06	10.15	53.5	2.0
BVP-3P (35 m)	19.11.2019	6.61E-08	2.10E-07	3.73E-04	8.59E-08	1.24E-08	1.092	4.43	0.18	11.53	17.3	1.1
A1-1 (15 m)	20.11.2019	6.92E-08	2.46E-07	3.74E-04	8.33E-08	1.15E-08	0.985	22.50	0.76	14.20	26.9	1.3
A1-1 (35 m)	20.11.2019	6.99E-08	2.33E-07	3.76E-04	8.45E-08	1.19E-08	1.011	21.90	0.75	13.02	30.0	1.3
A1-1 (58 m)	20.11.2019	6.81E-08	2.31E-07	3.74E-04	8.51E-08	1.18E-08	1.178	17.69	0.60	13.07	31.5	1.3
BM-6	18.11.2020	6.82E-08	2.59E-07	4.13E-04	8.83E-08	1.17E-08	1.001	1.19	0.05	16.29	4.9	1.0
POM	19.11.2020	6.08E-08	2.27E-07	3.87E-04	8.57E-08	1.16E-08	1.029	2.51	0.11	15.65	7.6	1.0
VIT	19.11.2020	8.71E-08	3.19E-07	4.33E-04	8.94E-08	1.17E-08	0.984	2.40	0.12	16.09	6.6	1.3

8. Povijesni podatci o kakvoći podzemne vode na pilot područjima

8.1. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na varaždinskom području

Kakvoća podzemne vode na širem području Varaždina sadrži razmjerno visoke koncentracije nitrata zbog čega je cjelina podzemne vode (CPV) nazvana Varaždinsko područje procijenjena u lošem stanju s obzirom na kakvoću podzemne vode. Visoke koncentracije nitrata dominantno se nalaze u prvom, plitkom vodonosniku zapadno od Varaždina, mada ni u drugom vodonosniku nitrati na crpilištu Varaždin nisu u zanemarivim koncentracijama. U oba vodonosnika prelaze maksimalno dozvoljenu koncentraciju (MDK = 50 mg/L) u pitkoj vodi zbog čega se podzemna voda na ovom crpilištu u pravilu ne koristi.

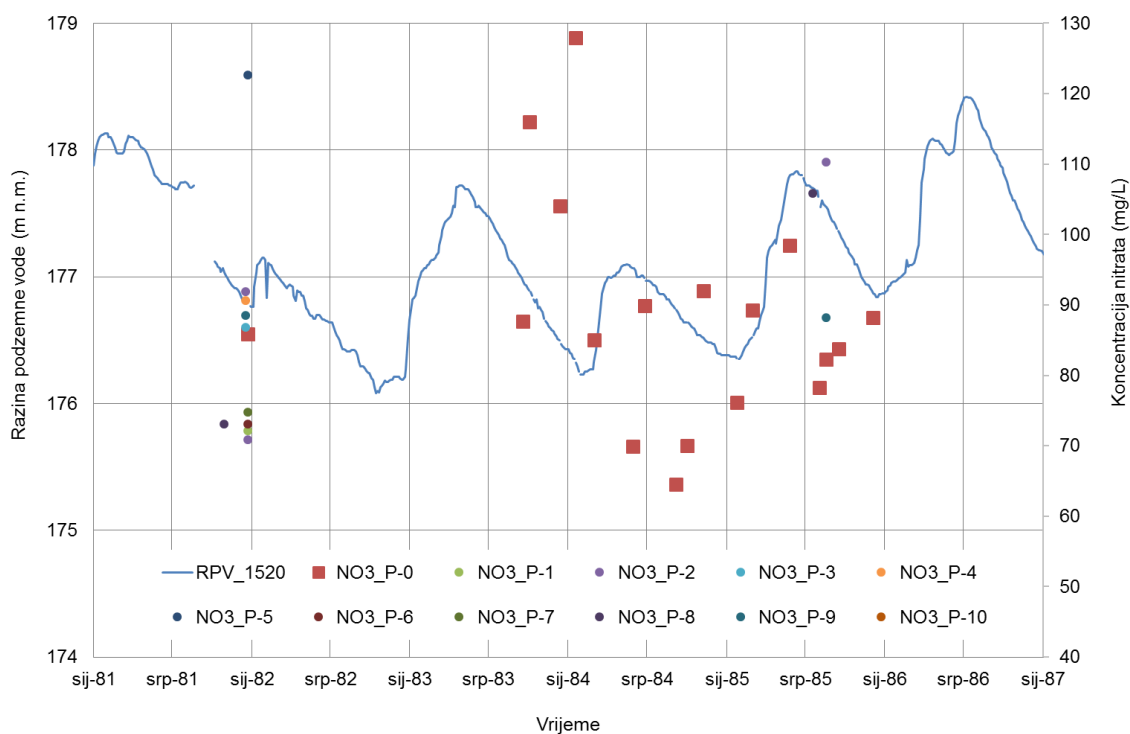
Povijesne podatke o koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi na širem varaždinskom području ustupio nam je Varkom d.d. za opskrbu vodom i odvodnju otpadnih voda. Praćenje kakvoće podzemne vode iz crpnih zdenaca započeto je 1975. godine na crpilištu Varaždin, a podzemne vode

iz crpne stanice na crpilištu Bartolovec 1977. godine. Prema Grđanu i dr. (1991) koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Varaždin 1973. godine iznosile su oko 4.4 mgNO₃⁻/L (odnosno oko 1 mgN/L kako su se tada izražavale koncentracije nitrata). U svibnju 1974. su porasle na oko 22 mg NO₃⁻/L (5 mgN/L), a u studenom 1976. su bile veće od 44 mgNO₃⁻/L (10 mgN/L). Autori navode da se koncentracije nitrata povećavale do početka 1983. godine kada su zabilježene u iznosu od oko 110 NO₃⁻/L (25 mgN/L). Tijekom 1984. su smanjene na oko 70 mgNO₃⁻/L (16 mgN/L) da bi se 1985. opet povećale i do konca 1987. varirale između 80 i 84 mgNO₃⁻/L (18 i 19 mgN/L).

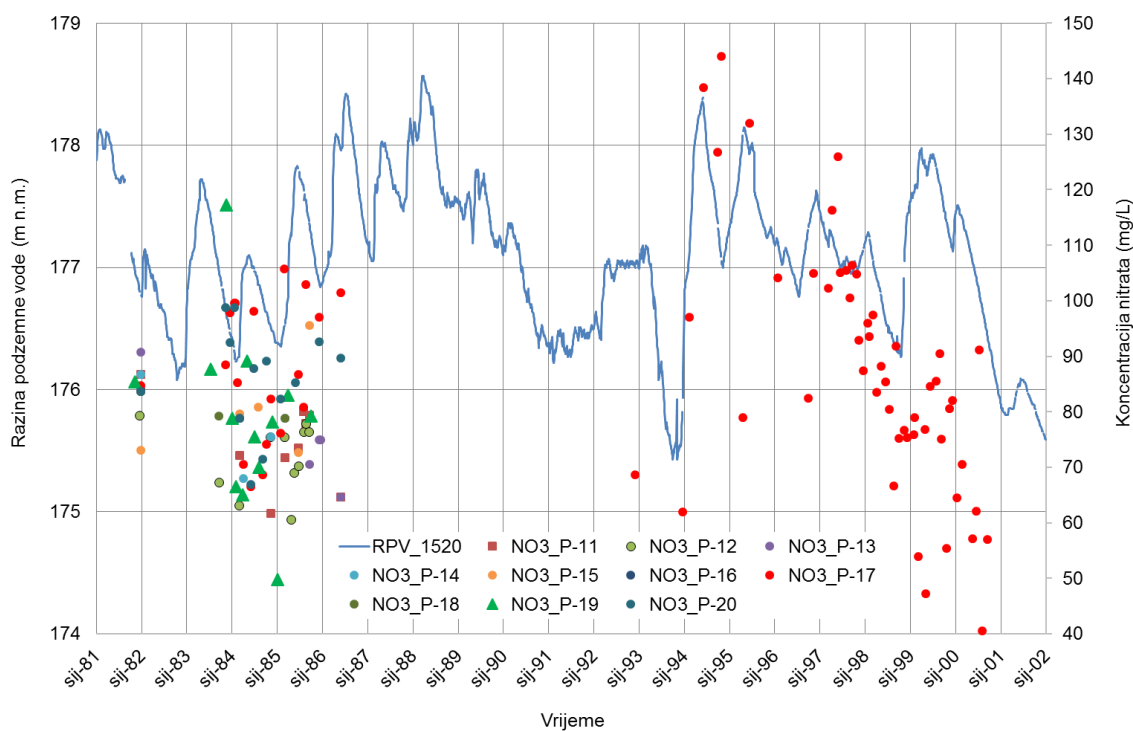
Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Bartolovec su sredinom 1970. godine izmjerene u iznosu od oko 9 mgNO₃⁻/L (2 mgN/L), a u drugoj polovici 1982. i početkom 1983. godine od oko 88 mgNO₃⁻/L (20 mgN/L) (Grđan i dr., 1991). Maksimalna koncentracija nitrata izmjerena je u siječnju 1983. i iznosila je 118 mgNO₃⁻/L (26.7 mgN/L) (Grđan i dr., 1991). Nakon toga su se koncentracije nitrata počele smanjivati pa su tijekom 1987. godine varirale između 57 i 62 mgNO₃⁻/L (13 i 14 mgN/L), a u svibnju 1992. godine iznosile su oko 41 mgNO₃⁻/L (9.2 mgN/L). Skokovito povećanje koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Bartolovec u 1982. i 1983. godini, koje je istovremeno praćeno povećanjem koncentracija klorida i sulfata, Grđan i dr. (1991) su objasnili punjenjem akumulacijskog jezera HE Čakovec u lipnju 1982. godine kada je podizanje razine podzemne vode u zaobalju akumulacije dovelo do ispiranja nitrata u dotada nezasićenoj zoni vodonosnika. S obzirom da se stanovništvo u ovom području oduvijek bavilo poljoprivredom, podrijetlo nitrata se oduvijek vezalo za korištenje mineralnih i prirodnih gnojiva. Autori su također istaknuli da povećana koncentracija nitrata, klorida i sulfata u podzemnoj vodi dijelom potječe i iz peradarskih farmi, industrijskih i komunalnih otpadnih voda, te soljenja prometnica.

Na slikama 8.1. i 8.2 prikazani su povijesni podatci o izmjerenim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Varaždin. Podatci o koncentracijama nitrata uspoređeni su s razinama podzemne vode na temelju čega se može uočiti da su izrazito visoke koncentracije nitrata ne rijetko zabilježene u uvjetima visokih voda ili neposredno nakon visokih voda.

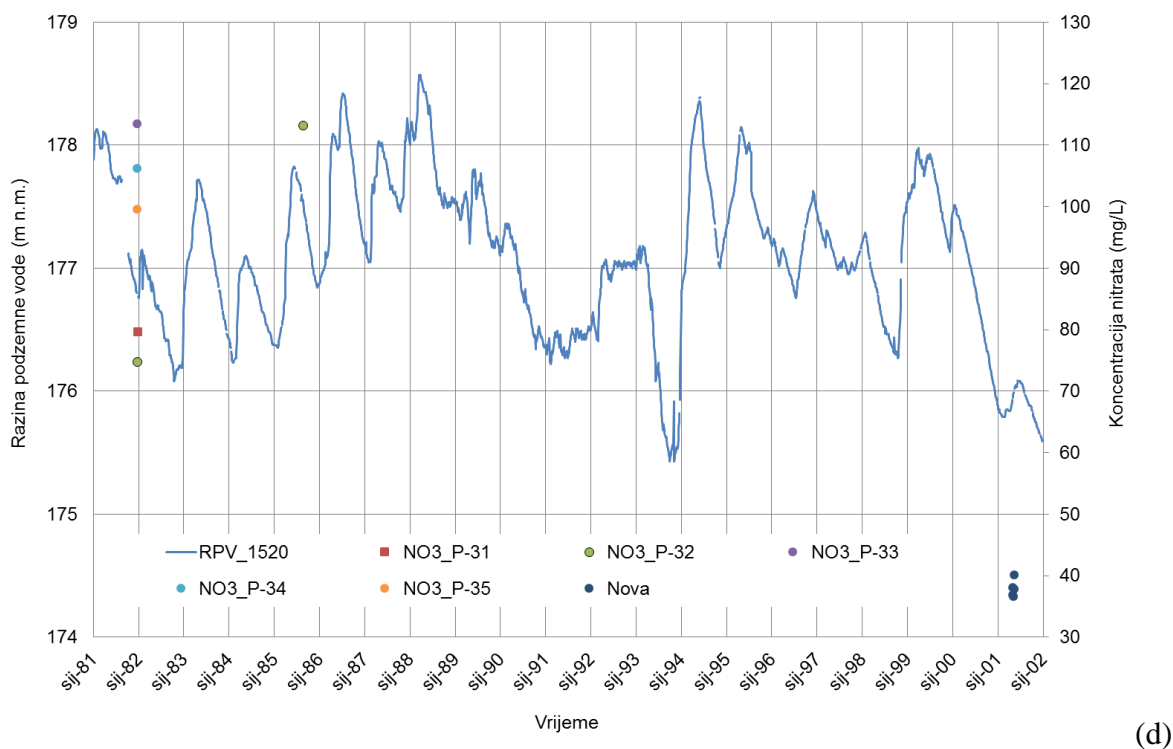
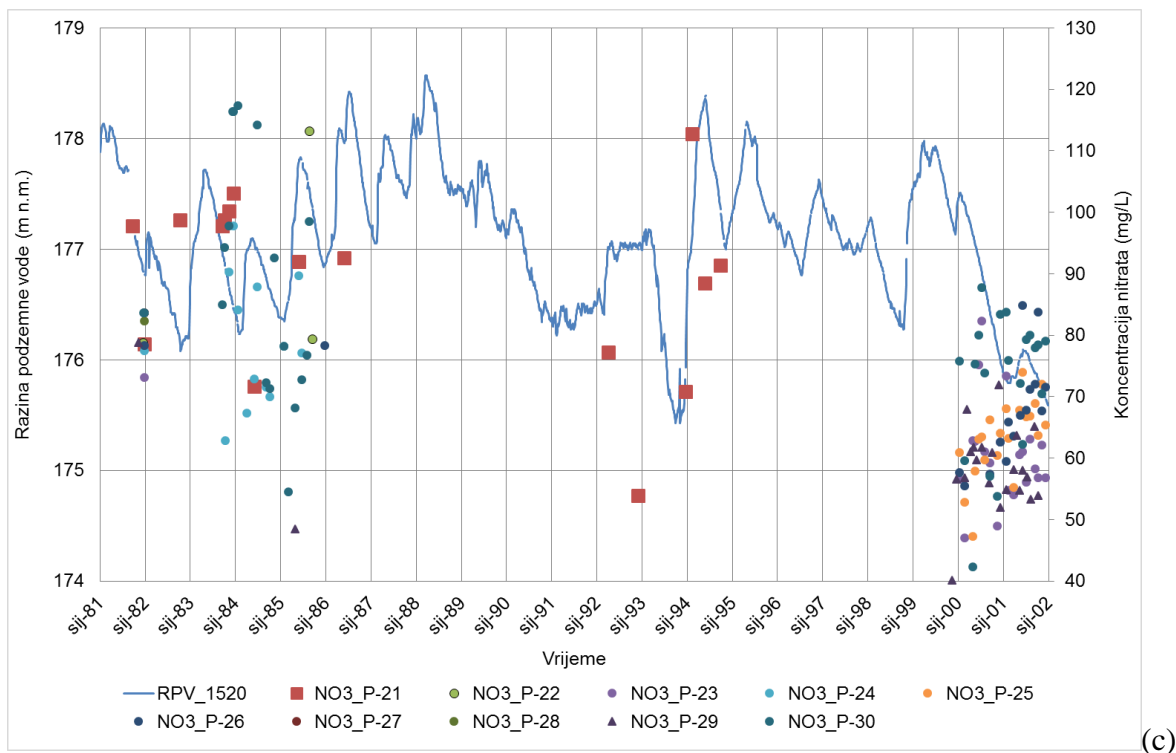
Na slici 8.3. prikazane su prosječne godišnje koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Varaždin u prvom i drugom vodonosniku. Za prvi vodonosnik dane (slika 8.3a) su prosječne godišnje koncentracije nitrata u zdnecima i piezometrima na crpilištu Varaždin te u piezometrima koji se nalaze u mreži nacionalnog monitoringa podzemnih voda za koje su zadužene Hrvatske vode (PDS-5, PDS-6 i PDS-7). Na slici 8.3b prikazane su koncentracije nitrata u podzemnoj vodi iz zdnaca B-11 na crpilištu Varaždin koji zahvaća drugi vodonosni sloj i koji danas djelatnici Varkoma povremeno uzorkuju.



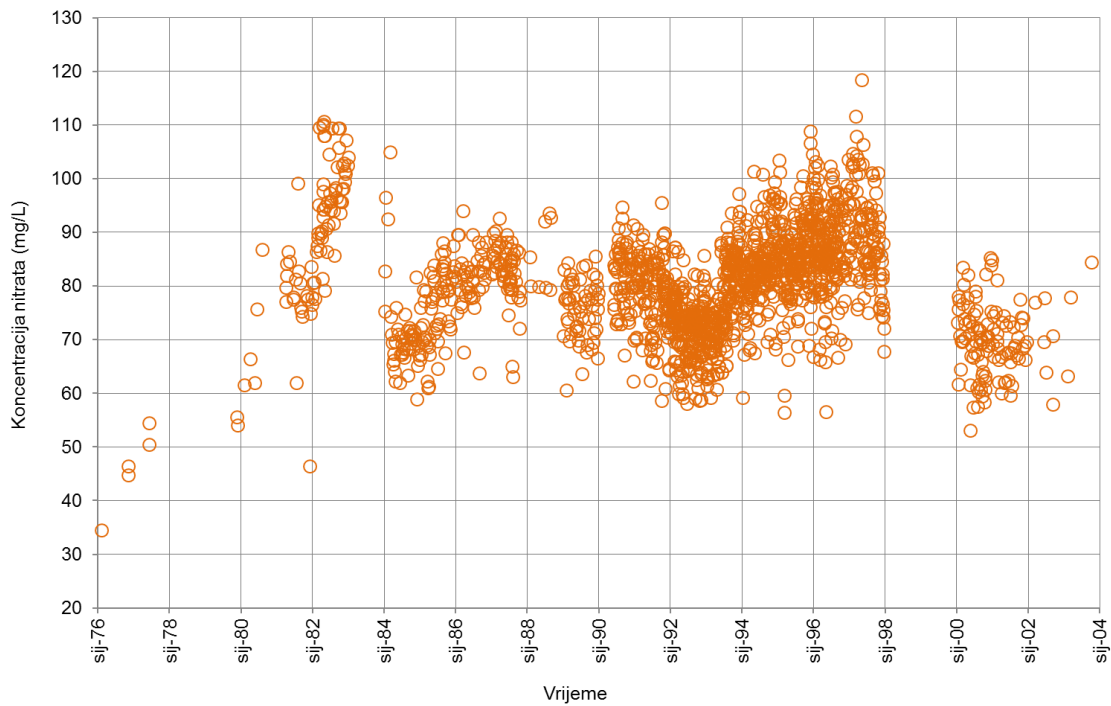
(a)



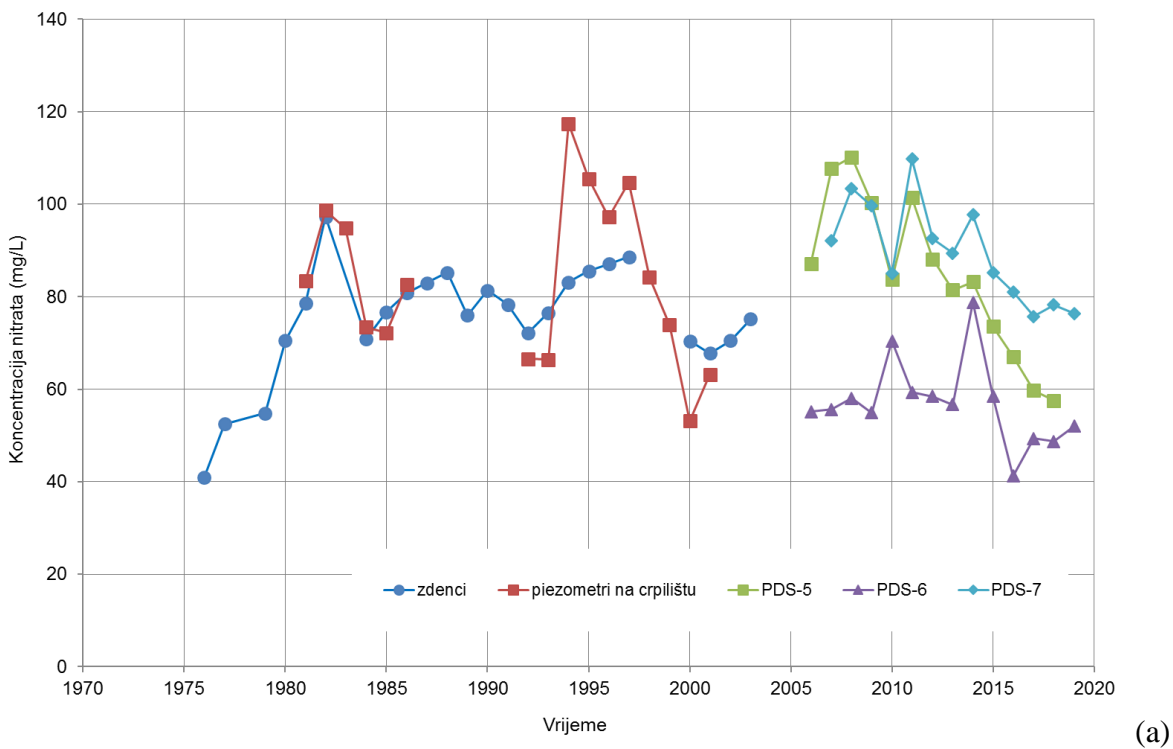
(b)



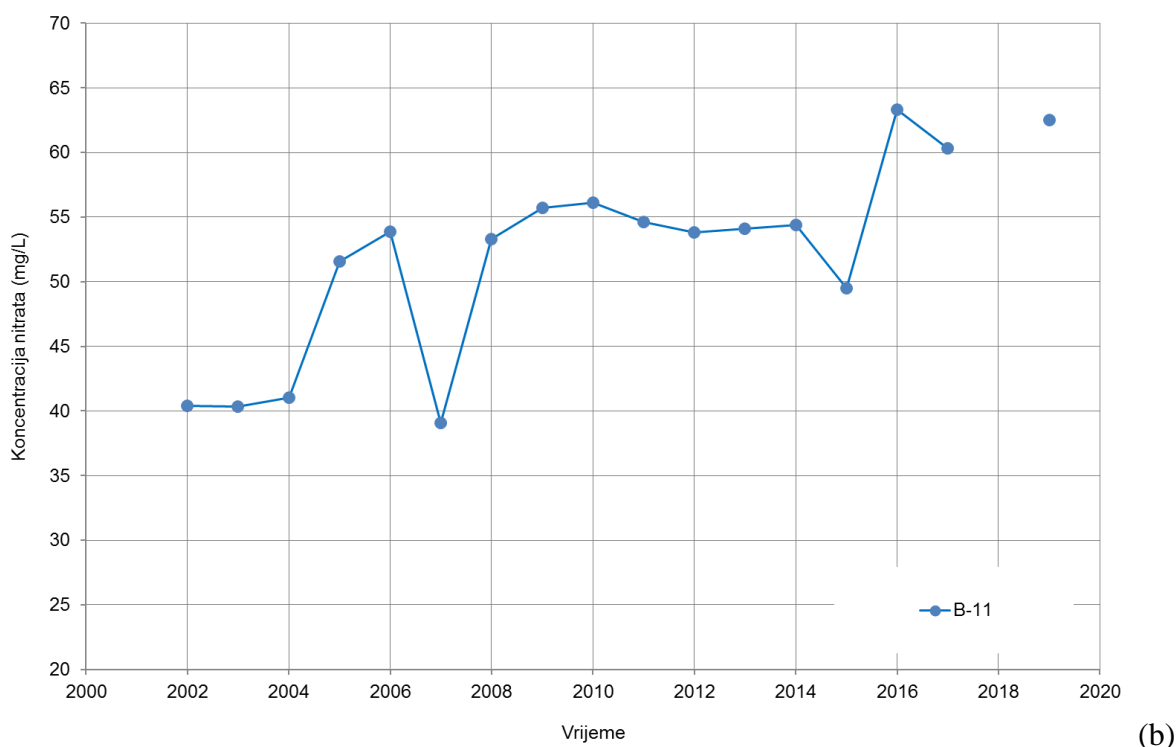
Slika 8.1. Povijesne izmjerene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi u prvom vodonosniku i razine podzemne vode na priljevnom području crpilišta Varaždin: (a) piezometri P-0 do P-10, (b) piezometri P-11 do P-20, (c) piezometri P-21 do P-30 i piezometri P-31 do P-35 i novi piezometar



Slika 8.2. Povijesne izmjerene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi prvog vodonosnika u zdencima crpilišta Varaždin



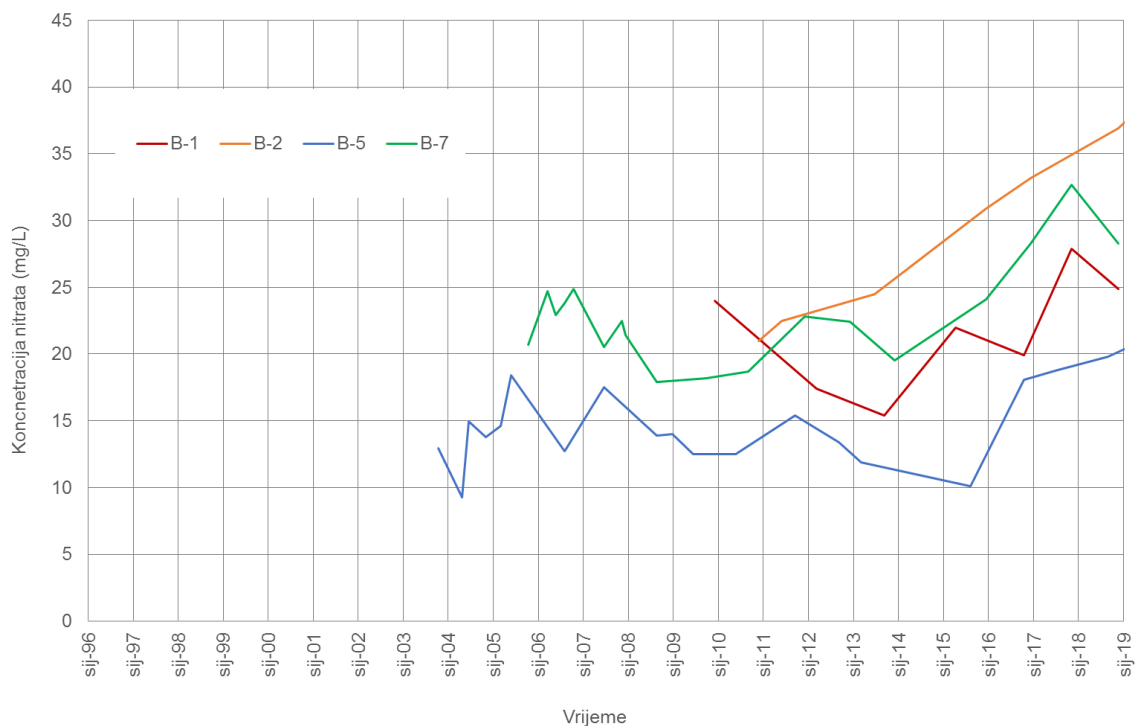
(a)



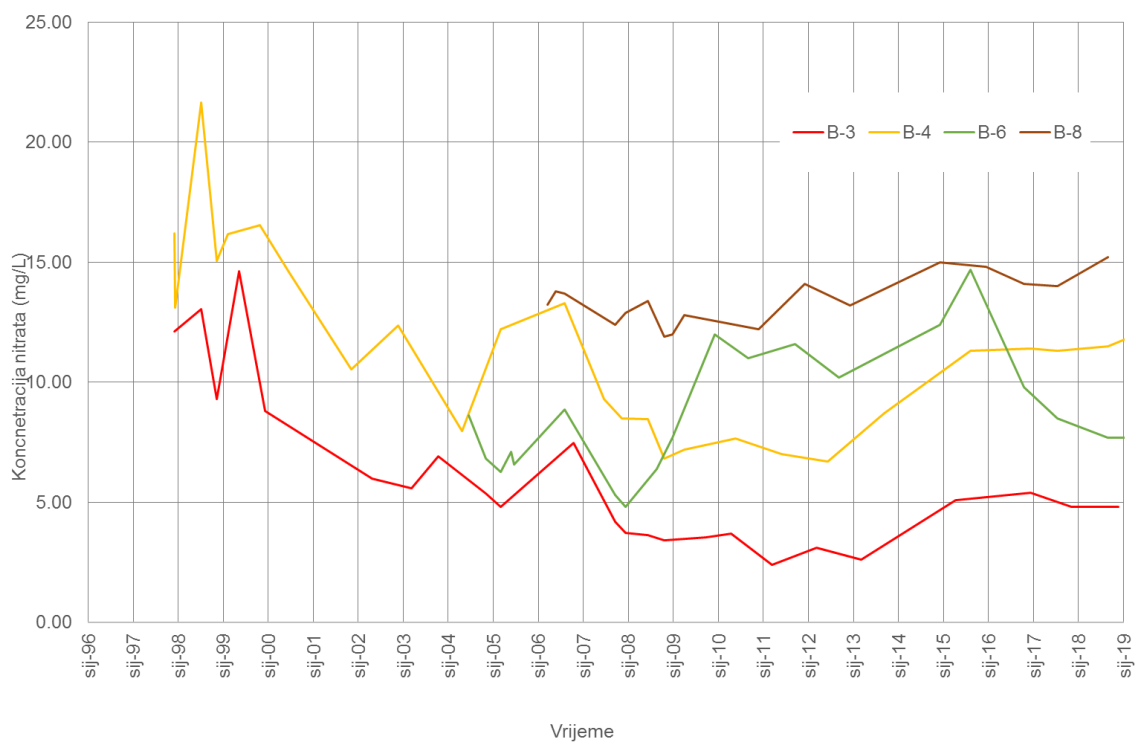
(b)

Slika 8.3. Povijesne prosječne godišnje koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na priljevnom području crpilišta Varaždin: (a) prvi vodonosnik, (b) drugi vodonosnik

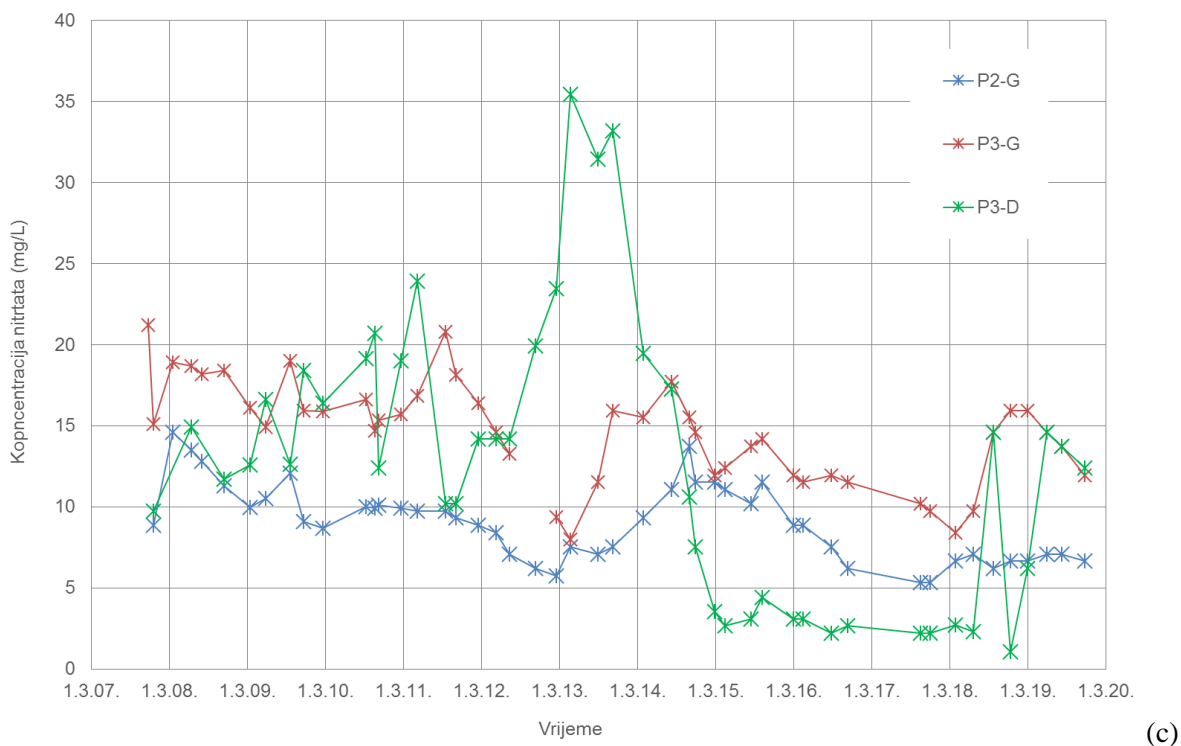
Na slici 8.4. prikazani su podatci o izmjenjenim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Bartolovec. Slika 8.4a prikazuje koncentracije nitrata u zdencima koji zahvaćaju prvi vodonosnik, slika 8.4b prikazuje koncentracije nitrata u zdencima koji zahvaćaju drugi vodonosnik, a slika 8.4c prikazuje koncentracije nitrata u piezometrima koji se opažaju u okviru nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda. Piezometri P-2G (šifra 26002) i P-3G (šifra 26003) zahvaćaju prvi vodonosnik, a P-3D (šifra 26004) zahvaća drugi vodonosnik. Povijesne prosječne godišnje koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na crpilištu Bartolovec u prvom i drugom vodonosniku prikazane su na slici 8.5.



(a)

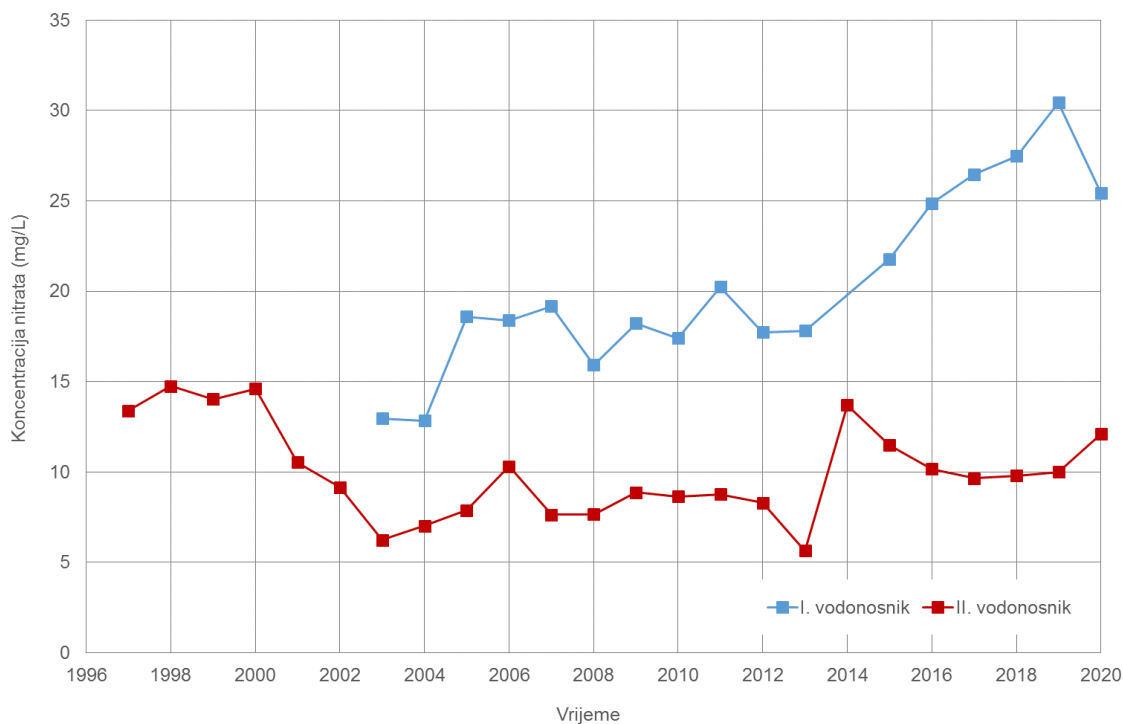


(b)



(c)

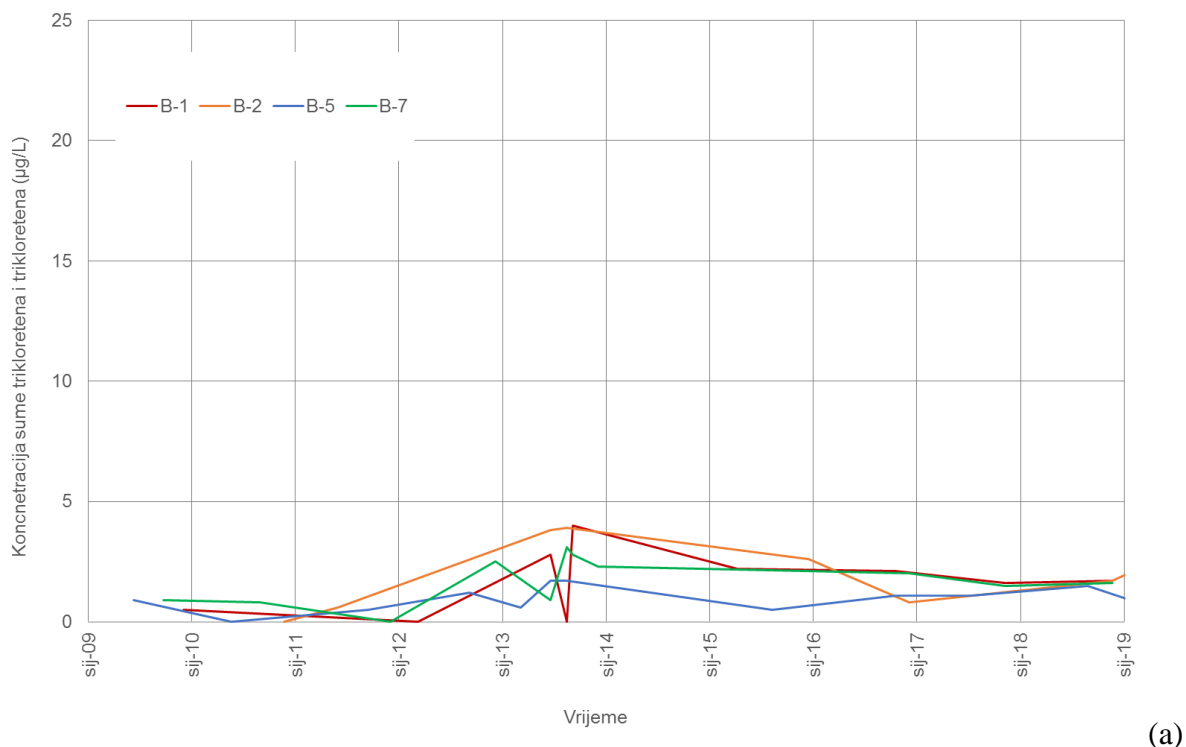
Slika 8.4. Povijesne izmjerene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na području crpilišta Bartolovec: (a) zdenci koji zahvaćaju prvi vodonosnik i (b) zdenci koji zahvaćaju drugi vodonosnik i (c) piezometri opažani u okviru nacionalnog monitoringa podzemnih voda

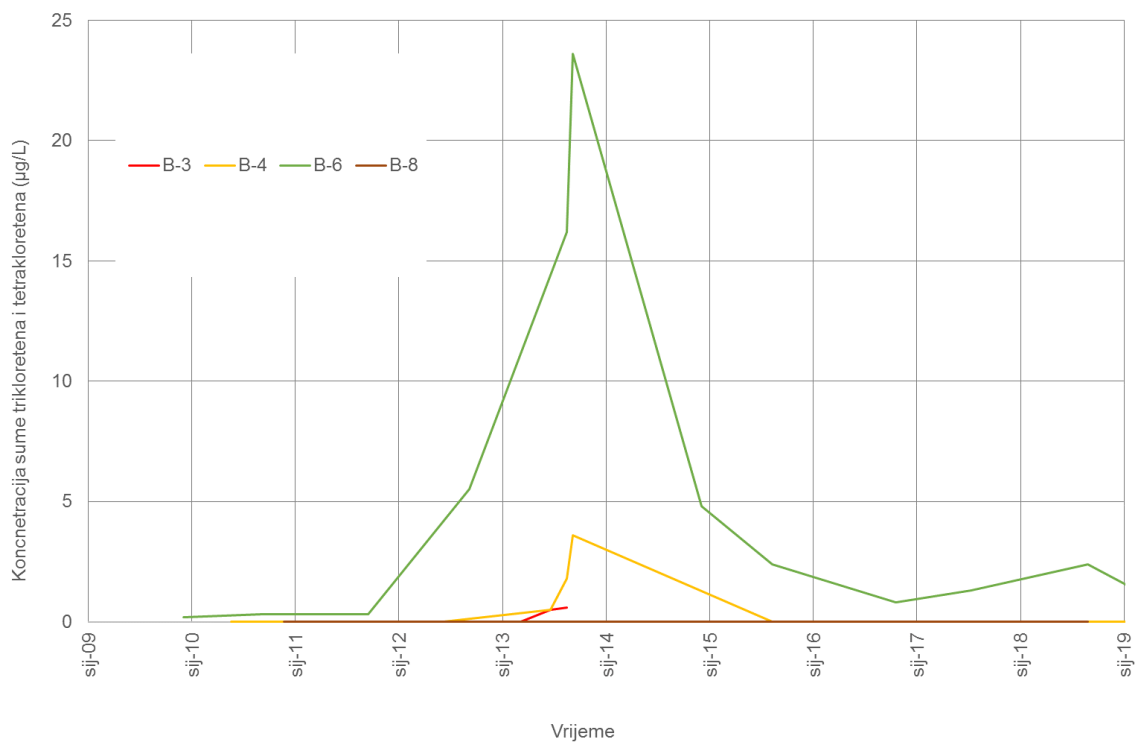


Slika 8.5. Povijesne prosječne godišnje koncentracije nitrata u podzemnoj vodi zdenaca na crpilištu Bartolovec u prvom i drugom vodonosniku

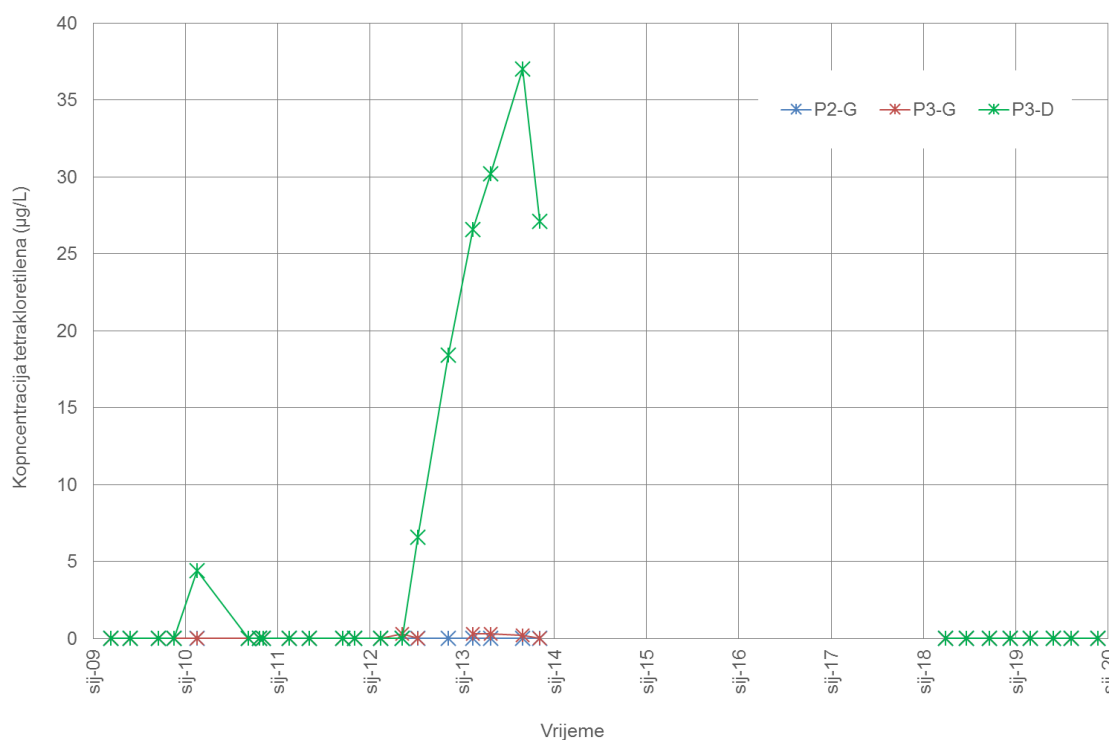
8.2. Koncentracije tetrakloretena u podzemnoj vodi na području crpilišta Bartolovec

Visoke koncentracije tetrakloretena u podzemnoj vodi na crpilištu Bartolovec registrirane su koncem 2012. godine u piezometru P-3D i zdencu B-6 (slika 8.6.), te piezometrima P-4D i P-5D. Svi objekti zahvaćaju drugi vodonosnik. Tetrakloreten se najčešće koristi u metalnoj industriji, zatim u tekstilnoj i kožnoj industriji, te u kemijskim čistionicama. Na temelju preliminarne analize pronosa tetrakloretena podzemnom vodom u priljevnom području vodocrpilišta Bartolovec, koja se sastojala od statističke obrade vremenskih nizova tetrakloretena u 8 zdenaca i 10 piezometara na priljevnom području vodocrpilišta Bartolovec, te analize trasa priljevnog područja zdenaca, Posavec i dr. (2016) su zaključili da „se može opravdano pretpostaviti da se centar mase oblaka tetrakloretena najvjerojatnije nalazi u donjem vodonosnom sloju, a sama lokacija izvora tetrakloretena najvjerojatnije su nešto udaljeniji uzvodni sjeverozapadni dijelovi priljevnog područja vodocrpilišta Bartolovec“. Onečišćenje tetrakloretenom je trajalo tijekom 2013. i u prvoj polovici 2014. kada su visoke koncentracije tetrakloretena koje su prelazile maksimalno dozvoljenu koncentraciju u pitkoj vodi (MDK = 10 µg/L) bile mjerene u podzemnoj vodi iz zdenca B-6. Posavec i dr. (2016) su također zaključili da „...Ako pretpostavimo da je do onečišćenja došlo u prošlosti na području uzvodnijih dijelova priljevnog područja vodocrpilišta Bartolovec, udaljenih oko 4 do 6 km, može se zaključiti da se centar mase oblaka tetrakloretena pronosio priljevnim područjem od cca 3 do cca 17 godina uzimajući u obzir očekivane efektivne brzine toka podzemne vode od 1 do 3 m/dan. No, s obzirom na prisutne mehanizme retardacije u vodonosniku, a koji nisu uzeti u obzir ovakvim jednostavnim proračunom brzine pronosa, moguće je da je vrijeme pronosa oblaka tetrakloretena i nešto duže.“ Od sredine 2014. godine koncentracije tetrakloretena u podzemnoj vodi više ne prelaze MDK i značajno su se smanjile u odnosu na iznose iz 2013. godine.





(b)



(c)

Slika 8.6. Povijesne izmjerene koncentracije ugljikovodika u podzemnoj vodi na području crpilišta Bartolovec: (a) zdenci koji zahvaćaju prvi vodonosnik i (b) zdenci koji zahvaćaju drugi vodonosnik i (c) piezometri opažani u okviru nacionalnog monitoringa podzemnih voda

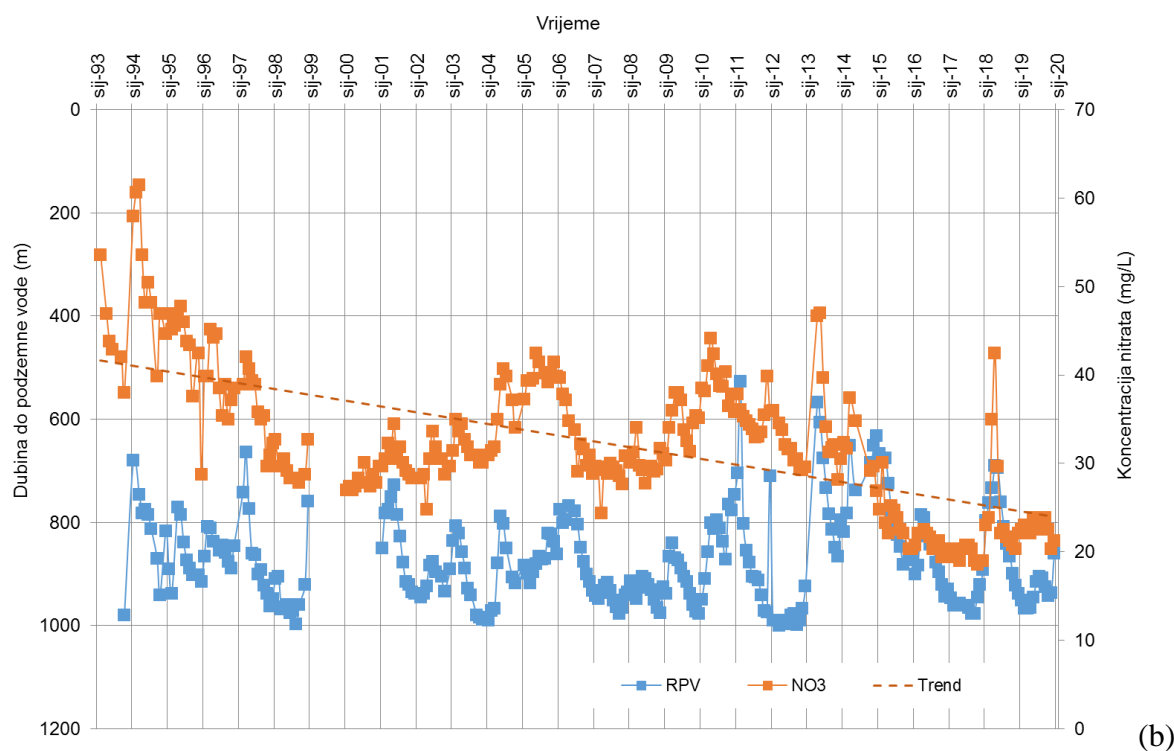
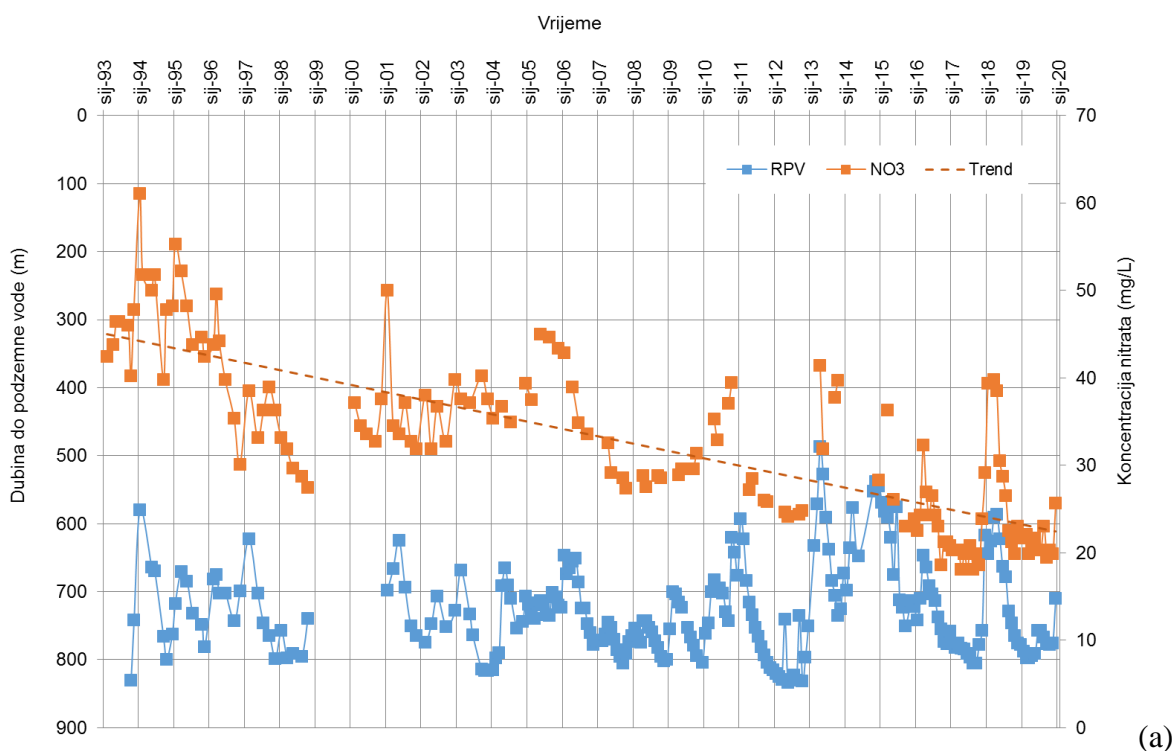
8.3. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na istraživanom zagrebačkom području

Kakvoća podzemne vode u cjelini podzemne vode Zagreb uglavnom je prihvatljiva zbog čega je stanje ove CPV sa stanovišta kemijskog stanja podzemne vode dobro. Međutim, unutar CPV-a postoje područja gdje su koncentracije pojedinih pokazatelja povećane no obuhvaćaju razmjerno malu površinu i bitno ne utječe na stanje podzemne vode cjelovite CPV.

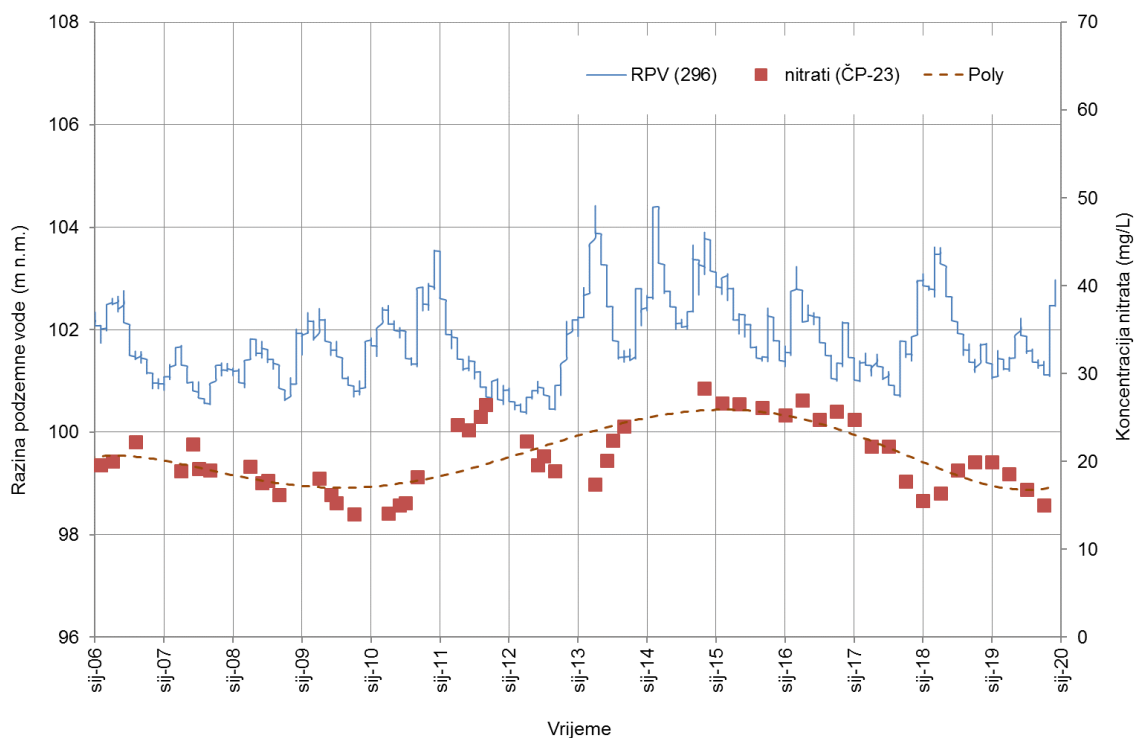
Jedan od pokazatelja kakvoće podzemne vode je koncentracija nitrata u vodi. Kako je istaknuto u studiji Utjecaj poljoprivredne djelatnosti na kakvoću podzemnih i površinskih voda u RH (Agronomski fakultet i dr., 2014), na području CPV Zagreb područje koje je pod utjecaj poljoprivredne djelatnosti je dio priljevnog područja crpilišta Mala Mlaka zbog čega je izabrano kao pilot područje za istraživanje starosti podzemne vode. Starost podzemne vode je analizirana na lokacijama dva piezometra uzvodno od crpnih zdenaca na crpilištu Mala Mlaka, MM-322 i MM-323, te jednog piezometra nizvodno od crpilišta (ČP-23). Podatci o koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara MM-322 i MM-323 prikupljeni su za razdoblje od 1993. do 2019. godine (slika 8.7.). Najveće koncentracije nitrata zabilježene su početkom 90-ih godina prošlog stoljeća kad su prelazile maksimalno dozvoljene u pitkoj vodi. Na slikama se jasno uočava izraženi trend sniženja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama oba piezometra. Također se uočava da se povremeno, tijekom visokih razina podzemne vode, bilježe i visoke koncentracije nitrata što se može povezati s ispiranjem nitrata u nezasićenoj zoni vodonosnika. Na taj način specifični hidrološki uvjeti, kao što su izrazito visoke vode u vrijeme uzorkovanja, trenutno mogu maskirati trend sniženja koncentracija, u ovom slučaju, nitrata.

Na slici 8.8. prikazane su koncentracije nitrata u podzemnoj vodi nizvodno od crpilišta Mala Mlaka, odnosno na lokacijama piezometara koji su također uzorkovani s ciljem određivanja okolišnih obilježivača u podzemnoj vodi i ocjeni vremena zadržavanja podzemne vode. Svi analizirani piezometri nalaze se u mreži nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda i kao takvi se opažaju od 2006. (ČP-23), odnosno 2010. (A1-1 do A7-1). Piezometri A1-1 do A7-1 izvedeni su 2008/2009. godine sa ciljem praćenja utjecaja odlagališta otpada Jakuševac na kakvoću podzemne vode.

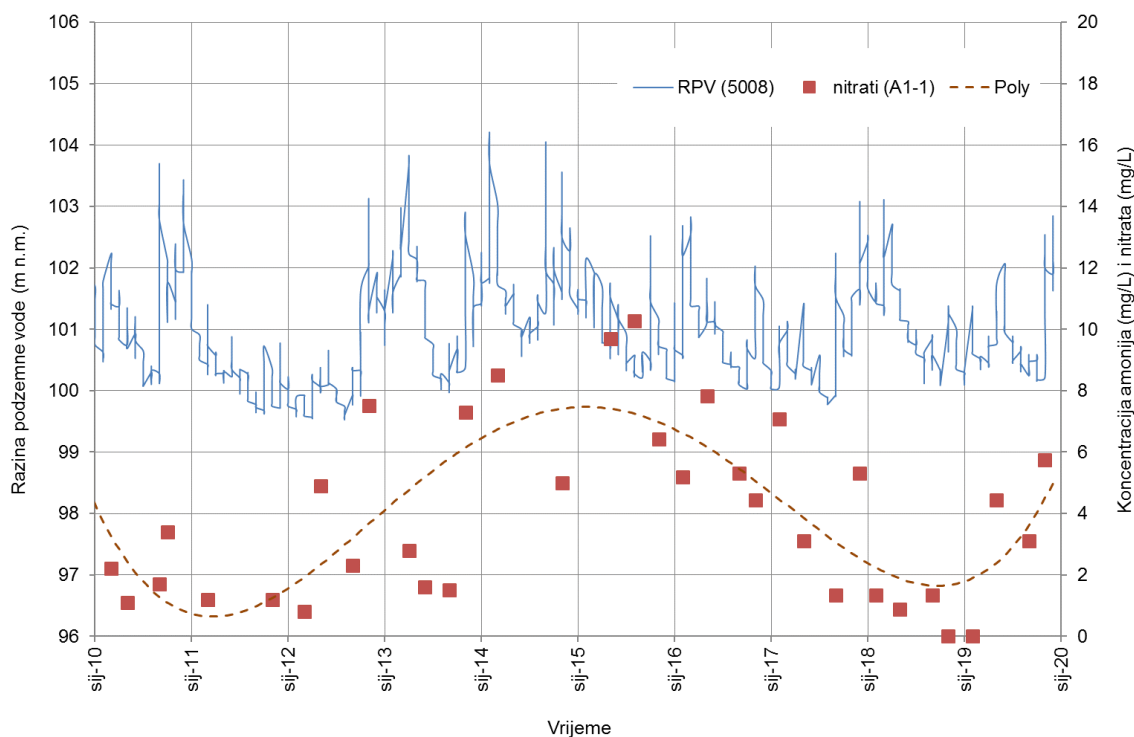
Na lokacijama razmatranih piezometara nizvodno od Male Mlake koncentracije nitrata su u opažanom razdoblju uglavnom varirale od 10 do 28 mg/L, osim na lokaciji piezometra A1-1 gdje su najveće koncentracije zabilježene u iznosu od oko 10 mg/L (slika 8.8).



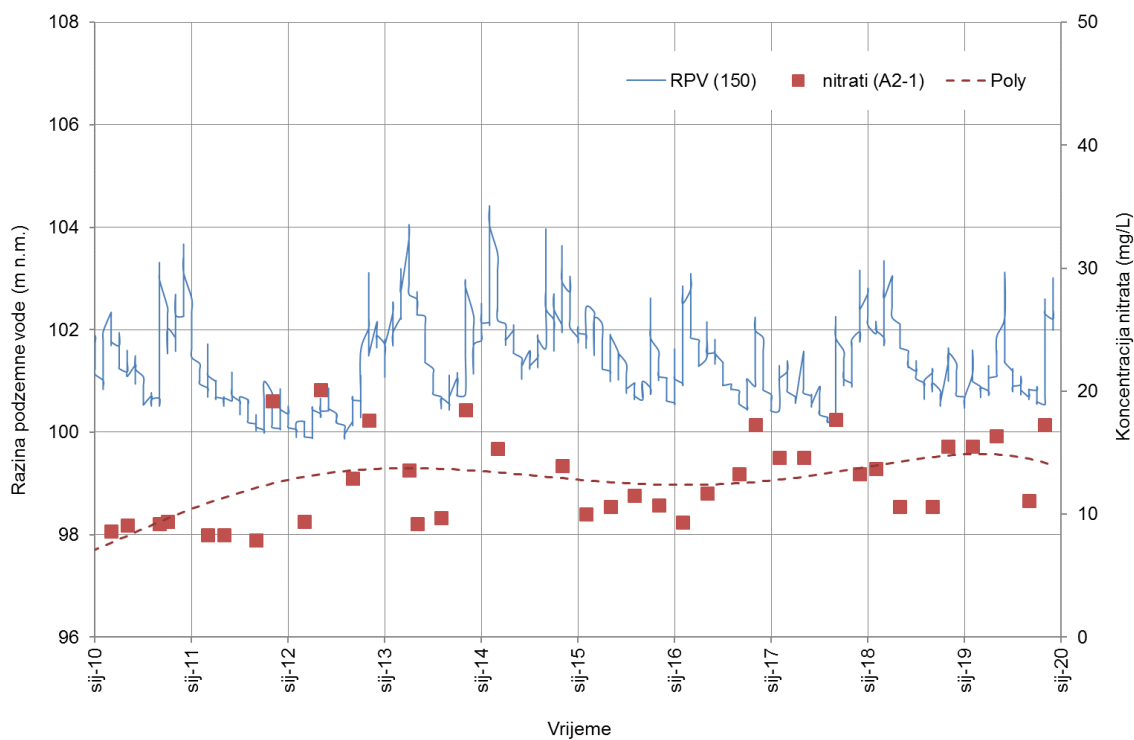
Slika 8.7. Povijesne izmjerene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara MM-322 i MM-323 i dubine do podzemne vode



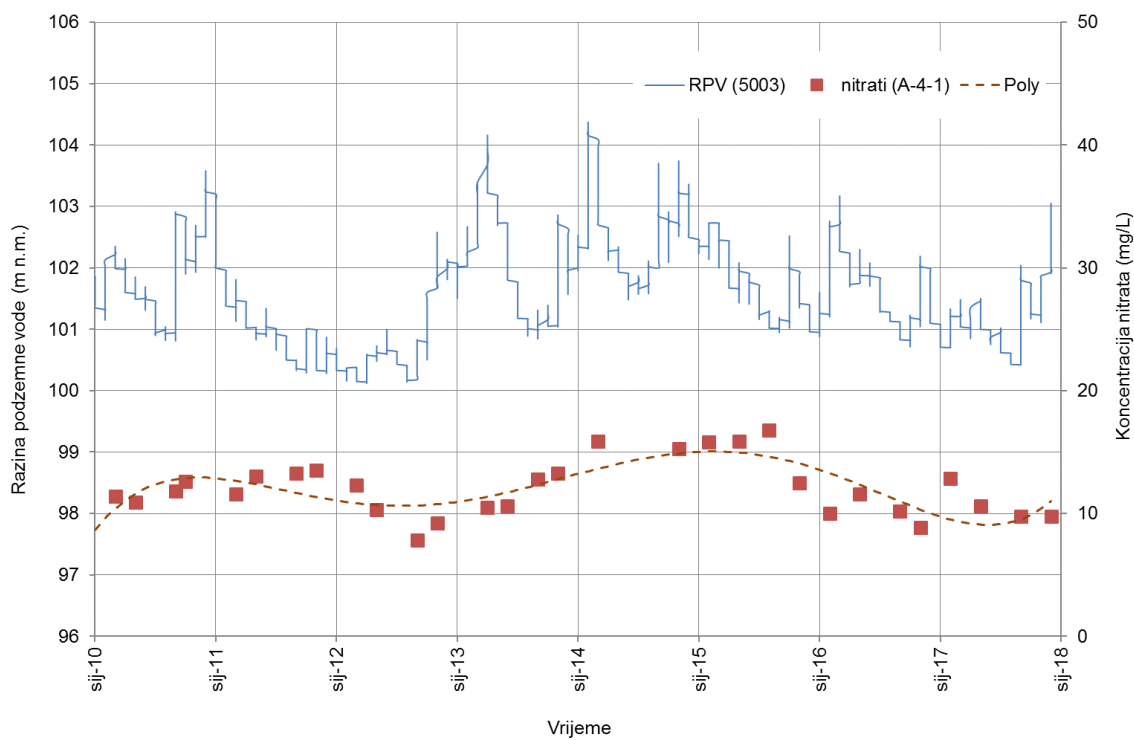
(a)



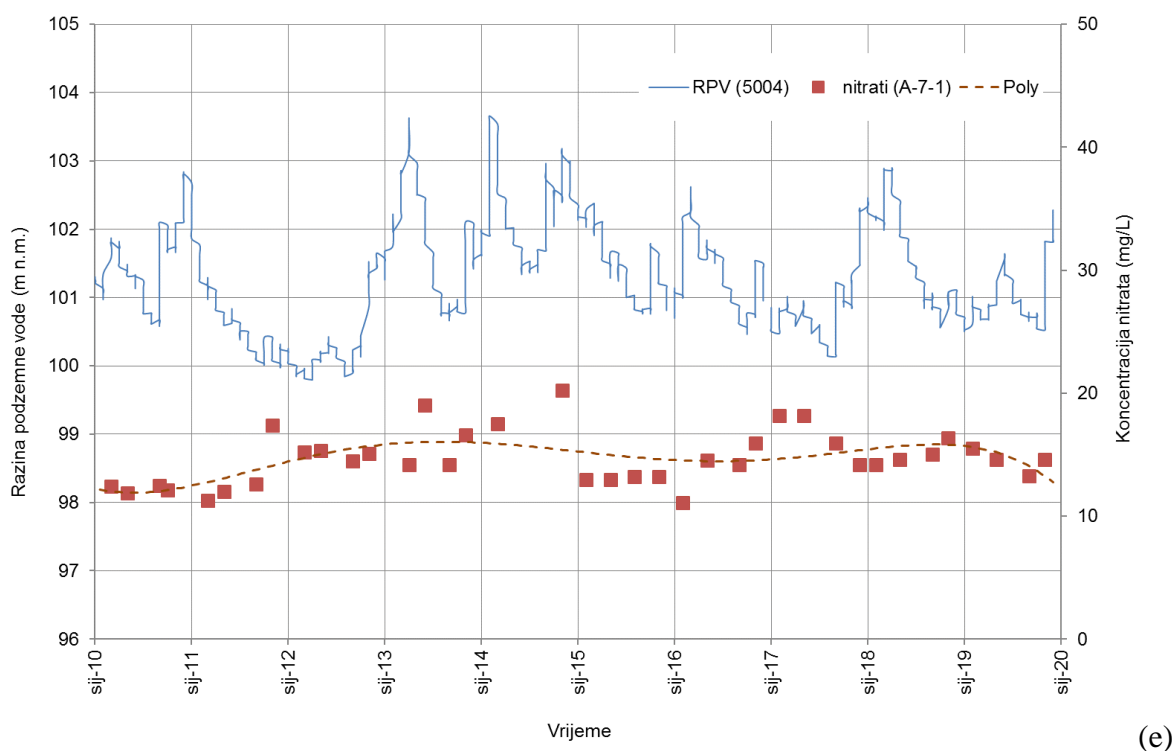
(b)



(c)



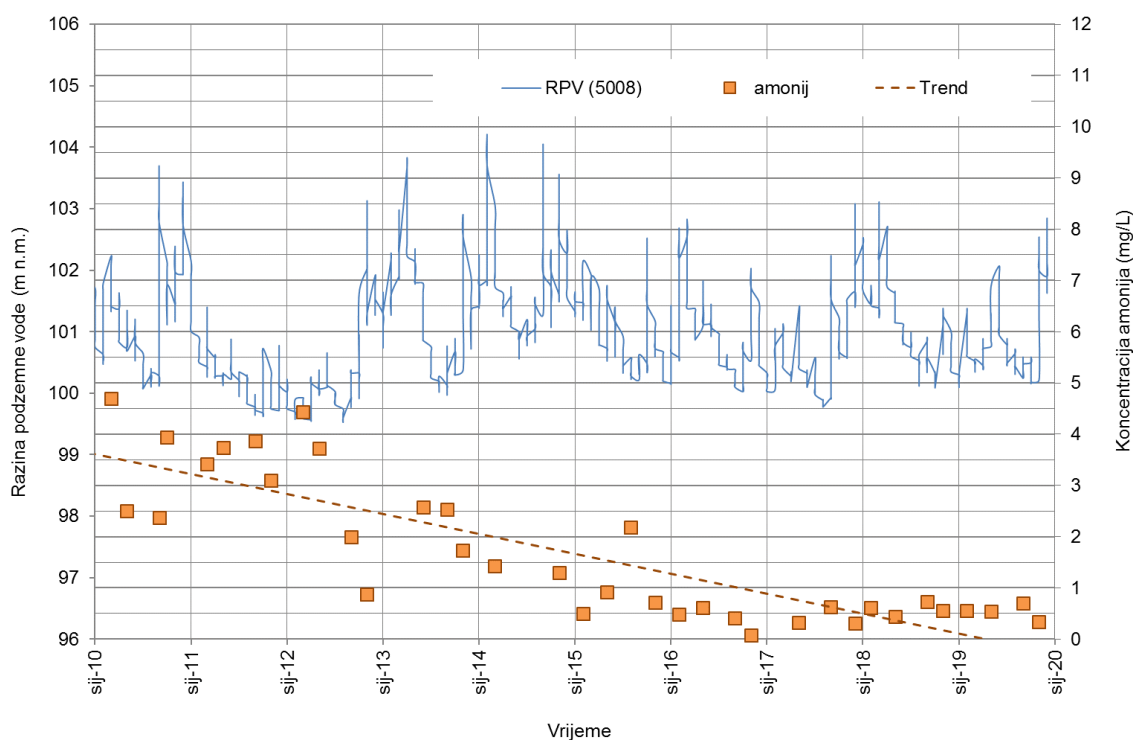
(d)



Slika 8.8. Izmjerene koncentracije nitrata u podzemnoj vodi nizvodno od crpilišta Mala Mlaka: (a) piezometar ČP-23, (b) piezometar A1-1, (c) piezometar A2-1, (d) piezometar A4-1 i (e) piezometar A7-1.

8.4. Koncentracije amonija u podzemnoj vodi na lokaciji piezometra A1-1 u Mičevcu

Piezometar A1-1 koji se nalazi u sustavu nacionalnog monitoringa kakvoće podzemnih voda kojeg provode Hrvatske vode, smješten je u neposrednoj blizini savskog nasipa u naselju Mičevac. Prema karti hidroizohipsi (slike 4.2. i 4.3.), podzemna voda u uvjetima niskih voda teče u smjeru od odlagališta otpada Jakuševac prema piezometru A1-1. Jedan od pokazatelja utjecaja odlagališta otpada na kakvoću podzemne vode je amonijak. Na slici 8.9. prikazane su izmjerene koncentracije amonija od početka motrenja podzemne vode na ovoj lokaciji (nacionalni monitoring). Uočava se da se od 2012. godine bilježi kontinuirani trend smanjenja koncentracija amonija od oko 4 mg/L u razdoblju 2010.-2011. do oko 0.5 mg/L u 2018/2019. Maksimalna dozvoljena koncentracija amonija u pitkoj vodi iznosi 0.5 mg/L. S obzirom da je u razdoblju od 2003. do 2010. godine odlagalište Jakuševac sanirano i uz pretpostavku da je amonij bio posljedica utjecaja dugogodišnjeg neprimjerenog odlaganja otpada, moglo bi se zaključiti da je učinak sanacije imao pozitivan učinak na kakvoću podzemne vode.



Slika 8.9. Izmjerene koncentracije amonija u podzemnoj vodi u piezometru A1-1 (podatci nacionalnog monitoringa podzemnih voda, Hrvatske vode).

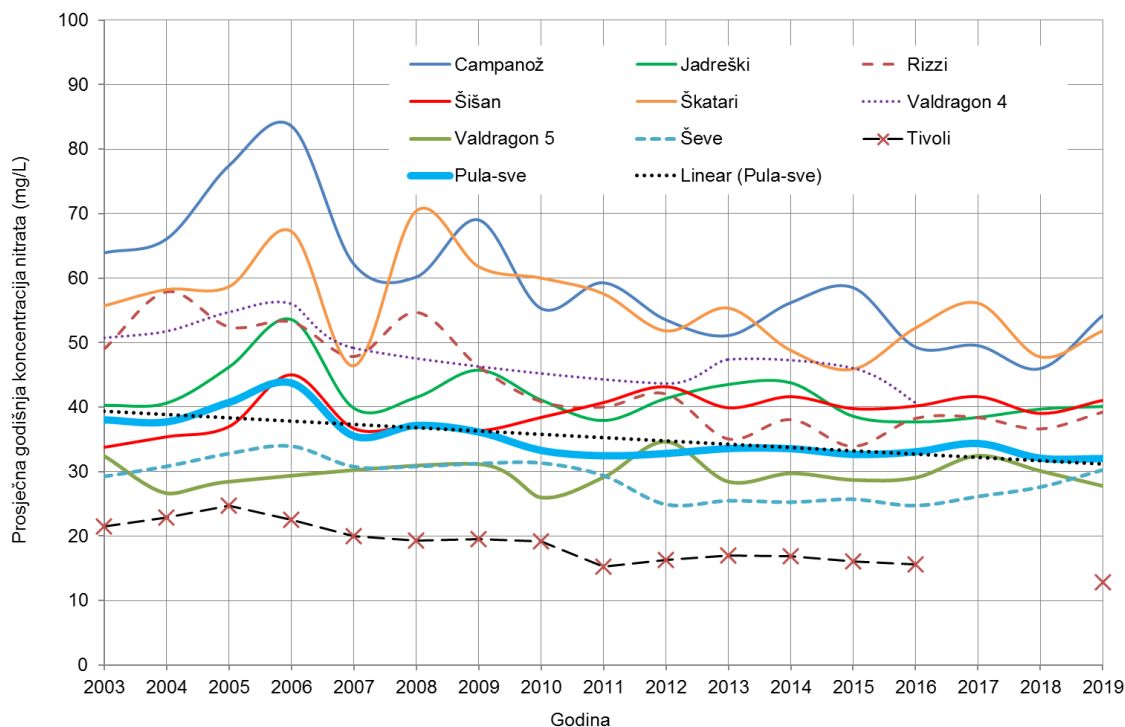
Međutim, treba istaknuti da se u okviru ovih istraživanja uzorci podzemne vode iz piezometra A1-1 uzeti sa tri dubine (15, 35 i 58 m), te je utvrđeno da uzorci vode s dubina 15 i 35 m sadrže znatno veće koncentracije amonija i mangana, oko 3 mg/L (tablica 7.3), što nije slučaj s uzorkom vode s dubine 58 m. Moguće je da se uzorkovanje u okviru nacionalnog monitoringa provodi uzimanjem uzorka mješovite vode po dubini zahvaćenog vodonosnika, te da je to razlog nižih koncentracija amonija prikazanih na slici 8.9. od onih navedenih u tablici 7.3. U svakom slučaju ovu problematiku bi trebalo dodatno istražiti. Predlaže se uspostava motrenja koncentracija amonija po dubini vodonosnika na najmanje tri dubine.

8.5. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na širem pulskom području

Kakvoća podzemne vode na širem području Pule sadrži razmjerno visoke koncentracije nitrata zbog čega je cjelina podzemne vode (CPV) pod imenom Južna Istra procijenjena u lošem stanju s obzirom na kakvoću podzemne vode.

Povijesni podatci o koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi na širem pulskom području preuzeti su iz godišnjih izvješća o kakvoći podzemnih voda koje se koriste za potrebe vodoopskrbe u Istarskoj županiji. Analize uzoraka vode načinjene su u Zavodu za javno zdravstvo Istarske županije. Podzemna voda je analizirana iz 10-12 zdenaca. Učestalost uzorkovanja je četiri puta

godišnje u različitim hidrološkim uvjetima. Na slici 8.10. prikazane su prosječne godišnje koncentracije nitrata na pojedinim lokacijama (zdencima) i na svim zdencima (oznaka Pula-sve).



Slika 8.10. Povijesne prosječne godišnje koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na širem pulskom

Na slikama se zapaža da na gotovo svim lokacijama koncentracija nitrata ima trend sniženja. Izuzetak je lokacija zdenca Šišan, dok na lokaciji zdenca Valdragon 5 postoji vrlo blago povećanje koncentracije nitrata. Najizraženiji trend sniženja koncentracija nitrata bilježi se na lokaciji zdenaca Campanož i Rizzi.

9. Interpretacija prosječne starosti podzemnih voda pomoću okolišnih obilježivača

Procjena starosti podzemnih voda je načinjena uz pretpostavku prosječne godišnje temperature zraka u vrijeme napajanja od 10 °C, nadmorske visine područja napajanja do 200 m n.m., te dubinu podzemne vode manju od 10 m. Dubina do podzemne vode u krškom vodonosniku na pulskom području varira od 10 do 40 m.

Procjena prosječne starosti podzemne vode na temelju izmjerenih koncentracija okolišnih obilježivača CFC-a i SF₆ načinjena je na temelju izračuna ekvivalentnih atmosferskih koncentracija (EAC) u podzemnoj vodi na istraživanim lokacijama prema jednadžbi 1. Fizikalna i kemijska svojstva CFC-a preuzeta su iz Kazemi et al. (2005), Cook & Herczeg (2000) i Cook & Solomon (1995), a SF₆ iz Cosgrove & Walkley (1981). Pretpostavljajući da ulazni trend podataka sa slike

5.1. približno odgovara ulaznom trendu podataka na području napajanja istražnih lokacija, pomoću izračunatih vrijednosti EAC-a očitane su godine napajanja za svaku istraživanu lokaciju.

Starosti podzemne vode izračunate pomoću CFC-ova nešto je veća nego ona određena pomoću SF₆. CFC-ovi općenito su nestabilniji od SF₆ (IAEA, 2006) jer su podložni promjenama, primjerice u anoksičnoj sredini postaraju vodu. Nadalje, debljina nezasićene zone također utječe na rezultate, no u slučaju debljine ove zone koja je na istraživanim lokacijama uglavnom ispod 10 m, prema Cook-u & Solomon-u (1995) greška je podjednaka za sve ove obilježivače. Ona može iznostiti do dvije godine što znači da je rezultirajuća starost vode procijenjena za dvije godine.

U prvoj fazi istraživanja starosti podzemnih voda (Brkić i dr., 2018), kod procjene starosti podzemne vode pomoću SF₆, prema Fulda & Kinzelbach (2000) pretpostavljen je regionalni višak zraka od 50%. Daljnjim istraživanjima ove problematike utvrđeno je da se višak zraka uobičajeno iznosi do 3 cm³ STP/kg vode (Wilson & McNeill, 1997). U skladu s tim, a prema Chambers i dr. (2019) faktor korekcije za višak zraka kao funkcija prosječne temperature napajanja iznosi oko 0.8. Koristeći faktor korekcije 0.8 prosječne starosti podzemne vode pomoću SF₆ za uzorkovane vode iznose kako slijedi u tablici 9.1.

Tablica 9.1. Prosječne starosti podzemne vode u uzorcima prukupljenim 2018. godine procijenjene pomoću SF₆ i jednadžbe 1, te pomoću ³H/³He i jednadžbe 2.

Objekt (dubina uzorkovanja)	Područje	Prosječna starost podzemne vode	
		SF ₆	³ H/ ³ He
KP-12A (20 m)	Koprivnica	18	-
KP-6A (20 m)		22	21.4
P-11 (15 m)		24	16.2
P-12 (17 m)		16	18.6
KP-9 (ZL-6)* (58 m)		28	(35.6)
PDS-5 (15 m)	Varaždin	6.5	13.7
PDS-6 (15 m)		6.5	8
PDS-7 (15 m)		9	-
MM-322 (12 m)	Zagreb	6.5	9
MM-323 (15 m)		7.5	6.5
Campanož	Pula	-	7.7±4.4

* uzorak za SF₆ uzet iz pizometra KP-9, a uzorak za ³H/³He iz zdenca ZL-1

Kao što se može zamijetiti, ovako određene starosti podzemnih voda su za sve istraživane lokacije puno sličnije iznosima dobivenim koristeći ³H/³He metodu. Prethodno izračunate starosti pomoću SF₆ (Brkić i dr., 2018) podzemnu vodu su postarale za nekoliko godina.

U okviru ovogodišnjih istraživanja za izračun prosječne starosti podzemne vode pomoću SF₆ također je za višak zraka korišten faktor korekcije 0.8. Koristeći jednadžbe 1 i 2, prosječne starosti podzemne vode su sljedeće:

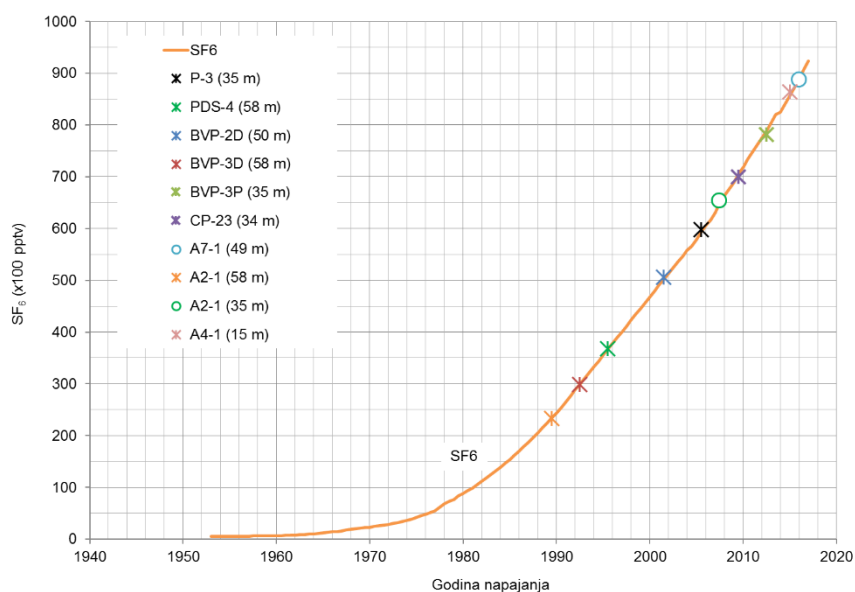
Tablica 9.2. Prosječne starosti podzemne vode u uzorcima prukupljenim 2020. godine procijenjene pomoću SF₆ i jednadžbe 1, te pomoću ³H/³He i jednadžbe 2.

Objekt (dubina uzorkovanja)	Cjelina podzemne vode	Prosječna starost podzemne vode				
		SF ₆	CFC-12	CFC-11	CFC-113	³ H/ ³ He
P-3 (15 m)	Varaždinsko područje	-	-	-	-	20
P-3 (35 m)		14.5	-	-	33	30.8
PDS-4 (58 m)		24.5	-	-	30	31.3
BVP-2D (50 m)		18.5	50.5	53	39.5	-
BVP-3P (35 m)		7.5	35	32	36	24.5
BVP-3D (58 m)		27.5	54	49.5	49	62.8
ČP-23 (15 m)	Zagreb	-	-	-	-	28.6
ČP-23 (35 m)		10.5	-	-	-	29.4
A1-1 (15 m)		-	-	-	-	3.2
A1-1 (35 m)		-	-	-	-	5.7
A1-1 (58 m)		-	-	-	-	10.4
A2-1 (35 m)		12.5	-	-	35	5.5
A2-1 (58 m)		30.5	-	-	44	37.7
A4-1 (15 m)		5	-	-	-	8.5
A7-1 (35 m)		-	-	-	-	14.3
A7-1 (49 m)		4	-	-	-	-
BM-2	Južna Istra	-	34.5	42.5	35	-
BM-6		8.5	33	37.5	33	25.2
POM		16	42	42.5	35.5	19.7
VIT		4.5	37.5	37	33	18.0

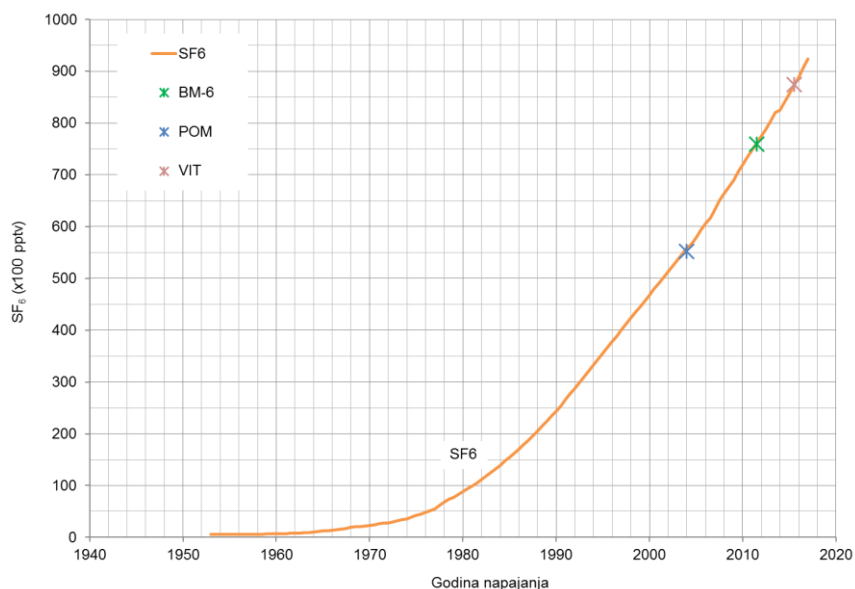
Izračunate prosječnih starosti podzemne vode prikazani su na slikama 9.1 do 9.4. Na varaždinskom području dobivene su niže vrijednosti starosti podzemne vode pomoću SF₆ u odnosu na CFC-113 (CFC-11 i CFC-12 su iznad ravnoteže pa se starost vode ne može izračunati) što može biti posljedica malog viška zraka (Busenberg i Plummer, 2000; Zoellmann i sur., 2001). MacDonald i sur. (2003) otkrili su da se to događa zbog nenamjernog ulaska zraka tijekom uzorkovanja. U skladu s tim, moglo bi se zaključiti da je tijekom uzorkovanja došlo do nenamjernog ulaska zraka ili da uzorak podzemne vode sadrži višak SF₆. Budući da se uzorkovanje provelo vrlo pažljivo te da boce s uzorcima nisu sadržavale mjehuriće, druga opcija se smatra vjerojatnijom.

Starost podzemne vode pomoću CFC-a na zagrebačkom području nije se mogla izračunati jer su koncentracije CFC-a iznad vrijednosti ravnoteže. S druge strane, na pulskom području su pomoću CFC-a dobivene vrlo visoke starosti podzemne vode koje nisu primjerene hidrogeološkim svojstvima istraživanog krškog vodonosnika. Razlog tome može biti u biološkoj degradaciji CFC-a u nezasićenoj krškoj zoni, mada se ne može zanemariti ni utjecaj viška zraka kojemu je SF₆

podložniji od CFC-a (Wilske et al., 2020). S obzirom da podzemna voda u krškom vodonosniku teče pukotinsko-kavernoznim sustavom djelomično satiriranim vodom i ispunjen zrakom, višak zraka u uzorcima podzemne vode nikako se ne smije isključiti. Što je točan uzrok tome mogao bi se definirati točnim proračunom viška zraka što prelazi opseg ove studije. Starost podzemne vode analizirana je i pomoću $^3\text{H}/^3\text{He}$ metode.

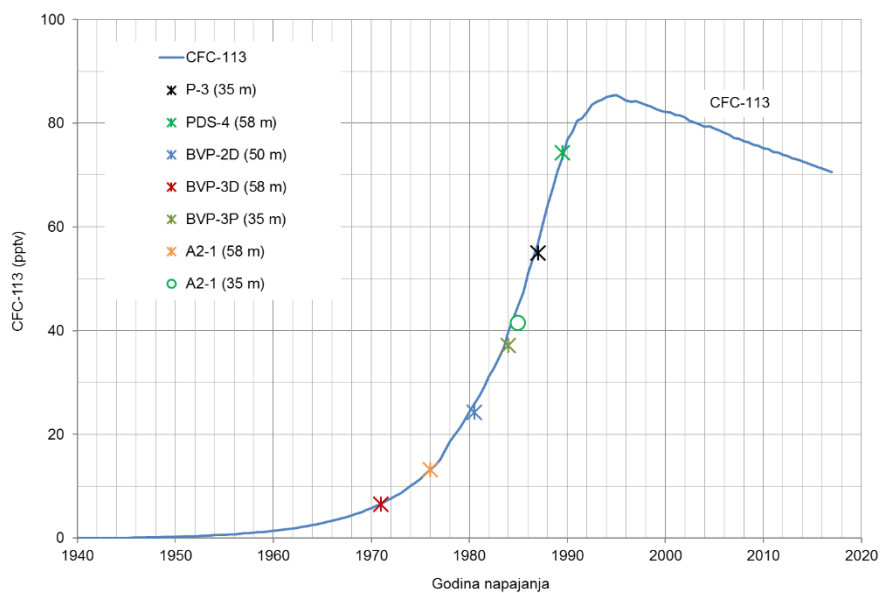


(a)

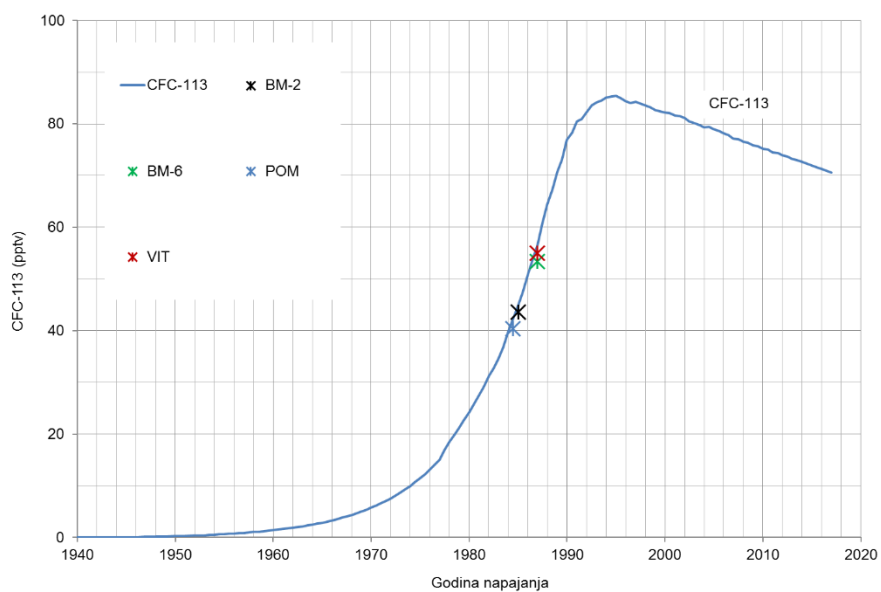


(b)

Slika 9.1. Ulazna funkcija za SF_6 (prema slici 5.1) i izračunata ekvivalentna atmosferska koncentracija SF_6 uzorcima vode ispitivanim u okviru ove studije: (a) varaždinsko i zagrebačko područje, (b) pulsko područje

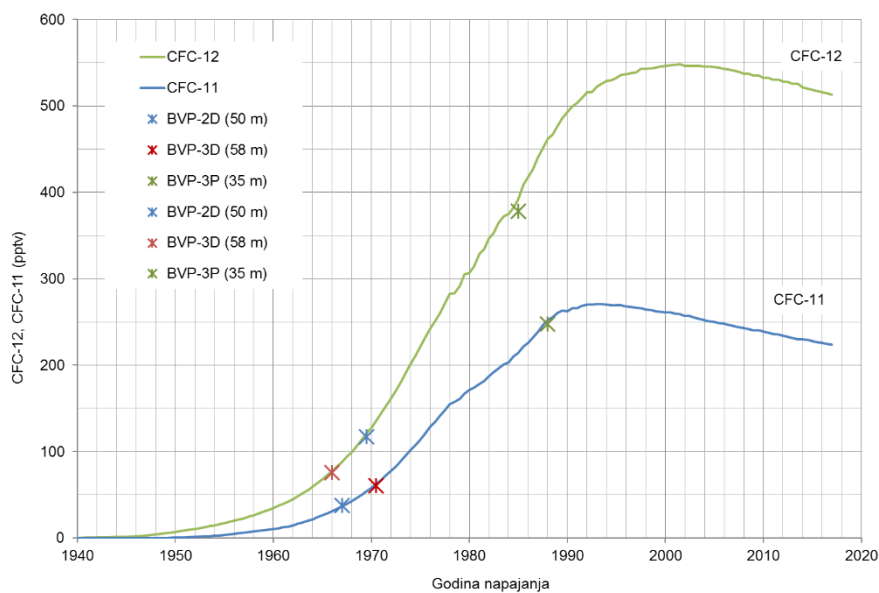


(a)

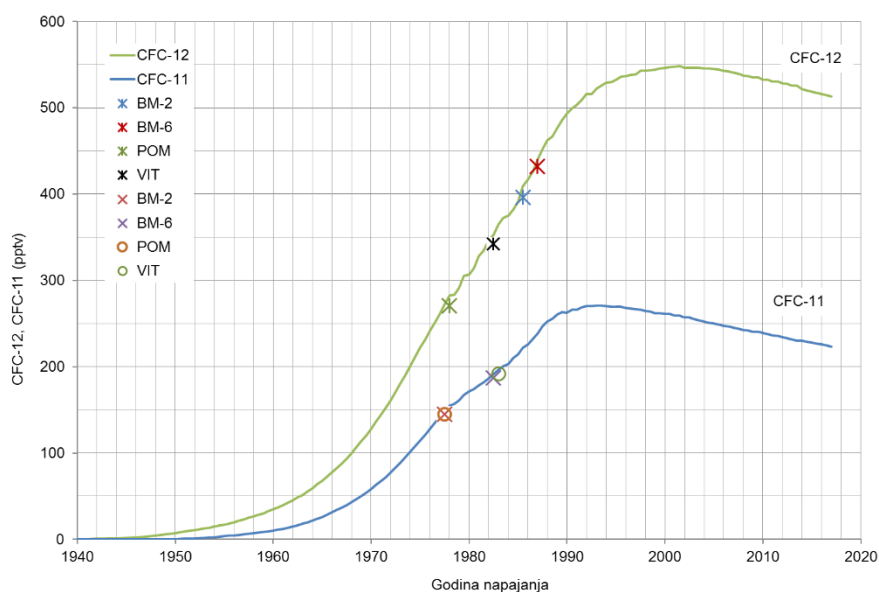


(b)

Slika 9.2. Ulazna funkcija za CFC-113 (prema slici 5.1) i izračunata ekvivalentna atmosferska koncentracija CFC-113 u uzorcima vode ispitivanim u okviru ove studije: (a) varaždinsko i zagrebačko područje, (b) pulsko područje



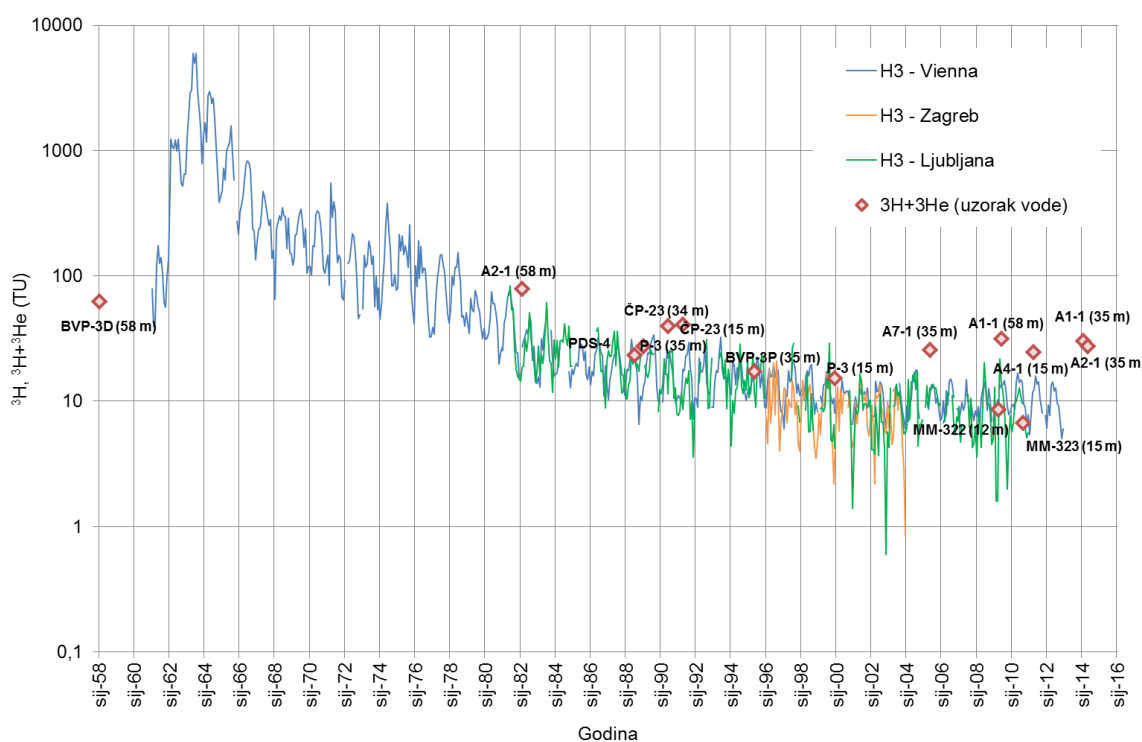
(a)



Slika 9.3. Ulazna funkcija za CFC-12 i CFC-11 (prema slici 5.1) i izračunata ekvivalentna atmosferska koncentracija ovih obilježivača u uzorcima vode ispitivanim u okviru ove studije: (a) varaždinsko i zagrebačko područje, (b) pulsko područje

Na varaždinskom području vrijednosti $^3\text{H}+^3\text{He}_{(\text{trit})}$ svih analiziranih uzoraka dobro se podudaraju s ulaznim vrijednostima ^3H bečke stanice (slika 9.4). Vrijednost $^3\text{H}+^3\text{He}_{(\text{trit})}$ za BVP-3D odgovara 1958. godini kada su ulazne vrijednosti ^3H bile niže od maksimalnih vrijednosti registriranih 1963. godine. Rezultirajuće starosti podzemne vode izračunate pomoću CFC-113 i $^3\text{H}/^3\text{He}$ metodi su slične.

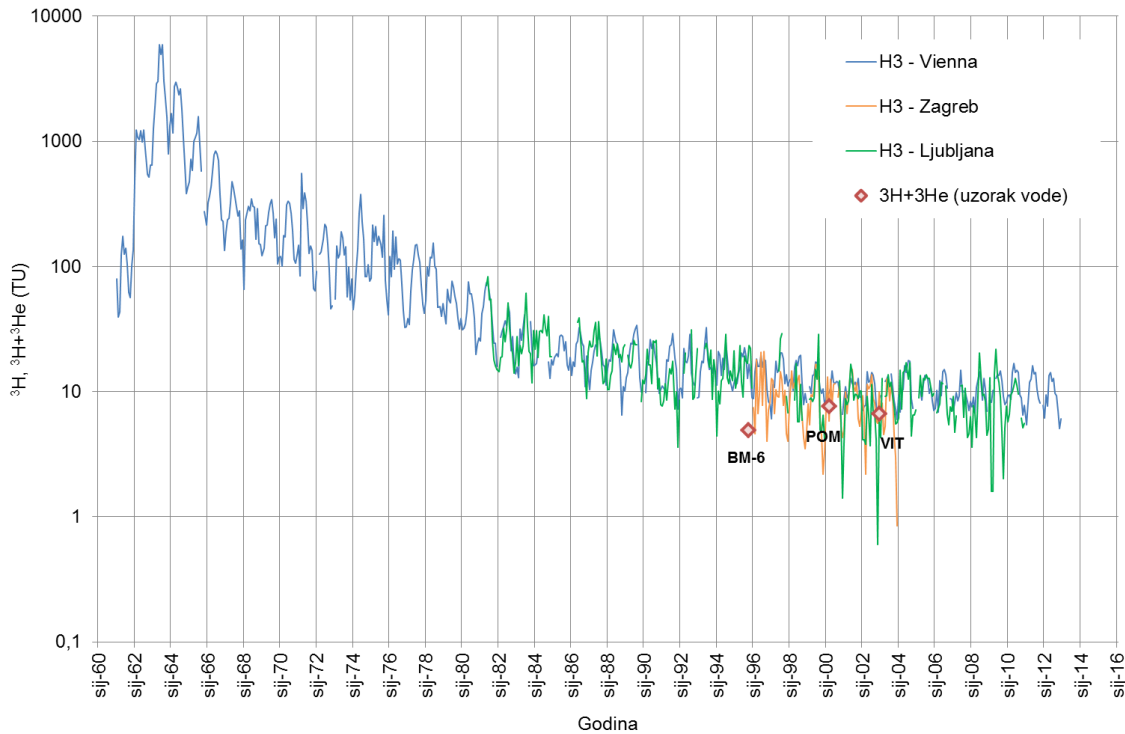
Zanimljivo je da su iznosi sume ^3H i $^3\text{He}_{(\text{trit})}$ na lokacijama piezometara A1-1, A2-1, A4-1 i A7-1 na zagrebačkom području znatno viši od ulaznih vrijednosti tricija u padalinama za izračunate prividne starosti podzemne vode (slika 9.4). Na lokaciji piezometra A1-1 to se odnosi na sva tri uzorka po dubini vodonosnika, a na ostalim lokacijama uglavnom u plićem dijelu vodonosnika. Na lokaciji piezometara A2-1 na dubini 58 m to nije tako izraženo. Međutim, ako se pažljivo razmotre vrijednosti tricija u analiziranim uzorcima iz ovih piezometara tada se uočava da su one razmjerno visoke, čak višestruko veće od onih u analiziranim uzorcima na varaždinskom području, ali i na lokacijama piezometara MM-322 i MM-323. Razlog tome je činjenica da voda rijeke Save nerijetko sadrži povećane koncentracije tricija što se tumači ispuštanjem tritirane vode iz nuklearne elektrane Krško, 30 km uzvodno od Zagreba (Barešić i dr., 2019; Horvatinčić i dr., 2011). Budući da u ovom dijelu zagrebačkog vodonosnika tijekom visokih, ali i srednjih voda Sava napaja podzemlje (slike 4.2. i 4.3.), posljedica toga su povećane koncentracije tricija u podzemnoj vodi. Sve to upućuje na razmjerno „mladu“ podzemnu vodu, a svakako ne onu koja bi odgovarala utvrđenoj sumi ^3H i $^3\text{He}_{(\text{trit})}$ primjerenoj starijoj vodi.



Slika 9.4. Ulazna funkcija ^3H (prema slici 6.2) i vrijednosti $^3\text{H}+^3\text{He}$ s obzirom na izračunatu prividnu starost podzemne vode na varaždinskom i zagrebačkom području (uz lokacije istraživane u okviru ove studije dodani su i podatci iz piezometara MM-322 i MM-323 prema Brkić i dr., 2018)

Na pulskom području starosti podzemne vode, dobivene pomoću SF_6 i $^3\text{H}/^3\text{He}$ podudarne su samo za zdenac POM (tablica 9.2). Za bušotinu BM-6 i zdenac VIT starosti podzemne vode prema SF_6

(slika 9.1b) su manje od starosti vode dobivene pomoću $^3\text{H}/^3\text{He}$ metode (slika 9.5), ali su sličnije starosti vode iz zdenca Campanož koja je ocijenjena u iznosu od 7.7. (± 4.4) (Brkić i dr., 2018).

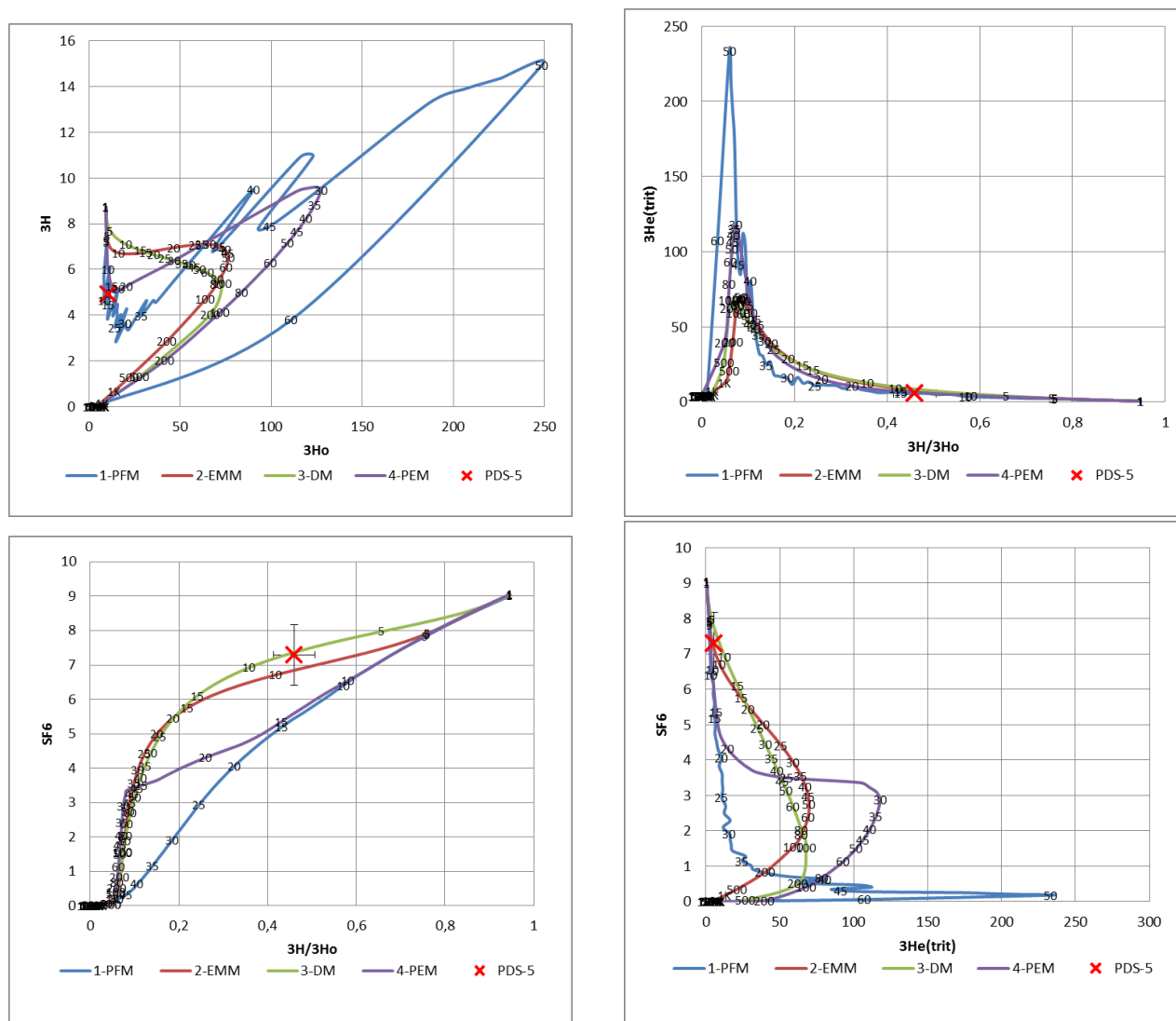


Slika 9.5. Ulazna funkcija ^3H (prema slici 6.2) i vrijednosti $^3\text{H}+^3\text{He}$ s obzirom na izračunatu prividnu starost podzemne vode na širem području Pule

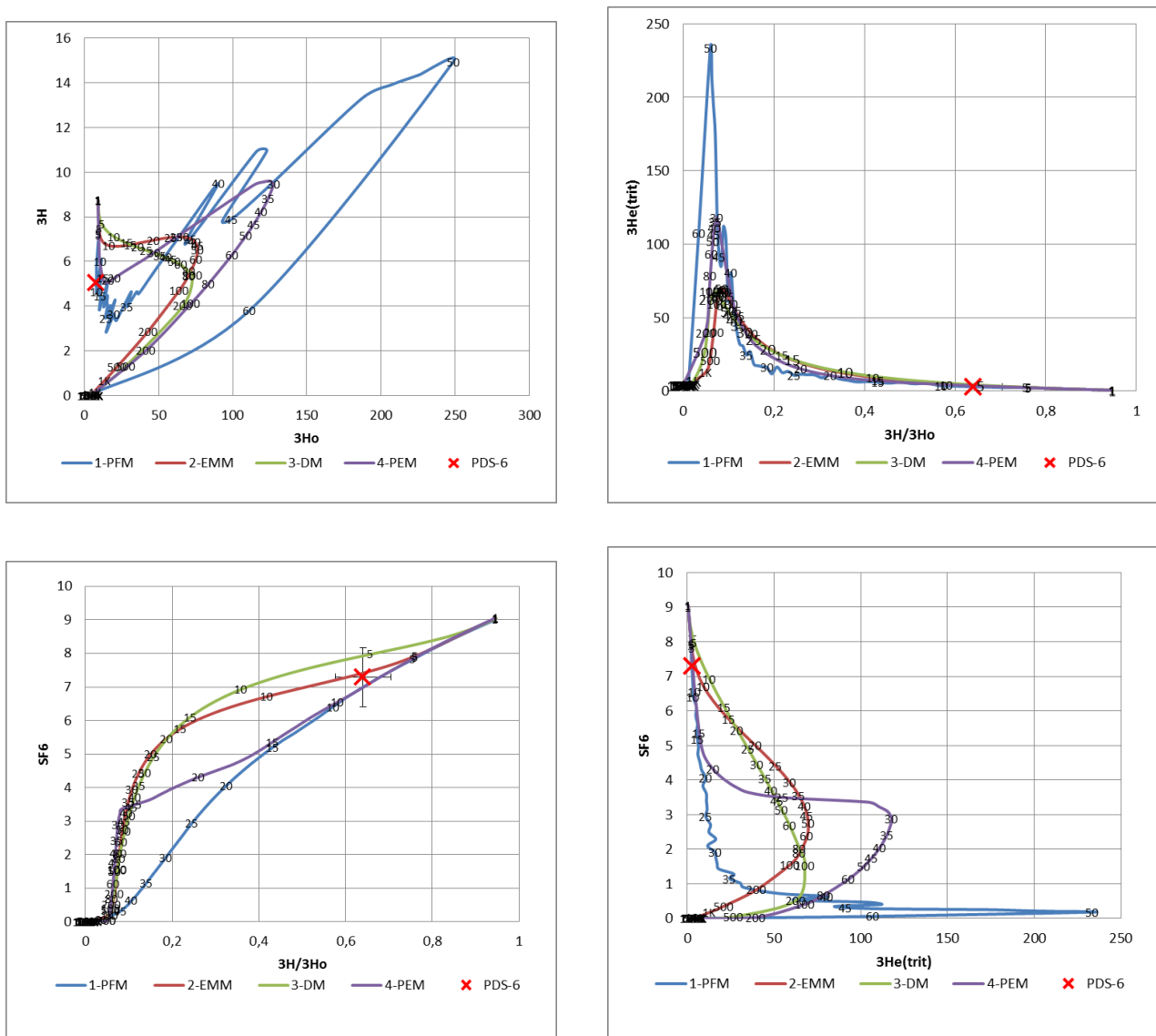
Dobivene starosti podzemnih voda u aluvijalnim vodonosnim sustavima općenito rastu s dubinom. U primijenjenim metodama miješanje i disperzija su zanemareni, odnosno pretpostavljeni su uvjeti „piston“ toka. Utjecaj miješanja i disperzije na starost podzemne vode u nastavku je analiziran pomoću LPM-a. Korišteni su „piston flow model“ (PFM), eksponencijalni model miješanja (EMM), parcijalni eksponencijalni model (PEM), te model disperzije (DM). Rezultati izračunatih prosječnih starosti podzemne vode na varaždinskom području prikazani su na slikama 9.5. do 9.12. i tablici 9.3, a na zagrebačkom području na slikama 9.12 do 9.18. i tablici 9.4.

Kada se pobliže razmotre rezultirajuće prosječne starosti po različitim modelima, zapaža se da su iznosi dobiveni „piston flow“ modelom (PFM) gotovo identični iznosima izračunatim prema jednadžbama 1 i 2. Razlog tome je što PFM pretpostavlja da obilježivač putuje od ulaza (područje napajanja) do izlaza (zdenac ili izvor), bez hidrodinamičke disperzije ili miješanja što u obzir ne uzimaju ni jednadžbe 1 i 2. PFM se može primijeniti na hidrogeološka obilježja koja uključuju malu disperziju, veliku prosječnu linearnu brzinu i/ili kratki put između ulaza (napajanje) i izlaza (istjecanja – opažačka bušotina, zdenac ili izvor). To odgovara mjerenjima u plitkim piezometrima s kratkim intervalima sita u vodonosnicima sa slobodnom površinom (otvoreni vodonosnik) ili u piezometrima s kratkim intervalima sita u zatvorenim vodonosnicima s malim područjima napajanja

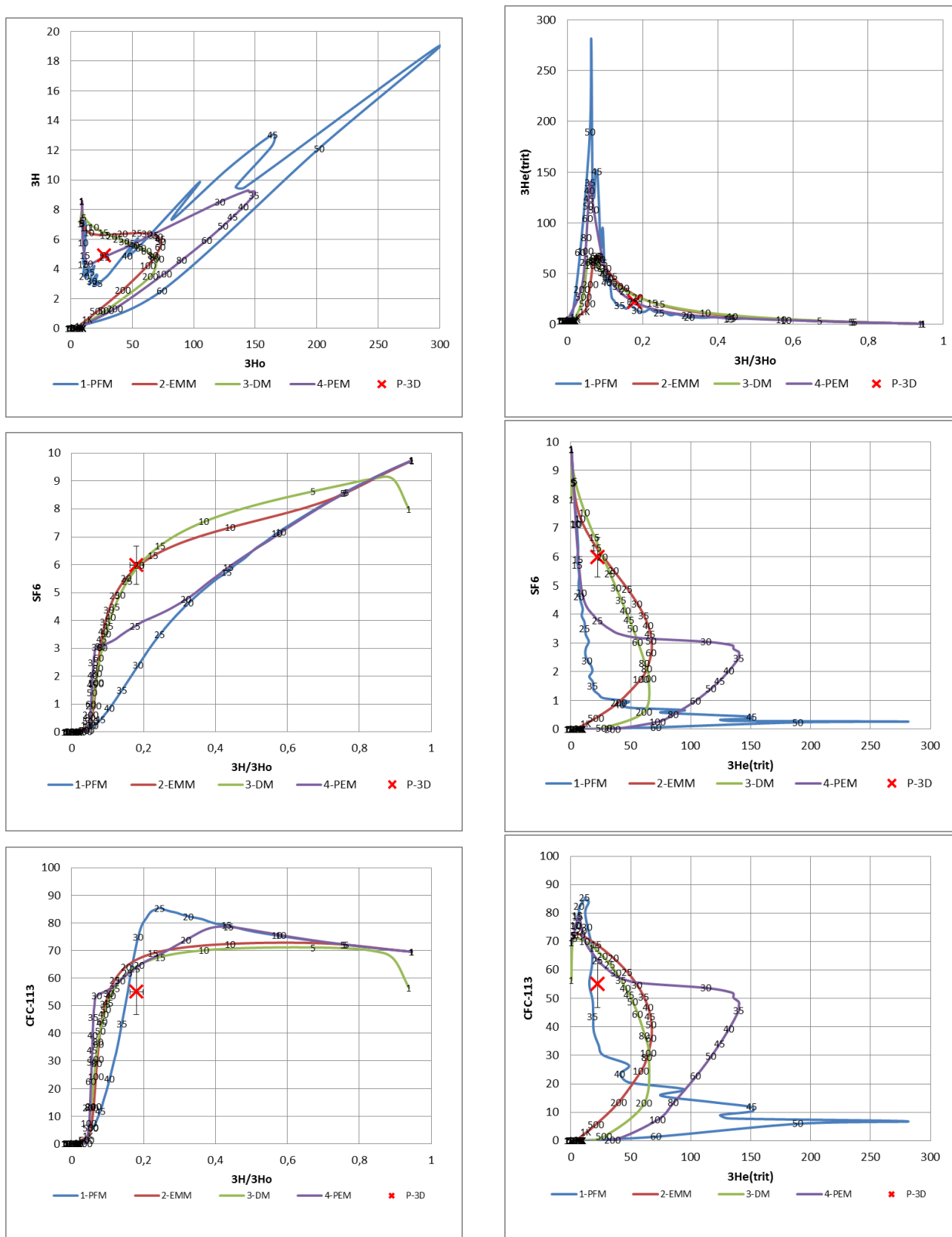
gdje je moguće približno slijediti „piston-flow“ ponašanje. U slučaju predmetnih istraživanja, to odgovara mjerenjima u piezometrima PDS-5, PDS-6, MM-322 i MM-323 koji zahvaćaju plitki i razmjerno tanki otvoreni vodonosnik. Usporedbom izračunatih prosječnih starosti pomoću različitih modela za uzorke iz ovih piezometara, ali za isti obilježivač, zapaža se da između njih nema većih razlika (tablica 9.3. i 9.4.). Međutim, na pripadajućim slikama (slike 9.4., 9.5., 9.12. i 9.13.) zapaža se da se izračunate prosječne starosti ispitivanih uzoraka podzemne vode bolje podudaraju s krivuljama EMM, PEM i DM. I u slučaju ostalih piezometara, a ovisno o hidrogeološkim obilježjima zahvaćenog vodonosnika na predmetnoj lokaciji, uočava se bolje podudaranje izračunatih prosječnih starosti s krivuljama EMM, PEM i DM. Prosječna starost izračunata pomoću PFM-a na nekim uzorcima razlikuje se od prosječnih starosti podzemne vode izračunatih drugim modelima.



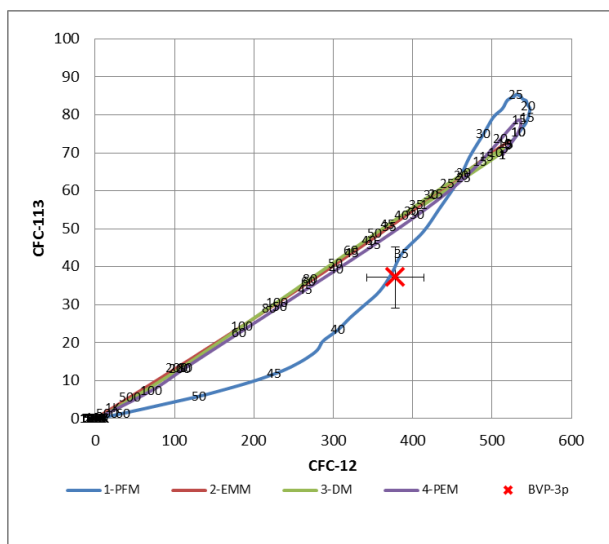
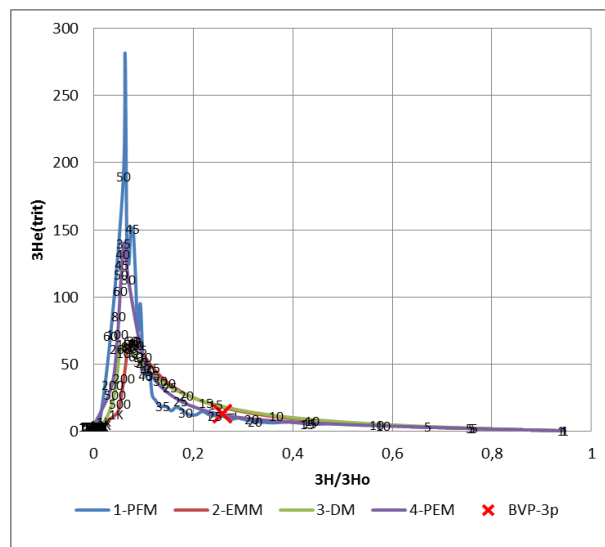
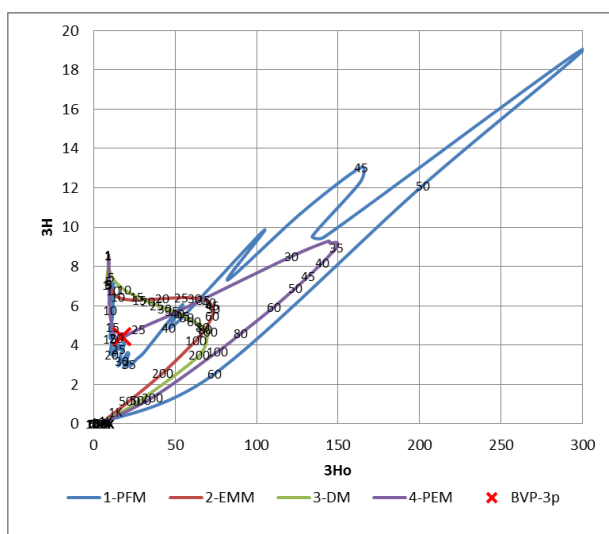
Slika 9.5. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra PDS-5 (15 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznaka – brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



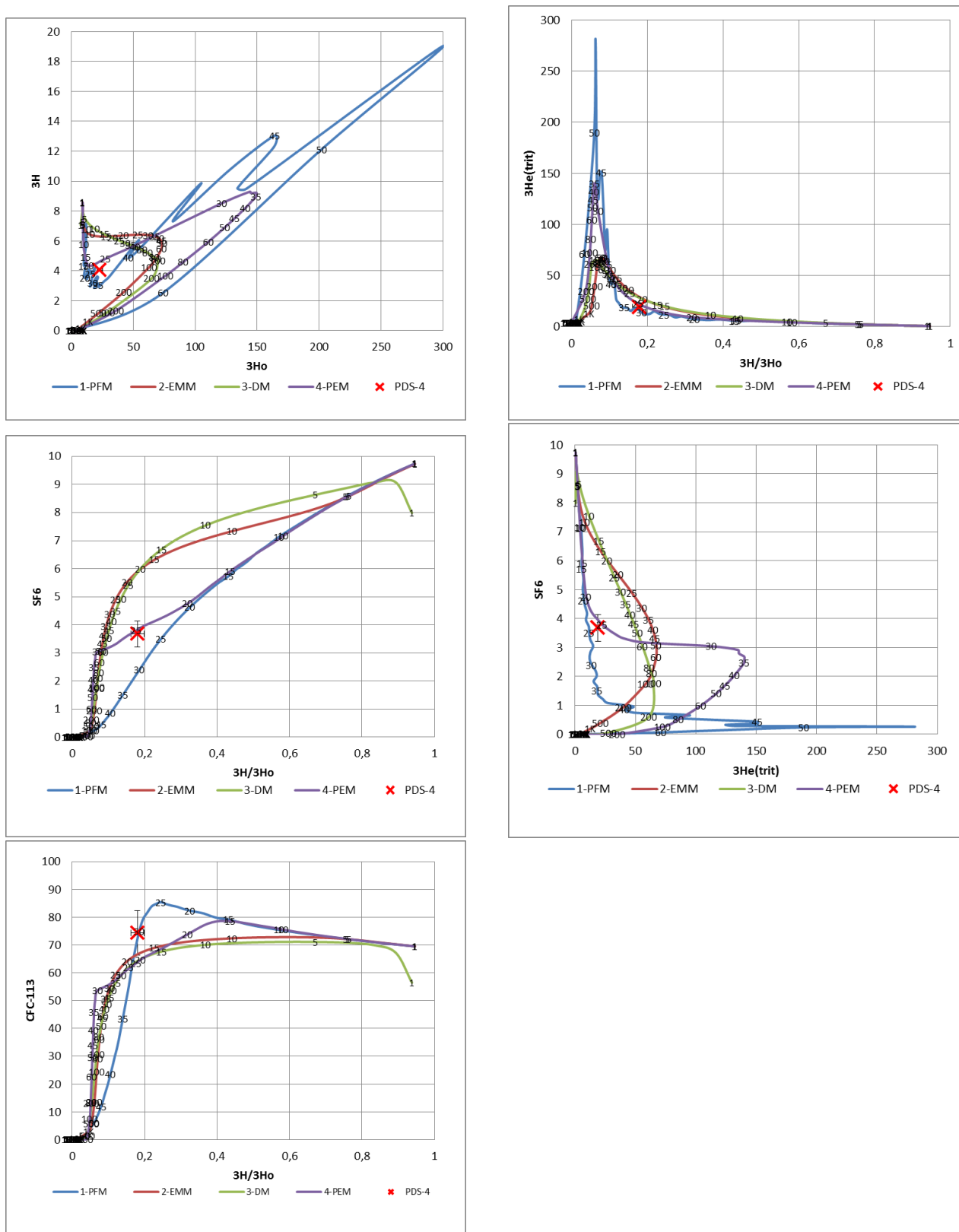
Slika 9.6 Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra PDS-6 (15 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznaka – brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



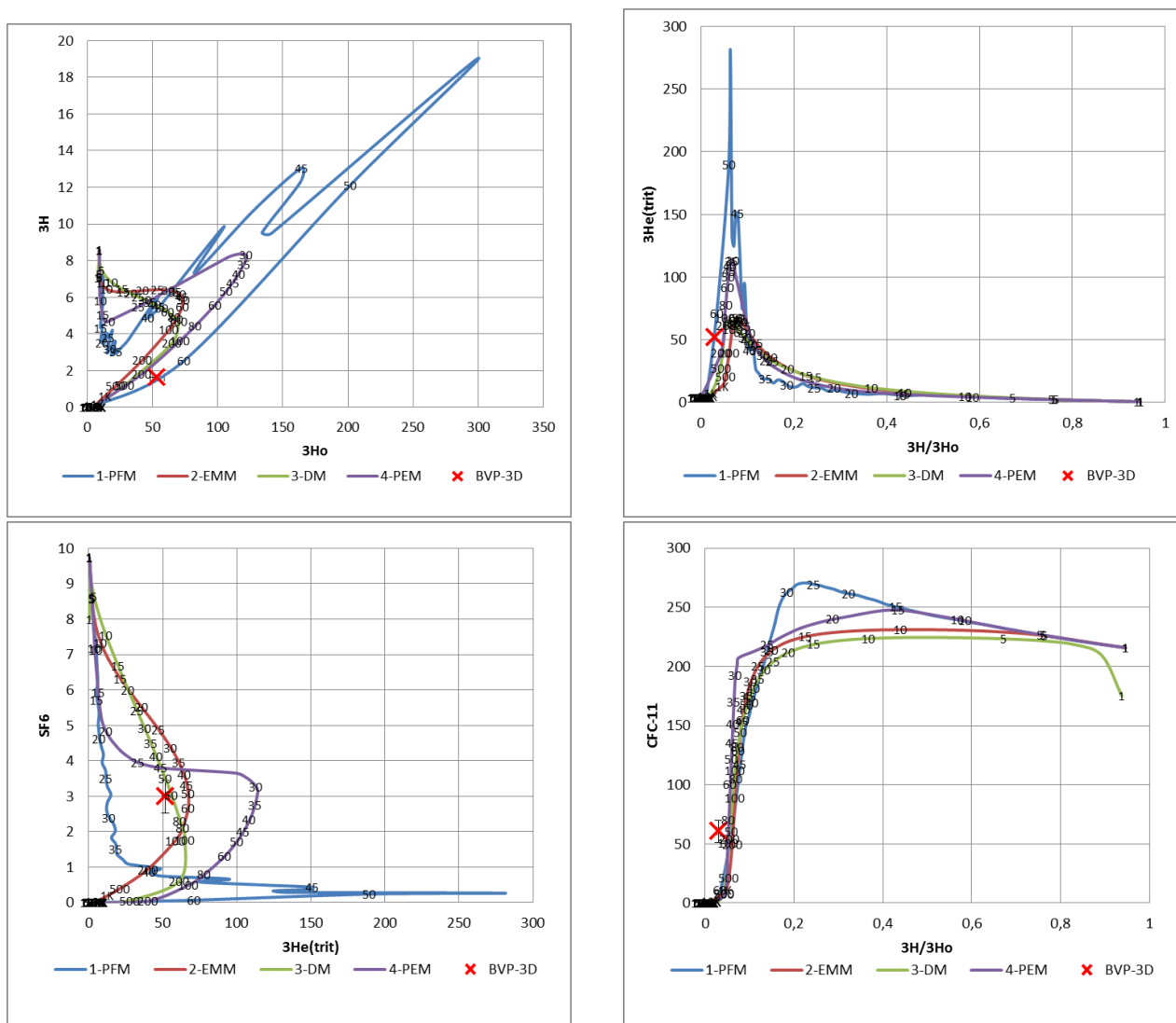
Slika 9.7. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra P-3 (35 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznaka – brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



Slika 9.8. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra BVP-3P (35 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznaka – brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



Slika 9.9. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra PDS-4 (58 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznaka – brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



Slika 9.10. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra BVP-3D (58 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznaka – brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.

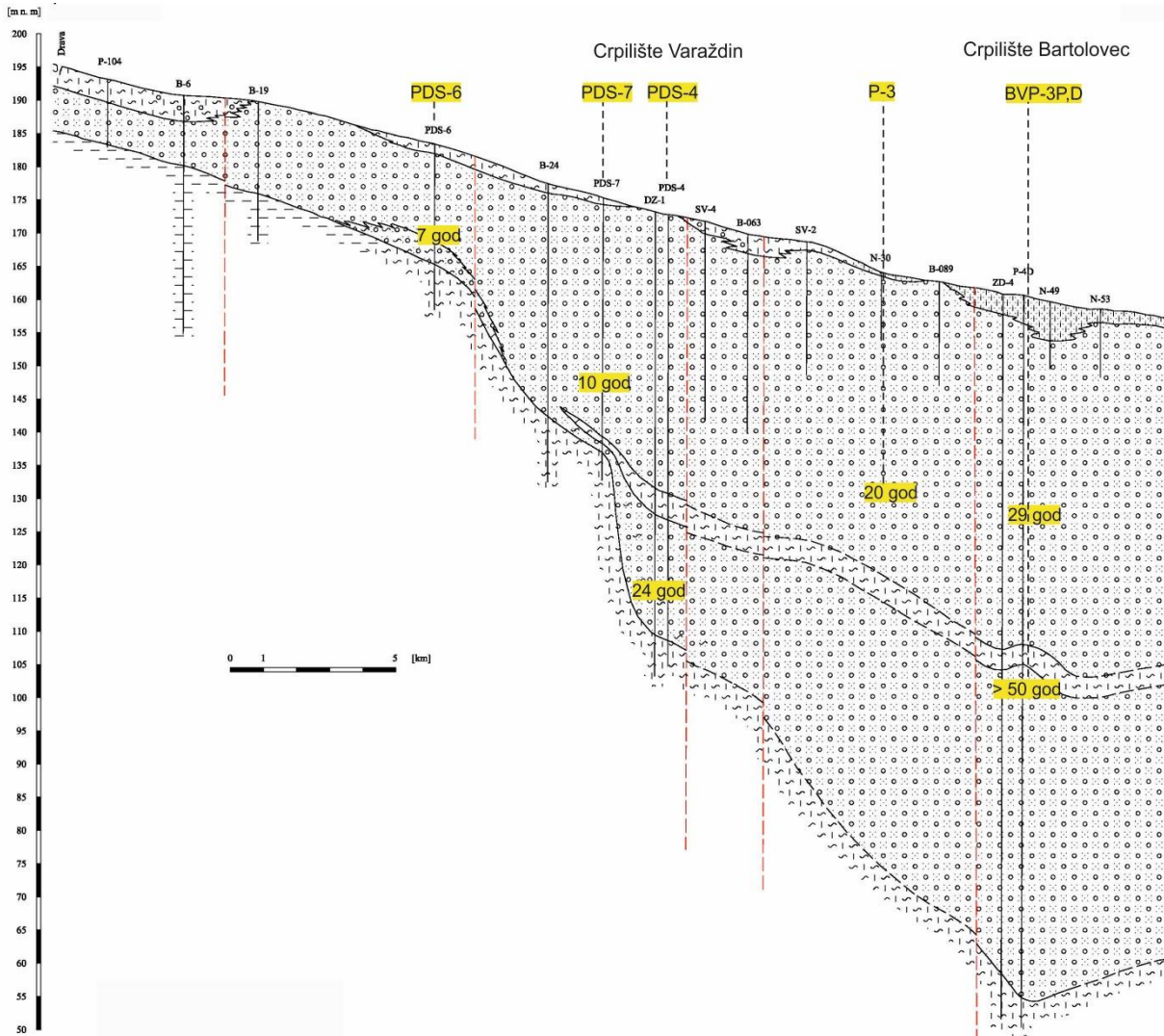
Tablica 9.3. Prosječne starosti podzemne vode u uzorcima podzemne vode s varaždinskog područja određene pomoću LPM-a

Piezometar (dubina uzorkovanja)	LPM	Prosječna starost (godine)	Greška (godine)	Modelirani obilježivač
PDS-5 (15 m)	PFM	14.4	0.8	3He(trit)
PDS-5 (15 m)	PFM	7.1	3.2	SF6
PDS-5 (15 m)	EMM	8.2	0.5	3He(trit)
PDS-5 (15 m)	EMM	7.4	3.6	SF6
PDS-5 (15 m)	EMM	6.5	1.3	3Ho
PDS-5 (15 m)	PEM	12.8	1.6	3He(trit)
PDS-5 (15 m)	PEM	7.0	3.2	SF6
PDS-5 (15 m)	DM	7.0	0.0	3He(trit), 3Ho
PDS-6 (15 m)	PFM	8.4	0.2	3H
PDS-6 (15 m)	PFM	7.9	1.6	3He(trit)
PDS-6 (15 m)	PFM	6.9	3.2	SF6
PDS-6 (15 m)	PFM	6.1	0.2	3Ho
PDS-6 (15 m)	EMM	5.8	1.1	3He(trit)
PDS-6 (15 m)	EMM	7.4	3.6	SF6
PDS-6 (15 m)	PEM	6.3	2.0	3He(trit)
PDS-6 (15 m)	PEM	7.0	3.2	SF6
PDS-6 (15 m)	DM	9.4	0.0	3H, 3He(trit)
PDS-7 (15 m)	PFM	9.4	2.3	SF6
PDS-7 (15 m)	EMM	10.3	3.1	SF6
PDS-7 (15 m)	PEM	9.6	2.6	SF6
P-3 (15 m)	PFM	23.3	0.3	3He(trit)
P-3 (15 m)	PFM	22.4	0.2	3Ho
P-3 (15 m)	EMM	10.8	0.4	3He(trit)
P-3 (15 m)	EMM	10.2	0.2	3Ho
P-3 (15 m)	PEM	20.5	0.8	3He(trit)
P-3 (15 m)	PEM	21.0	0.3	3Ho
P-3 (35 m)	PFM	33.1	1.3	CFC-113
P-3 (35 m)	PFM	14.2	2.7	SF6
P-3 (35 m)	PFM	32.2	0.2	3He(trit)
P-3 (35 m)	EMM	17.0	4.2	SF6
P-3 (35 m)	EMM	15.3	0.5	3He(trit)
P-3 (35 m)	PEM	29.3	4.5	CFC-113
P-3 (35 m)	PEM	14.7	2.8	SF6
P-3 (35 m)	PEM	24.9	0.4	3He(trit)
P-3 (35 m)	DM	15.0	2.1	SF6, 3He(trit)
BVP-3P (35 m)	PFM	35.4	3.0	CFC-12
BVP-3P (35 m)	PFM	32.2	2.4	CFC-11
BVP-3P (35 m)	PFM	36.2	1.4	CFC-113
BVP-3P (35 m)	PFM	7.4	3.2	SF6

BVP-3P (35 m)	PFM	24.3	0.0	3H
BVP-3P (35 m)	PFM	24.5	0.0	3He(trit)
BVP-3P (35 m)	PFM	22.2	0.6	3Ho
BVP-3P (35 m)	EMM	33.6	6.6	CFC-12
BVP-3P (35 m)	PEM	32.5	3.3	CFC-12
BVP-3P (35 m)	PEM	22.2	0.4	3He(trit)
BVP-3P (35 m)	DM	28.4	0.3	CFC-12, CFC-11
BVP-3P (35 m)	DM	32.3	0.3	CFC-11, CFC-113
BVP-3P (35 m)	DM	34.3	0.0	SF6, 3Ho
BVP-2D (50 m)	PFM	50.8	0.6	CFC-12
BVP-2D (50 m)	PFM	53.1	0.8	CFC-11
BVP-2D (50 m)	PFM	39.5	2.5	CFC-113
BVP-2D (50 m)	DM	69.7	0.3	CFC-12, CFC-113
PDS-4 (58 m)	PFM	30.2	1.4	CFC-113
PDS-4 (58 m)	PFM	24.2	2.0	SF6
PDS-4 (58 m)	PFM	30.7	0.0	3He(trit)
PDS-4 (58 m)	PFM	30.7	0.3	3Ho
PDS-4 (58 m)	PEM	19.7	4.4	CFC-113
PDS-4 (58 m)	PEM	25.7	2.8	SF6
PDS-4 (58 m)	PEM	24.0	0.3	3He(trit)
PDS-4 (58 m)	PEM	23.9	0.5	3Ho
BVP-3D (58 m)	PFM	54.3	0.9	CFC-12
BVP-3D (58 m)	PFM	49.9	1.1	CFC-11
BVP-3D (58 m)	PFM	49.2	9.2	CFC-113
BVP-3D (58 m)	PFM	27.2	2.0	SF6
BVP-3D (58 m)	PFM	58.7	0.0	3He(trit)
BVP-3D (58 m)	PFM	58.7	0.0	3Ho
BVP-3D (58 m)	PEM	78.1	6.8	CFC-11
BVP-3D (58 m)	PEM	97.2	4.9	CFC-12
BVP-3D (58 m)	DM	75.6	9.5	SF6, 3He(trit)

Na temelju rezultirajućih MRT-ova određenih različitim modelima, prostorna raspodjela prosječnih starosti podzemnih voda na širem varaždinskom području prikazana je na slici 9.11. U prvom vodonosniku, zapadno od Varaždina, gdje je vodonosnik male debljine, MRT se procjenjuje na oko 8 godina. U drugom vodonosniku koji je zahvaćen na crpilištu Varaždin MRT na oko 24 godine. Nizvodno od Varaždina povećava se debljina vodonosnog sustava, pa se u dubljem dijelu prvog vodonosnika (piezometar P-3) povećava i MRT te doseže oko 20 godina. Na području crpilišta Bartolovec, u prvom vodonosniku na dubini 35 m MRT prosječno doseže oko 29 godine. MRT u drugom vodonosniku na dubini 58 m na crpilištu Bartolovec znatno je veći što je u skladu s hidrogeološkim karakteristikama cijelog vodonosnika. Iako se izračunate prosječne starosti uzoraka vode mjestimice čak višestruko razlikuju jedni od drugih, prosječna starost uzorka podzemne vode veća je od 50 godina. S obzirom da se radi o vodonosnom sustavu zahvaćenom u njegovom donjem dijelu, EMM nije primjeren za predmetni slučaj. U prilog tome govori i slika 9.10. na kojoj se vidi

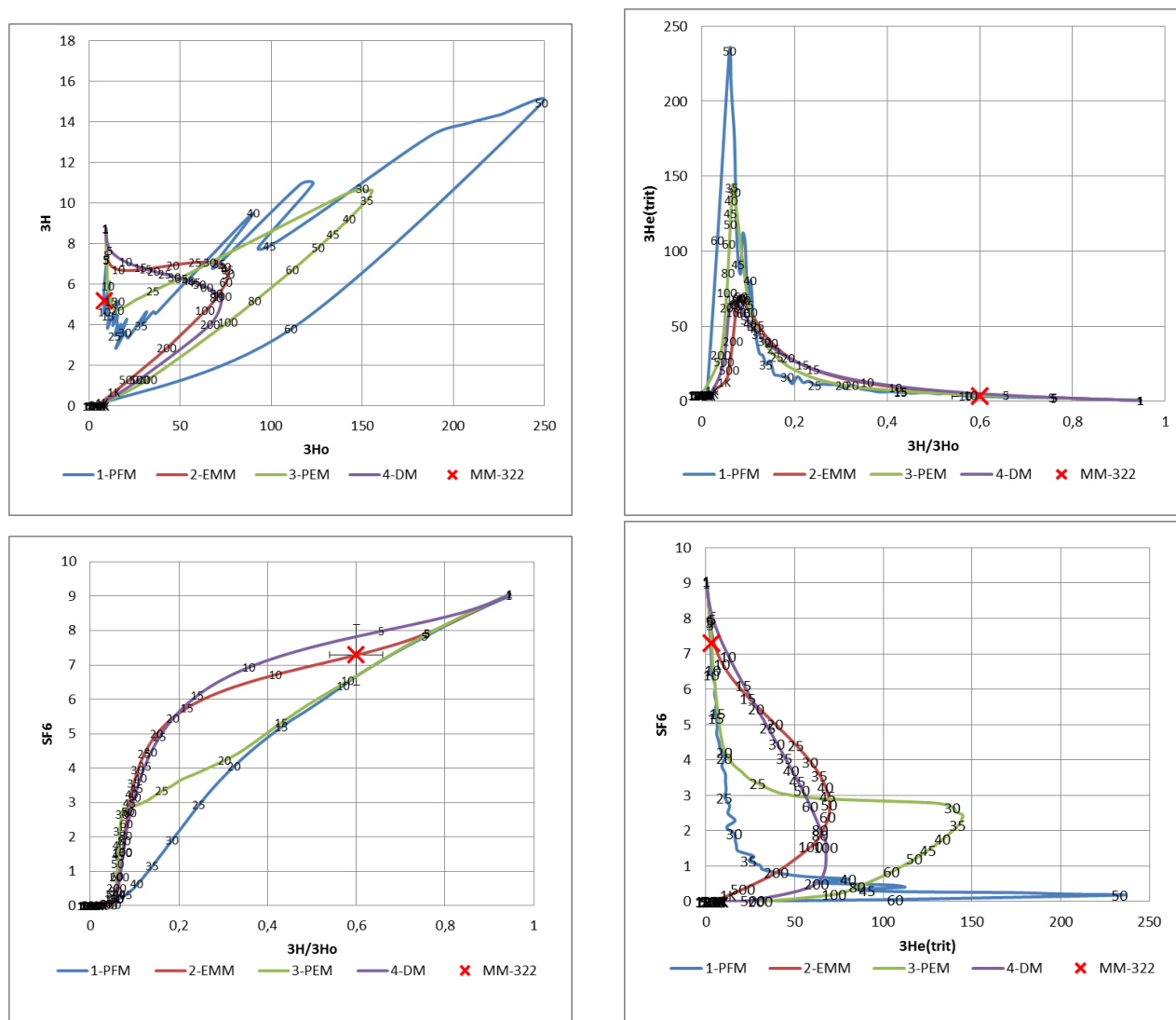
da se uzorak vode iz piezometra BVP-3D ni u jednom slučaju ne poklapa s EMM krivuljom. Isto s odnosi i na uzorak podzemne vode iz piezometra PDS-4 na crpilištu Varaždin (slika 9.9).



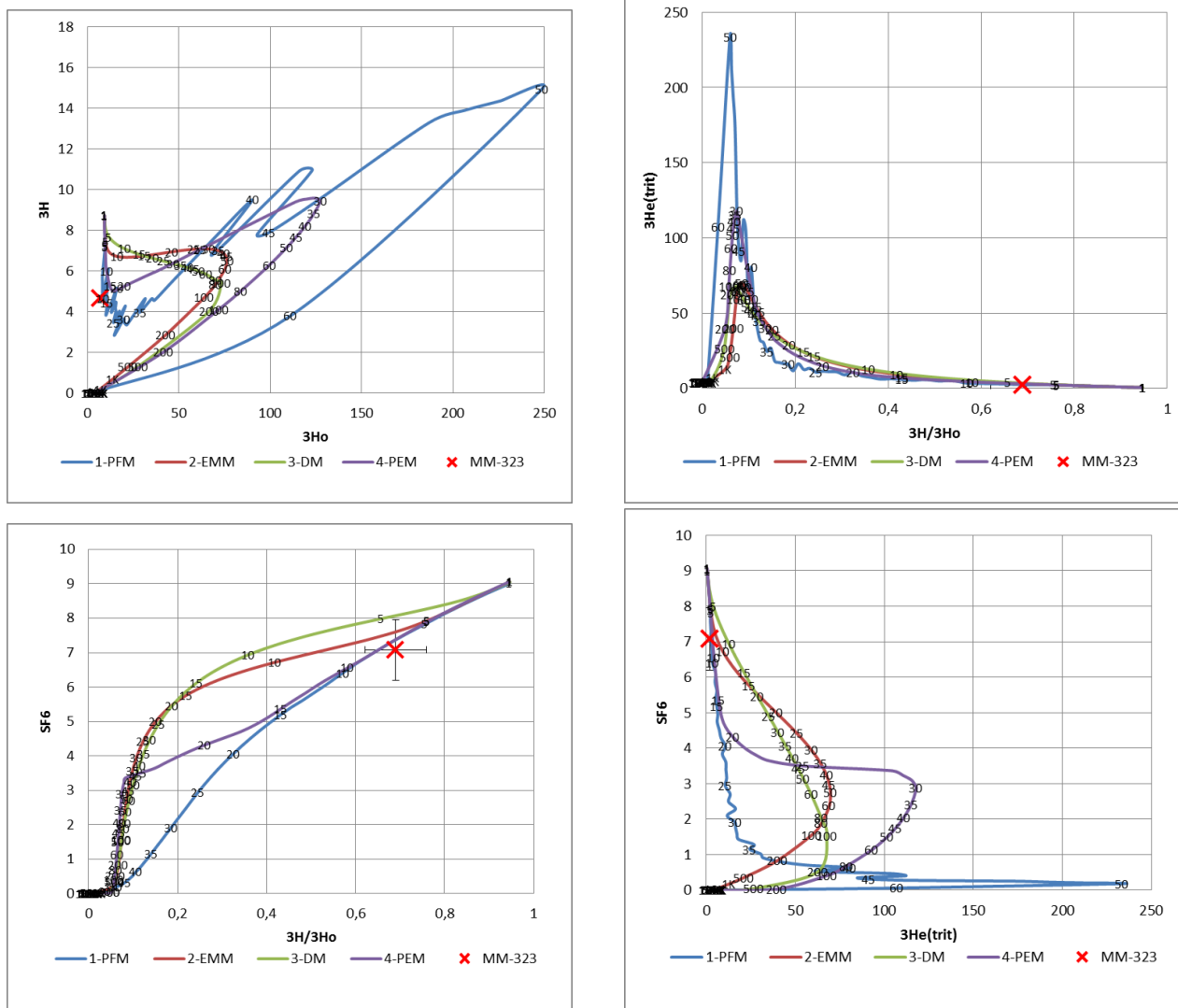
Slika 9.11. Uzdužni profil dravskog vodonosnika na varaždinskom području s naznačenom prosječnom starosti podzemne vode na uzorkovanoj dubini vodonosnika (prema Larva, 2008).

Na temelju rezultirajućih MRT-ova određenih različitim modelima, prostorna raspodjela prosječnih starosti podzemnih voda na širem zagrebačkom području prikazana je na slici 9.19. U prvom vodonosniku, zapadno od crpilišta Mala Mlaka, gdje je vodonosnik male debljine, MRT se procjenjuje na oko 7 godina. Istočno od crpilišta Mala Mlaka debljina vodonosnog sustava se povećava, a podzemna voda prema lokaciji uzorkovanog piezometra ČP-23 dotječe iz udaljenijih predjela sjeverozapadno iz rijeke Save, te sa zapadnih padina Vukomeračkih gorica i stupničke terase (slika 4.2). Zbog toga je prosječna starost uzorkovane podzemne vode veća i procjenjuje se na oko 20 god. U dijelu između Velike Gorice i rijeke Save u plitkim dijelovima vodonosnika

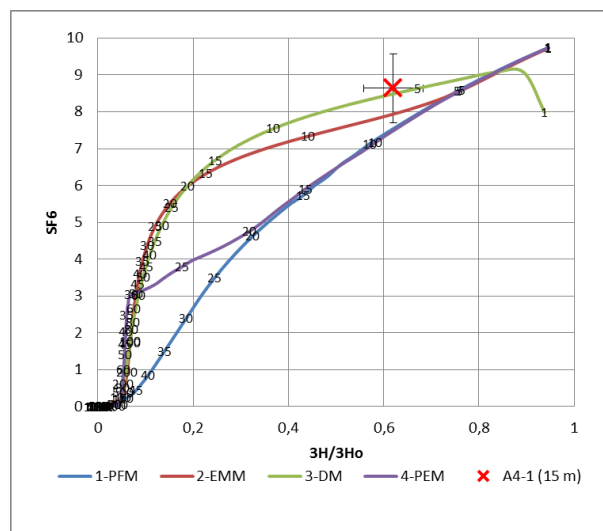
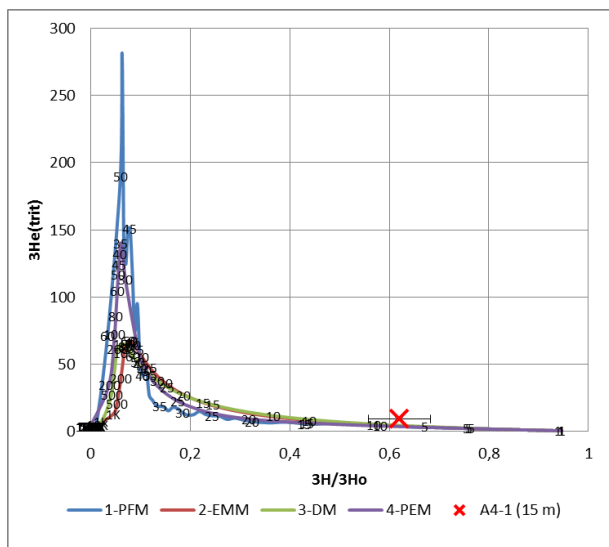
prosječna starost podzemne vode povećava se s dubinom uzorkovanja pa na dubini 58 metara na lokaciji piezometra A2-1 prelazi 30 godina. Na istoj dubini, ali u neposrednoj blizini rijeke Save u Mičevcu (piezometar A1-1), prosječna starost podzemne vode je znatno manja prema izračunu pomoću jednadžbe 2 (tablica 9.2), a malo manja prema izračunu pomoću LPM (tablica 9.4). S obzirom da je starost određena samo pomoću $^3\text{H}/^3\text{He}$ metode, te da su uzorci podzemne vode višestruko obogaćeni tricijem kao posljedica utjecaja rijeke Save koja i sama sadrži visoke koncentracije tricija zbog NE Krško (Barišić i dr., 2019; Horvatinčić i dr., 2011), dobivene MRT vrijednosti na lokaciji piezometara A1-1, A2-1, A4-1 i A7-1 dodatno bi trebalo istražiti mjerenjem drugih okolišnih obilježivača u podzemnoj vodi. Međutim, nedvojbeno je da se radi o vrlo, vrlo mladoj podzemnoj vodi.



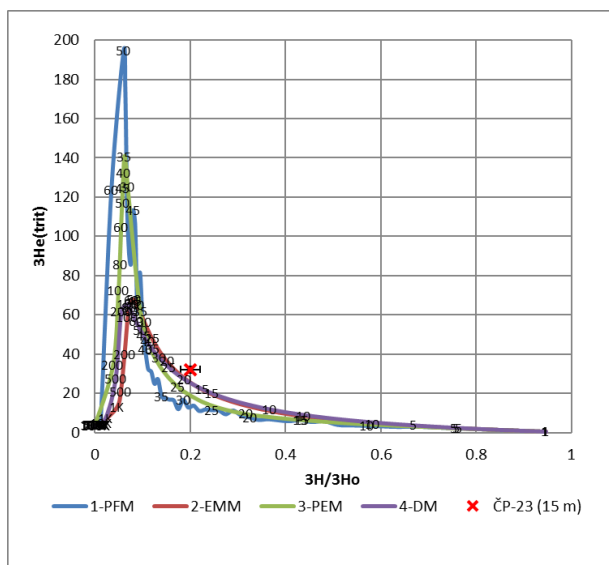
Slika 9.12. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra MM-322 (12 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



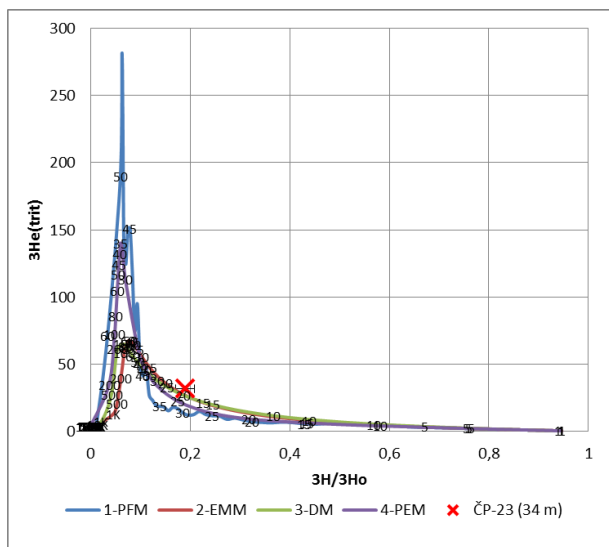
Slika 9.13. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra MM-323 (15 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



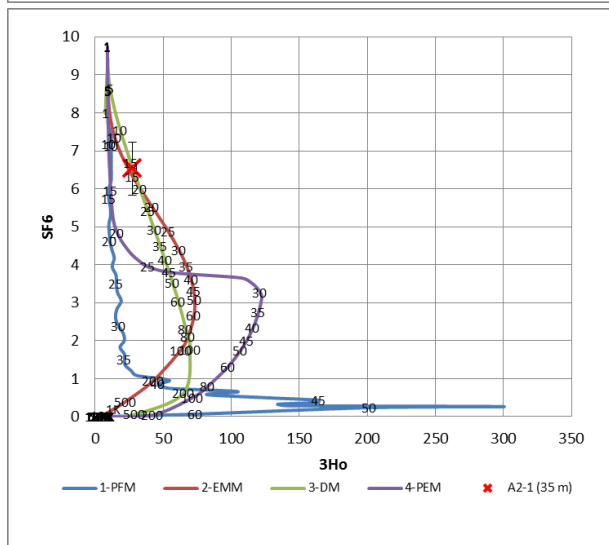
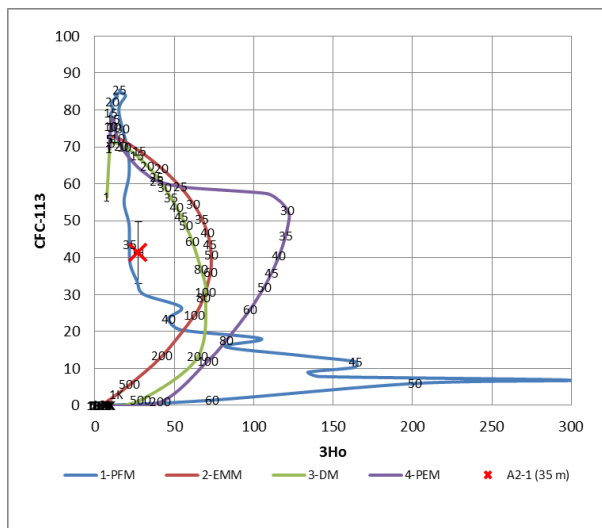
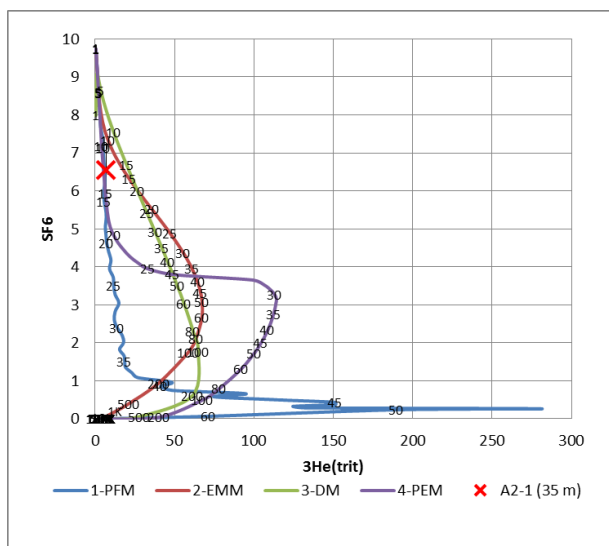
Slika 9.14. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra A4-1 (15 m) i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



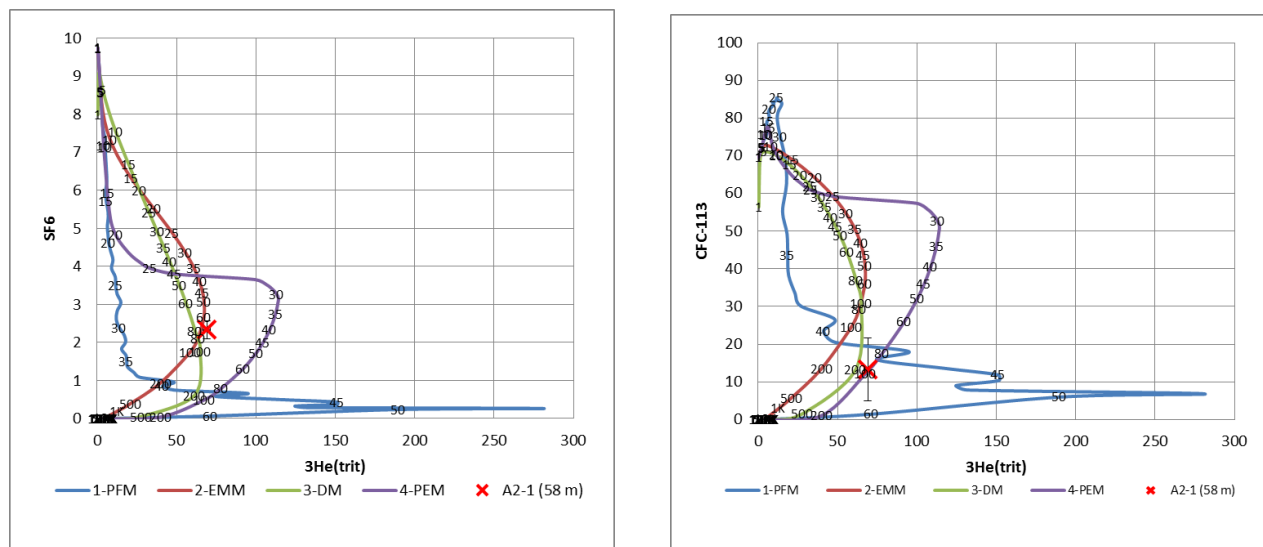
Slika 9.15. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra ČP-23 uzorkovanog na dubini 15 m i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



Slika 9.16. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra ČP-23 uzorkovanog na dubini 34 m i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.



Slika 9.17. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra A2-1 uzorkovanog na dubini 35 m i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.

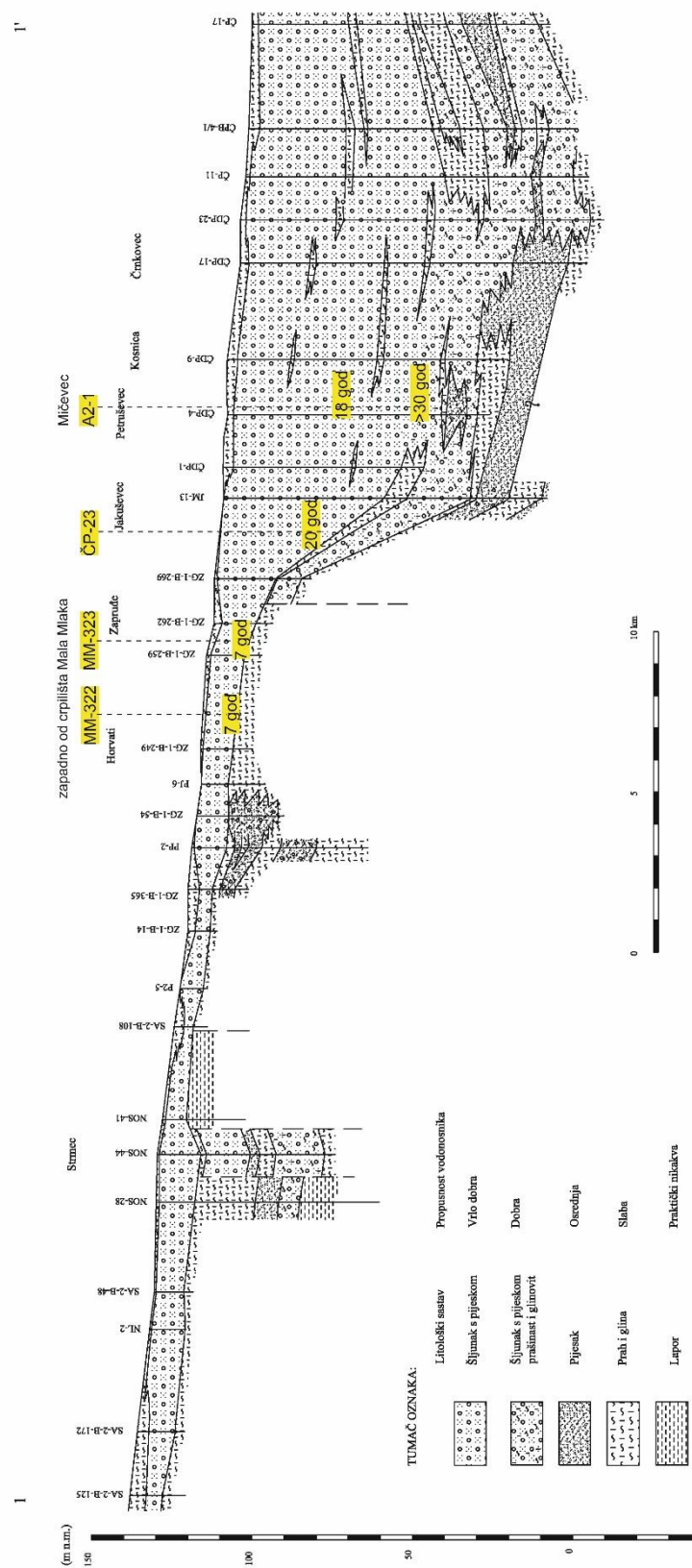


Slika 9.18. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi piezometra A2-1 uzorkovanog na dubini 58 m i koncentracije obilježivača za različite prosječne starosti (oznake -brojevi na krivuljama) modelirane korištenjem modela PFM, EMM, PEM i DM.

Tablica 9.4. Prosječne starosti podzemne vode u uzorcima sa zagrebačkog područja određene pomoću LPM-a

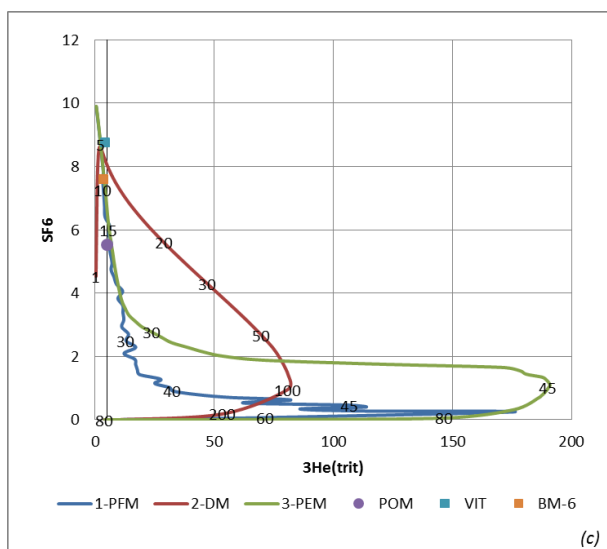
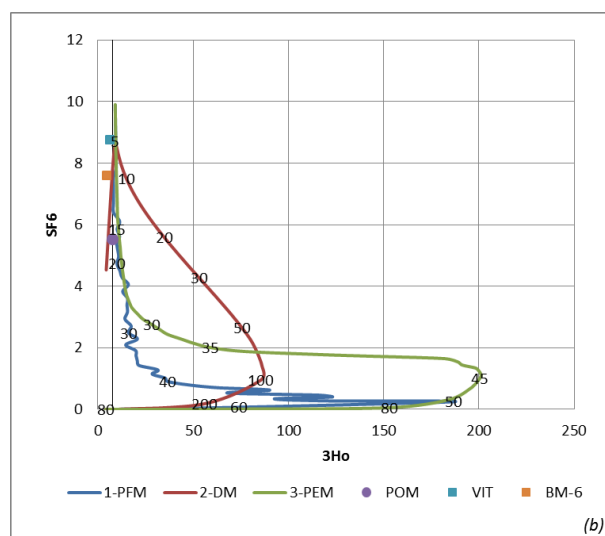
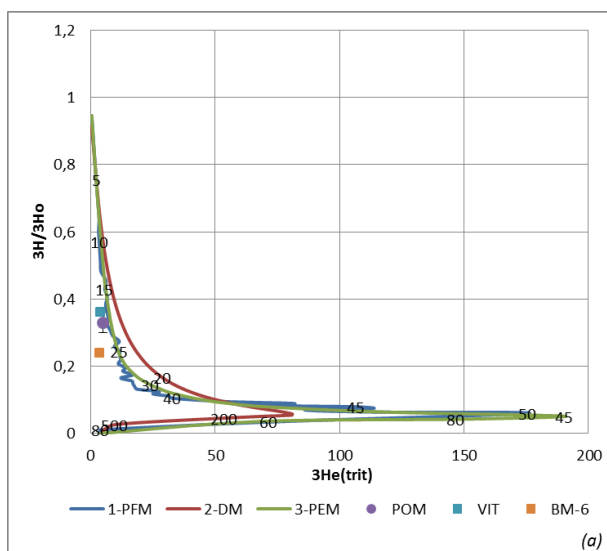
Piezometar (dubina zorkovanja)	LPM	Prosječna starost (godine)	Greška (godine)	Modelirani obilježivač
MM-322 (12)	PFM	8.1	0.2	3H
MM-322 (12)	PFM	9.4	2.1	3He(trit)
MM-322 (12)	PFM	6.9	3.2	SF6
MM-322 (12)	EMM	6.4	0.9	3He(trit)
MM-322 (12)	EMM	7.5	3.6	SF6
MM-322 (12)	PEM	7.6	2.3	3He(trit)
MM-322 (12)	PEM	7.1	3.2	SF6
MM-322 (12)	DM	5.2	0.0	3He(trit), SF6
MM-323 (15)	PFM	7.9	3.1	SF6
MM-323 (15)	PFM	5.9	0.6	3He(trit)
MM-323 (15)	PFM	5.9	0.2	3Ho
MM-323 (15)	EMM	8.4	3.8	SF6
MM-323 (15)	PEM	4.4	0.9	3He(trit)
MM-323 (15)	PEM	7.9	3.3	SF6
MM-323 (15)	DM	4.4	0.0	3He(trit), SF6
CP-23 (15)	EMM	18.5	0.6	3He(trit)
CP-23 (15)	EMM	19.1	0.6	3Ho
A4-1 (15)	PFM	4.2	0.1	SF6
A4-1 (15)	EMM	4.8	3.4	SF6
A4-1 (15)	EMM	10.5	0.6	3He(trit)

A4-1 (15)	PEM	4.8	3.2	SF6
A4-1 (15)	DM	8.1	0.8	SF6, 3He(trit)
CP-23 (34)	PFM	10.3	2.3	SF6
CP-23 (34)	PFM	38.7	0.1	3He(trit)
CP-23 (34)	PFM	39.2	0.3	3Ho
CP-23 (34)	EMM	18.6	0.6	3He(trit)
CP-23 (34)	EMM	19.0	1.4	3Ho
CP-23 (34)	PEM	26.8	0.3	3He(trit)
CP-23 (34)	DM	22.6	0.1	3He(trit), 3Ho
CP-23 (34)	DM	22.8	0.0	SF6, 3Ho
A7-1 (35)	EMM	12.5	0.5	3He(trit)
A7-1 (35)	EMM	14.3	0.9	3Ho
A7-1 (35)	DM	14.7	2.9	3Ho
A2-1 (35)	EMM	13.8	3.7	SF6
A2-1 (35)	PEM	12.4	2.8	SF6
A2-1 (35)	PEM	16.5	1.9	3He(trit)
A2-1 (35)	DM	29.9	0.0	SF6, 3Ho
A7-1 (49)	PFM	3.9	3.2	SF6
A7-1 (49)	EMM	4.0	3.3	SF6
A2-1 (58)	PFM	44.2	4.6	CFC-113
A2-1 (58)	PFM	30.2	1.2	SF6
A2-1 (58)	DM	39.6	1.0	SF6, 3He(trit)
A1-1 (15 m)	EMM	7.7	1.0	3He(trit)
A1-1 (15 m)	PEM	7.7	1.0	3He(trit)
A1-1 (15 m)	DM	6.2	1.3	3He(trit), 3Ho
A1-1 (35 m)	PEM	9.9	0.6	3He(trit)
A1-1 (35 m)	PEM	15.6	0.1	3Ho
A1-1 (35 m)	DM	20.1	0.1	3He(trit), 3Ho
A1-1 (58 m)	PEM	22.3	0.5	3He(trit)
A1-1 (58 m)	PEM	25.6	0.5	3Ho
A1-1 (58 m)	DM	14.7	1.2	3He(trit), 3Ho



Slika 9.19. Uzdužni profil zagrebačkog vodonosnika s naznačenom prosječnom starosti podzemne vode na uzorkovanoj dubini vodonosnika (prema Brkić i dr., 2003)

Na slici 9.20. prikazane su prosječne starosti ispitivanih uzoraka podzemne vode na pulskom području. S obzirom da su starosti podzemne vode određene prema CFC-ovima ocijenjene precijenjenim, analiza starosti podzemne vode pomoću LPM i korištenjem CFC-a nije načinjena. Starosti vode su procijenjene korištenjem SF₆ i ³H/³He. Najbolje podudaranje izračunatih i izmjerenih vrijednosti nalazi se u vršnim dijelovima krivulja PFM-a i PEM-a, te mjestimice DM gdje se one poklapaju. Disperzija u vodonosniku je zanemariva, a dominantno tečenje je opisano modelom „piston“ toka.



Slika 9.20. Koncentracije obilježivača u podzemnoj vodi na pulskom području modelirane korištenjem modela PFM, PEM i DM.

U tablici 9.5. zapaža se da se radi o vrlo mladoj vodi prosječne starosti 7-10 godina na uzorku BM-6, od 5 do 12 godina na uzorku VIT, te 8-16 godina na uzorku POM. S obzirom da se zdenac POM nalazi najnižvodnije za očekivati je da je voda nešto starija, međutim dvostruko niže vrijednosti od lokacije VIT nisu bile očekivane. Za pretpostaviti je da su na ovoj lokaciji primjerenije niže vrijednosti MRT-a. Usporedbom s prividnom starošću podzemne vode na lokaciji zdenca

Campanož ocijenjene pomoću $^3\text{H}/^3\text{He}$ metode od 7.7. godina (Brkić i dr., 2018), može se zaključiti da je vrlo slična dobivenim vrijednostima na lokacijama BM-6 i VIT.

Ako se procijenjene prosječne starosti podzemnih voda na pulskom području usporede sa starošću podzemne vode koja istječe na izvorima Rječina i Zvir na području Rijeke (Brkić et al., 2018) zapaža se da je na pulskom području podzemna voda višestruko starija od izvorskih voda. U krškom vodonosniku takve razlike su i očekivane jer na izvorima uglavnom istječe podzemna voda koja podzemljem teče manjim ili većim pukotinama, nerijetko i kavernama, gdje su brzine toka značajne. Podzemna voda zahvaćena zdencima i bušotinama u krškom vodonosniku u znatno većoj količini sadržava veći udio vodu koja potječe iz baznog toka koja se procjeđuje iz stijenske mase pa je i vrijeme zadržavanja puno duže. U daljnjim istraživanjima posebnu pozornost treba posvetiti izučavanju raspodjele starosti podzemne vode koja će doprinijeti boljoj interpretaciji starosti podzemne vode na ovom području.

Tablica 9.5. Prosječne starosti podzemne vode u uzorcima na pulskom području određene pomoću LPM-a

Piezometar (dubina zorkovanja)	LPM	Prosječna starost (godine)	Greška (godine)	Modelirani obilježivač
BM-6	PFM	8.9		SF6
BM-6	PFM	8.4	0.01	$^3\text{He}(\text{trit})$
BM-6	PEM	9.6		SF6
BM-6	PEM	7.2	0.38	$^3\text{He}(\text{trit})$
VIT	PFM	8.4	0.1	$^3\text{He}(\text{trit})$
VIT	PFM	12.2	10	^3Ho
VIT	PEM	5.1		SF6
VIT	PEM	7.6	8.3	$^3\text{He}(\text{trit})$
POM	PFM	16.5		SF6
POM	PFM	14.9	0.3	$^3\text{He}(\text{trit})$
POM	PEM	8.3	0.4	SF6
POM	PEM	10.3		$^3\text{H}/^3\text{Ho}$

10. Usporedba koncentracija nitrata u vodi i opterećenja iz poljoprivrede

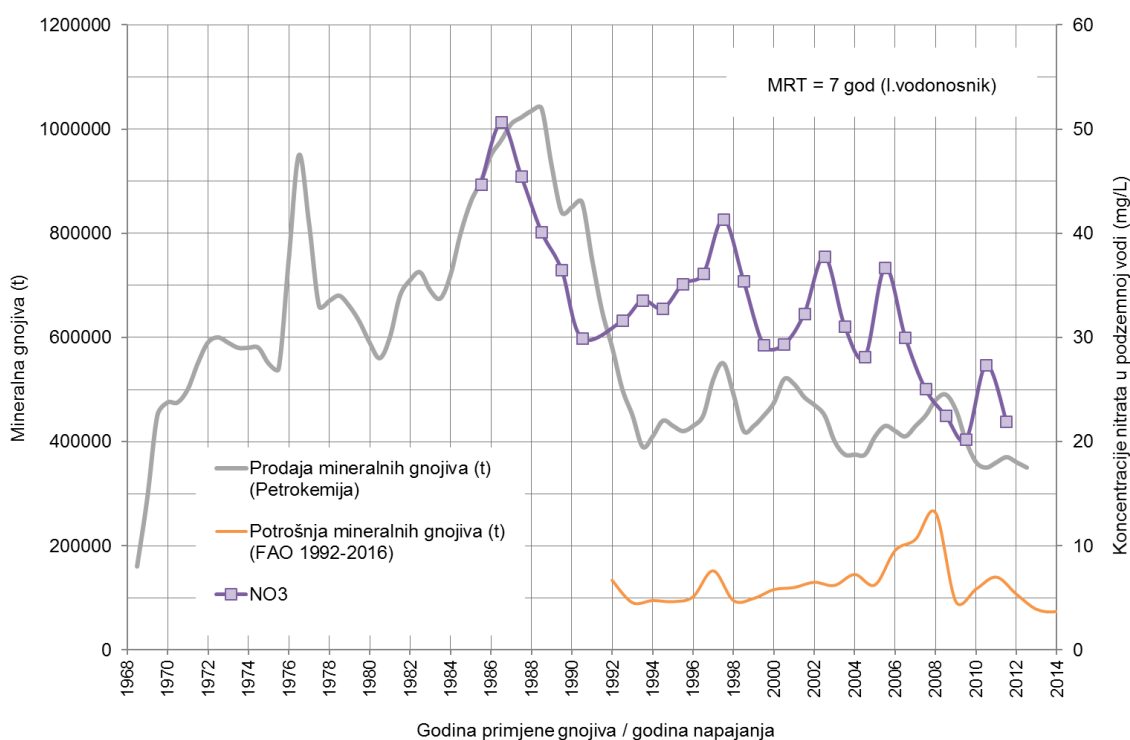
Metodologija usporedbe nitrata u podzemnim vodama s opterećenjem iz poljoprivredne djelatnosti sastojala se od nekoliko elemenata. Na početku je prikupljen opsežan broj povijesnih podataka o koncentracijama nitrata kako je opisano u poglavlju 8 ove studije. Podatci monitoringa kakvoće podzemnih voda preuzeti su iz baze nacionalnog monitoringa za koji su odgovorne Hrvatske vode, te iz baza kakvoće podzemnih voda na istraživanim priljevnim područjima crpilišta javne vodoopskrbe (tablica 10. 1). Koncentracije nitrata na svakoj analiziranoj lokaciji svedene su na razinu prosječnih godišnjih koncentracija (slike 8.3. i 8.5) .

Tablica 10.1. Nizovi podataka o koncentracijama nitrata korišteni za analizu utjecaja opterećenja iz poljoprivrede na podzemne vode

Objekt	Nizovi podataka	Izvor podataka
MM-322	1993-2019	Hrvatske vode, Vodoopskrba i odvodnja (Zagreb)
MM-323	1993-2019	Hrvatske vode, Vodoopskrba i odvodnja (Zagreb)
PDS-5	2006-2019	Hrvatske vode
PDS-6	2006-2019	Hrvatske vode
PDS-7	2006-2019	Hrvatske vode
Zdenci i piezometri na crpilištima Varaždin i Bartolovec	1973-2019	Varkom (Varaždin)
Pulski zdenci	2003-2019	Zavod za javno zdravstvo Istrske županije (https://www.istra-istria.hr/hr/ustrojstvo/zupanijski-ustroj/upravna-tijela/upravni-odjel-za-odrzivi-razvoj/odsjek-za-zastitu-prirode-i-okolisa/odsjek-za-zastitu-prirode-i-okolisa/izvjesca-i-vazniji-dokumenti/voda/)

Godina uzorkovanja prevedena je u godinu napajanja pretpostavljajući stalnu prosječnu starost podzemne vode u svakoj točki uzorkovanja. Godina napajanja izračunata je za svaku prosječnu godišnju koncentraciju nitrata kao razlika godine uzorkovanja i prosječne starosti podzemnih voda. Tako dobivene godine napajanja s pripadajućim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi uspoređivane su s vremenskim nizom primjene mineralnih gnojiva. Podatci opterećenja dušikom iz gnojiva su preuzeti iz poglavlja 3. ove studije, a prosječna starost podzemne vode iz poglavlja 9. U ovoj studiji presudni su bili trendovi potrošnje mineralnih gnojiva, a ne njihove apsolutne količine. Za egzaktniju analizu utjecaja količine potrošenih mineralnih gnojiva na sadržaj nitrata u podzemnim vodama važno bi bilo raspolagati s količinama koji odgovaraju suvišku N iz bilance dušika. S obzirom da takvih podataka nema, u ovoj studiji je pretpostavljeno da je trend potrošnje mineralnih gnojiva bio isti kao i u ostalim europskim zemljama. S obzirom da je utvrđeno da je trend opterećenja stajskim gnojivom u zemljama EU vrlo sličan opterećenju mineralnim gnojivima, pretpostavljeno je da se isto odnosi i na Hrvatsku. Ovo je važno istaknuti jer podrijetlo nitrata ne mora biti vezano samo za mineralna gnojiva već i za stajska gnojiva. Na temelju analize podrijetla nitrata na zagrebačkom području, Kovač i dr. (2018) su zaključili da je na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka ono vezano za stajska gnojiva. U ovoj studiji je također pretpostavljeno da je trend opterećenja bio isti na svim istraživanim lokacijama. Ova hipoteza se potkrepljuje činjenicom da su istraživanja u ostalim europskim zemljama (slika 3.2. i 3.3.), utvrdila da su trendovi primjene mineralnih gnojiva i suviška dušika u zemljama EU, te svim zemljopisnim područjima Danske bili podjednaki.

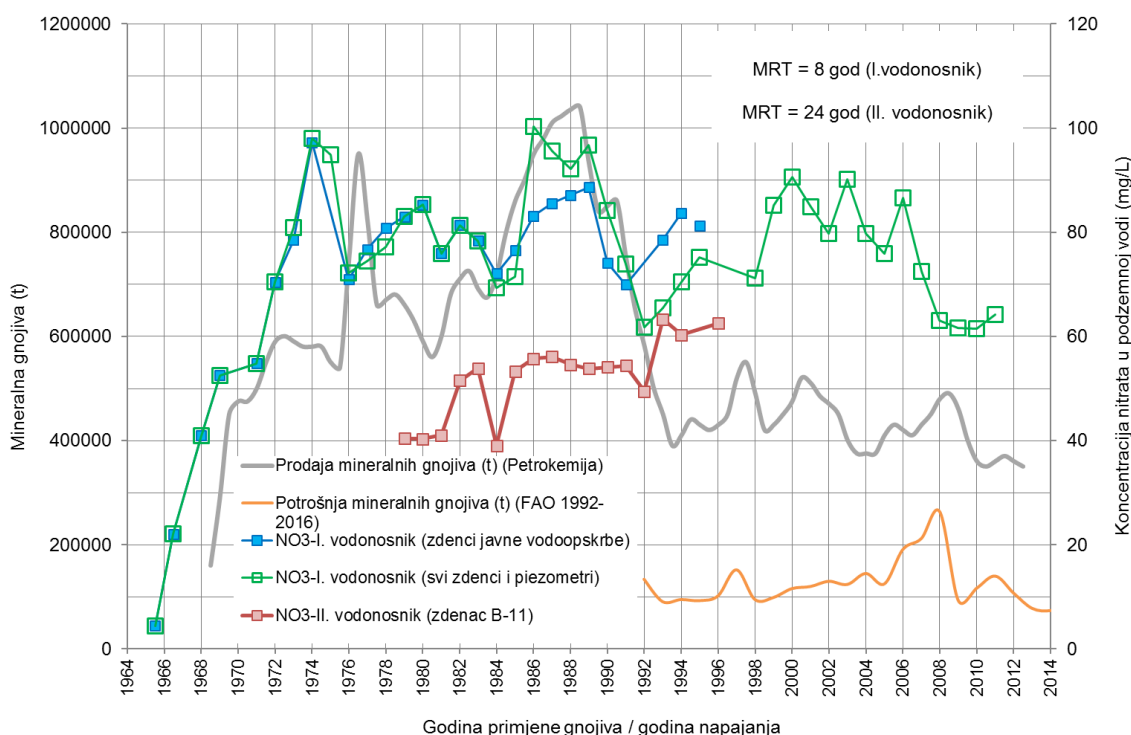
Usporedba potrošnje mineralnih gnojiva i koncentracija nitrata u istraživanim oksičnim podzemnim vodama s obzirom na procijenjene prosječne starosti podzemnih voda prikazane su na slikama 10.1. do 10.4. Uzimajući u obzir prosječnu starost podzemne vode od 7 godina na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka jasno se uočava razmjerno dobro podudaranje trendova opterećenja iz poljoprivrede i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (slika 10.1). Kada se u obzir uzme prosječna starost podzemne vode može se zaključiti da opći trend smanjenja koncentracija NO_3^- jasno prati smanjenje opterećenja iz poljoprivredne djelatnosti.



Slika 10.1. Vremenska serija primjene mineralnih gnojiva prema Mesić i dr. (2011). i Romić i dr. (2015) i prosječnih godišnjih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na lokacijama piezometara MM-322 i MM-323

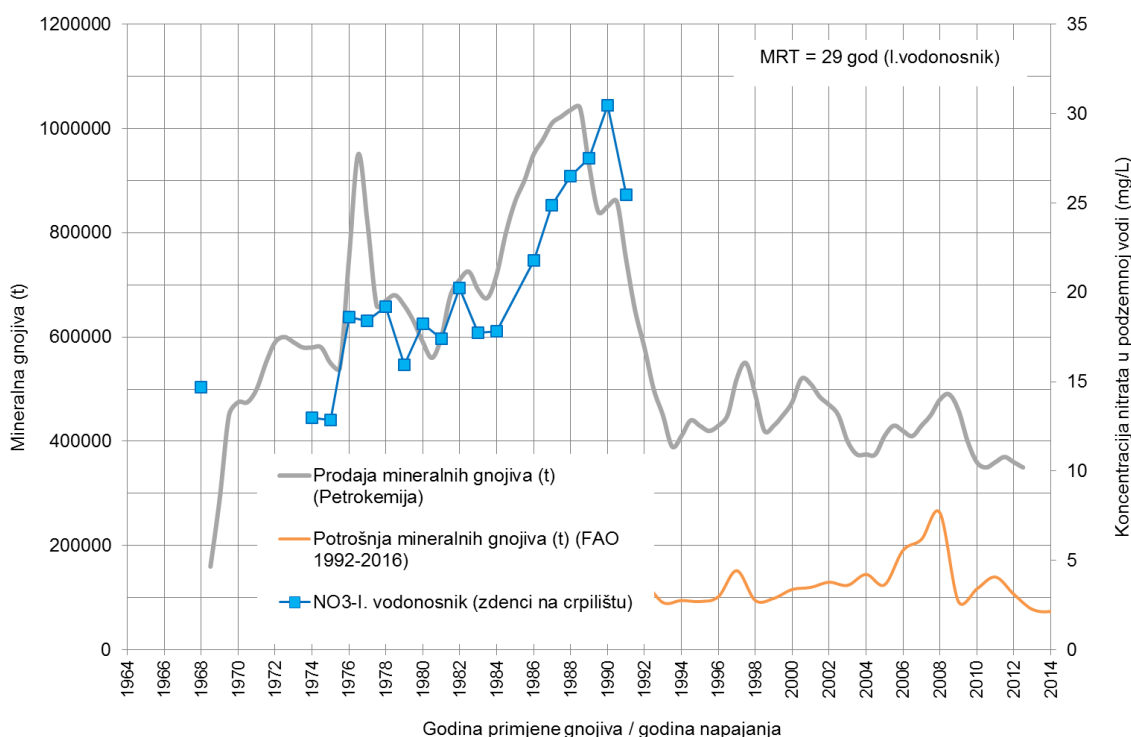
Uzimajući u obzir prosječnu starost podzemne vode u prvom vodonosniku određenu pomoću okolišnih obilježivača na varaždinskom području također se zapaža razmjerno dobro podudaranje trendova povjesnog opterećenja iz poljoprivredne djelatnosti i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi (slike 10.2. i 10.3.). U drugom vodonosniku zahvaćenom na crpilištu Varaždin (slika 10.2.) trendovi se također podudaraju, ali se ne može zanemariti činjenica da je koncentracija nitrata u godini napajanja koja bi odgovarala 1993. veća nego u godinama napajanja prije 1992. kad je opterećenje iz poljoprivredne djelatnosti bilo veće. Ovo bi se moglo objasniti činjenicom da su povijesne koncentracije nitrata opisane podacima sa samo jedne lokacije (zdenac B-11) koje u potpunosti ne opisuju stanje u drugom vodonosniku, odnosno moglo bi se pretpostaviti da su i u drugom vodonosniku na drugim lokacijama koncentracije nitrata bile veće u godinama napajanja prije 1992. To bi pri osrednjavanju podataka o koncentracijama nitrata dalo veće prosječne godišnje

koncentracije nitrata pa bi vremenska raspodjela koncentracija nitrata u drugom vodonosniku bila sličnija raspodjeli u prvom vodonosniku. Za prosječno vrijeme zadržavanja vode u drugom vodonosniku moglo bi se zaključiti da je razmjerno dobro procijenjeno. Ako se uspoređi vremenska raspodjela koncentracija nitrata u prvom i drugom vodonosniku jasno se zapažaju podudarnosti nekih karakterističnih točaka. U prvom vodonosniku od godine napajanja 1984. koncentracije nitrata počinju se izraženo povećavati, a ista situacija se bilježi i u drugom vodonosniku. Ista je situacija zabilježena i u godini napajanja 1992. Dakle, i u jednom i u drugom slučaju se radi o istim vremenskim raspodjelama nitrata u podzemnoj vodi jednog i drugog vodonosnika obzirom na njima pripadajuće starosti podzemne vode.



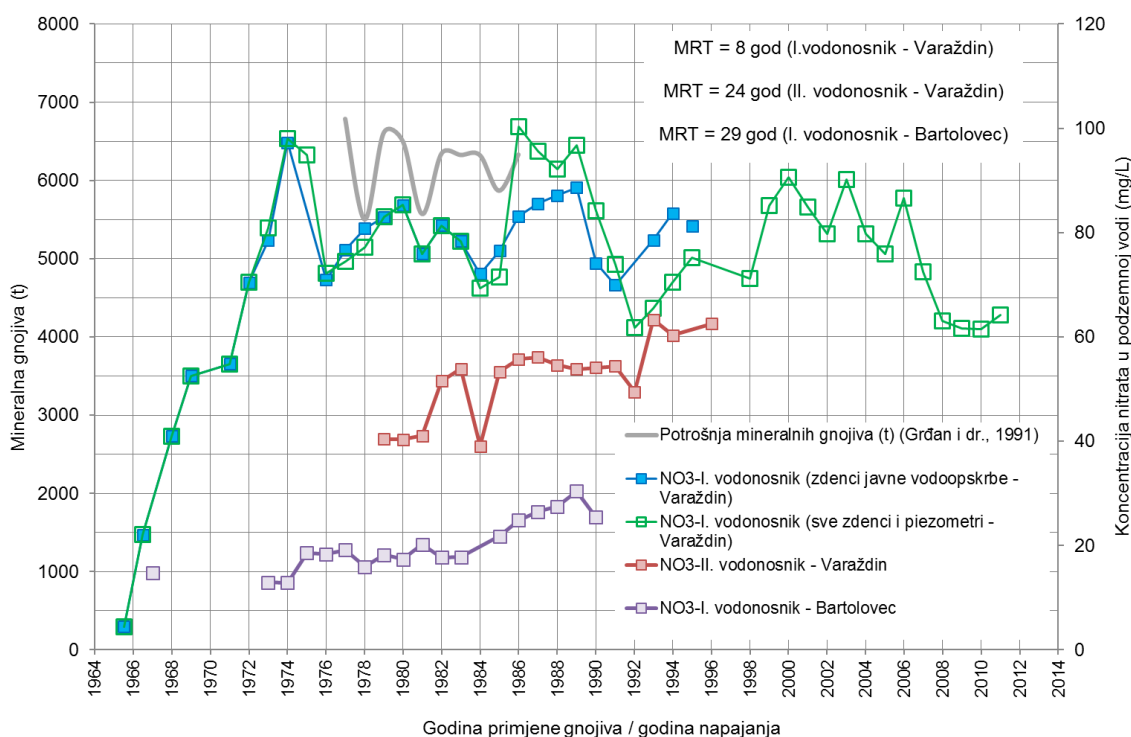
Slika 10.2. Vremenska serija primjene mineralnih gnojiva prema Mesić i dr. (2011). i Romić i dr. (2015) i prosječnih godišnjih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na širem području crpilišta Varaždin

Dobro podudaranje povijesnog opterećenja iz poljoprivrede i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na području crpilišta Bartolovec čija je starost procijenjena na oko 29 godina također se zapaža (slika 10.3).



Slika 10.3. Vremenska serija primjene mineralnih gnojiva prema Mesić i dr. (2011). i Romić i dr. (2015) i prosječnih godišnjih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na području crpilišta Bartolovec

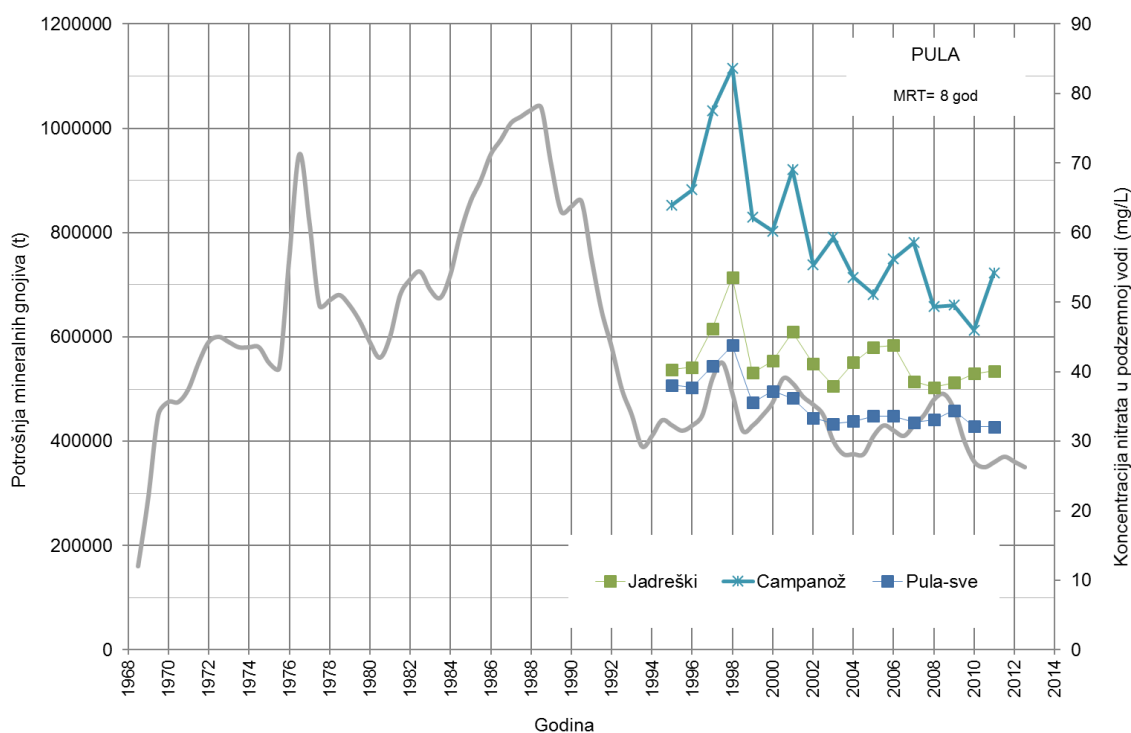
Zanimljivo je da su Grđan i dr. (1991) zaključili da se naglo povećane koncentracije nitrata u podzemnoj vodi na varaždinskom području koje je utvrđeno 1982. godine ne može dovesti u vezu s količinom primijenjenog mineralnog gnojiva jer se potrošnja mineralnih gnojiva na varaždinskom području počela smanjivati zbog loših prilika na tržištu. To potkrepljuju činjenicom da je količina primijenjenih mineralnih gnojiva početkom 1980-tih bila manja od onih 70-tih godina kada je, unatoč većoj potrošnji, koncentracija nitrata u podzemnoj vodi varirala oko 66 mg NO_3/L (15 mg N/L). Autori tada nisu razmišljali o prosječnoj starosti podzemne vode i vremenu zadržavanja vode u podzemlju. S obzirom da je visoka potrošnja mineralnih gnojiva zabilježena sredinom 70-tih godina prošlog stoljeća, a prosječna starost podzemne vode na ovom području je oko 8 godina proizlazi da je bilo za očekivati da početkom 80-tih godina naglo se poveća koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. Prosječna koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na varaždinskom području 1982. godine iznosila je 98 mg NO_3/L (slika 10.2). Kada se usporede količine primijenjenog mineralnog gnojiva koje Grđan i dr. (1991) navode u svom radu s pripadajućim koncentracijama nitrata u godini napajanja, zapažaju se slični trendovi (slika 10.4).



Slika 10.4. Vremenska serija potrošnje mineralnih gnojiva na varaždinskom području prema Grđanu i dr. (1991) i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na području crpilišta Varaždin

Na temelju današnjih podataka i provedene analize može se nedvojbeno zaključiti da se podrijetlo nitrata u podzemnoj vodi, i na širem varaždinskom području i u dijelu priljevnog područja crpilišta Mala Mlaka, može dovesti u vezu s opterećenjem iz poljoprivrede.

Na pulskom području prosječna starost podzemne vode procijenjena je na oko 8 godina. Trend koncentracija nitrata se smanjuje što je u skladu s trendom poljoprivrednog opterećenja (slika 10.5). Nitrati u podzemnim vodama na pulskom području vjerojatno dijelom potječu i iz otpadnih voda jer su se u mnogim okolnim naseljima otpadne vode ispuštale u septičke jame iz kojih se procjeđuju u podzemne vode. Zdenac Jadreški nalazi se nizvodno od poljoprivrednih površina na Valturi (slika 4.4), a u njegovom neposrednom priljevnom području nema naselja. Trend sniženja nitrata mogao bi se povezati s trendom smanjenja opterećenja iz poljoprivrede. S druge strane, najizraženiji trend sniženja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi je na lokaciji zdenca Campanož, a s obzirom na položaj zdenca, ovakvo smanjenje koncentracija nitrata moglo bi se povezati i s unaprijeđenjem odvodnje otpadnih voda.



Slika 10.5. Vremenska serija primjene mineralnih gnojiva prema Mesić i dr. (2011). i Romić i dr. (2015) i prosječnih godišnjih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi na širem području Pula

11. Prognoza trendova koncentracija nitrata na istraživanim područjima

Na temelju provedene analize može se zaključiti da se unazad nekoliko godina odvija kontinuirano poboljšanje kakvoće podzemne vode na istraživanim lokacijama. Razmatrajući dugoročne trendove može se zaključiti sljedeće:

1. S obzirom da je smanjenje koncentracija nitrata posljedica sve manjeg opterećenja iz poljoprivredne djelatnosti, što je opisano u prethodnom poglavlju, s visokom pouzdanošću se može zaključiti da će se u prvom vodonosniku na varaždinskom području, te dijelu priljevnog područja crpilišta Mala Mlaka u Zagrebu, koji je pod utjecajem poljoprivredne djelatnosti, takvi trendovi nastaviti i dalje (slike 10.1. i 10.2). Prosječna starost podzemne vode na ovim područjima je manja od 10 godina godina što znači da se može očekivati da učinkovitost mjera zaštite bude vidljiva unutar jednog i pol planskog ciklusa.
2. U drugom vodonosniku na crpilištima Varaždin prosječna starost podzemne vode iznosi oko 24 godine. Koncentracije nitrata u podzemnoj vodi imaju blagi trend povećanja, no ako ih usporedimo s trendom koncentracija nitrata u prvom vodonosniku za očekivati je da će koncem novog planskog ciklusa koji počinje 2021. početi smanjenje koncentracija nitrata u ovom vodonosniku (slika 10.2).
3. Prosječna starost uzoraka podzemne vode u prvom vodonosniku na crpilištu Bartolovec je oko 29 godina. Nakon kontinuiranog trenda povećanja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi koji se podudara s trendom primjene mineralnih gnojiva, odnosno opterećenjem iz poljoprivredne

djelatnosti, nastupilo je smanjenje koncentracije nitrata koje se također podudara sa smanjenjem ovog opterećenja (slika 10.3). Povlačeći analogiju s prethodno opisanim područjima (slike 10.1. i 10.2), smanjenje koncentracija nitrata će dugoročno nastupiti, ali se povremeni kraći trendovi povećanja koncentracija neće izbjeći. Nije za očekivati da će trend povećanja koncentracija trajati cijeli planski ciklus od šest godina. Budući da su koncentracije nitrata znatno manje od onih na području crpilišta Varaždin jer je intezitet poljoprivrednog opterećenja vjerojatno bio manji, a i dotoci podzemne vode bez nitrata, zbog puno većeg priljevnog područja je veća, navedena kratkotrajna povećanja koncentracija nitrata neće doseći graničnu vrijednost određenu kao 75% maksimalno dopuštenih koncentracija u pitkoj vodi što iznosi 37.5 mg/L. Također je važno napomenuti da, kako se crpilište nalazi nizvodno od Varaždina, moguće je da nitrati u podzemnoj vodi djelomice potječu iz komunalnih otpadnih voda, no s obzirom da se stalno ulaže u obnavljanje komunalne infrastrukture nije za očekivati veće povećanje koncentracija nitrata od navedenog.

4. Koncentracije nitrata u drugom vodonosniku zahvaćenom na crpilištu Bartolovec iznose 10-15 mg/L. S obzirom da je prosječna starost podzemne vode veća od 50 godina, prema primijenjenoj metodologiji, za očekivati je da će se trend povećanja koncentracija nastaviti. Kao i u slučaju prvog vodonosnika na ovom području, ne očekuje se dosezanje granične vrijednosti od 37.5 mg/L.

5. Koncentracije nitrata na pulskim zdencima također pokazuju izražen trend sniženja što se može povezati s trendom smanjenja opterećenja iz poljoprivrede, te ulaganja u odvodnju otpadnih voda. S obzirom na razmjerno mladu vodu i daljnje ulaganje u zaštitu okoliša, očekuje se daljnji trend smanjenja koncentracija nitrata u podzemnoj vodi.

6. Istraživani dijelovi priljevnih područja crpilišta Varaždin, Mala Mlaka i pulskih zdenaca nalaze se unutar ranjivih područja na nitrate poljoprivrednog podrijetla (NN 130/12). Ranjiva područja su određena na temelju Direktive o zaštiti voda od onečišćenja koje uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla (91/676/EEZ), poznatijom pod nazivom Nitratna direktiva. Prema članku 5 ove Direktive donesen je akcijski program koji se primjenjuje na ranjivim područjima. Akcijski programi sadrže mjere provođenja dobre poljoprivredne prakse. Stupanjem na snagu II. Akcijskog program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog podrijetla (NN 60/2017) prestao je važiti I. Akcijski program (NN 15/13, 22/15). Novi akcijski program stupio je na snagu 1. srpnja 2017. i donesen je se za razdoblje od četiri godine. Učinkovitost mjera zaštite ocjenjuje se na temelju praćenja koncentracija nitrata u vodama na odabranim mjernim točkama, na kojima se može utvrditi razina onečišćenja voda nitratima poljoprivrednog podrijetla. Provedena analiza upućuje da su u ovoj studiji istraživane lokacije piezometara u CPV Varaždinskom području i na priljevnom području crpilišta Mala Mlaka u CPV Zagreb na kojima Hrvatske vode prate kakvoću podzemne vode reprezentativne za praćenje primjene Nitratne direktive. Sa stanovišta Nitratne direktive u CPV Južna Istra, od postojećih objekata najprimjereniji za monitoring utjecaja poljoprivredne djelatnosti na podzemne vode je zdenac Jadreški.

7. U okviru nacionalnog monitoringa podzemnih voda, na području crpilišta Bartolovec kakvoća podzemne vode prati se na plitkim piezometrima P-2G i P-3G koji su pod utjecajem dotoka iz akumulacije i ne odražavaju kakvoću podzemne vode zahvaćene na crpilištu Bartolovec koja je prvenstveno pod utjecajem dotoka sa zapada.

12. Zaključak

U Hrvatskoj je kakvoća podzemne vode dobra i u većini slučajeva zadovoljava uvjete kako za pitku vodu, tako i one ekološke. Izuzetak su nitrati zbog kojih je stanje CPV-a Varaždinsko područje i Južna Istra svrstane u loše stanje, a CPV Legrad-Slatina u rizik od nepostizanja cilja „sprječavanje pogoršavanja stanja CPV“ i cilja „postići dobro stanje podzemnih voda (kemijsko)“ zbog nitrata.

Analizirajući iskustva drugih zemalja u ocjeni učinkovitosti mjera zaštite proizašlo je da ocjena starosti podzemne vode, odnosno ocjena vremena proteklog od napajanja predstavlja važan kriterij. Takav kriterij je usvojen i razmotren na način da su istraživanja bila usmjerena na analizu moguće povezanosti nitrata kao jednog od glavnih pokazatelja loše kakvoće podzemne vode i opterećenja iz poljoprivredne djelatnosti.

Za izračun vremena proteklog od napajanja podzemne vode, odnosno prosječne starosti podzemne vode, kako je ovaj termin najvećim dijelom korišten u ovoj studiji, korišteni su okolišni obilježivači (CFC-i, SF₆ i ³H/³He) čiji se sadržaj u podzemnim vodama na nekim od istraživanih lokacija prvi put analizirao. Istraživanja su se provela na tri istražna područja: priljevno područje crpilišta Varaždin i Bartolovec (CPV Varaždinsko područje), priljevno područje crpilišta Mala Mlaka (CPV Zagreb) i pulsko područje (CPV Južna Istra). Podzemne vode na svim ovim područjima su oksidne i sadrže povećane koncentracije nitrata i kao takve su uglavnom akumulirane u plicem dijelu vodonosnog sustava. Analize okolišnih obilježivača u podzemnim vodama načinjene su u inozemnim laboratorijima (Njemačka i Mađarska) jer u Hrvatskoj takvi ne postoje.

Prosječna starost podzemne vode u plicem dijelu varaždinskog i zagrebačkog vodonosnika procijenjena je na 7-8 godina. U dubljim dijelovima i jednog i drugog istražnog područja, starost podzemne vode se povećava pa na dubini od oko 58 m na crpilištu Varaždin iznosi oko 24, na crpilištu Bartolovec više od 50 godina, a najmanja je na istraživanom dijelu zagrebačkog vodonosnika i iznosi oko 30 godina.

Pomoću prosječnih starosti podzemne vode načinjena je usporedba povijesnih nizova izmjerenih koncentracija nitrata u podzemnoj vodi s povijesnim nizovima opterećenja iz poljoprivrede. Nažalost, egzaktni podaci o potrošnji mineralnih i stajskih gnojiva, a posebice o suvišku dušika koji najbolje opisuje opterećenje podzemnih voda iz poljoprivrede, u daljnjoj prošlosti ne postoje pa su korišteni podaci o prodaji mineralnih gnojiva (izvor Petrokemija). Pretpostavljeno je da trend potrošnje gnojiva odgovara cjelovitom opterećenju iz poljoprivrede. Godina uzorkovanja prevedena je u godinu napajanja pretpostavljajući stalnu prosječnu starost podzemne vode u svakoj točki uzorkovanja. Tako dobivene godine napajanja s pripadajućim prosječnim koncentracijama nitrata u podzemnoj vodi uspoređivane su s vremenskim nizom primjene mineralnih gnojiva. Prilikom usporedbe razmatrani su samo trendovi, tj. jesu li promjene potrošnje mineralnih gnojiva praćene promjenama sadržaja nitrata u podzemnim vodama. Utvrđeno je razmjerno dobro poklapanje trendova potrošnje mineralnih gnojiva i raspodjele koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. Koncentracije nitrata na istraživanim lokacijama koje zahvaćaju prvi vodonosnik i na zagrebačkom i na varaždinskom području imaju trend smanjenja i takva se situacija očekuje i u daljnjoj budućnosti. U drugom vodonosniku na crpilištu Bartolovec, zbog dugog zadržavanja vode u podzemlju, odnosno znatno veće prosječne starosti podzemne vode za očekivati je daljnje povećanje koncentracija nitrata, no vjerojatno neće doseći granične vrijednosti za ocjenu stanja

cjelina podzemnih voda niti maksimalno dozvoljene koncentracije u pitkoj vodi. U drugom vodonosniku na crpilištu Varaždin za očekivati je da će se postojeće koncentracije zadržati još narednih 5-6 godina nakon čega bi moglo uslijediti njihovo značajnije smanjenje.

U okviru provedenih istraživanja utvrđeno je da prosječna starost podzemne vode u drugom vodonosniku na crpilištu Bartolovec iznosi više od 50 godina što bi značilo da je onečišćenje tetrakloretenom registrirano 2013. godine prema crpilištu putovalo duži niz godina. Zbog toga mogući izvor onečišćenja treba tražiti u sada već dalekoj prošlosti.

Također treba istaknuti da su provedenim istraživanjima u Mičevcu, nizvodno od odlagališta otpada Jakuševac, zapažene razmjerno visoke koncentracije amonija u plićem dijelu vodonosnika do dubine 35 m. U dubljem dijelu vodonosnika, na dubini 58 m, koncentracije amonija su izmjerene u iznosu manjem od maksimalno dozvoljene koncentracije u pitkoj vodi. Podrijetlo amonija može biti vezano za procjedne vode iz odlagališta otpada Jakuševac. S obzirom da je sanacija odlagališta završena prije 10 godina i malu starost podzemne vode od svega nekoliko godina za očekivati je smanjenje koncentracija amonija u podzemnoj vodi. Na temelju podataka nacionalnog monitoringa takav trend je i registriran. S obzirom da su koncentracije amonija na istraživanoj lokaciji u plićem dijelu vodonosnika znatno veće od koncentracija amonija dobivenih u okviru nacionalnog monitoringa, moguće je da se uzorkovanje u okviru nacionalnog monitoringa provodi uzimanjem uzorka mješovite vode po dubini zahvaćenog vodonosnika. U svakom slučaju ovu problematiku bi trebalo dodatno istražiti. Zbog toga se predlaže uspostava motrenja koncentracija amonija po dubini vodonosnika na najmanje tri dubine.

Starost podzemnih voda uzoraka podzemne vode iz zdenaca i bušotina na pulskom području procijenjena je u rasponu od 7 do 10 godina što je razmjerno dugo zadržavanje vode u krškom podzemlju. Usporedbom sa znatno nižim procjenama starosti vode oocijenjenim na krškim izvorima, duže zadržavanje vode u zdencima nije neočekivano jer uzorkovana podzemna voda sadrži znatno veći udio baznog toka i dotoka iz stjenske mase u odnosu na uzorke izvorskih voda. Praćenje starosti podzemne vode u krškim sustavima zahtjeva daljnja istraživanja jer korišteni okolišni obilježivači (npr. CFC-i) imaju znatna ograničenja.

Općenito se može reći da definiranje prosječne starosti podzemnih voda, odnosno vremena proteklog od infiltracije vode u podzemlje, uz monitoring podzemnih voda predstavlja jedan od najvažnijih kriterija za ocjenu učinaka mjera zaštite. Na temelju ovog parametra sa znatnom sigurnošću se mogu predvidjeti trendovi kakvoće podzemnih voda, te projektirati optimalan monitoring podzemnih voda.

Monitoring starosti podzemnih voda važno je nastaviti jer rezultati dobiveni pomoću okolišnih obilježivača nisu jednoznačni i za dobivanje što vjerodostojnijeg rezultata nužno je raspolagati s većim brojem mjerenja. Osim određivanja prosječne starosti podzemne vode, kao nastavak ovih istraživanja potrebno je istražiti raspodjelu starosti uzorkovanih podzemne vode jer udjeli različitih starosti znatno doprinose realnijoj i primjerenijoj ocjeni ranjivosti vodonosnika, te praćenju provedenih mjera zaštite podzemnih voda i optimalnom upravljanju podzemnim vodama.

Literatura

AFEAS (1997): Production, sales and atmospheric release of fluorocarbons through 1995. Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study Program Office, The West Tower - Suite 400, 1333 H Street NW, Washington, DC 20005, U.S.A.

Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sveučilište J.J. Strossmayer Poljoprivredni fakultet, OIKON d.o.o. & Hrvatski geološki institut (2015): Utjecaj poljoprivredne djelatnosti na onečišćenje površinskih i podzemnih voda u Republici Hrvatskoj.

Barešić, J.; Parlov, J.; Kovač, Z.; Sironić, A. Use of nuclear power plant released tritium as a groundwater tracer. Rud.-geol.-naft.zb. 2019, 35(1), 25-35.

Brkić, Ž.; Kuhta, M.; Hunjak, T. (2018): Groundwater flow mechanism in the well-developed karst aquifer system in the western Croatia: Insights from spring discharge and water isotopes. Catena, 161, 14-26.

Brkić, Ž., Kuhta, M., Larva, O. & Marković, T. (2018): Definiranje kriterija za ocjenu učinkovitosti mjera zaštite podzemnih voda i ekosustava ovisnih o podzemnim vodama. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

Brkić, Ž., Larva, O. & Kapelj, S. (2003): Hidrogeološka interpretacija hidrogeokemijskih istraživanja i kakvoće podzemne vode u aluvijalnom vodonosniku na širem području Zagreba. Hrvatski geološki institut, Zagreb.

Beijen, B.A., van Rijswijk, H. & Anker, H. (2014): The Importance of Monitoring for the Effectiveness of Environmental Directives: A Comparison of Monitoring Obligations in European Environmental Directives. Utrecht Law Review, 10/2, 10 str.

Bu, X. & Warner, MJ (1995): Solubilities of chlorofluorocarbons 113 in water and seawater. Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 42/7, 1151-1161.

Busenberg E. & L.N. Plummer, 2000. Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. Water Resour. Res., v. 36, p. 3011-3030, October 2000.

Cambray, A.R., Marks, M.J., Dawes, S., Ward, R., Hallard, M., MacDonald, A.M., Ruddle, O. & McConvey, P. (2005): Monitoring effectiveness of the EU Nitrate Directive Action Programmes: Approach by the United Kingdom. RIVM report.

Chambers, L.A., Goddy, D.C. & Binley, A.M. (2019): Use and application of CFC-11, CFC-12, CFC113 and SF₆ as environmental tracers of groundwater residence time: A review. Geoscience Frontiers, 10, 1643-1652.

Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (1998): Groundwater chemical methods for recharge studies. Csiro Publishing. 24 str.

Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (2000): Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Springer, 529 str.

- Cook, P.G. and Solomon, D.K. (1995). Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater with chlorofluorocarbons and dating krypton 85. *Water Resources Research* 31, 263-270.
- Cosgrove, B.A. & Walkley, J. (1981): Solubilities of gases in H₂O and ²H₂O. *Journal of Chromatography A* 216, 161-167.
- Dalgaard, T., Hutchings, N., Dragosits, U., Olesen, J. E., Kjeldsen, C., Drouet, J.,L., & Cellier, P. (2011): Effects of farm heterogeneity on modelling and upscaling of nitrogen losses and greenhouse gas emissions in agricultural landscapes, *Environ. Pollut.*, 159, 3183–3192.
- European Environmental Agency (2005): Agriculture and environment in EU-15 – the IRENA indicator report, EEA Report No 6/2005 ISBN 92-9167-779-5, ISSN 1725-9177, EEA, Copenhagen.
- Fulda, C. & Kinzelbach, W. (2000): Sulphur hexafluoride (SF₆) as a new age-dating tool for shallow groundwater: methods and first results. *Proc. International Conference on Tracers and Modelling in Hydrogeology*, Liege, Belgium. IAHS Publication no. 262, 181-185.
- Grđan D., Durman, P. & Kovačev-Marinić, B: (1991): Odnos promjene režima i kvalitete podzemnih voda na crpilištima Varaždin i Bartolovec. *Geol. vjesnik*, 44, 301-3018.
- Hansen, B., Dalgaard, T., Thorling, L., Sorensen, B. & Erlandsen, M. (2012): Regional analysis of groundwater nitrate concentrations and trends in Denmark in regard to agricultural influence. *Biogeosciences*, 9, 3277–3286.
- Hansen, B., Thorling, L., Schullehner, J., Termansen, M. & Dalgaard, T. (2017): Groundwater nitrate response to sustainable nitrogen management. *Scientific Reports*, 7:8566. DOI: 10.1038/s41598-017-07147-2
- Horvatinčić, N., Barešić, J., Krajcar Bronić, I., Karman, K., Forisz, I. & Obelić, B. (2011): Study of the bank filtered groundwater system of the Sava River at Zagreb (Croatia) using isotope analyses. *Central European Geology*, 54, 1-2, 121-127.
- IAEA (2006): Use of chlorofluorocarbons in hydrology, A guidebook.
- IAEA/WMO: Global network of isotopes in Precipitation. The GNIP database. Dostupna na: http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_gnip.html
- Johnston, C.T., Cook, P.G., Frappe, S.K., Plummer, L.N., Busenberg, E. & Blackport, R.J. (1998): Ground Water Age and Nitrate Distribution Within a Glacial Aquifer Beneath a Thick Unsaturated Zone. *Groundwater*, 36(1) 171-180.
- Kazemi, G., A., Lehr, J.H. & Perrochet, P. (2005): *Groundwater Age*. John Wiley & Sons, 288 str.
- Kovač, Z., Nakić, Z., Barešić, J. & Parlov, J. (2018): Nitrate origin in the Zagreb aquifer system. *Geofluids*, Article ID 2789691.
- Larva, O. (2008): Ranjivost vodonosnika na priljevnom području varaždinskih crpilišta. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilišta u Zagrebu.

- Lindsey, B.D., Philips, S.W., Donnelly, C.A., Speiran, G.K., Plummer, L.N., Bohlke, J.K., Focazio, M.J., Burton, W.C. & Busenberg, E. (2003): Residence times and nitrate transport in ground water discharging to streams in the Chesapeake Bay Watershed. USGS, Water-Resources Investigations Report 03-4035.
- MacDonald, A.M., Darling, W.G., Ball, D.F. & Oster, H. (2003): Identifying trends in groundwater quality using residence time indicators: an example from the Permian aquifer of Dumfries, Scotland. *Hydrogeol. J.*, 11, 504-517.
- Manish Kumar, Kalpana Kumari, Umesh Kumar, Singh A.L. Ramanathan (2009): Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab: conventional graphical and multivariate statistical approach. *Environ Geol* 57:873–884.
- McMahon, P.B. & Chapelle, F.H. (2008): Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. *Ground Water*, 46/2, 259-271.
- Maiss, M., Steele, L.P., Francey, R. J., Fraser, P. J., Langenfelds, R. L., Trivett, N. B.A & Levin, I. (1996): Sulfur hexafluoride- a powerful new atmospheric tracer. *Atmos. Environ.* 30, 1621-1629.
- Maloszewski, P., Rauert, W., Stichler, W. & Herrmann, A. (1983): Application of flow models in an alpine catchment area using tritium and deuterium data.- *J. Hydrol.*, 66, 319-330.
- Maloszewski, P., Rauert, W., Trimborn, P., Herrmann, A. & Rau, R., (1992): Isotope hydrological study of mean transit times in an alpine basin (Wimbachtal, Germany).- *J. Hydrol.*, 140, 343-360.
- Maloszewski P., Stichler, W., Zuber, A. & Rank, D. (2002): Identifying the flow systems in a karst-fissured-porous aquifer, the Schneetalpe, Austria, by modelling of environmental ^{18}O and ^2H isotopes.- *J. Hydrol.*, 256 (1-2), 48-59.
- Marković, T., Larva, O., Brkić, Ž., Dolić, M. & Kuhta, M. (2015): Stanje podzemnih voda na vodnom području rijeke Dunav s obzirom na prirodan sadržaj metala i njihov antropogeni utjecaj. Hrvatski geološki institut, Zagreb.
- Mesić, M. et al. (2002): Procjena stanja, uzroka i veličine pritisaka poljoprivrede na vodne resurse i more na području republike Hrvatske, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za opću proizvodnju bilja. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
- Mesić M., Romić, D., Husnjak, S., Lončarić, Z. & Poljak, M. (2011): Scientific base for determination of nitrate vulnerable zones in Croatia. CASEE-Conference „The EU Strategy for the Danube region – with specific emphasis on Land and Water Management and the Environmental“. April 28th -29th, 2011, St.Istvan University, Gödöllő, Hungary.
- Oster, H. (1994): Datierung von Grundwasser mittels FCKW: Voraussetzungen, Möglichkeiten und Grenzen (in German). PH Thesis, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, Germany.
- Oster, H. (2018): Short interpretation of the CFC and SF₆ results - project Croatia.
- Oster, H., Sonntag, C., & Münnich, K. O. (1996): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32, 2989–3001.

- Palcsu L., Major Z., Köllő Z. & Papp L. (2010): Using an ultrapure ^4He spike in tritium measurements of environmental water samples by the ^3He -ingrowth method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 698-704.
- Plummer, L. N. & E. Busenberg (1999): Chlorofluorocarbons, in *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, P. Cook & A. Herczeg (ed.), chap.15, pp. 441-478, Kluwer Acad., Norwell, Mass.
- Posavec, K. & Bačani, A. (2016). Program za provođenje mjera zaštite u zonama vodocrpilišta Bartolovec, Vinokovšćak i Varaždin. RGN fakultete Sveučilišta u Zagrebu.
- Schlosser, P., Stute, M., Dorr, H., Sonntag, C. & Munnich, K.O. (1988): Tritium- ^3He dating of shallow groundwater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 353–362.
- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. & Munnich, K. O. (1989): Tritiogenic ^3He in shallow groundwater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 94, 245–256.
- Schmoll, O., Howard, G. Chilton, J. & Chorus, I. (urednici) (2006): *Protecting Groundwater for Health. Managing the Quality of Drinking-water Sources.* World Health Organization. IWA Publishing. 678 str.
- Seifert, D., Sonnenborg, T.O., Scharling, P. & Hinsby, K. (2008): Use of alternative conceptual models to assess the impact of a buried valley on groundwater vulnerability. *Hydrogeology journal*, 16, 659-674.
- Solomon, D.K., Poreda, R.J., Schiff, S.L. & Cherry, J.A. (1992): Tritium and helium 3 as groundwater age tracers in the Borden aquifer. *Water Resour. Res.*, 28, 741-755.
- Solomon, D.K., Schiff, S.L. Poreda, R.J. & Clarke, W.B. (1993): A validation of the $^3\text{H}/^3\text{He}$ method for determining groundwater recharge. *Water Resour. Res.*, 29, 2951-2962.
- Stockmarr, J., Grant, R. & Jorgensen, U. (2005): *Monitoring effectiveness of the EU Nitrate Directive Action Programmes: Approach by Denmark.* RIVM report.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996.): *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* John Wiley & Sons, INC. New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore.
- Tolstikhin, I.N. & Kamenskiy, I.L. (1969): Determination of groundwater ages by the T- ^3He method. *Geochemistry International*, 6, 810–811.
- Unterweger, M.P., Coursey, B.M., Schima, F.J. & Mann W.B. (1980): Preparation and Calibration of the 1978 National Bureau of Standards Tritiated-water Standards. *Int J Appl Radiat Isot.* 31, 611–614.
- van Grinsven, H.J.M., Tiktak, A. & Rougoor, C.W. (2016): Evaluation of the Dutch implementation of the nitrates directive, the Water framework directive and the national emission ceilings directive. *NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences*, 78, 69–84.
- van Grinsven, H.J.M., Bouwman, L., Cassman, K.G. & van Es, H.M., McCrackin, M.L. & Beusen, A.H.W. (2015): Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *Journal of*

Environmental Quality.

Vero, S.E., Basu, N.B., van Meter, K., Richards, K.G., Mellanderl, P.E., Healy, M.G. & Fenton, O. (2018): Review: the environmental status and implications of the nitrate time lag in Europe and North America. *Hydrogeology Journal*, 26, 7- 22.

Visser, A. (2009) Trends in groundwater quality in relation to groundwater age, PhD thesis, Netherlands Geographical Studies 384, Faculty of Geosciences, Utrecht University, Netherlands.

Visser, A., Broers, H.P. & Bierkens, F.P. (2007): Dating degassed groundwater with $^3\text{H}/^3\text{He}$. *Water Resources Research*, 43, W10434, doi.org/10.1029/2006WR005847.

Wilske, C., Suckow, A., Mallast, U, Meier, C, Merchel, S., Merkel, B., Pavetich, S, Rödiger, T., Rugel, G., Sachse, A., Weise, S.M. & Siebert, C. (2020): A multi-environmental tracer study to determine groundwater residence times and recharge in a structurally complex multi-aquifer system. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 24, 249–267.

Wilson, G.B. & McNeill, G.W. (1997): Noble gas temperatures and excess air component. *Appl. Geochem.*, 12, 747-762.

Warner, M.J. & Weiss, R.F. (1985): Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. *Deep-Sea Research Part A-Oceanographic Research Papers*, 32/12, 1485-1497.

Weiss, R.F. (1968): Piggyback sampler for dissolved gas studies on sealed water samples. *Deep-Sea Res.*, 15, 695-699.

Zoellmann, K., Kinzelbach, W. & Fuld, C. (2001): Environmental tracer transport (^3H and SF_6) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management. *Journal of Hydrology* 240, 187–205.