

MJERENJE TVRDOĆE VODE U ODABRANIM KRŠKIM POJAVAMA ŽUMBERAČKE GORE

NENAD BUZJAK

Speleološki klub "Samobor", Samobor

MARINA TRPČIĆ

Studentski speleološki klub "Ozren Lukić"

RGNF, Zagreb

UDK: 556.3(497.5)(234 Žumberačka gora

Izvorni znanstveni članak

Original scientific paper

Primljeno: 2005-07-08

Received:

U članku su objavljeni rezultati mjerjenja ukupne, kalcijeve i magnezijeve tvrdoće vode iz četiri spilje, jednog vrela i jedne ponornice na području Žumberačke gore u SZ Hrvatskoj. Tvrdoća vode mjera je intenziteta otapanja karbonatnih stijena, odnosno korozije. Osim toga može dati naznake smjerova dotjecanja vode jer voda koja pritječe s dolomita ima povišenu magnezijevu, a ona koja pritječe s vapnenca povišenu kalcijevu tvrdoću. Opisane su spilje u kojima su uzorci prikupljeni, njihove geološke, geomorfološke i hidrološke značajke.

Ključne riječi: Žumberačka gora, tvrdoća vode, spilja, vrelo, ponor

In the paper are published the results of determination of total, Calcium and Magnesium water hardness from four caves, one karst spring and one sinking creek in the area of Žumberačka Gora Mt. in NW Croatia. Water hardness is a measure of carbonate rocks dissolution and corrosion. Besides, it can give a hint of undergorund water courses since the stream that flows from dolomite has higher Magnesium content and one that flows from limestone has higher Calcium ions content. Geological, geomorphological and hydrological characteristics of all features from which water samples were taken are also described.

Key words: Žumberačka gora, water hardness, cave, karst spring, ponor

Uvod

U geološkom sastavu masiva Žumberačke gore prevladavaju karbonantne naslage različitih litostratigrafskih značajki. Glavninu površine pokrivaju tektonski poremećene naslage gornjotrijaskih dolomita te heterogene naslage gornjokredne starosti (vapnenci, "scaglia" vapnenci, breče, fliš). U njima je oblikovan fluviokrški i krški reljef sa specifičnom krškom podzemnom hidrografijom. Pojas na potezu od Sv. Gere do doline Kupe u jugozapadnom Žumberku pokriven je naslagama transgresivnoga senonskog fliša. U istočnom dijelu – sjeverozapadno i jugozapadno od Samobora u Samoborskom gorju – dio krškog reljefa oblikovan je u miocenskim karbonatnim naslagama (litotamnijski vapnenac i litavac). Najčešći egzokrški reljefni oblici su ponikve, a u područjima krškog reljefa još i suhe doline i uvale. Među fluviokrškim oblicima najzanimljivije su brojne aktivne ili fosilne slijepе doline nastale na kontaktima nepropusnih ili slabije propusnih

nasлага s okrenim karbonatnim naslagama. Aktivnim slijepim dolinama teku kratke ponornice koje poniru u aluvijalnim ponorima ili rjeđe u kanale spilja i jama. Pojava vode na površini u izvorima vezana je za kontakte sličnog karaktera.

Speleološka istraživanja Žumberačke gore povremeno su obavljali pojedini istraživači, članovi speleoloških udruga i znanstveno-istraživačkih institucija (BUZJAK, 2002., BUZJAK, 2006.). Sistematska speleološka istraživanja 2001. - 2005. godine s ciljem izrade speleološkog katastra rezultat su suradnje Speleološkog kluba "Samobor" i Javne ustanove Park prirode "Žumberak – Samoborsko gorje". U Žumberačkoj gori trenutno je istražena i dokumentirana 151 spilja i jama. To nije konačan broj jer speleološka istraživanja još uvijek traju. S obzirom na temu ovoga članka vrijedi istaknuti da su među njima najbrojnije one speleološke pojave u kojima se voda tijekom godine javlja u obliku prokapnice ili cijednice. U 17 se javlja stalni, a u 13 povremeni vodeni tok, i one imaju hidrogeološku ulogu izvora, ponora ili su protočne. Uz ulaze gdje su mikroklimatski utjecaji s površine jaki, prokapnica se zimi može zalediti čime se privremeno zaustavlja pukotinsko pritjecanje vode kroz stijenu s površine i jača mehaničko trošenje stijene kriofrakcijskim procesom.

Uloga vode u krškom reljefu

Ključni uvjeti za postanak krškog reljefa su topljive stijene ispresijecane pukotinama i voda. Zbog pukotinske poroznosti karbonatne stjenovite podloge vode je na površini malo pa je mreža tekućica rijetka dok podzemlje obiluje vodom. Voda korozijom i erozijom duž pukotina kojima teče ili se procjeđuje razara topljive stijene i prenosi tvari koje su produkt trošenja. Odavno je poznato da voda otapa karbonatne minerale zahvaljujući otopljenom CO_2 . Taj je plin među najtopljinjivijima u atmosferi. Njegova je topljivost proporcionalna njegovu parcijalnom tlaku (P_{CO_2}) i obrnuto proporcionalna temperaturi. Povisi li se P_{CO_2} , porast će i njegova topljivost, što uzrokuje porast kiselosti (agresivnosti) vode. Količina CO_2 ovisna je o značajkama tla, sastavu stijena, vegetaciji, klimi i hidrološkim prilikama. Voda otapa CO_2 prolazeći kroz atmosferu, no najviše kroz tlo (u zoni korijena) gdje CO_2 nastaje biokemijskim procesima. Korozija je stoga najjača u zoni epikrša, i to u pojasu dodira tla i stijene. Da je korozija u tom pojasu vrlo intenzivna potvrđuju rezultati mjerenja u spiljama Slovenije, gdje je tvrdoća prokapnice bila visoka, iako je na putu s površine prošla kroz sloj stijena debljine svega 1-2 m (KOGOVŠEK, 1985.-86.). Također su bitni temperatura, količina i način protjecanja vode kroz krško podzemlje. Hladna voda može otopiti više CO_2 , ali u hladnom dijelu godine procesi u tlu kojima CO_2 nastaje sporiji su, pa je i intenzitet korozije manji. Na smanjenje korozije i tvrdoće utječe povećanje količine vode koja se procjeđuje pukotinama kroz stijene u spiljama, odnosno protoka u tekućicama zbog povećanja količine padalina ili otapanja snijega. U slučaju difuznog protjecanja oscilacije tvrdoće su manje.

CO_2 nastaje i dublje u podzemlju, npr. oksidacijom organskog materijala u pukotinama i podzemnim šupljinama. Organski materijal može naplaviti voda s površine (npr. lišće, travu, granje i slično) ili može biti autohton, nataložen neposredno u podzemlju (npr. guano, ostatci uginulih životinja i slično). Na koroziju utječu i kisele padaline, zatim nitratne, nitritne, mineralne, sulfatne, sulfitne te organske kiseline.

Proces otapanja je ovisan i o tome radi li se o otvorenom ili zatvorenom sustavu, tj. ima li voda u šupljini slobodnu površinu iznad koje je zrak šupljinama u stijeni

povezan s vanjskom atmosferom, ili je potpuno ispunjena vodom. U otvorenom sustavu koncentracija CO₂ i tijekom reakcija ostaje konstantna jer se utrošeni CO₂ nadomješta iz zraka. U zatvorenom sustavu koncentracija CO₂ smanjuje se tijekom reakcije jer se utrošeni CO₂ ne nadomješta novim (DREYBRODT, EISENLOHR, 2000.).

Kemijske značajke podzemnih voda ovise o vrsti i količini otopljenih mineralnih tvari. Mjera intenziteta otapanja stijena u krškom procesu, dakle korozije, jest tvrdoća vode. Povišena tvrdoća znak je intenzivnije korozije i obrnuto. Određena je prisustnošću iona kalcija i magnezija u vodi. Ukupnu tvrdoću čine sve soli kalcija i magnezija u vodi. Karbonatnu tvrdoću čine hidrogenkarbonati i karbonati kalcija i magnezija. Osim ukupne tvrdoće određuju se i kalcijeva i magnezijeva tvrdoća, čije vrijednosti i međusobni odnos ovise o sastavu stijena kroz koje voda protječe. Podzemne vode općenito su tvrde od površinskih voda. Koncentracija mineralnih tvari u podzemnim vodama povećava se s duljinom zadržavanja ili protjecanja vode kroz podzemne šupljine.

Prema podatcima I. Gamsa (2003.) tvrdoće voda Krke i Kupe i nekoliko njihovih pritoka, koje odvodnjavaju dio istraživanog područja, u rasponu su 11,7-12,9°nj za dio Krke sjeverno i 10,2°nj za dio Kupe južno od Žumberačke gore. Za istraživano područje zanimljiv je podatak o tvrdoći vode Krke kod Kostanjevice, gdje joj nakon kratkoga površinskog toka pritječe Studena (12,2°nj). Njezina se voda skuplja sa sjeverozapadnog dijela Žumberačke gore u širokom graničnom pojasu između Slovenije i Hrvatske. Dijelom potječe iz ponora Pogana jama u hrvatskom dijelu Žumberka (HUDOKLIN, 2002.). Podzemni tok Studene oblikovao je kanale Kostanjeviške jame¹, trenutno istražene u duljini od 1813 m. Niti 100 m SZ od izvora Studene je manji krški izvor iz kojeg istječe voda koja je oblikovala Bizjakovu jamu dugu 558 m. Dimenzije kanala obje spilje značajan su pokazatelj djelovanja podzemnih voda SZ Žumberka odnosno Gorjanaca².

Metode rada

Uzorci vode za analizu tvrdoće prikupljeni su plastičnom čašom u plastične boce od 1,5 l koje su, kao i čepovi, prethodno oprane 1%-tnom otopinom HCl. Prije uzimanja uzorka boce i čaše isprane su tri puta vodom s mjesta na kojem je uzorak uziman.

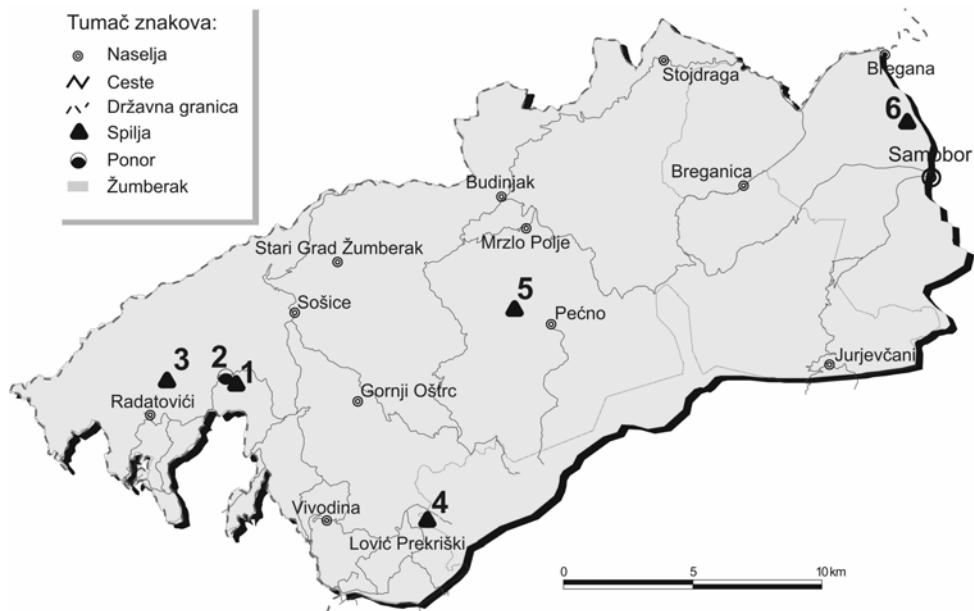
Kvalitativna analiza uzorka obavljena je u laboratoriju Zavoda za rudarsku kemiju RGN fakulteta u Zagrebu. Određena je ukupna, kalcijeva i magnezijeva tvrdoća vode. Ukupna i kalcijeva tvrdoća određene su kompleksometrijskom metodom. Magnezijeva tvrdoća izračunata je iz razlike utroška otopine K-III $m_{\text{Ca} + \text{Mg}} - m_{\text{Ca}}$, odnosno iz razlike ukupne i kalcijeve tvrdoće.

Geomorfološke i hidrološke značajke istraživanih krških pojava

Za analizu tvrdoće vode uzeti su uzorci u četiri spilje, jednog vrela i jedne ponornice na mjestu njezina poniranja (sl. 1.). Uzorak u spilji Rogovac uzet je 28., a svi ostali 25. listopada 2003.

¹U slovenskom jeziku termin "jama" znači spilja, dok je jama "brezno".

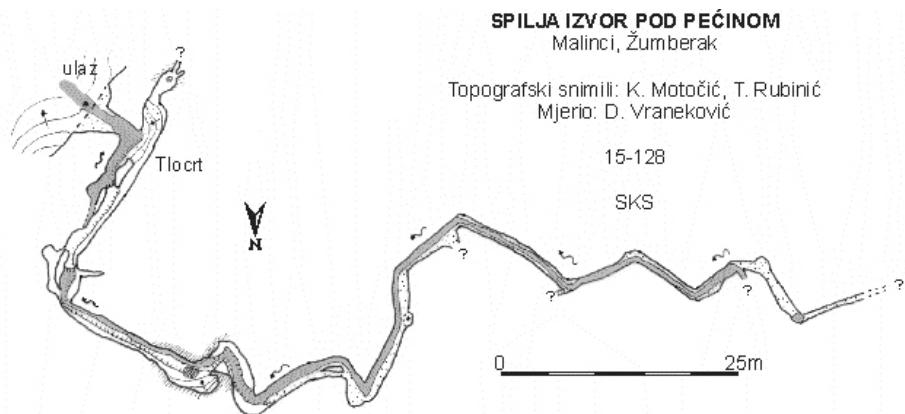
²Gorjanci je slovenski oronim za Žumberačku goru.



Sl. 1. Položaji ponora, vrela i spilja u kojima su prikupljeni uzorci

Fig. 1 Locations of ponor, karst spring and caves where water samples were collected

Spilja Izvor pod pećinom se nalazi kod zaselka Malinci. Prema dostupnim podatcima prvi su je istraživali B. Jalžić (SOPDŽ, HPM) i O. Lukić (SOPDŽ, IGI) 1989. godine. Tom su prilikom izradili nacrt većeg dijela spilje i obavili biospeleološko i geološko istraživanje (JALŽIĆ usmeno, LUKIĆ, 1989.). Nakon njih istraživali su je i nacrt kompletirali članovi SK-a "Samobor" (sl. 2.) (BUZJAK, RAŠIĆ, 2003.).

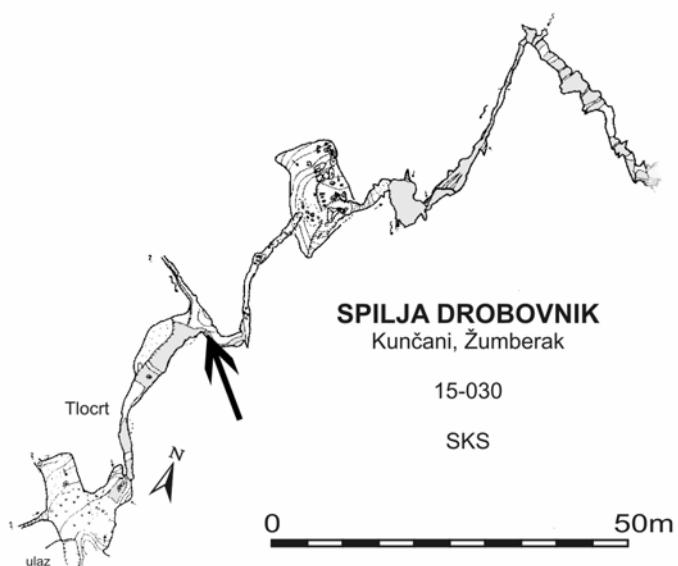


Sl. 2. Tlocrt spilje Izvor pod pećinom

Fig. 2 The plan of Izvor pod pecinom cave

Spilja je oblikovana u naslagama gornjokredne starosti raznolikoga litološkog sastava (prevladavaju vapnenci s proslojcima dolomita, brečoliko-klastične naslage; PLENIČAR I SUR., 1976., PLENIČAR I SUR., 1977., LUKIĆ, 1989.). Morfološki to je jednostavna spilja s jednim glavnim kanalom bez većih bočnih kanala. Duga je 155 m. Kroz glavni kanal u duljini od 120 m teče stalni voden tok čije je korito oblikovano u sitnozrnatom nanosu (pijesak i šljunak) na stjenovitoj podlozi. Sastav i debljina nanosa promjenjivi su ovisno o protoku. Pri većem protoku prevladava erozija, a pri manjem akumulacija. Po bokovima kanala nataložene su manje količine sige. Potok istječe iz spilje i pritječe potoku Jamniku koji ponire kod sela Keseri na granici R. Hrvatske i R. Slovenije. Uzorak je uzet na ulazu – mjestu istjecanja vode na površinu. Voden tok koji protječe spiljom vjerojatno je nastavak ponornice koja ponire u ponornoj zoni s više aluvijalnih ponora na kraju slike doline oko 170 m SZ od sifona u kanalu spilje gdje se tok ponovno javlja. Na ulazu u jedini tada aktivni ponor (u tablici 1 ponor kod Malinaca) uzet je uzorak vode za analizu. Voda ponornice u zoni poniranja teče preko 1,7 m debelih aluvijalnih naplavina. S obzirom na blizinu ponora tijekom višegodišnjih obilazaka zapažene su (ne i mjerene) velike promjene u protoku na izlazu iz spilje s najmanjim vrijednostima u ljetnim mjesecima, a najvišim nakon obilnih padalina ili topljenja snijega u proljeće.

Spilja Drobovnik nalazi se kod sela Šiljki. Oblikovana je u gornjokrednim naslagama breča i vapnenca s proslojcima fliša (PLENIČAR I SUR., 1976., PLENIČAR I SUR., 1977., LUKIĆ, 1989.). To je jednostavna spilja duljine 671 m (sl. 3.). Velik dio kanala je s vodenim tokom i djelomično potopljen pa su istraživanja trajala godinama (LUKIĆ, 1989., ŽUČAK, 1991., BUZJAK I SUR., 2004.). Promjenjive je hidrogeološke uloge.



Sl. 3. Strjelica pokazuje mjesto uzimanja uzorka u spilji Drobovnik
Fig. 3 The arrow points to the place where water sample was collected in Drobovnik cave

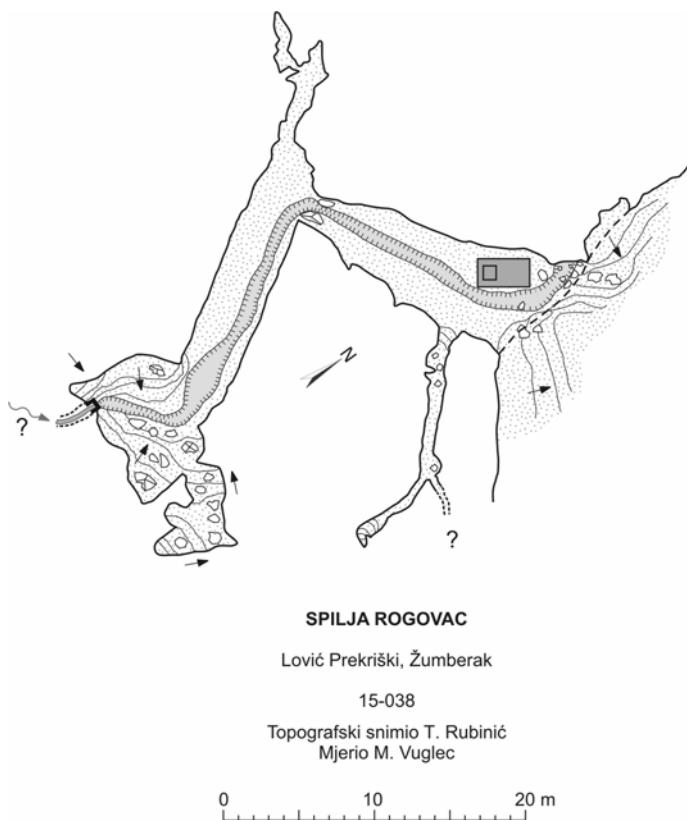
Tijekom svih istraživanja i posjeta bila je protočna spilja. Za povišena vodostaja povremeno postaje izvor, što je vidljivo pred ulazom gdje je tok oblikovao korito u stjenovitoj podlozi. Vodeni tok kroz spilju dug je 397 metara. Voda se sakuplja u velikom sifonskom jezeru 98 m od ulaza iz kojeg otječe neprolaznom pukotinom. Lako je moguće da ta voda izvire na stalnom vrelu koje se nalazi oko 20 m J od ulaza. To približno odgovara smjeru pukotine utvrđenom prilikom ronjenja u listopadu 1992. godine. Vrelo nije moguće istražiti speleološkim tehnikama jer je pukotina iz koje voda izvire, preuska. Nakon povlačenja vode u dijelovima kanala, gdje je dno pokriveno nepropusnom glinom ili sigovinom ostaju jezerca vode dubine veće i od pola metra. Uzorak vode za analizu uzet je iz jezerca stajaće vode 50 m od ulaza kojim, tijekom visokog vodostaja, protječe vodeni tok. Protjecanja u vrijeme uzimanja uzorka nije bilo. Jezerce je nastalo u dijelu kanala koji je pregrađen sigastom pregradom iza koje se zadržava voda. Tijekom višegodišnjih obilazaka u njemu je uvijek bilo vode iako je razina bila promjenjiva. S obzirom na tragove cijedjenja vode na površini gline koja pokriva dno kanala manji dio vode potječe od prokapnice i cijednice sa stropa i bokova tog dijela kanala. Na površini vode zabilježene su u trenutku uzimanja uzorka plutajuće prozirne tvorevine promjera od nekoliko mm do nekoliko cm i debljine do 1 mm, vjerojatno nakupine izlučenog kalcita. Po izgledu odgovaraju onima opisanim u literaturi kao kalcitni splavovi ili pahuljice (eng. *calcite rafts, snowflakes*; sl. 4.; HILL, FORTI, 1997.).

Spilja Rogovac nalazi se u području Lovića Prekriškog. Do sada je više puta istraživana i navođena u literaturi (MILOJEVIĆ, 1933. – navodi je pod nazivom Polamanica; MARJANAC, 1972.). Oblikovana je u naslagama vapnenaca i konglomerata gornjokredne starosti (LUKIĆ, 1989.) koje su na površini pokrivenе naslagama transgresivnoga senonskog fliša. To je razgranata spilja duljine 90 m (sl. 5.). Stalni je izvor izmijenjen antropogenim utjecajem radi vodoopskrbe. Uzorak je uzet iz kaptaze izgrađene za potrebe lokalnog vodovoda. Voda u kaptazu dolazi kroz neprolazno suženje među urušenim blokovima koji su zatrpani vjerojatni nastavak kanala, zatim teče kroz u dno kanala ukapanu cijev i skuplja se u betonskoj cisterni kod ulaza. Lukić (1989.) navodi podatak o protoku od 2 l/s (27. prosinca 1988.). Nikada ne presušuje, ali u sušnim razdobljima protoka vrlo je mala (30. srpnja 2000. procijenjena na oko 0,1 l/s). Dno kanala u kaptazi bilo je u trenutku uzimanja uzorka pokriveno tankim slojem mulja i pijeska. Za vrijeme pojačanog dotjecanja voda izlazi iz kaptaze, teče po dnu spilje i istječe kroz ulaz.

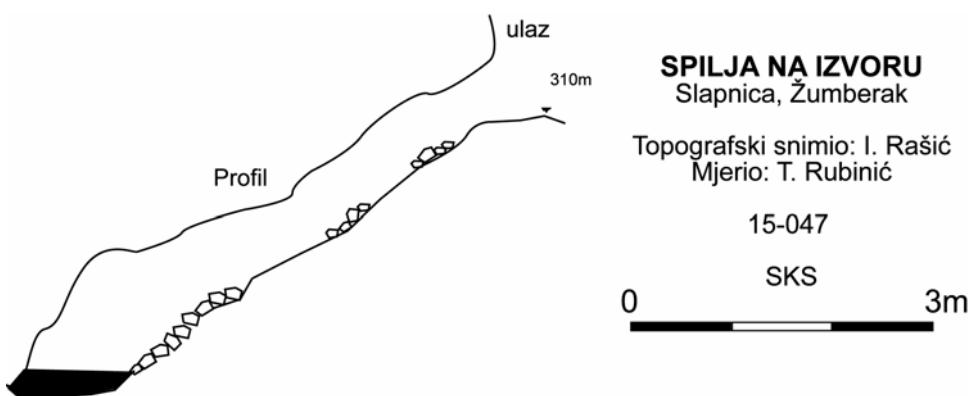
Spilja na izvoru nalazi se u dolini Slapnice, jugoistočno od sela Kalje (BOŽIĆ, 1971., BUZJAK, 2001.). Oblikovana je u naslagama gornjotrijaskog dolomita (PLENIČAR I SUR., 1976., PLENIČAR I SUR., 1977.). To je jednostavna spilja uskoga kosog kanala duljine 5 m i dubine 2 m (sl. 6.). U vodi nije uočeno tečenje. Nastavak kanala je neprolazan jer je preuzak i potopljen pa se ne vidi otkud voda dotječe. Dno mu je isprano do matične stijene s nešto kršja i organskih tvari koje upadaju kroz ulaz. Pokraj spilje je izvor na kojem je voda na istoj razini kao voda u spilji. Sama spilja je povremeni uzlazni izvor, što je vidljivo po kratkom koritu ispred ulaza. Za vrijeme izviranja vode cijeli je kanal potopljen.



Sl. 4. Kalcitne pahuljice na površini stajaće vode u jezercu u kojem je uzet uzorak vode za analizu, spilja Drobovnik. Promjer većih pahuljica u donjoj trećini fotografije je oko 5 cm.
Fig. 4 Calcite rafts or snowflakes at the surface of small cave lake where water sample was collected in Drobovnik cave. The perimeter of bigger rafts in the lower part of the photo was about 5 cm.



Sl. 5. Tlocrt spilje Rogovac. Uzorak je uzet iz kaptaze na kraju glavnog kanala.
Fig. 5 The plan of Rogovac cave. The water sample was taken from the water reservoir filled by flowing water at the end of passage.



Sl. 6. Spilja na izvoru
Fig. 6 The plan of Spilja na izvoru

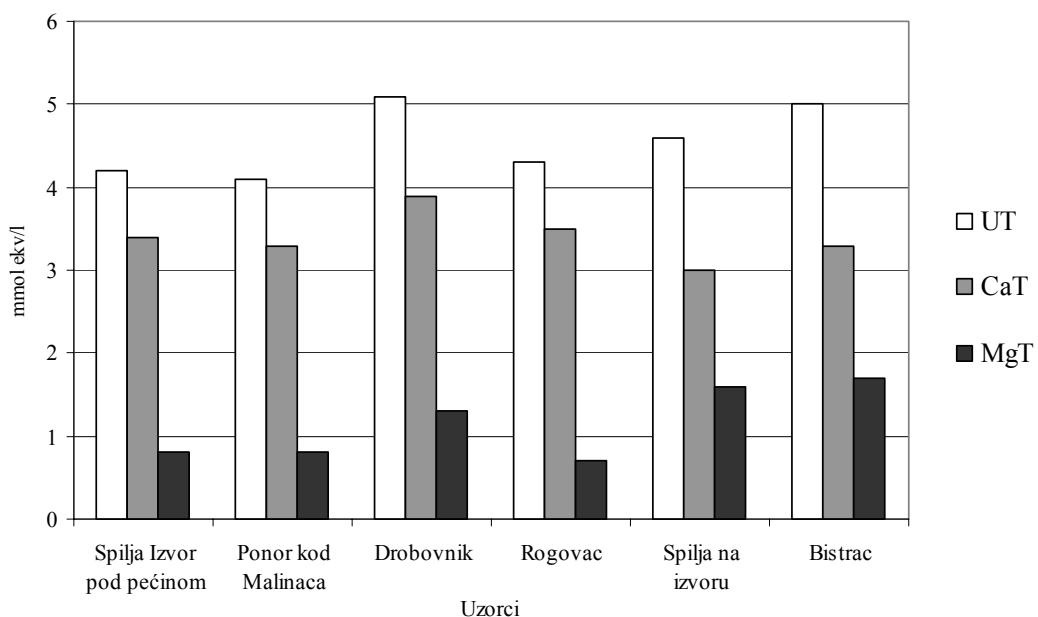
Vrelo Bistrac nalazi se kod naselja Bistrac, 3,2 km sjeverozapadno od Samobora. O njegovim geomorfološkim i hidrološkim značajkama pisao je već N. Reizer (1911.), a ronjenjem su ga istraživali H. Malinar i Z. Stipetić (SOPDSV; MALINAR, 1989., STIPETIĆ, 1994.) To je stalno krško vrelo uzlaznog tipa. Prihranjuje se vodom kratkih ponornica malog kapaciteta i skupljanjem infiltrirane vode s dobro okršenog područja u miocenskim karbonatnim naslagama sjeverozapadno od Samobora između Vrhovčaka, Sv. Križa, grebena s kotom 434 m na SI rubu Lavovih draga, Rebra (421 m), Lešća i Jazbine u široj okolini sela Otruševec. U zapadnim dijelovima oko uzvišenja Rebar izvori su vezani za nepropusne i slabopropusne permske i donjotrijaske naslage. U središnjem dijelu pretpostavljenog slijevnog područja okršene miocenske naslage transgresivno leže na dolomitima srednjeg trijasa. Vrelo je na rasjedu koji presijeca spomenute naslage (HERAK, 1956., ŠIKIĆ I SUR., 1978., ŠIKIĆ I SUR., 1979.). Da voda koja se javlja na vrelu, vjerojatno dobrim dijelom potječe od potoka koji se slijevaju prema Otruševcu i njegovoj bližoj okolini, dokazano je bojenjem vode početkom 1996. godine u jednom ponoru u dolini nizvodno od Otruševca. Ponor se otvorio pod naletom vode nakon otapanja obilnih količina snijega (BOŽIČEVIĆ, 2000., MALINAR, BOŽIČEVIĆ, 2005.). Zbog opasnosti za promet cestom kraj koje se otvorio, ubrzano je zatrpan. Voda u vrelo dotječe iz pukotine iz smjera juga na dubini od 5 m. Pukotina je neprolazna jer je zatvorena sedimentima i granjem (MALINAR, 1989., STIPETIĆ, 1994.). Nakon istjecanja iz podzemlja voda se skuplja u jezercu elipsasta tlocrta dimenzija 7×5 m i otječe kao potok Bistrac. Mjerenjima u ožujku 1994. i kolovozu 1995. godine utvrđeno je kolebanje protoka između 50 i 60 l/s (BUZJAK I SUR., 1996.). Uzorak je uzet na sjevernom rubu jezerca prije ulaska vode u korito potoka. Pri uzimanju uzorka u neposrednoj blizini osjećao se smrad kanalizacije. Otpadne vode najvjerojatnije potječu iz kuća koje se nalaze neposredno iznad samog vrela i predstavljaju veliku higijensku i ekološku opasnost u donjem dijelu toka.

Rezultati analize i zaključak

Rezultati analize prikazani su u tablici 1 i na slici 7.

Tab. 1. Rezultati analize tvrdoće vode
Tab. 1 Water hardness analysis results

Tvrdoća		Spilja pod pećinom	Ponor kod Malinaca	Drobovnik	Rogovac	Spilja na izvoru	Bistrac
UT	mmol ekv/l	4,2	4,1	5,1	4,3	4,6	5,0
	°nj	11,8	11,6	14,4	11,9	12,9	14,0
CaT	mg/l Ca(Ca ²⁺)	68,1	66,8	77,5	70,8	60,1	65,5
	mmol ekv/l Ca(Ca ²⁺)	3,4	3,3	3,9	3,5	3,0	3,3
	°nj	9,5	9,3	10,8	9,9	8,4	9,1
MgT	mg/l Mg	9,7	9,7	15,4	8,9	19,5	21,0
	mmol ekv/l Mg	0,8	0,8	1,3	0,7	1,6	1,7
	°nj	2,2	2,2	3,5	2,1	4,5	4,9



Sl. 7. Rezultati analize tvrdoće vode

Fig. 7 Water hardness analysis results

S obzirom na stupanj tvrdoće razlikujemo 6 kategorija voda. Vode tvrdoće do 4° su meke, od 4° do 8° meke, od 8° do 12° srednje tvrde, od 12° do 18° dosta tvrde, od 18° do 30° vrlo tvrde, a one s više od 30° vrlo tvrde.

Vode iz spilja Izvor pod pećinom i Rogovac srednje su tvrde, a sve ostale u kategoriji su dosta tvrdih voda. Vode iz Izvora pod pećinom i Rogovca, koje teku kroz vapnenačke naslage, imaju nešto višu kalcijevu tvrdoću i najnižu magnezijevu tvrdoću. Iako je spilja Rogovac oblikovana u karbonantnim naslagama, površina iznad i u zaleđu, kao što je ranije navedeno, pokrivena je flišom. U širem zaleđu nema ponora čija bi voda otjecala prema spilji. Manja količina vode u podzemlju u neposrednoj blizini otkrivena je u spilji Dolačina mama (BUZJAK, 2000.) koja je od Rogovca udaljena 100 m u smjeru 260°. Voda u njoj potječe od mlazova koji teku duž kontakta fliša i karbonantnih naslaga i od prokapnice te otječu neprolaznim pukotinama, pretpostavlja se u smjeru Rogovca. Na žalost, uzorak vode iz nje nije bilo moguće uzeti i trasiranjem vezu dokazati jer se ulaz urušio. Ako uzmemu u obzir podatak da voda koja pritiče s fliša ima nisku tvrdoću (GAMS, 1967.) što je s obzirom na petrografski sastav fliša razumljivo, onda se zabilježena tvrdoća iz Rogovca može smatrati potvrdom da se radi o vodi koja se difuzno procjeđuje u podzemlje kroz karbonantne naslage u zaleđu, pri čemu ih intenzivno korozivno širi i obogaćuje se mineralnim tvarima.

S obzirom na vapnenački sastav naslaga i da je uzorak uzet iz stajaće vode, kalcijeva tvrdoća uzorka iz spilje Drobovnik blizu je iznosa ukupne tvrdoće.

Najviša magnezijeva tvrdoća zabilježena je u vrelu Bistrac, čija voda nakon procjeđivanja kroz naslage miocenskoga litotamnijskog vapnenca vjerojatno teče preko slabije propusnih naslaga trijaskih dolomitima ili kroz pukotine u tim naslagama. Povišena

magnezijeva tvrdoća uvjetovala je visoku ukupnu tvrdoću. S obzirom na to da naslage litotamijskog vapnenca imaju vrlo visoki udio CaCO_3 (93%, prema ŠIKIĆ I SUR., 1979.) i da su naslage izrazito okršene, očekivano je da će kalcijeva tvrdoća biti nešto viša. Odstupanje od očekivanja može biti rezultat nižih temperatura tla u vrijeme uzorkovanja, što je utjecalo na smanjenu produkciju CO_2 u tlu i na aktivnosti mikroorganizama bitnih za koroziju. Viša magnezijeva tvrdoća zabilježena je i u Spilji na izvoru što je bilo očekivano jer je oblikovana u naslagama gornjotrijaskog dolomita. U njezinoj vodi zabilježena je najmanja kalcijeva tvrdoća. Nešto veća ukupna tvrdoća vode iz nje vjerojatno je posljedica i činjenice da u dio kanala gdje je uzorak vode uzet nije bilo pritjecanja svježe vode, tj. voda koja je uzeta, možda je u šupljini stajala dulje vrijeme.

Iako njihova veza nije dokazana trasiranjem, s velikom se sigurnošću može pretpostaviti da ponornica koja ponire u ponoru kod Malinaca, protječe kroz Izvor pod pećinom. Naime, kanal spilje pruža se od ulaza prema kraju u smjeru slijede doline na čijem je kraju ponor. Zračna udaljenost između ponora i mjesta u kanalu u kojem se javlja tok, iznosi oko 170 m. Veza je zbog uske pukotine za speleologe neprolazna. Na vezu ukazuju i slični rezultati mjerenja tvrdoće vode. Slijevno područje ponornice i spilja oblikovani su u naslagama istoga geološkog sastava. U skladu s tom činjenicom magnezijeva tvrdoća bila je nepromijenjena, a kalcijeva je bila malo viša. Razlika je mala s obzirom na malu udaljenost. Protjecanje kroz samu spilju vjerojatno nema većeg značenja za kalcijevu tvrdoću jer voda teče preko aluvijalnih naslaga. Iako i u njima ima kalcita, njegova je količina je vjerojatno puno manja nego u matičnoj stijeni jer se radi o rezidiju.

Rezultati potvrđuju da podzemne vode u analiziranim slučajevima imaju značajnu ulogu u koroziskom oblikovanju podzemnih pukotina i šupljina te da njihova tvrdoća odražava geološki sastav terena kroz koji protječe.

Za preciznije rezultate, zbog mogućih promjena u tvrdoći u ovisnosti od ranije spomenutih čimbenika, bilo bi potrebno obaviti nekoliko mjerenja tijekom godine u različitim godišnjim dobima i hidrološkim prilikama.

Zahvala

Zahvaljujemo prof. dr. Frankici Kapor iz Zavoda za rudarsku kemiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na pomoći i savjetima pri analizi uzoraka i interpretaciji rezultata

LITERATURA

- BOŽIČEVIĆ, S. (2000.): *Grgosova špilja – zaštićeni geomorfološki spomenik prirode Republike Hrvatske*, Vijesti Hrvatskoga geološkog društva, 37/1, 15-17.
- BOŽIĆ, V. (1971.): *Speleološki objekti kanjona Slapnice*, Naše planine, 23/9-10, 213-216.
- BUZJAK, N., PERICA D., GREGURIĆ Z. (1996.): *Speleološki objekti Samoborskog gorja*, 1. hrvatski geografski kongres, Zbornik radova, 143-150.
- BUZJAK, N., (2000.): *Collapse structures as a connection between the karst surface and underground (examples from Croatia)*, Acta carsologica, 29/2, 65-81.
- BUZJAK, N. (2001): *Speleološke pojave Parka prirode "Žumberak-Samoborsko gorje" (1. dio)*, Elaborat, Park prirode "Žumberak-Samoborsko gorje" i Speleološki klub "Samobor", pp. 111.

- BUZJAK, N., (2002.): *Speleološke pojave u Parku prirode "Žumberak-Samoborsko gorje"*, Geadria, 7/1, 31-49.
- BUZJAK, N., RAŠIĆ, I. (2003): *Speleološke pojave Parka prirode "Žumberak-Samoborsko gorje" (3. dio)*, Elaborat, Park prirode "Žumberak-Samoborsko gorje" i Speleološki klub "Samobor", pp. 70.
- BUZJAK, N., RAŠIĆ, I., RUBINIĆ, T. (2004.): *Spilja Drobovnik (Žumberak)*, Subterranea Croatica, 3, 34-39.
- DREYBRODT, W., EISENLOHR, L. (2000.): *Limestone Dissolution Rates in Karst Environments*. U: Klimchouk, A., Ford, D., Palmer, A., Dreybrodt, W. (ur.): *Speleogenesis. Evolution of Karst aquifers*, National speleological society, Huntsville, 136-148.
- FORD, D., WILLIAMS P. (1989.): *Karst Geomorphology and Hydrology*, Chapman & Hall, London, pp. 601.
- GAMS, I. (2003.): *Kras v Sloveniji v prostoru in času*, Založba ZRC, ZRC SAZU, Ljubljana, 65-76.
- HERAK, M. (1956.): *Geologija Samoborskog gorja*, Acta geologica, I, 49-75.
- HILL, C., FORTI, P. (1997.): *Cave minerals of the world*, NSS, Huntsville, 88-89.
- HUDOKLIN, A. (2002.): *Kostanjeviška jama in njeni raziskovalci*, U: Hudoklin, A. (ur.): *Kostanjeviška jama, JK Novo mesto i Klub jamarjev Kostanjevica na Krki*, 6-62.
- KOGOVŠEK, J. (1985.-86.): *Korozija pri vertikalnem prenikanju vode*, Acta carsologica, XIV/XV, 117-126.
- LUKIĆ, O. (1989.): *Speleološki objekti Žumberačke gore*, rukopis, Hrvatski prirodoslovni muzej, Zagreb.
- MALINAR, H. (1989.): *Zapisnik o istraživanju vrela Bistrac*, Arhiva SOPDS "Velebit", Zagreb.
- MALINAR, H., BOŽIČEVIĆ, S. (2005.): *Trasiranje novootvorenog ponora u Otruševcu*, Znanstveno-stručni skup istraživača krša Žumberačke gore (Zbornik sažetaka), Bregana, 18.
- MILOJEVIĆ, S. M. (1933.): *Pećina Polamanica (u žumberačkom kršu)*, Glasnik Srpskog geografskog društva, 19, 17-26.
- PLENIČAR, M., PREMRU, U., HERAK M. (1976.): *Osnovna geološka karta 1 : 100 000, list Novo mesto L 33-79*, GZ Ljubljana, SGZ Beograd.
- PLENIČAR, M., PREMRU, U., HERAK M. (1977): *Osnovna geološka karta 1 : 100 000, Tumač za list Novo mesto L 33-79*, GZ Ljubljana, SGZ Beograd
- REIZER, N. (1911.): *Pojava krša u samoborskoj okolini*, Glasnik Hrvatskog prirodoslovnog društva, 23/3, 22-39; 23/4, 14-33.
- STIPETIĆ, Z. (1994.): *Speleo-ronjenja u SO PDS Velebit 1988.-1995.*, Velebiten, 18, 20-26.
- ŠIKIĆ, K., BASCH, O., SIMUNIĆ, A. (1978.): *Osnovna geološka karta 1 : 100 000, list Zagreb L 33-80*, IGI Zagreb, SGZ, Beograd.
- ŠIKIĆ, K., BASCH, O., ŠIMUNIĆ, A. (1979.): *Osnovna geološka karta 1 : 100 000, Tumač za list Zagreb L 38-80*, IGI Zagreb, SGZ, Beograd.
- ŽUCAK, D. (1991.): *Spilja Drobovnik ispod sela Kunčani, Žumberčan*, 8, 8.
- WHITE, W. B. (1988.): *Geomorphology and Hydrology of Karst Terrains*, Oxford University Press, New York-Oxford, pp. 464.

SUMMARY

Nenad Buzjak, Marina Trpčić: Water hardness in selected karst features of Žumberačka Gora Mt.

In Žumberačka gora massif fluviokarst and karst developed in broken Upper Triassic and Upper Cretaceous carbonate beds predominate. In the eastern part of the massif, known as Samoborsko gorje, karst is partially developed in Miocene karbonate beds. Samples for water hardness analysis were collected from four caves, one karst spring and one sinking creek (just at the entrance of ponor). Total, Calcium and Magnesium hardness have been determined. Chemical quality of karst waters depends on their mineral content dissolved during a flow in fissures and

hollows. One of the important water quality parameters is water hardness. Since its amount is the result of carbonate beds dissolution it is a measure of karst corrosion. The analysis shows that waters from Izvor pod pećinom and Rogovac spring caves have middle amount of Calcium and Magnesium ions content while all other samples have higher content. Streams that flow in limestone beds (Izvor pod pećinom, Rogovac) have higher Calcium and lower Magnesium hardness and vice versa. Higher amount of Magnesium hardness of water from Bistrac spring is the result of flow over dolomite beds. The water sample was also taken at the entrance to alluvial ponor of a small sinking creek. After 170 m of subterrain flow it springs in syphon in the passage of Izvor pod pećinom spring cave. This connection was not determined by water tracing. It is presumed on passage and fissure directions and similar water hardness between sample points.