

Rudarsko-geološko-naftni zbornik	Vol. 20	str. 13 - 25	Zagreb, 2008.
----------------------------------	---------	--------------	---------------

UDK 552.52:624.13.37
UDC 552.52:624.13.37

Originalni znanstveni rad
Original scientific paper

Jezik/Language: *Hrvatski/Croatian*

HIDROGEOLOŠKA I HIDROKEMIJSKA OBILJEŽJA MASIVA KALNIKA

HYDROGEOLOGICAL AND HYDROCHEMICAL FEATURES OF KALNIK MASSIF

VINKO MRAZ, TAMARA MARKOVIĆ, OZREN LARVA

Hrvatski geološki institut, Zavod za hidrogeologiju i inženjersku geologiju, Sachsova 2, Zagreb
E-mail: vmraz@hgi-cgs.hr

Ključne riječi: Kalnik, karbonatni vodonosnici, aluvijalan vodonosnik, mineralna voda, hidrokemijski facijesi, kakvoća vode

Key words: Kalnik, carbonate aquifer, alluvial aquifer, mineral waters, hydrochemical facies, water quality

Sažetak

Kalničko gorje izgrađuju stijene raspona starosti kreda-holocen, koje je prema hidrogeološkim značajkama moguće razvrstati u tri osnovne hidrogeološke cjeline: (1) područje sjeverno od središnjeg masiva Kalnika, izgrađeno od nepropusnih i slabopropusnih klastičnih stijena krede i donjeg miocena koje imaju funkciju hidrogeološke barijere, te slabopropusnih eruptivnih stijena kredne starosti; (2) masiv Kalnika izgrađen pretežito od propusnih karbonatno-krupnoklastičnih stijena paleogena i badena koje imaju funkciju vodonosnika; (3) južno Kalničko priobalje koje izgrađuju pretežito slabopropusne stijene neogena, te nekonsolidirani sedimenti kvartara osrednje propusnosti. Unutar navedenih hidrogeoloških cjelina izdvojeni su sljedeći vodonosnici: (i) paleogenski karbonatni vodonosnik izgrađen od vapnenačko-dolomitnih breča koje su najznačajniji vodonosnik na području Kalnika; (ii) badenski karbonatni vodonosnik izgrađen od litavca, litotamnijskog vapnenaca, krupnozrnatog pješčenjaka i brečokonglomerata, koji u cjelini ima visoku vertikalnu vodopropusnost, mjestimice i kroz krške morfološke pojave; (iii) kvartarni aluvijalni vodonosnici, od kojih je najznačajniji onaj u dolini rijeke Kamešnice, čija propusnost varira od slabe do dobre ovisno o granulometrijskom sastavu; (iv) vodonosnik krednih bazičnih eruptiva iz kojeg se na području Apatovca eksploatira mineralna voda. S obzirom na hidrogeološke uvjete, vodonosnici kalničkog područja općenito se odlikuju prilično visokom ranjivošću. Ipak, može se zaključiti da su podzemne vode na području masiva Kalnika prema fizikalnim, fizikalno-kemijskim i kemijskim pokazateljima u cjelini dobre kakvoće zahvaljujući prije svega razmjerno slaboj naseljenosti te nepostojanju većih potencijalnih onečišćivača. One predstavljaju vrlo vrijedni prirodni resurs i imaju veliku važnost u vodoopskrbi čitave regije. S ciljem očuvanja današnjeg dobrog kvalitativnog i kvantitativnog statusa potrebno je voditi računa o efikasnoj zaštiti i općenito o održivom korištenju podzemnih voda.

Abstract

Kalničko gorje consists of Cretaceous – Holocene sediments, which can be in hydrogeological sense classified in three hydrogeological units: (1) northern area from central massive of Kalnik, consists of Cretaceous and low Miocene impermeable and low permeable sediments which are hydrogeological barrier and low permeable Cretaceous eruptive sediments; (2) Kalnik massive consists of Paleogen and Baden permeable carbonate – clastic sediments, which are aquifer; (3) southern Kalnik area consists of Neogene low permeable sediments and Quaternary medium permeable unconsolidated deposits. In the hydrogeological units are several aquifers types: (i) Paleogen carbonate aquifer consists of limestone – dolomite breccia and this is the most important aquifer in the Kalnik area; (ii) Baden carbonate aquifer consists of lithothamnium, lithothamnium limestone, sandstone and breccia-conglomerate and it has high permeability, especially through the karst morphological features; (iii) Quaternary alluvial aquifers – the most important is in the valley of the Kamešnica river and it's permeability varies from poor to good depending on granulometric properties; (iv) Cretaceous eruptive aquifer from which in the Apatovac area is abstraction of mineral water. The aquifers of the Kalnik area are very vulnerable considering the hydrogeological properties of the area. Nevertheless, physical, physical-chemical, and chemical properties of groundwater in the Kalnik area are showing that waters are of very good quality. The reasons of good quality of waters are that the area is poorly populated and there is no potential pollutant. The area is very valuable and important natural resource for water supply of whole region. In the future it is necessary to provide good protection and sustainable water management to obtain today's good quality and quantity of groundwater.

Uvod

Šire područje Križevaca, uključujući i masiv Kalnika, pripadaju području umjerene kontinentalne klime, sa značajkama prijelaznog područja između kontinentalne, mediteranske

i alpske klime. Srednja siječanjska temperatura je – 1.6 °C, a u najvišim dijelovima Kalnika – 2.0 °C. Srednja srpanjska temperatura odraz je utjecaja kontinentalne klime i iznosi 20.7 °C u nizinskim dijelovima, a nešto je niža u gorskim dijelovima Kalničkog gorja. Na području

Kalnika srednje godišnje padaline ponekad prelaze 1100 mm, a u nizinskim područjima maksimalno iznose 880 mm. Pod dominantnim utjecajem kontinentalne klime više je padalina u razdoblju travanj-rujan nego u hladnijem dijelu godine. Glavni minimum je u zimskim mjesecima, a maksimum u ljetnom razdoblju.

Središnji dio Kalnika izgrađuje karbonatni greben "Kalnička greda" s najvišim kotama Veliki Kalnik – vrh Vranilac (643 m), Mali Kalnik (466 m) i Veliko brdo (408 m). Masiv Kalnika izdužen je u smjeru istok-zapad, s morfološki strmim padinama i klisurama. Razvedena morfologija izražena je sjeverno i južno od središnjeg karbonatnog grebena Kalnika. Sjeverno područje izgrađeno je iz krednih i donjemiocenskih flišolikih sedimenata, a područje južno od središnjeg grebena izgrađuju mlađe neogenske naslage, koje su podložne trošenju i eroziji.

Glavne sabirnice površinskih voda su potoci Črnc, Kamešnica i Glogovnica koji se formiraju u središnjem dijelu Kalničkog gorja i teku kroz masiv Kalnika prema jugu. Značajni su još vodotoci Šokot, Deklešanec ("Pesji potok"), Klenovec, Salnik i Koruška. Najveći sliv ima Kamešnica s brojnim pritokama (Drenovčak, Kalnički i Rakov potok). Ovi su potoci bujičnog karaktera, pogotovo u gornjem dijelu sliva, a značajka su im velike oscilacije vodostaja. U nizvodnom dijelu toka, u potočnim dolinama, oni su nanijeli i odložili veće količine krupnozrnatog i sitnozrnatog nanosa.

Povoljni klimatološki, morfološki i geološki uvjeti omogućili su nastajanje značajnih izvora na području Gornje Rijeke, Popovca, Haduna, Šoprona, Potoka Kalničkog i Kamešnice. Najizdašniji nekaprirani izvori su Trstina i Opušnjak u Gornjoj Rijeci, Rakovec i Pod rakite u Kalničkom Potoku, te izvor Podvinje kod Šopruna, koji je zahvaćen za lokalnu vodoopskrbu. Manje izdašnosti su izvor Cerovac kod Šoprona, tri izvora u Popovcu Kalničkom, te izvori u Hadunima i Kamešnici. Ukupna izdašnost najznačajnijih izvora na potkalničkom priobalju, na području od Gornje Rijeke do Kamešnice, za vrijeme "srednjih voda" je 24 - 25 l/s. Za vrijeme "malih voda" ona iznosi 14 - 15 l/s, a za vrijeme "velikih voda" 30 - 40 l/s (Mraz, 2004.). Vodoopskrba grada Križevaca i južnog Kalničkog prigrorja temelji se na eksploataciji podzemne vode iz crpilišta "Trstenik" u Križevcima i crpilišta "Vratno" na Kalniku, gdje je s dva zdenca zahvaćena podzemna voda iz dva hidrogeološki različita vodonosnika. Također, na području masiva Kalnika nalazi se punionica mineralne i izvorske vode Kapljice i Unique tvrtke BADEL 1862. U ovom je radu dan pregled istraživanja i razmatranja o genezi, kvaliteti i ranjivosti podzemnih voda masiva Kalnika.

Geološke značajke masiva Kalnika

Kalničko gorje izgrađuju stijene i naslage krede, paleogena, donjeg miocena, badena, sarmata, panona, ponta i kvartara (Bojanić, 1972., Šimunić et al., 1982., Šimunić, 1984., Šimunić, 1986.). Najstarije stijene su kredni klastiti s probrojima bazičnih vulkanita. Slijede vapnenačko-dolomitne breče paleogena, donjomiocenski klastiti, badenske vapnenačko-laporovite stijene, panonske i pontske laporovito-pješčenjačke i pjeskovite naslage, te kvartarne proluvijalne breče i aluvijalni sedimenti potočnih dolina.

Kalničko gorje ispresijecano je mnogobrojnim vertikalnim i subvertikalnim rasjedima, duž čijih je paraklaza dolazilo do pomicanja, uzdizanja i spuštanja pojedinih dijelova struktura. Dominantni smjer rasjeda je alpski smjer pružanja istok - zapad, uz koje je tijekom gornjeg pliocena i kvartara došlo do izdizanja Kalničkog gorja. Vidljivi su i rasjedi smjera pružanja sjeverozapad - jugoistok i sjever - jug, poprečni na alpski smjer pružanja, koji presijecaju čitavo područje. Njihov postanak posljedica je tangencijalnih potisaka smjera sjever - jug, koji su u pliocenu borali i presijecali starije strukture.

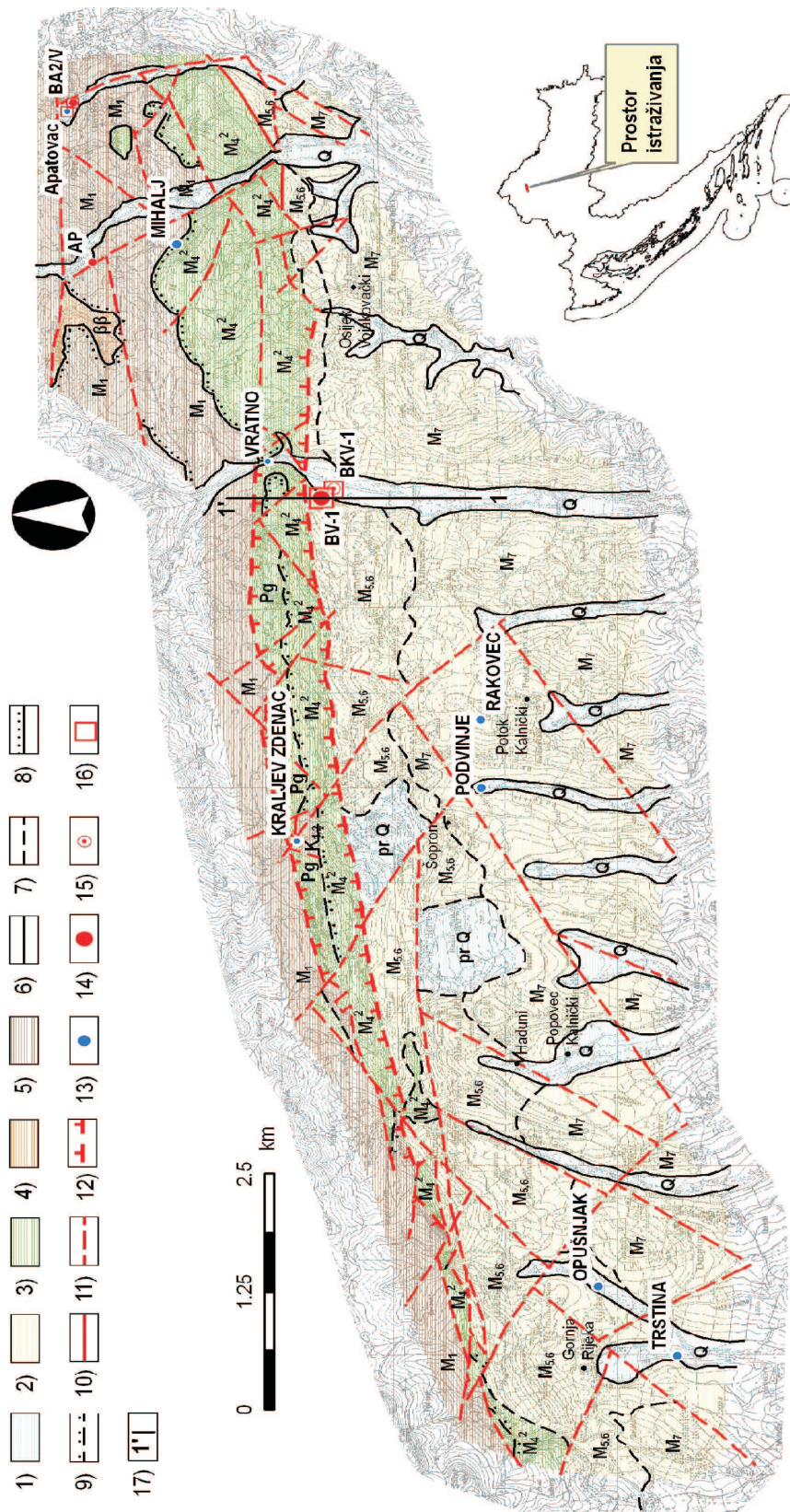
Hidrogeološka obilježja masiva Kalnika

Na području Kalnika mogu se prema hidrogeološkim značajkama izdvojiti tri osnovne hidrogeološke cjeline koje definiraju hidrogeološke odnose i vodonosnike (slika 1, 2):

- 1) Sjeverno rubno područje Kalnika, izgrađeno pretežito od nepropusnih i slabopropusnih klastičnih stijena krede i donjeg miocena - hidrogeološka barijera. Lokalno se unutar ove cjeline nalaze eruptivni kredni vodonosnici.
- 2) Masiv Kalnika, izgrađen pretežito od propusnih karbonatno-krupnoklastičnih stijena paleogena i badena - vodonosnik;
- 3) Južno Kalničko priobalje koje izgrađuju pretežito slabo propusne stijene neogena i kvartara.

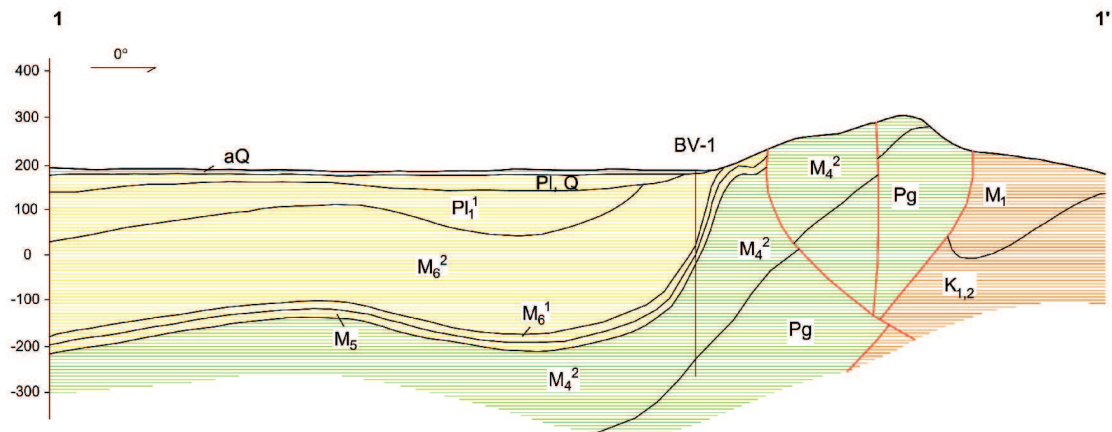
Unutar hidrogeoloških cjelina izdvojeni su sljedeći vodonosnici:

- Paleogenski karbonatni vodonosnik – hidrogeološka cjelina Masiv Kalnika
- Badenski karbonatni vodonosnik – hidrogeološka cjelina Masiv Kalnika
- Kvartarni vodonosnik Kamešnice – hidrogeološka cjelina Južno Kalničko priobalje
- Vodonosnik krednih eruptiva – mineralna voda Apatovca i bušotine kod Grujica – hidrogeološka cjelina Sjeverno rubno područje Kalnika



Slika 1. Hidrogeološka karta Kalnika s položajnom skicom. 1-kvartarni aluvijalni i proluvijalni sedimenti – stijene slabe do dobre propusnosti; 2-neogenski laporoviti vapnenci, lapori, pjesčenjaci i pijesci – stijene slabe propusnosti; osim u tektonski razlomljenim zonama; 3-paleogene i gornjodanske karbonate breče, litotamijski vapnenci, konglomerati, pjesčenjaci i lapori – stijene dominantno dobre propusnosti; 4-kredni bazaltni eruptivi – stijene slabe propusnosti; 5-kredni i donjomiocenski klastični sedimenti – nepropusne stijene; 6-geološka granica; 7-pretpostavljena geološka granica; 8-transgresivna granica; 9-pretpostavljena transgresivna granica; 10-rasjed; 11-pretpostavljeni rasjed; 12-pretpostavljeni rasjed; 13-izvor; 14-bušeni zdenac; 15-kopani zdenac; 16-zahvat; 17-hidrogeološki profil

Figure 1 Hydrogeological map with location outline. 1-Quaternary alluvial and proluvial sediments – poorly to well permeable rocks; 2-Neogene marly limestones, sandstones and sands – poorly permeable rocks, except at tectonic fractured areas; 3-Paleogene and upper Badenian carbonate breccias, lithothamnion limestones, conglomerates, sandstones and marls – dominantly well permeable rocks; 4-Cretaceous basic igneous rocks – poorly permeable rocks; 5-Cretaceous and lower Miocene clastic sediments – impermeable rocks; 7-suspected geological boundary; 8-transgressive boundary; 9-suspected transgressive boundary; 10-fault; 11-suspected reverse fault; 12-suspected reverse fault; 13-spring; 14-drilled well; 15-dug well; 16-catchment; 17-hydrogeological cross-section



Slika 2. Hidrogeološki profil (prema Šimunić, 1986). Tumač oznaka na slici 1.
Figure 2 Hydrogeological cross-section (after Šimunić, 1986). Legend in figure 1

Hidrogeološka cjelina Sjeverno rubno područje Kalnika

Ovu hidrogeološku cjelinu izgrađuju pretežito nepropusne klastične stijene donjeg miocena i krede, ali i slabopropusne eruptivne stijene kredne starosti.

Klastične stijene donjeg miocena i krede. Klastične kredne naslage prekrivaju samo manje površine središnjeg dijela Kalničkog grebena, dok se u dubljim dijelovima masiva može pretpostaviti njihovo znatno rasprostiranje. Sastoje se od šejlova s grauvakama, rožnjaka i tankopločastih vapnenaca, pješčenjaka, lapora i silita, te mjestimičnih proboja vulkanita - dijabaza i spilita. Klastični sedimenti donjeg miocena protežu se duž cijelog sjevernog rubnog dijela masiva Kalnika, nastali kao produkt erozije i denudacije izdignutog reljefa.

Značajna je hidrogeološka funkcija ovog dubokog, u cjelini nepropusnog klastičnog kompleksa u odnosu na vodonosne stijene središnjeg Kalničkog masiva. U neposrednom kontaktu duž njegove sjeverne strane on formira hidrogeološku barijeru podzemnim vodama koje infiltriraju kroz propusne stijene u dublje dijelove masiva, i sprječava ili znatno usporava komunikaciju podzemnih voda prema sjeveru.

Vodonosnik krednih bazičnih eruptiva. Bazični eruptivi središnjeg dijela Kalnika i na području Apatovca genetski su vezani uz kredni vulkanogeno-sedimentni kompleks. Odnos prema sedimentima je većinom tektonskog karaktera (Šimunić & Čakarun, 1984). Eruptivi kao cjelovita, čvrsta tijela pružali su otpore tijekom tektonskih pokreta, što je dovelo do poremećaja i prekida

primarnih odnosa s okolnim sedimentima. Od bazičnih eruptiva najčešće se pojavljuju dijabazi, spilitizirani dijabazi i spiliti.

Na području Apatovca dijabazi su nositelji mineralne vode, poznate "Kapljice". Hidrogeološke istražne bušotine (Capar, 1974/75.) izvedene na području pojave dijabaza i prirodnog mineralnog vrela utvrdile su razlomljene intervale s mineralnom vodom do dubine od 60 m. Izveden je zdenac kojem je utvrđena izdašnost od $Q = 0.5$ l/s.

U sklopu istraživanja za punionicu izvorske vode tvrtke Badel tijekom 2007. godine na području Grujica izvedena je istražna bušotina koja je nabušla vodonosnik krednih dijabaza s arteškom vodom povišene (> 1000 mg/l) mineralizacije.

Hidrogeološka cjelina Masiv Kalnika

Paleogenski i badenski vodonosnik. Masiv Kalnika izgrađen je od paleogenskih karbonatnih breča i gornjobadenskih breča, konglomerata, litotamnijskih vapnenaca, pješčenjaka i lapora. Paleogenske vapnenačko-dolomitne breče tektonski su jako razlomljene, na površini većim dijelom okršene i dobro propusne, te imaju funkciju kolektora podzemnih voda u dubljim dijelovima masiva.

Gornjobadenske breče, konglomerati, litotamnijski vapnenci i krupnozrnati pješčenjaci su vodopropusne stijene, a sitnozrnati pješčenjaci i lapori su stijene slabe propusnosti. Hidrogeološki odnosi u smislu kolektorskog potencijala formiranja vodonosnika najpovoljniji su u područjima neposrednog kontakta gornjobadenskih vapnenačkih i krupnoklastičnih stijena i paleogenskih karbonatnih breča.

Istjecanje podzemne vode iz masiva Kalnika uvjetovali su hidrogeološki odnosi središnjeg karbonatnog grebena i južnog neogenskog pribrežja. Dio podzemne vode iz masiva istječe na višim nadmorskim visinama. Kapaciteti ovih izvora uglavnom ne prelaze 1 l/s u kišnom razdoblju, a u sušnom izdašnosti se smanje na 0.1 l/s i manje, a povremeno i presušuju. Hidrogeološka značajka ovih izvora je malo slivno područje u zaleđu. Zbog povoljnog visinskog položaja svi značajniji izvori su zahvaćeni i koriste se za lokalnu vodoopskrbu naselja pod Kalnikom u hidrološki povoljnim razdobljima.

Badenski vodonosnik. Na potezu od Vratna do Osijeka Vojakovačkog, odnosno vodotoka Glogovnice, veći dio masiva Kalnika prekriven je naslagama krupnozrnatih pješčenjaka i brečokonglomerata gornjeg badena. Ove stijene prekrivaju masiv Velikog brda, Mihalja i Apatovca na krajnjem istočnom dijelu Kalnika. One su vodopropusne, s visokom infiltracijom površinskih voda, mjestimice i kroz krške morfološke pojave uočene na terenu u izvorišnom dijelu potoka Stankovac (vrtače, sufuzije).

Za lokalnu vodoopskrbu iz ovog vodonosnika koristi se voda iz kaptaze "Pod bregom" na južnoj strani grebena Mihalja i kaptaze "Plandište" kod Grujica. Na sjevernoj strani masiva je kaptaza "Mihalj", koja se ne koristi za vodoopskrbu.

Hidrogeološka cjelina Južno Kalničko pribrežje

Hidrogeološku cjelinu Južno Kalničko pribrežje karakterizira dominantna površinska rasprostranjenost neogenskih naslaga slabe propusnosti. Manju površinu zauzimaju kvartarne aluvijalne naslage u dolinama vodotoka u kojima su formirani manji vodonosnici.

Neogenske stijene. Izvori iz masiva koji se pojavljuju neposredno na kontaktu s neogenkim sedimentima na južnom pribrežju Kalnika dreniraju manji dio podzemnih voda. Veći dio vode akumulirane u masivu Kalnika drenira se u nižim dijelovima Kalničkog pribrežja.

Izvori se pojavljuju kao okna u kvartarnom nanosu vodotoka, u podini kojeg su neogenki lapori i vapnenački lapori. Na tim mjestima voda iz dubljeg karbonatnog vodonosnika pod pritiskom izvire iz podzemlja kroz tektonske pukotine duž rasjednih zona, a na kontaktu sa slabo propusnim do nepropusnim panonskim ili pontskim sedimentima. Duž uzdužnih rasjeda spuštene su slabije propusne naslage panona i pontna, koje onemogućavaju ili znatno usporavaju podzemno otjecanje vode dalje u smjeru juga.

Dotok termalne vode iz paleogenskog vodonosnika kroz tektonski razlomljene zone neogenskih naslaga u aluvijalni kvartarni vodonosnik Kamešnice zabilježen je 70-tih godina prošlog stoljeća. Ta je pojava potaknula daljnja istraživanja i izvedbu istražno eksploatacijske

bušotine BV-1 dubine 452 m. U donjem intervalu od 400 do 452 m nabušene su paleogenske breče iz kojih se danas prosječno crpi 45 l/s.

Kvartarni aluvijalni vodonosnik. Postoji više manjih kvartarnih aluvijalnih i proluvijalnih vodonosnika na širem području Kalnika, međutim samo je onaj u dolini Kamešnice, na području Vratna, zahvaćen za vodoopskrbu kopanim zdencom BKV-1. Tamo je Kamešnica izlaskom iz kanjona naglo gubila energiju, što je rezultiralo taloženjem gruboklastičnih naslaga. Litološki sastav nije ujednačen, već se zapažaju promjene kako u vertikalnom slijedu naslaga tako i lateralno, što je posljedica promjena položaja korita Kamešnice ali i klimatoloških uvjeta tijekom kvartara.

Krovina vodonosnika se sastoji najvećim dijelom od čestica praha uz koje nalazimo čestice gline, pijeska a mjestimice i šljunka. Debljina krovinskog sloja varira u rasponu od 0.9 do 7.5 m.

U sastavu vodonosnika dominiraju čestice šljunka čiji sadržaj raste s dubinom. Osim šljunka nalaze se zrna pijeska, ali također praha i gline. Njihov udio je promjenjiv lateralno i vertikalno. Prosječna debljina vodonosnika na izvorištu iznosi 5.5 m. Podinu vodonosnika čine laporovite, slabopropusne naslage predkvartarne starosti.

Dosad su hidrogeološki parametri vodonosnika određivani u dva navrata. Primjenom USBR metode (Braun et al., 1986) dobivene su razmjerno niske vrijednosti hidrauličke vodljivosti vodonosnog horizonta. Ovisno o lokaciji i dubini uzorkovanja one se nalaze u rasponu od 0.005 do 77.76 m/dan, s tim da se većina vrijednosti nalazi bliže donjoj granici navedenog raspona.

Budući da vrijednosti proistekle primjenom empirijskih metoda, koje koriste granulometrijski sastav vodonosnog horizonta, nisu reprezentativne za cjelokupni vodonosni horizont, već se odnose na segment iz kojeg je uzet uzorak sedimenta za granulometrijsku analizu, u rujnu i listopadu 2006. god. provedeno je testiranje zdenca BKV-1 (Mraz et al., 2007). Na temelju interpretacije rezultata provedenog testiranja hidraulička vodljivost aluvijalnog vodonosnika iznosi 81 m/dan.

S obzirom na hidrauličke uvjete vodonosnik je zatvorenog do poluzatvorenog tipa. Za vrijeme dugotrajnog crpljenja u sušnim razdobljima razina podzemne vode može pasti ispod donje kote krovine vodonosnika u okolici zdenca BKV-1.

Obnavljanje podzemne vode odvija se infiltracijom padalina kroz slabopropusni krovinski sloj, te procjeđivanjem vode iz korita Kamešnice. Tijekom radova u 2006. i 2007. god. (Mraz et al., 2007) zapaženo je da protoci Kamešnice u razini crpilišta variraju u rasponu 0 do više od 100 l/s. Tijekom ljetnih mjeseci korito Kamešnice je većinom suho. Povećanjem količine padalina u proljeće i jesen raste njezina razina i tada se za vrijeme rada crpke odvija inducirano procjeđivanje vode iz korita Kamešnice u vodonosnik.

Hidrokemijska obilježja podzemnih voda

Analiitičke metode i tehnike

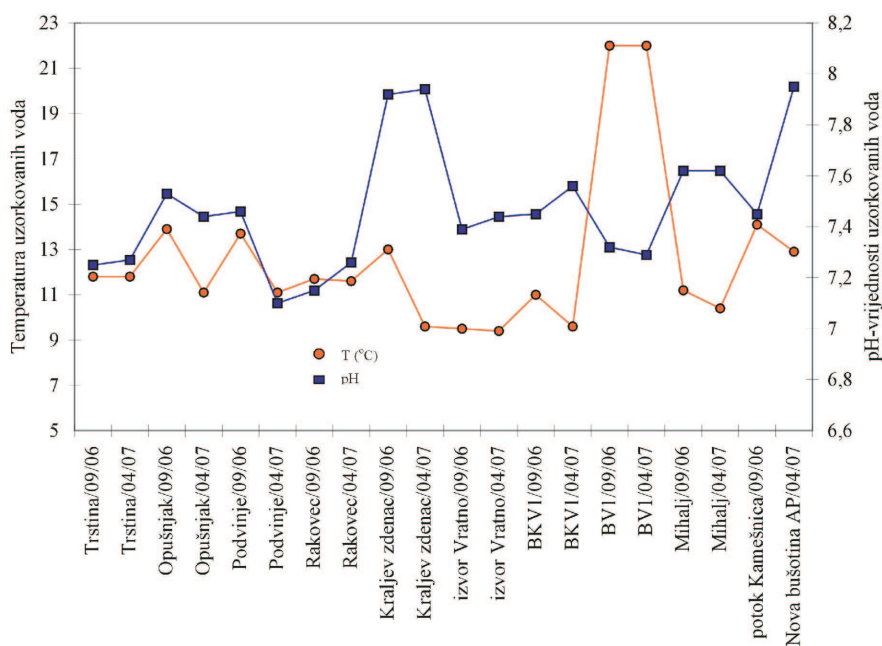
Zbog što boljeg definiranja hidrogeoloških odnosa i hidrokemijskih svojstva podzemnih voda masiva Kalnika uzeti su uzorci voda iz zdenaca, bušotine i izvora u rujnu 2006. godine i travnju 2007. godine. Uzorci podzemnih voda uzeti su sa sljedećih izvora i zdenaca: Trstina (izvor u Gornjoj Rijeci), Opušnjak (izvor u Gornjoj Rijeci), Podvinje (zdenac u Šopronu), Rakovec (izvor u Kalničkom Potoku), Kraljev Zdenac (izvor kod planinarskog doma na Kalniku), potok Kamešnica, Vratno (izvor na desnoj obali potoka Kamešnica), BKV-1 (kopani zdenac na crpilištu "Vratno"), BV-1 (bušeni zdenac na crpilištu "Vratno"), Mihalj (izvor u podnožju brda Mihalj) i bušotina AP (u blizini Apatovca). Prije uzimanja uzoraka vode iz pojedinih izvora i zdenaca "in situ" su mjereni sljedeći parametri: elektrolitička vodljivost (EC), ukupno otopljene krute tvari (TDS), temperatura vode (T), pH i sadržaj kisika u uzorkovanim vodama. U Hidrokemijskom laboratoriju Zavoda za hidrogeologiju i inženjersku geologiju – Hrvatskog geološkog instituta, mjereni su osnovni anioni i kationi. Pomoću ionskog kromatografa tvrtke LabAlliance izmjereni su sadržaji klorida, sulfata, bromida, florida i nitrata, a sadržaji ortofosfata, nitrata i amonija mjereni su kolorimetrijski na spektrofotometru DL/2010 tvrtke HACH. Osnovni kationi, sadržaji kalcija, magnezija, natrija i kalija mjereni su atomskim adsorberom tvrtke Perkin Elmer. Sadržaj hidrogenkarbonatnih iona mjereno je titrimetrijskom metodom. Korišteni postupci

pripreme i mjerenja uzoraka uobičajeni su u hidrokemiji, a kemikalije korištene za pripremu uzoraka i standardne otopine proizvodi su tvrtke HACH i AccuStandard. Također su korištene kemijske analize mineralnih voda Apatovca iz 1953. i 1974. godine (Capar, 1974/75), te kemijske analize punjenih voda Unique i Kapljice.

Rezultati mjerenja hidrokemijskih pokazatelja

Temperature uzorkovanih voda se kreću od 9.5 do 14 °C, osim vode uzete u zdenca BV1, čija je temperatura 22 °C (tablica 1 i slika 3). Temperatura vode zdenca BV-1 upućuje na termalnu vodu jer je viša od srednje godišnje temperature zraka područja prihranjivanja zdenca. Temperature ostalih voda izvora i zdenaca ukazuju na srednju godišnju temperaturu područja prihranjivanja. Nešto više temperature voda su izmjerene u rujnu mjesecu na pojedinim izvorima nego u travnju. Razlika u temperaturi je posljedica ujezerivanja pojedinih izvora koji se zagrijavaju tijekom toplijih mjeseci.

Vrijednosti pH uzorkovanih voda kreću se od 7.1 do 7.92 (tablica 1, slika 3). Najniže vrijednosti su izmjerene u vodama Podvinja i Rakovca. Niske pH-vrijednosti u vodi izvora Rakovec je posljedica razgradnje organske tvari (biljna masa) na dnu jezera izvora. Prilikom razgradnje organske tvari nastaju H_3O^+ ioni koji povećavaju kiselost odnosno smanjuju vrijednost pH (Stumm & Morgan, 1996; Krauskopf, 1985). Isto tako, razgradnja ispirane organske tvari u zdenca Podvinje utječe na nisku pH-vrijednost vode.



Slika 3. Raspodjela temperature (T) i pH-vrijednosti uzorkovanih voda
Figure 3 Distribution of temperature (T) and pH values of sampled waters

Mjesto uzorkovanja	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	O ₂ (%)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)
Trstina/09/06	687	481	11,8	7,25	50	10,6	3,9	122,4	13,2	395	20,8	14,2	2,4	10,3	<0,001	<0,01	0,03	<0,5	
Trstina/04/07	680	476	11,8	7,27	85	5,3	2,6	75,5	14,3	280	19,5	9,5	1,4	7,3	<0,001	<0,01	<0,01	<0,5	
Opušnjak/09/06	637	446	13,9	7,53	70	9,6	5,1	101,6	16,6	350	25,3	10,9	0,8	9,1	<0,001	<0,01	0,02	<0,5	
Opušnjak/04/07	630	441	11,1	7,44	85	4,7	2,5	73,7	14,4	280	22,4	6,8	1,6	9,9	<0,001	<0,01	0,03	<0,5	
Podvunje/09/06	856	599	13,7	7,46	74	12,4	3,5	142,0	21,0	410	38,7	54,0	0,9	25,6	<0,001	<0,01	0,03	<0,5	
Podvunje/04/07	850	595	11,1	7,1	85	6,1	1,9	77,4	14,6	285	40,3	43,2	1,0	20,4	<0,001	<0,01	0,04	<0,5	
Rakovac/09/06	815	571	11,7	7,15	50	14,5	8,8	136,0	14,6	402	40,7	40,5	1,5	20,5	<0,001	0,08	0,04	<0,5	
Rakovac/04/07	805	563	11,6	7,26	95	7,0	5,8	70,4	14,1	280	47,7	36,5	1,0	19,8	<0,001	<0,01	0,08	<0,5	
Krajev zelenac/09/06	516	362	13,0	7,92	102	8,2	0,7	68,4	12,9	284	29,3	16,8	<0,5	11,4	<0,001	<0,01	0,05	<0,5	
Krajev zelenac/04/07	514	361	9,6	7,94	93	3,3	0,5	66,2	12,6	240	26,5	7,7	1,0	8,4	<0,001	<0,01	0,07	<0,5	
izvor Vratno/09/06	480	336	9,5	7,39	84	9,0	1,9	80,8	9,7	276	18,2	4,3	0,6	6,3	<0,001	<0,01	0,02	<0,5	
izvor Vratno/04/07	479	335	9,4	7,44	51	4,9	1,4	76,2	10,0	240	18,5	3,9	1,0	4,7	<0,001	<0,01	0,08	<0,5	
BKV-1/09/06	480	336	11,0	7,45	57	8,0	1,9	80,8	7,3	276	17,2	4,0	0,7	6,5	<0,001	<0,01	0,01	<0,5	
BKV-1/04/07	480	336	9,6	7,56	75	4,5	1,0	75,5	10,0	240	19,0	4,3	1,0	4,9	<0,001	<0,01	0,03	<0,5	
BV-1/09/06	522	365	22,0	7,32	76	6,7	2,7	91,2	17,5	291	30,6	4,2	0,9	5,4	<0,001	<0,01	0,02	<0,5	
BV-1/04/07	523	366	22,0	7,29	50	3,9	1,7	74,9	20,0	270	27,7	3,8	1,9	3,8	<0,001	<0,01	0,01	<0,5	
Mihalj/09/06	435	305	11,2	7,62	85	6,9	1,8	83,2	7,8	278	9,1	3,6	0,8	5,2	<0,001	<0,01	0,01	<0,5	
Mihalj/04/07	440	308	10,4	7,62	100	3,9	1,2	78,5	8,8	280	7,1	4,7	1,9	3,1	<0,001	<0,01	0,01	<0,5	
potok Kamešnica/09/06	489	343	14,1	7,45	97	9,0	1,9	79,2	10,7	276	20,3	4,8	0,6	6,1	<0,001	0,01	0,02	<0,5	
Urtnique						6,5	0,8	86,5	18,6	378	11,3	3,1						0,154	13,8
MDK (N.N. 47/08)						200	12	250	250	250	250	250	250	50	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3

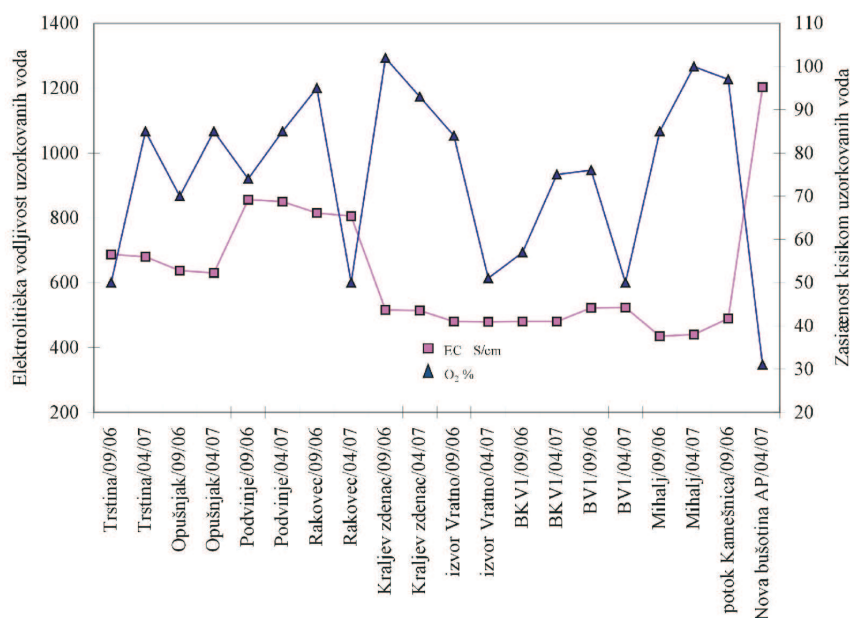
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	O ₂ (%)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/l)	Li ⁺ (mg/l)	Sr (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	I ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	CO ₂ (mg/l)	
1203	842	12,9	7,95	31	652,0	24,4	49,3	56,0	1050	5,6	552,0	2,2	<0,1	<0,001	0,19	<0,01	0,80	0,40	2,00	0,40	2,00	0,30	0,70			
Nova bušotina AP/04/07	140	7,20	21640	22,3	44,2	58,0	3886	7,6	1348,7	7,54	1,35	0,08	0,04	1,68	0,42	1,16	0,25	92,30	798,92							
EA2/0-2/11/74	10,8		2102,0	76,4	57,4	64,8	3374	5,5	1634,0	5,42	0,19	0,11	0,26	0,83	0,95	1,20		93,97	720							
Apotovac/53			699,9	26,4	63,4	37,2	1525,7	6,1	407,2																	
Kapljice																										

Tablica 1. Rezultati mjerenja fizikalnih, fizikalno-kemijskih i kemijskih pokazatelja u uzorcima podzemne vode
Table 1 Measurement results of physical, physical-chemical and chemical indicators in groundwater samples

Zasićenost kisikom uzorkovanih voda je dobra (tablica 1 i slika 4). Uočena je niža zasićenost kisikom voda uzetih u rujnu mjesecu na izvorima Trstina i Rakovec te u travnju na izvoru Vratno i zdencu BV-1. Slaba zasićenost kisikom izvorskih voda Trstine i Rakovca je zbog procesa razgradnje organske tvari na dnu jezeraca. Vode zdenca BKV-1 su srednje zasićenosti kisikom, a zdenac zahvaća vodu iz aluvijalnog vodonosnika. Općenito je poznato da su vode aluvijalnih vodonosnika srednje zasićene kisikom zbog trošenja kisika tijekom geokemijskih procesa (oksidacija, redukcija i drugi procesi) u vodonosniku.

Vrijednosti elektrolitičke vodljivosti (EC) se kreću od 435 do 1203 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (slika 4). Najviša vrijednost EC izmjerena je u vodi iz bušotine AP. Više vrijednosti EC izmjerene su na izvorima Trstina, Opušnjak i Rakovec te u

zdencu Podvinje. Nešto niže vrijednosti EC izmjerene su na izvorima Kraljev Zdenac i Vratno te potoku Kamešnica, zdencima BKV-1 i BV1, a najniža je izmjerena na izvoru Mihalj (slika 4). U vodama izvora Trstina, Opušnjak i Rakovec te zdenca Podvinje i bušotine AP otopljene su veće količine krutih tvari te su EC vrijednost više, dok je u ostalim vodama količina otopljenih krutih tvari nešto manja pa su vrijednosti EC niže. Više vrijednosti EC, odnosno veće količine otopljenih krutih tvari u vodama izvora Trstina, Opušnjak i Rakovec te zdenca Podvinje, posljedica su antropogenog utjecaja tj. poljoprivrede. Navedeni izvori i zdenci se nalaze podno brežuljaka na kojima je intenzivna poljoprivredna proizvodnja (oranice i vinogradi) te dolazi do ispiranja poljoprivrednih površina u podzemlje. U bušotini AP se nalazi mineralna voda.



Slika 4. Raspodjela zasićenosti kisikom voda i elektrolitičke vodljivosti (EC) voda

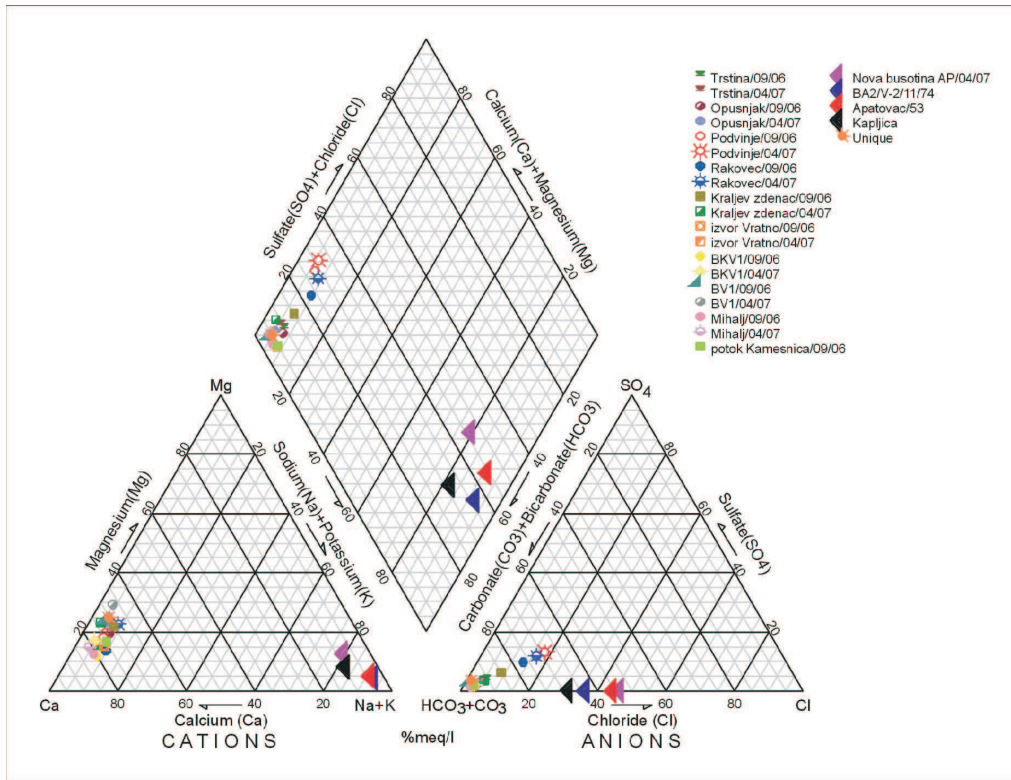
Figure 4 Distribution of waters oxygen saturation and electrolytic conductivity (EC) of waters

Iz Piperovog dijagrama (slika 5) vidljivo je da uzorkovane podzemne vode prema svom osnovnom ionskom sastavu pripadaju od $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ (kalcijsko-hidrogenkarbonatnom) do $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ (kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatnom) tipu voda. Ovakav hidrokijski facijes voda je posljedica otapanja karbonatnih minerala u području prihranjivanja izvora i zdenaca. Mineralne vode bušotina AP i BA2/V-2, izvora Apatovac i Kapljice pripadaju $\text{Na}^+\text{-HCO}_3\text{-Cl}^-$ (natrijsko-hidrogenkarbonatno-kloridnom) tipu voda. Ovaj hidrokijski facijes je posljedica kontakta podzemnih voda s eruptivnim stijenama – dijabazima.

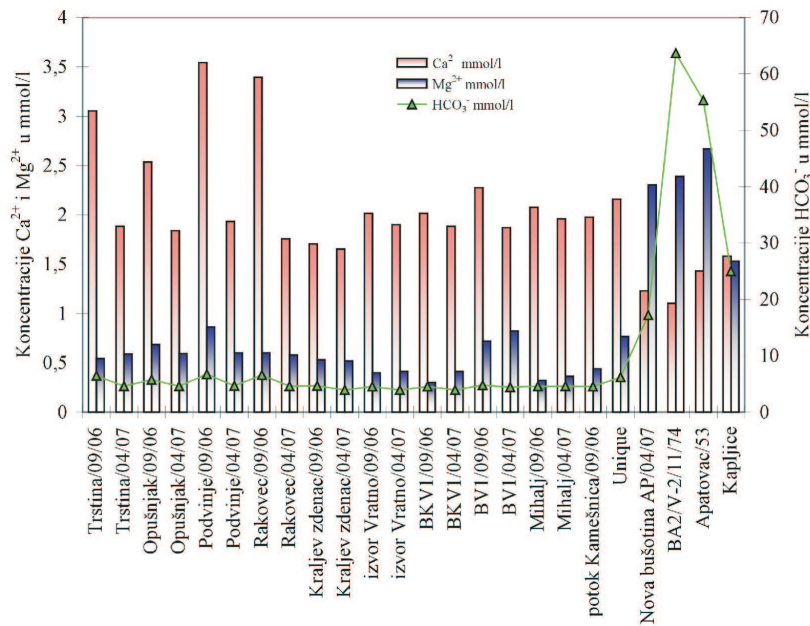
Iz odnosa kalcija, magnezija i hidrogenkarbonata vidljivo je dominantno otapanje karbonatnih minerala odnosno otapanje vapnenaca i dolomita na području prihranjivanja izvora i zdenaca Trstina, Opušnjak, Podvinje, Rakovec, Kraljev zdenac, Vratno, BKV-1, BV-1, Mihalj, Unique i potok Kamešnica (slike 6 i 7). Isto tako se zapaža odvajanje navedenih izvora koji imaju većim dijelom područje prihranjivanja u paleogenskim brečama od izvora čije je područje prihranjivanja u litotamnijem vapnencima (slika 7). Također je vidljivo iz slike 7 da su izvorske vode koje se pojavljuju u neogenskim naslagama slične vodama s izvora iz paleogenskih breča. Ova

činjenica upućuje na mogućnost prihranjivanja izvora vodom iz vodonosnika koji izgrađuju karbonatne breče te miješanju sa površinskim vodama u raspucanim naslagama laporovitih vapnenaca, lapora, pijesaka i pješčenjaka.

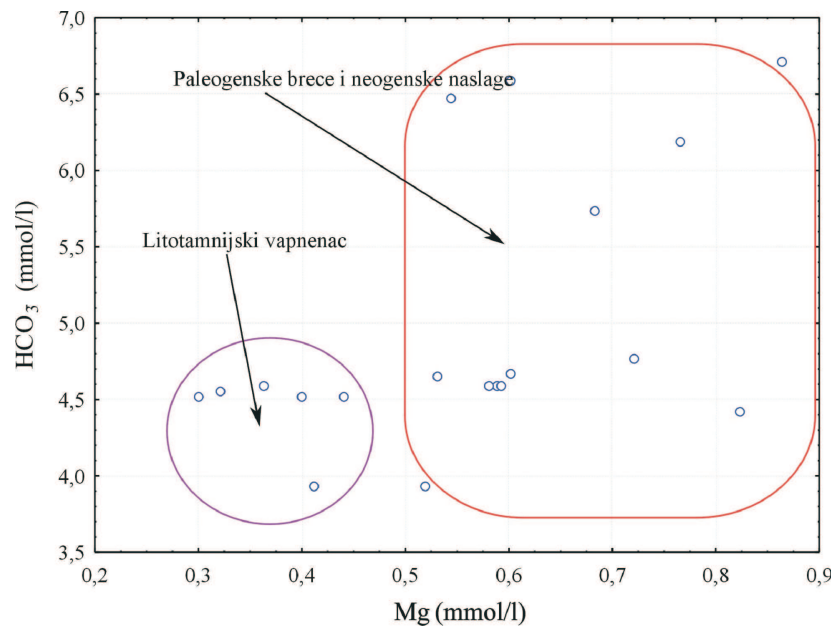
Međutim, odnosi kalcija, magnezija i hidrogenkarbonata u mineralnim vodama upućuje da su hidrogenkarbonati posljedica otapanja kalcita i dolomita, i otapanja CO₂ koji se nalazi u podzemlju (slike 6 i 8).



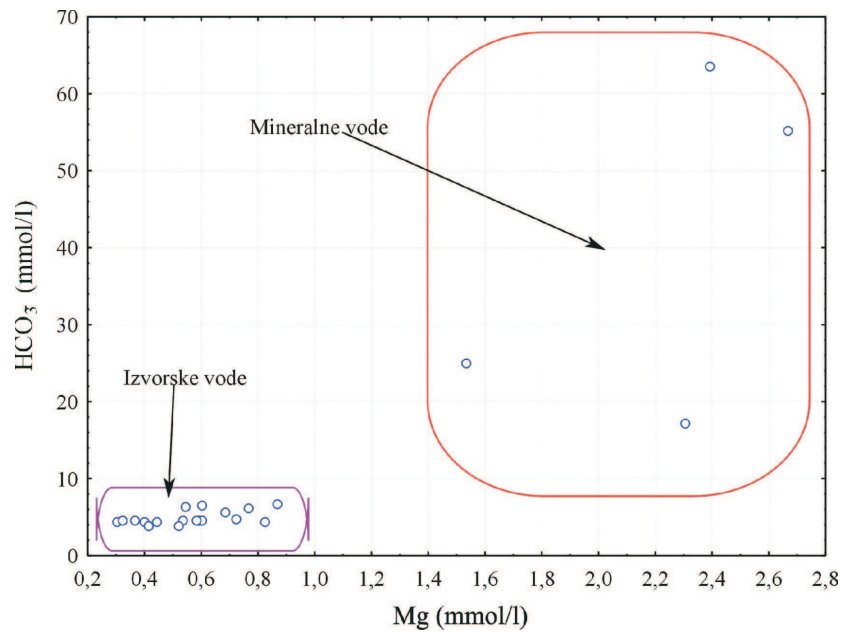
Slika 5. Piperov dijagram motrenih voda
Figure 5 Piper diagram of monitored waters



Slika 6. Odnosi n(Ca²⁺), n(Mg²⁺) i n(HCO₃⁻) u motrenim vodama
Figure 6 Relations among n(Ca²⁺), n(Mg²⁺) and n(HCO₃⁻) in monitored waters



Slika 7. Odnos $n(\text{Mg}^{2+})$ i $n(\text{HCO}_3^-)$ u motrenim vodama
Figure 7 Relation between $n(\text{Mg}^{2+})$ and $n(\text{HCO}_3^-)$ in monitored waters



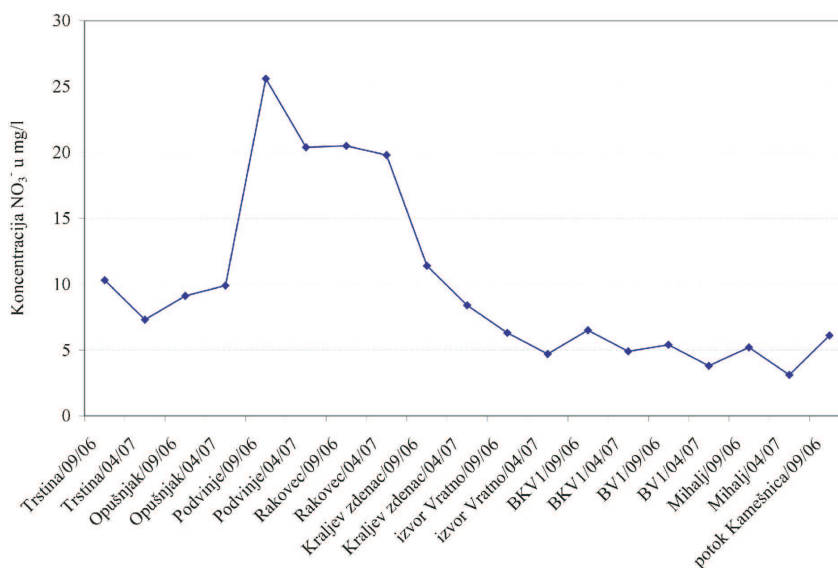
Slika 8. Odnos $n(\text{Mg}^{2+})$ i $n(\text{HCO}_3^-)$ u motrenim vodama
Figure 8 Relation between $n(\text{Mg}^{2+})$ and $n(\text{HCO}_3^-)$ in monitored waters

Izmjerene koncentracije nitrata u uzorkovanim vodama su ispod MDK vrijednosti i kreću se od 3.1 mg/l do 25.6 mg/l (slika 9 i tablica 1). Međutim, uočene su visoke koncentracije nitrata u vodama izvora Rakovec, Trstina i Opušnjak te zdenca Podvinje. Visoke koncentracije nitrata u vodama su posljedica poljoprivredne proizvodnje u području prihranjivanja izvora i zdenaca. U području se nalaze mnogobrojne oranice i vinogradi koji se

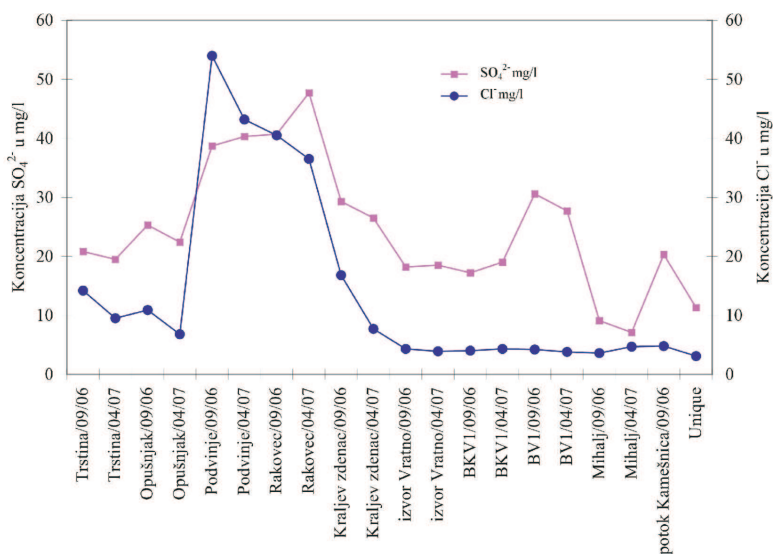
retiraju prirodnim i mineralnim gnojivima te različitim agrokemikalijama. Također se u vodama izvora Rakovec, Trstina i Opušnjak te zdenca Podvinje zapažaju visoke koncentracije sulfata, klorida i kalija, koji upućuju na utjecaj poljoprivredne proizvodnje na podzemne vode (slika 10). No, podrijetlo klorida nije samo od poljoprivredne djelatnosti već i utjecaj soljenja cesta tijekom hladnijih mjeseci jer se izvori i zdenac nalaze u

blizini prometnica. Koncentracije sulfata u mineralnim vodama kreću se od 5.6 do 7.6 mg/l, a klorida od 427.2 do 1634 mg/l (slika 11). Visoke koncentracije klorida su prirodnog podrijetla i posljedica su otapanja bazičnih eruptiva unutar kojih je formiran vodonosnik. Isto tako mineralne vode imaju visoke sadržaje natrija (od 652 do 2164 mg/l) i kalija (od 24.4 do 76.4 mg/l) (tablica 1) koji su posljedica geneze voda.

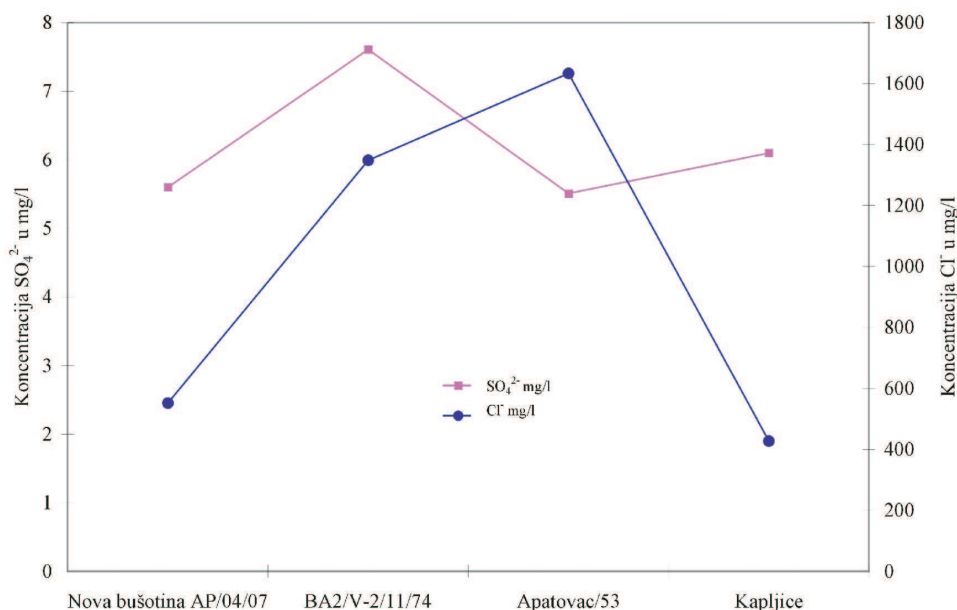
Koncentracije nitrita u uzorkovanim vodama su ispod granice detekcije instrumenta (tablica 1). Izmjerene koncentracije amonija u većini uzoraka su ispod granice detekcije instrumenta, te su samo izmjerene vrlo niske koncentracije u vodi izvora Rakovec (0,08 mg/l) i potoka Kamešnice (0.01 mg/l) u rujnu 2006. godine (tablica 1). Sadržaji ortofosfata u uzorkovanim vodama su vrlo niski i kreću se od 0.01 do 0.08 mg/l.



Slika 9. Raspodjela koncentracije nitrata u uzorkovanim vodama
 Figure 9 Distribution of nitrate concentrations in sampled waters



Slika 10. Raspodjela koncentracije sulfata i klorida u uzorkovanim vodama
 Figure 10 Distribution of sulphate and chloride concentrations in sampled waters



Slika 11. Raspodjela sulfata i klorida u mineralnim vodama

Figure 11 Distribution of sulphate and chloride concentrations in mineral waters

Zaključak

Kalničko gorje izgrađuju stijene raspona starosti kreda-holocen, koje je prema hidrogeološkim značajkama moguće razvrstati u tri osnovne hidrogeološke cjeline: (1) područje sjeverno od središnjeg masiva Kalnika, izgrađeno od nepropusnih i slabopropusnih klastičnih stijena krede i donjeg miocena koje imaju funkciju hidrogeološke barijere, te slabopropusnih eruptivnih stijena kredne starosti; (2) masiv Kalnika izgrađen pretežito od propusnih karbonatno-krupnoklastičnih stijena paleogena i badena koje imaju funkciju vodonosnika; (3) južno Kalničko priobalje koje izgrađuju pretežito slabopropusne stijene neogena, te nekonsolidirani sedimenti kvartara promjenljive propusnosti. Unutar navedenih hidrogeoloških cjelina izdvojeni su sljedeći vodonosnici: (i) paleogenski karbonatni vodonosnik koji je izgrađen od vapnenačko – dolomitnih breča koje su najznačajniji vodonosnik na području Kalnika, (ii) badenski karbonatni vodonosnik koji je izgrađen od litavaca, litotamijski vapnenaca, krupnozrnatih pješčenjaka i brečokonglomerata te ima visoku vodopropusnost, mjestimice i kroz krške morfološke pojave; (iii) kvartarni aluvijalni vodonosnici od kojih je najznačajniji onaj u dolini rijeke Kamešnice, čija propusnost varira od slabe do dobre, ovisno o debljini i odnosu krupnozrnate šljunkovito-pjeskovite i glinovite komponente u aluvijalnom nanosu; (iv) vodonosnik krednih bazičnih eruptiva iz kojeg se na području Apatovca eksploatira mineralna voda.

Prema osnovnom ionskom sastavu podzemne vode akumulirane u paleogenskom, badenskom i kvartarnom

vodonosniku pripadaju $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ (kalcijsko-hidrogenkarbonatnom) do $\text{Ca}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ (kalcijsko-magnezijsko-hidrogenkarbonatnom) tipu voda, koji je rezultat otapanja karbonatnih minerala na priljevnom području izvora i zdenaca. S druge strane, mineralne vode na području Apatovca pripadaju $\text{Na}^+\text{-HCO}_3\text{-Cl}$ (natrijsko-hidrogenkarbonatno-kloridnom) tipu voda, koji je posljedica kontakta podzemnih voda s bazičnim eruptivnim stijenama.

S obzirom na hidrogeološke uvjete, vodonosnici kalničkog područja u cjelini se odlikuju prilično visokom ranjivošću. Ipak, zahvaljujući prije svega razmjerno slaboj naseljenosti te nepostojanju većih potencijalnih onečišćivača, može se zaključiti da su podzemne vode na području masiva Kalnika prema fizikalnim, fizikalno-kemijskim i kemijskim pokazateljima općenito dobre kakvoće, te da nisu zagađene antropogenom aktivnošću. Više koncentracije sulfata, klorida i nitrata zamjećuju se samo u izvorskim vodama Podvinja i Rakovca, ali navedene vrijednosti ne prelaze MDK vrijednosti.

Podzemne vode kalničkog područja predstavljaju vrlo vrijedni prirodni resurs i imaju veliku važnost u vodoopskrbi čitave regije. S ciljem očuvanja dobrog kvalitativnog i kvantitativnog statusa potrebno je i ubuduće voditi računa o održivom korištenju podzemnih voda.

Received: 25.07.2008.

Accepted: 02.11.2008.

Literatura

- Bojanić, L. (1972): Kalnik – vodoistražni radovi. Fond HGI, Zagreb.
- Braun, K., Šimunić, A., Hećimović, I., Rajić, J., Težak, I. & Levačić, E. (1986): Hidrogeološki i hidrotehnički istražni radova na lokaciji Vratno kod Križevaca. Fond Komunalnog poduzeća, Križevci. Fond Geotehničkog fakulteta, 220/87, Varaždin.
- Capar, A. (1974/75): Vodoistražni i vodozahvatni radovi Apatovac. Fond Geofizike, Zagreb.
- Krauskopf, B.K. (1985): Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, 616 p, London.
- Mraz, V., Larva, O. & Marković, T. (2007): Vodocrpilište „Vratno“ Križevci. Elaborat zaštitnih zona izvorišta. Fond HGI, 49/07, Zagreb.
- Mraz, V. (2004): Vodoistražni radovi na području grada Križevaca. Hidrogeološka istraživanja – I faza. Fond HGI, 62/04, Zagreb.
- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. N.N. 47/08.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996): Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. John Wiley & Sons, INC, 1022 p, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore.
- Šimunić, A. (1986): Geološke i hidrogeološke karakteristike bliže okolice dubokog bunara Vratno-1 (BV-1). Fond HGI, 37/86, Zagreb.
- Šimunić, A. (1984): Detaljno geološko istraživanje šireg područja Vratna u svrhu lociranja bušotine za pitku vodu. Fond HGI, 38/84, Zagreb.
- Šimunić, A., & Čakarun, I. (1984): Hidrogeološki odnosi sjevernog dijela općine Križevci. Fond HGI, 185/84, Zagreb.
- Šimunić, A., Pikića, M. & Hećimović, I. (1982): Osnovna geološka karta M 1:100000, list Varaždin. Karta i tumač. HGI, Zagreb i Sav. geol. zavod, Beograd.